

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0710145-7 A2**

(22) Data de Depósito: 03/04/2007
(43) Data da Publicação: 02/08/2011
(RPI 2117)



(51) *Int.Cl.:*
D21H 17/51 2006.01
D21H 23/72 2006.01

(54) Título: **SUBSTRATO DE PAPEL
COMPREENDENDO TRIAZINA DEPOSITADA A
VAPOR, E PROCESSO PARA FAZER UM LAMINADO
COMPREENDENDO O SUBSTRATO**

(30) Prioridade Unionista: 13/04/2006 EP 06007807.8

(73) Titular(es): DSM IP Assets B.V.

(72) Inventor(es): Shahab Jahromi

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007002980 de 03/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/104584 de 20/09/2007

(57) Resumo: SUBSTRATO DE PAPEL COMPREENDENDO TRIAZINA DEPOSITADA A VAPOR, E PROCESSO PARA FAZER UM LAMINADO COMPREENDENDO O SUBSTRATO A invenção se refere aos substratos de papel compreendendo triazina depositada a vapor, a quantidade de triazina cristalina sendo de aproximadamente g/m² ou mais, e aproximadamente g/m² ou menos. A invenção também se refere a um processo para fazer um laminado compreendendo ao menos uma camada curada de resina de melamina-formaldeído e um papel, em que: a) a triazina é depositada no papel com deposição a vapor, para obter um substrato de papel compreendendo triazina depositada a vapor; b) o papel com triazina depositada ou é impregnado com uma solução de formaldeído, ou uma resina de melamina-formaldeído tendo uma relação de F/M de 1,5 ou superior, ou o papel com triazina depositada é colocado adjacente a uma folha impregnada com uma resina de melamina-formaldeído tendo uma relação de F/M de 1,5, ou superior, ou; b) uma ou mais camadas do papel com triazina depositada é colocada em uma prensa, junto com uma ou mais de outras camadas para se ter uma pilha de papéis, e o formaldeído é injetado na prensa; c) em quantidades tais que a relação de F/M composta é de 1,6 ou menos; d) submeter o papel com uma ou mais de outras camadas à pressão e/ou temperatura suficiente para curar a triazina e a resina.



PI0710145-7

1/21

SUBSTRATO DE PAPEL COMPREENDENDO TRIAZINA DEPOSITADA A
VAPOR, E PROCESSO PARA FAZER UM LAMINADO COMPREENDENDO O
SUBSTRATO

A invenção se refere a um processo para fazer um
5 laminado, especificamente um laminado decorativo. O
laminado compreende ao menos uma camada curada de
preferivelmente resina de melamina-formaldeído e papel,
preferivelmente papel com uma cor ou padrão (décor).

Os laminados decorativos são muito usados na
10 indústria de construção e de mobília. Tais produtos têm um
revestimento de resina curada altamente resistente à
abrasão, que adicionalmente tem elevada resistência contra
produtos químicos e umidade. Geralmente, esses produtos
compreendem resina curada e material fibroso. Geralmente os
15 laminados são feitos de papel decorativo, impregnado com
resina de melamina-formaldeído, que são curados mediante
calor e pressão sobre uma ou mais folhas de base. Por
exemplo, papelão ou aglomerado pode ser coberto com uma ou
mais folhas de papel impregnadas com resina de melamina-
20 formaldeído, que são subsequenteiramente curadas por calor e
pressão. Em outro exemplo, papéis impregnados com resina de
melamina-formaldeído são colocados em cima de uma pilha de
papéis Kraft impregnados com resina de fenol-formaldeído e
subsequenteiramente curados. Resinas de melamina-formaldeído
25 são, por exemplo, descritas na EP-A-0561432.

Três métodos freqüentemente usados para fazer
laminados finais são conhecidos: Laminado de Baixa Pressão
(LPL), Laminado de Alta Pressão (HPL) e Laminado de Pressão
Contínua (CPL). Baixa pressão é mais freqüentemente usada
30 com papelão ou aglomerado, ao passo que alta pressão

geralmente é usada com os assim chamados papéis Kraft. As folhas, ou produtos resultantes do processo HPL geralmente não são de auto-sustentação. Em geral, eles são ligados, com um adesivo, ou cola adequada, a uma estrutura rígida tal como um aglomerado ou uma chapa de fibras de densidade média (MDF). Em um processo de laminado de pressão contínua, os papéis são alimentados a partir de um rolo para uma prensa de correia contínua.

A produção atual tem desvantagens que não são facilmente superadas. Um problema é que os laminados feitos com elevadas pressões ou processos contínuos são muito duros, isto é, difíceis de dobrar ou "pós-formar" essas folhas. Ainda, seria uma vantagem se - enquanto mantendo as propriedades de resistência à abrasão e propriedades de resistência química - as folhas HPL ou CPL pudessem ser dobradas, de modo que elas poderiam ser feitas para cobrir, por exemplo, chapas MDF não apenas em um lado, mas em uma etapa de processo, também um ou mais dos outros lados. No presente, as características de pós-formação freqüentemente são conseguidas seja mediante incorporação de modificadores dispendiosos como benzoguanamina ou acetoguanamina (como, por exemplo, descrito na EP-A-0561432), ou fazendo resinas de melamina-formaldeído em alta pressão, permitindo que mais melamina reaja com formaldeído. O processo mencionado por último é relativamente dispendioso, e requer recipientes de alta pressão. Outro empecilho é o uso de formaldeído, que como se sabe é um produto químico tóxico. A resina usada para impregnar papel basicamente é uma resina de formaldeído-melamina. Após a cura, o laminado ainda libera algum formaldeído, o que pode causar

inquietações ambientais. Além disso, a resina que é usada para impregnar o papel tem uma desvantagem em que sua estabilidade geralmente é limitada a, aproximadamente, um mês. Obviamente, fazer a resina aumenta uma etapa de produção, o que em si é uma desvantagem. Outra desvantagem é o uso limitado que pode ser feito das triazinas exceto a melamina. Outro composto do tipo triazina que deve ser útil na fabricação de laminados com características aperfeiçoadas de pós-formação é, por exemplo, melam.

10 Um objetivo da invenção é o de prover folhas de papel, adequadas para laminados com baixa emissão de formaldeído e/ou características adequadas de pós-formação, e que poderiam evitar completamente o uso de resina.

15 Outro objetivo da invenção é um papel, impregnado com resina, adequado para laminados com baixa emissão de formaldeído e/ou características aperfeiçoadas de pós-formação.

20 Outro objetivo da invenção é um processo para fazer um laminado com características aperfeiçoadas de baixa emissão de formaldeído, e/ou pós-formação.

25 Esses objetivos e outras características vantajosas são conseguidos com a presente invenção, pelo que um substrato de papel é submetido à deposição a vapor de triazina, para obter um papel de triazina-cristalina depositada a vapor com uma quantidade de triazina cristalina sendo de aproximadamente 5 g/m² ou superior, e aproximadamente 100 g/m² ou inferior.

30 A deposição a vapor produzirá triazina cristalina. Cristalina é usada aqui no sentido de que com microscopia de varredura eletrônica é possível ver os

cristais de triazina em uma ampliação de 10/6 (1 cm é 10 nm).

Triazinas adequadas para deposição a vapor incluem, mas não são limitadas a, melamina, melam, 5 acetoguanamina, benzoguanamina, dicianodiamina, toluenosulfonamida e uréia. Exemplos preferidos são melamina e uréia, por razões de custo.

Em uma modalidade, é preferido utilizar melamina como o composto de triazina para deposição a vapor, uma vez 10 que ela é um material amplamente disponível e proporciona características muito boas. Na prática, parece difícil fazer resinas com melam, de modo que o uso desses materiais em laminados tem sido muito limitado. A presente invenção obvia a etapa de fazer uma resina ao menos em parte. Por 15 meio disso, agora se torna facilmente possível fazer laminados que compreendam melam na resina curada final.

Em uma modalidade da invenção, uma mistura de triazinas é usada para deposição a vapor. Em outra modalidade da invenção, duas ou mais triazinas são 20 depositadas a vapor consecutivamente, a partir de diferentes recipientes de deposição a vapor. Isso pode ser vantajoso em relação ao uso de misturas, desde que a temperatura de sublimação varie para as diferentes triazinas.

25 Em uma modalidade da invenção, ambos os lados do papel têm triazina depositada a vapor.

A maioria dos laminados é feita com papel. Alguns laminados são feitos de material fibroso não-tecido com características semelhantes a do papel, como fibras de 30 vidro não-tecidas, fibras de carbono, fibra natural ou pano

de fibras poliméricas ou misturas desses materiais. Na presente invenção, o termo papel é usado para compreender outros materiais não-tecidos, a menos que especificamente definido.

5 Em uma modalidade, é preferido utilizar papel, consistindo em fibra de celulose não-tecida e não-fiada.

 Em uma modalidade, o papel é um papel decorativo. A decoração preferivelmente é um décor impresso, e pode estar representando uma estrutura de madeira. Em outra
10 modalidade, o papel décor é uma cor simples, como branco. Em outra modalidade, o décor representa granito, mármore ou outros materiais naturais. A tinta de impressão pode ser, por exemplo, uma tinta de base alquídica, ou uma tinta à base de acrilato de poliéster.

15 Em outra modalidade, o papel é adequado como o assim chamado papel de cobertura. Os papéis de cobertura são altamente transparentes quando impregnados e curados, e são usados como camada superior resistente a arranhões aplicada em cima de um papel decorativo. Frequentemente, os
20 papéis de cobertura são usados na fabricação de laminado para painéis de madeira para soalho.

 O papel impresso tem preferivelmente um peso de aproximadamente 15 g/m² ou mais, preferivelmente de aproximadamente 70 g/m² ou mais. Geralmente, o papel terá
25 um peso de aproximadamente 200 g/m² ou menos, preferivelmente de aproximadamente 150 g/m² ou menos. Tais tipos de papel proporcionam uma aparência ótima do painel decorativo resultante, mas também uma capacidade de penetração adequada da resina. O papel de cobertura
30 geralmente tem um peso de aproximadamente 10 g/m² ou mais,

preferivelmente de aproximadamente 15 g/m² ou mais, e geralmente um peso de aproximadamente 60 g/m² ou menos, preferivelmente de aproximadamente 40 g/m² ou menos.

Em outra modalidade da invenção, o papel é colorido, o que é conseguido mediante deposição a vapor de ao menos um corante orgânico, em conjunto com a deposição de triazina, ou em uma câmara de deposição a vapor próxima à câmara de deposição de triazina a vapor.

A quantidade de triazina sobre o papel é geralmente de aproximadamente 5 g/m² ou mais, e preferivelmente de aproximadamente 10 g/m² ou mais. Uma quantidade ainda menor de triazina como, por exemplo, aproximadamente 1 g/m² ou aproximadamente 3 g/m² ou mais ainda pode ser vantajoso porque um aumento na quantidade de melamina é preferido, mas seu valor adicionado é inferior.

A quantidade de triazina no papel é geralmente de aproximadamente 100 g/m² ou menos, preferivelmente de aproximadamente 90 g/m² ou menos. Quantidades superiores podem causar dificuldades com o processamento do papel compreendendo triazina. Pode se tornar mais difícil dissolver toda a triazina na etapa de cura, supondo que isso seja uma exigência.

A deposição a vapor da triazina sobre o substrato de papel pode ser realizada conforme descrito em US 6.632.519, WO 2004/101662 e WO 2004/101843, cujas revelações são incorporadas aqui mediante referência. As camadas de triazina depositadas de acordo com essas referências geralmente são finas (por exemplo, 100 nm), levando a baixas quantidades de triazina por metro quadrado de substrato. A deposição a vapor preferivelmente é

realizada em uma câmara a vácuo, em pressão reduzida. Preferivelmente, a deposição é realizada em uma atmosfera inerte como, por exemplo, uma atmosfera de nitrogênio. Preferivelmente, o processo de deposição a vapor ocorre em
5 uma câmara a vácuo tendo uma pressão de aproximadamente 1000 Pa ou menos, preferivelmente de aproximadamente 100 Pa ou menos, e mais preferivelmente de aproximadamente 0,1 Pa ou menos. A pressão geralmente será de aproximadamente 0,001 Pa ou superior, mas a extremidade inferior acompanha
10 principalmente considerações econômicas e práticas. Em geral, a triazina será aquecida. A temperatura exigida para sublimação depende do vácuo, e preferivelmente é de aproximadamente 150°C ou superior, preferivelmente de aproximadamente 200°C, ainda mais preferido de
15 aproximadamente 300°C. Geralmente, a temperatura para aquecer a triazina estará próxima da temperatura de decomposição, que é diferente para cada triazina. Para melamina, a temperatura será de aproximadamente 350°C ou inferior. Para melam, a temperatura será de aproximadamente
20 450°C ou inferior. Geralmente, para obter uma deposição a vapor confiável da triazina, é preferido manter o substrato em uma temperatura que seja de aproximadamente 100°C inferior à temperatura para aquecer a triazina, preferivelmente, a diferença de temperatura é de
25 aproximadamente 200°C ou mais, e ainda mais preferido, de aproximadamente 300°C ou mais. Preferivelmente, o substrato é mantido em temperatura aproximadamente ambiente, por exemplo, em uma temperatura de aproximadamente 20°C. Algum aquecimento ocorrerá durante a etapa de deposição, mas isso
30 não é crucial. A quantidade de triazina depositada pode ser

guiada pela quantidade de tempo em que o papel é submetido à deposição a vapor, a concentração da triazina no vapor (que é dependente da temperatura em que a triazina é aquecida e da pressão).

5 Em uma modalidade da presente invenção, a velocidade do papel através da câmara de vácuo é de aproximadamente 0,5 m/s ou mais. A velocidade geralmente será de aproximadamente 10 m/s ou menos. A temperatura da triazina na câmara de vácuo é de aproximadamente 250°C ou
10 superior, preferivelmente de aproximadamente 330°C ou superior. O vácuo preferivelmente é de aproximadamente 0,01 Pa ou menos.

 É possível realizar a deposição a vapor durante até poucos minutos, mas isso geralmente não será
15 economicamente atraente. Uma vantagem da alta velocidade, vácuo elevado, deposição de elevada concentração de vapor, como a diferença de temperatura da triazina e do substrato de aproximadamente 250°C ou mais é que a triazina é depositada como uma camada muito microcristalina, o que
20 melhora substancialmente a dissolução durante o processo de laminação.

 Portanto, a triazina sobre o substrato de papel com triazina depositada preferivelmente terá uma estrutura microcristalina. Em uma fotografia SEM, o tamanho de
25 cristal da melamina preferivelmente é apresentado como plaquetas multicristalinas. As plaquetas geralmente terão uma largura de aproximadamente 100 μm ou menos, mais preferivelmente de aproximadamente 50 μm ou menos. Geralmente, a largura será de aproximadamente 20 nm ou
30 mais, preferivelmente de aproximadamente 50 nm ou mais.

Geralmente, a espessura das plaquetas será de aproximadamente 10 μm ou menos, preferivelmente de aproximadamente 5 μm ou menos. Geralmente, a espessura será de aproximadamente 1 nm ou mais, preferivelmente de aproximadamente 5 nm ou mais. A Figura 1 é uma fotografia de melamina depositada a vapor sobre papel. A quantidade de melamina é de 17 g/m^2 . A Figura 2 é uma fotografia de melamina depositada a vapor, pelo que a quantidade de melamina é de aproximadamente 35 g/m^2 . O papel é um papel azul de 110 g/m^2 . Como se pode ver a partir da imagem, as fibras celulósicas são bem cobertas por melamina microcristalina, mas os cristais de melamina e papel têm ainda uma estrutura áspera para acomodar a resina a ser facilmente absorvida pelo papel. Pode ocorrer que com outros processos a melamina cristalize em outra estrutura, e a presente invenção não é limitada à estrutura aqui descrita.

Em uma modalidade, o papel é um rolo contínuo de papel, o qual é estirado através de uma câmara de baixa pressão para deposição a vapor. Tal rolo de papel geralmente terá várias centenas de metros, por exemplo, 500 metros de comprimento ou mais, preferivelmente 1 quilômetro ou mais. Geralmente, o comprimento será de aproximadamente 20 quilômetros ou menos, ou de aproximadamente 10 quilômetros ou menos. Geralmente, o papel terá uma largura de 50 cm ou mais, preferivelmente 1 metro ou mais. Geralmente, a largura será de aproximadamente 8 metros ou menos, ou 6 metros ou menos. Em outra modalidade, o papel podem ser folhas.

De acordo com uma modalidade da presente

invenção, o papel com triazina depositada a vapor é adicionalmente impregnado com resina de melamina-formaldeído. Para obter propriedades ótimas com relação à baixa emissão de formaldeído e/ou pós-formabilidade, é preferível utilizar a resina de melamina tal que o papel impregnado exiba certas características conforme explicado em seguida.

Geralmente, as resinas de melamina-formaldeído (MS) são usadas para impregnar os papéis para laminados. Essas resinas MF geralmente têm uma relação de formaldeído para melamina de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 1,55. Esses valores são obtidos em síntese de pressão ambiente a 55-65% de sólidos, que é comumente usado na prática. Em uma relação F/M inferior (formaldeído/melamina) a melamina não mais se dissolve (em pressão normal). As resinas com relações F/M superiores também são úteis, mas os laminados resultantes são relativamente frágeis e, portanto, não são comumente usados. Se fosse possível utilizar essas resinas de F/M de relações superiores, seria possível melhorar a economia dos processos, porque essa preparação da resina seria reduzida devido ao fato da melamina se dissolver mais rapidamente.

Em uma modalidade da invenção, a resina MF usada para impregnar o papel de triazina depositado a vapor tem uma relação de F/M de aproximadamente 1,5 ou superior, a quantidade de resina é tal que o papel impregnado - calculado com uma quantidade de triazina depositada - tem uma relação F/M teórica de aproximadamente 1,6 ou inferior, preferivelmente, de aproximadamente 1,5 ou inferior, tal como quantidades inferiores de emissão de formaldeído, e

pós-formabilidade aperfeiçoada. Em geral, a relação F/M teórica será de aproximadamente 1 ou superior, preferivelmente de aproximadamente 1,1 ou superior.

Em uma modalidade, será importante ter a maior
5 parte ou toda a triazina dissolvida durante a etapa de cura (prensa). Para ter toda a triazina dissolvida em uma velocidade razoável, é preferível ter uma relação de F/M de aproximadamente 1,1 ou superior; com ciclos de prensa de certo modo mais longos, uma relação de aproximadamente 1
10 pode ser eficaz. No caso de melam, um mol de melam equivale a 1,33 mols de melamina no cálculo de F/M teórico. Nesse relatório descritivo, a relação de F/M é usada, em que a melamina pode ser em parte, ou completamente, permutada com outra triazina. Se for calculada a quantidade de melamina
15 no papel, melam responde por 1,66 de melamina, ao passo que a acetoguanamina responde por aproximadamente 0,66 de melamina.

Em outra modalidade, a quantidade de melamina, e o processo de cura são escolhidos de tal forma que parte da
20 melamina permanece como sólido. Isso é especificamente útil no caso onde são feitos laminados, uma vez que dessa forma a intensidade de cor branca é aperfeiçoada.

Em uma modalidade adicional, o papel com triazina depositada a vapor é primeiramente impregnado com uma
25 resina UF (uréia-formaldeído), e seco, e posteriormente com resina MF.

Em outra modalidade, o papel com triazina depositada a vapor pode ser impregnado com uma solução de formaldeído. Em uma modalidade, a relação F/M é como na
30 relação comum hoje em dia de 1,5 a aproximadamente 1,8.

Isso tem a vantagem de obviar a fabricação de resina, e os usuários atuais dos papéis impregnados com triazina não têm que ajustar seus processos atuais. Em outra modalidade preferida, a relação F/M do papel desse modo obtido é
5 conforme explicado acima (aproximadamente 1,5 ou inferior). Isso pode ser preferido porque a fabricação de resina completamente, e adicionalmente o laminado curado apresenta emissão inferior de formaldeído e melhores características de pós-formação.

10 Impregnação com uma resina MF pode ser vantajosa devido ao fato de que a etapa de impregnação pode ser mais precisa, e é facilmente possível ter quantidades maiores de carregamento de triazina do que nos papéis impregnados convencionais.

15 A resina de melamina-formaldeído pode ser feita conforme conhecido por aqueles versados na técnica. Geralmente, a melamina é adicionada a uma solução de formaldeído. Geralmente, a quantidade de formaldeído é de aproximadamente 30% em peso ou mais, em água. A quantidade
20 de formaldeído geralmente é de aproximadamente 40% em peso ou menos. A quantidade de melamina geralmente é de aproximadamente 30% em peso ou mais. Geralmente, a quantidade de melamina é de aproximadamente 50% em peso ou menos. Geralmente, um catalisador está presente durante a
25 preparação da resina. Catalisadores adequados são as bases orgânicas ou inorgânicas. Bases adequadas incluem, mas não são limitadas a hidróxido de sódio e carbonato de potássio. É ainda possível, ter plastificantes, diluentes, promotores de fluxo presentes ou co-reagindo com a resina de melamina
30 formaldeído. Exemplos adequados incluem, mas não são

limitados a caprolactona, caprolactama, mono-, di-, ou tri-etileno glicol, mono, di e polialcoóis como butanodiol, sorbitol e glicose, glicol-éteres como trioxitol, e uréia ou tiouréia. Adicionalmente, parte da melamina pode ser substituída por uréia, para fazer uma resina de melamina-uréia-formaldeído (MUF). O termo resina de melamina-formaldeído conforme usado nesse pedido compreende essas variantes. A resina pode ser catalisada pelos ácidos. Exemplos adequados de ácidos incluem o ácido para-tolueno sulfônico, mas não se limitam a ele.

Preferivelmente, a quantidade de resina no papel (computada como triazina depositada a vapor e a resina combinada) é de aproximadamente 30% em peso ou mais, preferivelmente aproximadamente 35% em peso ou mais. Geralmente, a quantidade será de aproximadamente 95% em peso ou menos, ou, por exemplo, 90% em peso ou menos. Essas percentagens em peso são calculadas em relação ao peso total do papel acrescido de triazina acrescida de resina. Dependendo do uso, os carregamentos podem ser diferentes. Por exemplo, papel de cobertura convencional terá preferivelmente um teor de resina de aproximadamente 65 a 80% em peso. Por exemplo, papel de cor sólida convencional pode ter um carregamento de resina de aproximadamente 45 a 55% em peso, e papel impresso convencional pode ter um carregamento de resina de aproximadamente 35 a 45% em peso. O teor volátil do papel impregnado preferivelmente é de aproximadamente 5-10% em peso.

Com os produtos e o processo da presente invenção, é possível obter uma quantidade superior de triazina por metro quadrado do que comumente obtido, de uma

forma muito eficiente. Com preparação normal de resina e impregnação, geralmente é possível ter um papel com aproximadamente 30 g/m² de melamina em um papel leve. Com o processo atual, é possível chegar a quantidades
5 substancialmente superiores de triazina como melamina por metro quadrado, tal como, por exemplo, aproximadamente 40 g/m² ou mais em um papel de 30 g/m². Esses papéis se forem usados para laminados decorativos têm melhores características de fluxo, e melhores características de
10 pós-formação. No caso da quantidade elevada de triazina ser combinada com uma relação F/M de aproximadamente 1,6 ou menos, suas características de emissão de formaldeído também são aperfeiçoadas.

Em uma modalidade da invenção, a presente
15 invenção provê um papel compreendendo resina MF e melamina de estágio-B, no qual a quantidade de melamina é de aproximadamente 0,8 g/m² por g/m² de papel, ou mais, preferivelmente de aproximadamente 0,85 g/m² ou mais, e ainda mais preferido, aproximadamente 0,9 g/m² de melamina
20 ou mais por g/m² de papel. Geralmente, a quantidade de melamina será de aproximadamente 2 g/m² ou menos por g/m² de papel, por exemplo, aproximadamente 1,2 g/m² ou menos. Estágio B geralmente é usado significando uma resina MF que reagiu até tal ponto em que um papel seco (para a mão)
25 impregnado é obtido. Geralmente, isso significa que formaldeído e melamina são reagidos até aproximadamente 1:1. No papel impregnado convencional, isso é uma reação de aproximadamente 5-10%. O papel compreende geralmente aproximadamente 5-15% de água, para obter um papel seco
30 impregnado, o qual ainda apresenta flexibilidade.

O processo de acordo com a presente invenção para fazer um laminado compreende as seguintes etapas:

- a) triazina é depositada no papel com deposição a vapor,
- 5 b) o papel com triazina depositada é impregnado com uma solução de formaldeído, ou uma resina de melamina formaldeído tendo uma relação F/M de 1,5 ou superior,
- 10 c) em tais quantidades que a relação final F/M é de 1,6 ou inferior
- d) submetendo o papel com uma ou mais de outras camadas à pressão e/ou temperatura suficiente para curar a triazina e a resina.

Ao fazer laminados, também é possível utilizar 15 folhas não tratadas se as camadas adjacentes compreenderem resina suficiente, para ter a mesma não tratada impregnada durante o ciclo de prensa. É igualmente possível utilizar folhas com triazina depositada a vapor, no caso da folha(s) adjacente compreender resina com formaldeído suficiente 20 para ter a totalidade de uma parte grande da triazina reagida durante o ciclo de prensa.

Em outra modalidade da presente invenção, o processo para fazer um laminado compreende as seguintes etapas:

- 25 a) triazina é depositada no papel com deposição a vapor,
- b) o papel com triazina depositada é colocado adjacente a uma folha impregnada com uma resina de melamina-formaldeído tendo uma 30 relação F/M de 1,5 ou mais,

- c) em tais quantidades que a relação de F/M composta seja de 1,6 ou menos
- d) submeter os papéis com uma ou mais de outras camadas à pressão e/ou temperatura suficiente para curar a triazina e a resina.

Em outra modalidade da presente invenção, o processo para fazer um laminado compreende as seguintes etapas:

- a) a triazina é depositada no papel com deposição a vapor,
- b) uma ou mais camadas do papel com triazina depositada é colocada em uma prensa, junto com uma ou mais de outras camadas para ter uma pilha,
- c) a pilha é submetida à pressão e/ou temperatura suficiente na presença de tal quantidade de formaldeído na prensa, que a triazina é convertida em resina de triazina-formaldeído que é simultaneamente curada.

Nessa modalidade, a etapa de fazer papel impregnado com MF de estágio B é completamente obviada. Isso tem claras vantagens adicionais porque uma fábrica que faz laminados curados no presente precisa ser capaz de manipular gás de formaldeído de certo modo, devido às preocupações ambientais. Preferivelmente, o gás de formaldeído é injetado no molde logo antes do aumento de pressão.

Em uma modalidade da invenção, as outras camadas compreendem papéis Kraft, impregnados com resina de fenol-formaldeído, e submetendo-se a pilha a uma pressão de

aproximadamente 30 N/m² ou mais, preferivelmente 100 N/m², ou mais. Geralmente, a pressão será de aproximadamente 150 N/m² ou menos. A temperatura preferivelmente nesse processo HPL é de aproximadamente 130°C ou mais. Preferivelmente, a
5 temperatura é de aproximadamente 220°C ou menos, e em outra modalidade 150°C ou menos. Geralmente, o tempo usado para curar será de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 minutos.

Em outra modalidade, a outra camada é um
10 aglomerado, chapa de fibras de densidade média, papelão, e submetendo-se a pilha a uma pressão de aproximadamente 20 N/m² ou menos. Geralmente, nesse caso de LPL, a temperatura será de aproximadamente 170°C ou superior. Geralmente, a temperatura será de aproximadamente 220°C ou inferior.
15 Geralmente, o tempo usado para curar será de aproximadamente 5 segundos ou mais, por exemplo, 10 segundos ou mais. Geralmente, o tempo usado para curar será de aproximadamente 120 segundos ou menos, preferivelmente de aproximadamente 60 segundos ou menos, mais
20 preferivelmente de aproximadamente 20 segundos ou menos.

Em uma modalidade, o papel de cobertura contém partículas minerais duras abrasivas porque com as mesmas, a resistência a arranhão e abrasão pode ser aperfeiçoada. Geralmente, as partículas terão um tamanho de
25 aproximadamente 50 nanômetros ou mais, preferivelmente aproximadamente 30 micrômetros ou mais. Geralmente, o tamanho das partículas será de 200 micrômetros ou menos, preferivelmente de aproximadamente 150 micrômetros ou menos. Partícula com um tamanho de 50 nanômetros a 30
30 micrômetros são, por exemplo, adequadas para melhorar a

resistência ao arranhão. Partículas com um tamanho de 30 a 150 micrômetros são, por exemplo, adequadas para melhorar a resistência à abrasão. Exemplos adequados de partículas minerais incluem, mas não são limitados a dióxido de silício (sílica), carboneto de silício e óxido de alumínio (coríndon), dos quais o óxido de alumínio é preferido. As partículas minerais podem estar presentes na resina para impregnar o papel de cobertura. As partículas também podem ser revestidas na superfície do papel de cobertura após impregnação do papel. Também é possível depositar as partículas abrasivas no papel decorativo, preferivelmente após impregnação. Nessa modalidade, um papel de revestimento pode não ser necessário para se obter propriedades relevantes de desgaste.

Os laminados preferidos têm emissão de formaldeído, inferior a dos laminados comerciais convencionais. A emissão de formaldeído pode ser medida de acordo com EM 120 e de acordo com EM 717-1, -2, e -3.

Os laminados resultantes têm características adequadas de pós-formação. Isso é especificamente importante para HPL, porque esses têm que ser fixados a um substrato, e é preferido, que o laminado possa ser dobrado se desejado. Contudo, características de pós-formação também são úteis com LPL, uma vez que ele melhora as características de manejo do produto, como com perfuração, serragem e semelhante. As características de pós-formação podem ser medidas por EN438/2.1. Os laminados da presente invenção preferivelmente passam no teste, exigindo que se possa flexionar o laminado em uma borda que tem 10 vezes a espessura do laminado.

A invenção será elucidada adicionalmente por intermédio dos exemplos a seguir, sem ser limitada a eles.

Exemplos 1-5

Deposição de vapor de melamina sobre o papel:

5 Papel azul de 100 g/m² foi colocado em uma câmara de vácuo. A câmara de vácuo compreendia um pequeno forno com melamina. O papel foi seco mediante aplicação de um vácuo de 0,001 Pa, enquanto tendo a temperatura do forno em 105°C durante 10 minutos. Posteriormente, o peso do papel
10 seco foi medido para se poder avaliar a quantidade de melamina depositada. O papel foi colocado na câmara de vácuo, a melamina foi aquecida a 305°C enquanto a pressão foi reduzida para 0,001 Pa. Durante certo tempo, a melamina foi depositada, conforme mostrado na Tabela 1.

Exemplo	Tempo-lado 1	Tempo-lado 2	Melamina total	Quantidade por m ²
1	10 min	-	2,5 g	37
2	3 min	-	0,98	15,6
3	4 min	4 min	0,91	14,4
4	3 min	3 min	0,78	12,5
5	2 min 20 seg	2 min 20 seg	0,66	10,5

15 A quantidade de melamina depositada foi influenciada negativamente pela incrustação do forno e câmara. Portanto, o tempo necessário para obter a deposição exigida de melamina foi aumentado, a partir do Exemplo 3, em diante. Contudo, os exemplos mostram que a melamina foi
20 depositada a vapor de forma bem-sucedida sobre o papel; ambos, em um lado e nos dois lados, em quantidades substancialmente maiores do que a geralmente usada no processo de acordo com a Patente dos Estados Unidos 6.632.519. Também deve ser observado que esses experimentos
25 são realizados em equipamento de laboratório. Em escala

industrial, se pode facilmente obter deposição a vapor em altas velocidades (vários segundos ou menos por metro) que produziria quantidades conforme mostrado nessa tabela. Fotografias SEM foram tiradas dos papéis 1 e 2.

5 Exemplos 6-7 e experimento comparativo 1

Preparação da resina

Uma resina de melamina foi feita com uma relação de F/M de 1,5 mediante reação de 956 g de melamina com 924 (37%) de formalina e 78 g de di-etileno glicol, tendo 542 g
10 adicionados de água e 10% de NaOH suficiente para se obter um pH de 9,3, em temperatura elevada (aproximadamente 100°C). Quando o ponto de formação de opacidade foi atingido, a tolerância da água (WT) foi testada. Quando a WT era de 260%, a mistura de reação foi rapidamente
15 esfriada até temperatura ambiente, e o pH foi outra vez para 9,3. Foram adicionados a 990 g dessa resina, 2 g de agente de umedecimento (Würtlz 9594) e 2 g de agente de liberação (Würtlz 2523W). O pH agora era de 8,9, e o tempo-B era de 304 segundos. A resina foi usada como tal. No caso
20 do tempo-B ter sido maior, uma quantidade de ácido p-toluenosulfônico teria sido adicionada para se chegar a um tempo-B de aproximadamente 300 segundos.

Impregnação do papel

Papéis 1 e 5 foram usados para impregnação e
25 laminação. Um papel não-tratado foi usado como uma comparação. Papéis (azul, 110 g/m²) foram impregnados com 110% de uma resina e secos em um forno Fresenberger a 100°C por 9 minutos para se obter uma resina com aproximadamente 6% de água. O papel 1 foi impregnado no lado que não estava
30 tendo a melamina depositada, o papel foi enrolado de modo

que os lados estavam sem resina. Após impregnação total, o papel foi outra vez achatado. Todos os papéis foram bem impregnados, com ambos, fibras de papel e os cristais de melamina. Os cristais de melamina foram fixados de forma
 5 suficientemente firme ao papel de modo que eles puderam resistir à etapa de impregnação.

Formação dos laminados

Os laminados foram feitos mediante empilhamento de uma das três camadas e papéis de fenol-formaldeído,
 10 adequados para pós-formação. Os laminados foram prensados conforme descrito em EN 438 em uma pressão de 8 MPa ($=8 \text{ MN/m}^2$). As características de pós-formação são medidas conforme descrito em EN 438/2.1, exigindo a possibilidade de dobrar através de um raio de 10 vezes a espessura do
 15 laminado. Os resultados são de aprovação, quando nenhuma rachadura é observada, ou de desaprovação, se a camada superior mostrar defeitos.

Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Exemplo	Melamina	Relação de F/M	Teste de pós-formação
6 (com papel 1)	93,5 g/m ²	1,26	Aprovado
7 (com papel 5)	88,5 g/m ²	1,33	Aprovado
Experimento comparativo 1 com papel não tratado	78,5 g/m ²	1,5	Reprovado

Esses resultados mostram que ao menos parte da
 20 melamina se dissolveu na resina durante a cura, e que características aperfeiçoadas de pós-formação foram obtidas sem a necessidade de uma resina especial.

REIVINDICAÇÕES

1. Substrato de papel caracterizado por compreender triazina cristalina depositada a vapor, a quantidade de triazina cristalina sendo de aproximadamente 5 g/m² ou mais, e aproximadamente 100 g/m² ou menos.

2. Substrato de papel, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a triazina é melamina.

3. Substrato de papel, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a triazina é melam.

4. Substrato de papel, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o papel é depositado com uma triazina adicional ou uma tintura.

5. Substrato de papel, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que o papel consiste em fibras de celulose não-tecidas e não-fiadas.

6. Substrato de papel, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que o papel tem um peso de aproximadamente 15 g/m² ou mais, e de aproximadamente 200 g/m² ou menos.

7. Substrato de papel, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que o papel é um papel decorativo.

8. Substrato de papel, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o papel é unicolorido.

9. Substrato de papel, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o papel tem

uma impressão imitando material natural.

10. Substrato de papel, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que o papel é um papel de cobertura.

5 11. Substrato de papel, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que a triazina é microcristalina, tendo uma estrutura de plaqueta com uma largura de aproximadamente 100 μm ou menos.

10 12. Processo para fazer um papel de qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que o papel é submetido à deposição a vapor em uma abertura de uma câmara de vácuo, a velocidade do papel através da câmara de vácuo é de
15 aproximadamente 0,5 m/s ou mais, e aproximadamente 10 m/s ou menos, a triazina na câmara de vácuo tem uma temperatura de aproximadamente 250°C ou mais, preferivelmente aproximadamente 330°C ou mais, e o vácuo é de aproximadamente 10 Pa ou menos, e pelo que a temperatura do
20 substrato de papel é de 250°C inferior à temperatura da triazina.

13. Processo para fazer um laminado compreendendo ao menos uma camada curada de resina de melamina-formaldeído e um papel, caracterizado pelo fato de que

- 25 a) a triazina é depositada no papel com deposição a vapor, para obter um substrato de papel compreendendo triazina depositada a vapor,
- b) o papel com triazina depositada é impregnado
30 com uma solução de formaldeído, ou uma

resina de melamina-formaldeído tendo uma relação de F/M de 1,5 ou superior,

c) em tais quantidades que a relação final de F/M é de 1,6 ou menos,

5 d) submeter o papel com uma ou mais de outras camadas à pressão e/ou temperatura suficiente para curar a triazina e a resina.

14. Processo para fazer um laminado caracterizado por compreender as seguintes etapas:

10 a) triazina é depositada no papel com deposição a vapor,

b) o papel com triazina depositada é colocado adjacente a uma folha impregnada com uma resina de melamina-formaldeído tendo uma
15 relação de F/M de 1,5 ou mais,

c) em tais quantidades que a relação de F/M composta é de 1,6 ou menos,

d) submeter os papéis em uma ou mais de outras camadas à pressão e/ou temperatura
20 suficiente para curar a triazina e a resina.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a folha impregnada é um papel de cobertura, impregnado com aproximadamente 65% ou mais de resina MF.

25 16. Processo para fazer um laminado caracterizado por compreender as seguintes etapas:

a) triazina é depositada no papel com deposição a ar;

b) uma ou mais camadas do papel com triazina depositada são colocadas em uma prensa,
30

junto com uma ou mais de outras camadas para ter uma pilha de papéis,

- c) a pilha é submetida à pressão e/ou temperatura suficiente na presença de tal quantidade de formaldeído na prensa, que a triazina é convertida em resina de triazina-formaldeído que é simultaneamente curada.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13, 14, 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que o substrato de papel com triazina depositada a vapor é um papel de qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13, 14, 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que a triazina é depositada no papel por intermédio de um processo da reivindicação 12.

19. Papel compreendendo resina MF e triazina de estágio-B, caracterizado pelo fato de que a quantidade de triazina calculada como melamina é de aproximadamente 0,8 g/m² ou mais por g/m² de papel.

20. Papel, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a quantidade de triazina calculada como melamina é de aproximadamente 0,9 g/m² ou mais por g/m² de papel.

21. Papel, de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que a triazina é melamina.

Fig. 1

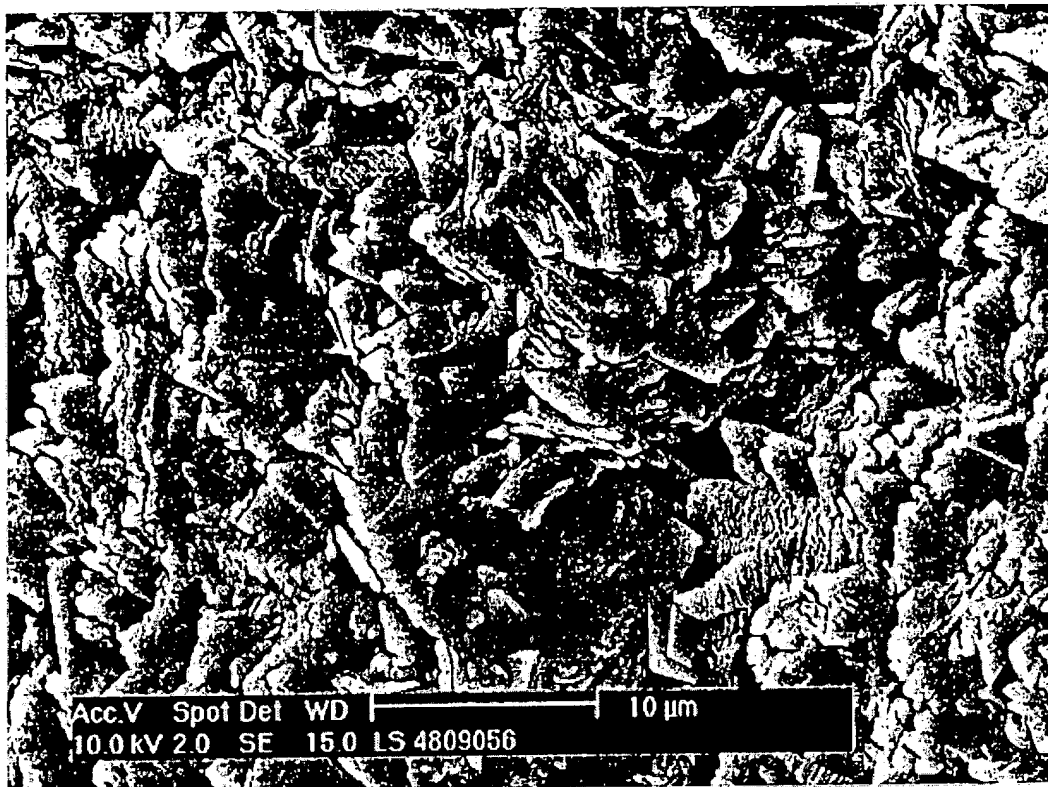
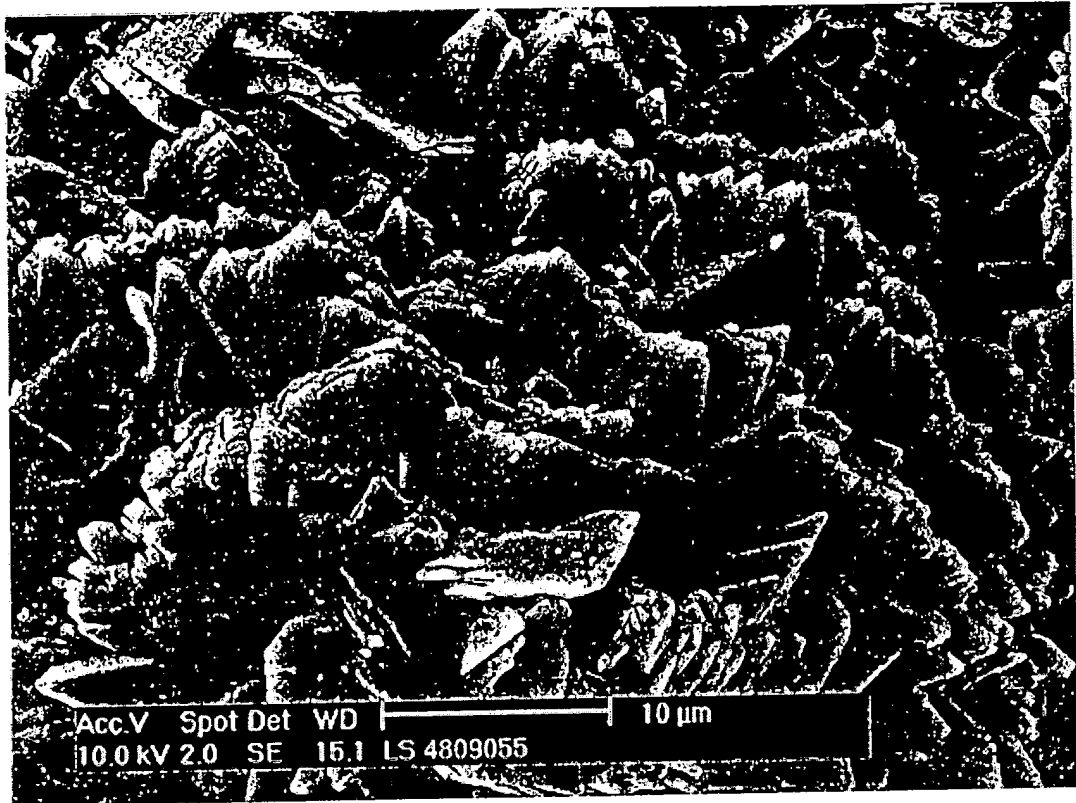


Fig. 2



**SUBSTRATO DE PAPEL COMPREENDENDO TRIAZINA DEPOSITADA A
VAPOR, E PROCESSO PARA FAZER UM LAMINADO COMPREENDENDO O
SUBSTRATO**

A invenção se refere aos substratos de papel
5 compreendendo triazina depositada a vapor, a quantidade de
triazina cristalina sendo de aproximadamente g/m^2 ou mais,
e aproximadamente g/m^2 ou menos. A invenção também se
refere a um processo para fazer um laminado compreendendo
ao menos uma camada curada de resina de melamina-
10 formaldeído e um papel, em que: a) a triazina é depositada
no papel com deposição a vapor, para obter um substrato de
papel compreendendo triazina depositada a vapor; b) o papel
com triazina depositada ou é impregnado com uma solução de
formaldeído, ou uma resina de melamina-formaldeído tendo
15 uma relação de F/M de 1,5 ou superior, ou o papel com
triazina depositada é colocado adjacente a uma folha
impregnada com uma resina de melamina-formaldeído tendo uma
relação de F/M de 1,5, ou superior, ou; b') uma ou mais
camadas do papel com triazina depositada é colocada em uma
20 prensa, junto com uma ou mais de outras camadas para se ter
uma pilha de papéis, e o formaldeído é injetado na prensa;
c) em quantidades tais que a relação de F/M composta é de
1,6 ou menos; d) submeter o papel com uma ou mais de outras
camadas à pressão e/ou temperatura suficiente para curar a
25 triazina e a resina.