

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 12/12 (2006.01)

B24D 3/28 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817908.0

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1256358C

[22] 申请日 2002.9.12 [21] 申请号 02817908.0

[30] 优先权

[32] 2001.9.13 [33] GB [31] 0122153.0

[86] 国际申请 PCT/US2002/028875 2002.9.12

[87] 国际公布 WO2003/022899 英 2003.3.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.12

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 C·J·卡特 R·J·达沃德

R·斯多勃氏

审查员 黄建成

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈剑华

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

磨具用粘合剂、包含粘合剂的磨具以及它们的制造方法

[57] 摘要

磨具用粘合剂、涂敷磨具以及它们的制造方法，所述粘合剂包括在单一的催化剂存在条件下固化的脲甲醛树脂前体，所述催化剂主要由至少一种由酸和通式为 $H_2N-R-NH_2$ 的二元胺组成的盐构成，式中 R 是有 3—10 个碳原子的亚烷基，所述酸选自盐酸、柠檬酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸以及它们的组合。

1. 一种涂敷磨具，它包括：具有至少一个主表面的背衬、通过至少一种粘合剂粘结在所述背衬一个主表面的至少一部分上的许多磨粒，其特征在于：所述粘合剂包括在单一的催化剂存在条件下，通过在至少 60℃ 的温度加热 40 分钟以下固化得到的脲甲醛树脂前体，所述催化剂主要由至少一种由酸和通式为 $H_2N-R-NH_2$ 的二元胺组成的盐构成，式中 R 是有 3-10 个碳原子的亚烷基，所述酸选自盐酸、柠檬酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸以及它们的组合，所述粘合剂还任选地包括选自云母或粘土的酸性填料或中性填料中的至少一种、润湿剂或增韧剂，所述粘合剂作为初始结合涂层、胶结涂层或上胶结涂层存在。

2. 如权利要求 1 所述的涂敷磨具，其特征在于：所述催化剂的量占脲甲醛树脂前体和催化剂的总干重的 1-25 重量%。

3. 一种制造涂敷磨具的方法，它包括：

用许多磨粒和一种粘合剂涂布背衬的主表面，所述粘合剂包括脲甲醛树脂前体溶液和单一的催化剂溶液，所述催化剂主要由至少一种由酸和通式为 $H_2N-R-NH_2$ 的二元胺组成的盐构成，式中 R 是有 3-10 个碳原子的亚烷基，所述酸选自盐酸、柠檬酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸以及它们的组合，所述粘合剂还任选地包括选自云母或粘土的酸性填料或中性填料中的至少一种、润湿剂或增韧剂，所述粘合剂作为初始结合涂层、胶结涂层或上胶结涂层存在；其中，所述催化剂的量占脲甲醛树脂前体和催化剂的总干重的 1-25 重量%。

4. 一种适用于磨具的粘合剂，它包括在单一的催化剂存在条件下，通过在至少 60℃ 的温度加热 40 分钟以下固化得到的脲甲醛树脂前体，所述催化剂主要由至少一种由酸和通式为 $H_2N-R-NH_2$ 的二元胺组成的盐构成，式中 R 是有 3-10 个碳原子的亚烷基，所述酸选自盐酸、柠檬酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸以及它们的组合，所述粘合剂还任选地包括选自云母或粘土的酸性填料或中性填料中的至少一种、润湿剂或增韧剂，所述粘合剂作为初始结合涂层、胶结涂层或上胶结涂层存在。

5. 如权利要求 4 所述的粘合剂，其特征在于：所述催化剂的量占脲甲醛树脂前体和催化剂的总干重的 1-25 重量%。

6. 一种制造粘合剂的方法，它包括：混合脲甲醛树脂前体的水溶液以及足量的单一催化剂的水溶液这两种组分，该催化剂用来使所述脲甲醛树脂前体产生交联，所述催化剂主要由至少一种由酸和通式为 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ 的二元胺组成的盐构成，式中 R 是有 3-10 个碳原子的亚烷基，所述酸选自盐酸、柠檬酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸以及它们的组合；其中，所述催化剂的量占脲甲醛树脂前体和催化剂的总干重的 1-25 重量%；
- 5

加热所述混合物，得到粘合剂，所述粘合剂还任选地包括选自云母或粘土的酸性填料或中性填料中的至少一种、润湿剂或增韧剂，所述粘合剂作为初始结合涂层、胶结涂层或上胶结涂层存在。

磨具用粘合剂、包含粘合剂的磨具以及它们的制造方法

5

技术领域

本发明涉及用于磨具的经催化的脲甲醛粘合剂、制造该粘合剂的方法、由该粘合剂制得的磨具，特别涉及涂敷磨具及其制造方法。

背景技术

10 涂敷磨具一般含有磨料，通常呈磨粒的形式，通过一层或多层粘合剂层粘结在背衬上。这些磨具通常呈片状、圆盘状、带状等形式，适于安装在衬垫、轮子或鼓上。磨具可用于砂磨、研磨或抛光各种表面，例如钢及其它金属、木材、类似木材的层压制品、塑料、玻璃纤维、皮革或陶瓷。

用于涂敷磨具中的背衬一般由纸、聚合物材料、织物、硬化纸板或这些材料的组合制成。普通类型的粘结体系包括初始结合涂层、胶结涂层以及任选地，上胶
15 结涂层。初始结合涂层通常包括韧性、有弹性的聚合物粘合剂，它将磨粒粘着在背衬上。胶结涂层通常也包括韧性、有弹性的聚合物粘合剂，可以与初始结合涂层粘合剂相同或不同，它施加在初始结合涂层和磨粒上以进一步加固颗粒。上胶结涂层，包括一种或多种抗负载成分或者还含有研磨助剂，可以视需要施加在胶结涂层上。

20 在一般的制造过程中，涂敷磨具制成连续的带状形式，然后转变成所需的结构，如片状、圆盘状、带状等。将磨粒粘着到背衬上所用的粘合剂包括常规的酚醛树脂、脲甲醛树脂、皮胶、清漆、环氧树脂和聚氨酯树脂，或者最近提出的一类辐射固化交联丙烯酸酯粘合剂，参见美国专利 4,751,138 (Tumey 等人) 和 4,828,583 (Oxman 等人)。

25 高性能的涂敷磨具具有常规使用的酚醛胶结树脂。这些树脂体系的缺点是它们需要较高的温度和较长的时间用来最优地固化。这就阻碍了这些树脂与某些聚合物背衬的使用，因为它们不能耐受如此高的固化温度，或者因为如此高的固化温度会导致涂布的片材的尺寸不稳定，例如在冷却到室温时发生翘曲。其它的缺点是与脲甲醛树脂体系相比，酚醛树脂更昂贵并且有更多不利的排放物。

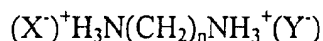
脲甲醛（UF）作为涂敷磨具用粘合剂的应用第一次获得专利权是 3M 公司（“3M”）在 20 世纪 30 年代（英国专利 419,812）。从那以后，使用酸催化的 UF 树脂制得了许多不同的涂敷磨具。现在，与 UF 树脂一同使用的两种最普通的催化剂是氯化铝（ AlCl_3 ）和氯化铵（ NH_4Cl ）。

- 5 脲甲醛树脂应用于涂敷磨具取得了巨大的成功。但是，工业上仍面临着需要在制造涂敷磨具的过程中减少会释放挥发性有机烃（VOC）的溶剂和未反应的反应物，以及在保持或提高磨具的性能的同时提高磨具的质量的挑战。

当使用氯化铝作为催化剂时，必须要使用比正常温度高的温度以固化脲甲醛树脂，这样就会导致涂敷磨具的边缘产生翘曲。同时，胶凝时间、使用寿命和最高放热温度都依氯化铝的浓度而定。因此，要在氯化铝的浓度和固化条件之间折衷，尤其是使用低游离的醛 UF 树脂时。

与氯化铝催化剂不同，胶凝时间、使用寿命和最高放热温度都与氯化铵的浓度无关。但是，氯化铵的活性（催化剂催化反应的活性）依粘合剂前体组合物中游离甲醛的浓度而定。使用低游离醛的树脂时，氯化铵不能容易地激活缩合反应，除非达到足够高的温度。但是，如上所述，温度的上升又会使涂敷磨具的边缘产生翘曲，并且无法改善性能。

美国专利 5,611,825（Engen 等人）报道，涂敷磨具包括一个背衬，在其至少一个主表面上涂敷有包括粘合剂和磨粒的研磨涂层。所述粘合剂由固化的脲甲醛树脂组成，该固化的脲甲醛树脂得自包含具有低游离醛含量的脲甲醛树脂和共催化剂的粘合剂前体。所述共催化剂主要由路易斯酸，较佳为氯化铝，或者有机胺盐或铵盐，较佳为氯化铵构成。优选的线型有机胺盐选自具有以下通式的化合物：



式中，X 和 Y 是相同或不同的卤原子，n 是约 3-10 的整数。发现有用的该线型有机胺盐的例子是六亚甲基二胺的二氯盐，由六亚甲基二胺的水溶液与盐酸（HCl）的酸化反应得到。发现的一种有用的支链有机胺盐的商品名为“DYTEK-A”，得自 DE 州 Wilmington 的 E.I.duPont de Nemours & Co.，通常称作 2-甲基-五亚甲基二胺。

虽然脲甲醛树脂可以用作涂敷磨具中的初始结合、胶结和上胶结树脂，但是它们通常比不上由酚醛树脂制得的涂敷磨具的性能。

发明内容

已经发现，某种脲甲醛树脂体系在用来制造涂敷磨具时，能提供与酚醛树脂相当的性能。本发明提供了一种涂敷磨具，它包括：具有至少一个主表面的背衬、通过至少一种粘合剂粘结在所述背衬一个主表面的至少一部分上的许多磨粒，所述粘合剂包括在单一的催化剂存在条件下能固化的脲甲醛树脂前体，所述催化剂主要由至少一种由酸和通式为 $H_2N-R-NH_2$ 的二元胺组成的盐构成，式中 R 是有 3-10 个碳原子的亚烷基，所述酸选自盐酸、柠檬酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸以及它们的组合。

另一方面，本发明提供了一种制造涂敷磨具的方法，它包括：用许多磨粒和一种粘合剂涂布在背衬的一个主表面上，所述粘合剂包括脲甲醛树脂前体溶液和单一的催化剂的溶液，所述催化剂主要由至少一种由酸和通式为 $H_2N-R-NH_2$ 的二元胺组成的盐构成，式中 R 是有 3-10 个碳原子的亚烷基，所述酸选自盐酸、柠檬酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸以及它们的组合；以及固化所述脲甲醛树脂前体。固化一般是在至少 60°C、较佳在约 75-140°C 或 80-90°C 的温度加热 40 分钟以下，或者在 115-125°C 的温度加热 10 分钟以下来进行。

另一方面，本发明提供了一种适用于磨具的粘合剂，它包括在单一的催化剂存在条件下能固化的脲甲醛树脂前体，所述催化剂主要由至少一种由酸和通式为 $H_2N-R-NH_2$ 的二元胺组成的盐构成，式中 R 是有 3-10 个碳原子的亚烷基，所述酸选自盐酸、柠檬酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸以及它们的组合。

另一方面，本发明提供了一种制造粘合剂的方法，它包括：混合包含脲甲醛树脂前体的水溶液以及足量的单一的催化剂的水溶液的组分，该催化剂用来使脲甲醛树脂前体产生交联，所述催化剂主要由至少一种由酸和通式为 $H_2N-R-NH_2$ 的二元胺组成的盐构成，式中 R 是有 3-10 个碳原子的亚烷基，所述酸选自盐酸、柠檬酸、硝酸、硫酸、醋酸、磷酸以及它们的组合；然后加热所述混合物，得到粘合剂。

具体实施方式

本文中使用的术语“单一的催化剂”是指仅使用一种催化剂，如上述的二胺盐催化剂。

术语“催化剂”是指上述二胺盐，它能使脲甲醛树脂前体发生聚合以提供交联固化的脲甲醛树脂。

已经发现，一种具体的催化剂（低碱性二胺与酸生成的盐）与脲甲醛树脂前体的组合使用提供了适用于涂敷磨具的粘合剂体系，与使用酚醛树脂体系相比，它能提供的物理性能相当，有时更为优越，同时使用的固化温度较低、固化时间较短。脲甲醛粘合剂体系的成本比酚醛树脂体系的成本低很多，并且脲甲醛树脂的排放物比酚醛树脂体系少 90% 以上。

本发明使用的催化剂得自具有 3-10 个碳原子的碱性二胺。较佳地，所述二胺是 1,2-六亚甲基二胺或辛基二胺。所述酸选自盐酸、柠檬酸、硝酸、硫酸、醋酸和磷酸。优选磷酸。优选的催化剂是 1,6-六亚甲基二胺磷酸盐。

根据本发明用来使脲甲醛树脂前体固化的催化剂是通过二胺与酸反应生成的盐。通常，二胺反应生成 pH 约为 10.0-10.5 的盐酸盐溶液、pH 约为 6 的磷酸盐溶液及其它酸的盐溶液。最优 pH 值依使用的酸而定，通常约为 6，氯化物盐除外。通常以水溶液形式供给的脲甲醛树脂前体与二胺盐催化剂的水溶液混合，然后加热使树脂前体固化。

催化剂的用量通常应恰好足以引起反应，使脲甲醛前体聚合形成脲甲醛树脂，但多出的量也可能有用。二胺催化剂的量通常占脲甲醛树脂前体和二胺催化剂的总干重的约 1-25 重量%，较佳是约 2-10 重量%，最好是约 3-5 重量%。

令人吃惊的是，发现这些二胺盐催化剂与脲甲醛树脂前体的组合提供了与使用相应的三胺或六胺催化剂体系制得的产品相比较佳的固化的脲甲醛树脂粘合剂。

上述二胺盐是用于本发明的脲甲醛粘合剂的单一的催化剂。该二胺盐是潜在的催化剂，因为在低于约 60℃ 的温度不能催化树脂的固化反应。因此，在室温下所述树脂粘合剂体系的寿命较长，特别有利于涂敷磨具的制造。这一点与包含路易斯酸如氯化铵以及胺盐的共催化剂体系相反，这些体系在室温下就开始固化树脂体系，所以使用寿命有限。

术语“脲甲醛树脂前体”是指可以包括在适宜的催化剂存在条件下固化形成充分交联的脲甲醛树脂完全固化的固体聚合物材料的单体或低聚物化合物。本发明使用的脲甲醛树脂前体组合物可通过尿素与甲醛的反应制备。树脂中甲醛与尿素的摩尔比（“F/U 比”）约为 1.4:1.0 至 1.6:1.0。优选具有游离甲醛含量低，例如小于

1%的脲甲醛树脂。脲甲醛树脂前体水溶液通常具有 600-1600 (0.6-1.6 帕·秒) 的粘度, 该粘度在室温 (例如 20°C) 使用具有 1 号转轴的 BROOKFIELD LV 粘度计, 在水性介质中 (60 重量% 固体) 测定。优选的脲甲醛树脂前体在室温下的粘度约为 860cps (0.86 帕·秒)。

- 5 市售的脲甲醛树脂前体水溶液的例子, 包括购自美国 IL 州 Westchester 的 Borden 化学品公司的商品名为 “AL3029R” 的产品, 以及购自英国 Mold 的 Dynochem 有限公司的 “CBU UF”。

 较佳地, 粘合剂通常还包含酸性填料和中性填料中的至少一种。优选的填料是粒径小于 10 μ m 的片晶型填料。优选的填料包括云母和粘土 (例如高岭土
10 和硅烷处理的高岭土)。也可以使用硅酸钙、硅酸镁钙。特别适用作填料的材料包括以以下商品名购得的物质: SX400 云母、VANSIL EW20 (硅灰石, 硅酸钙)、NYTAL 200、400 和 7700 (硅酸镁钙, 得自英国 Derby 的 Microfine Minerals 有限公司); POLARITE 102A (硅烷处理的煅烧高岭土)、POLESTAR 200R (煅烧高岭土)、硅烷处理的 E 级高岭土、优质陶瓷粘土 (得自法国巴黎
15 的 Imerys 公司)。

 填料的用量通常为脲甲醛粘合剂干重 (脲甲醛前体的干重加上二胺催化剂的干重) 的约 5-50 重量%, 较佳为约 15-30 重量%, 更好是约 25 重量%。填料的存在有助于固化的粘合剂体系的挠曲模量。

 较佳地, 所述粘合剂包含润湿剂以帮助填料的抗絮凝及分散。润湿剂的具体选择依粘合剂组合物中存在的填料而定。适宜的润湿剂包括: 聚乙二醇的酯、
20 聚丙烯酸的铵盐、新戊基-二烯丙基-氧代-三 (二辛基) 焦磷酸酐酸盐的丙烯酰胺功能性胺加成物。

 适宜用作填料用润湿剂的材料包括以以下商品名购得的物质: DISPEX A40 (聚丙烯酸的铵盐, 得自 KS 州 Kansas 城的 Harcros 化学品股份有限公司)、
25 IRGASTAT 33 (聚乙二醇的酯, 得自瑞士 Basel 的 Ciba Specialty 化学品公司)、LICA 38J (新戊基-二烯丙基-氧代-三 (二辛基) 焦磷酸酐酸盐的丙烯酰胺功能性胺加成物, 得自 NJ 州 Bayonne 的 Kenrich Petrochemicals 公司)。

 润湿剂的用量通常为填料总重量的约 0.1-1.0 重量%, 但是较多的量也是有用的。

较佳地，本发明使用的粘合剂组合物还包含增韧剂。所述增韧剂最好是一种聚合物乳胶，它选自醋酸乙烯酯、氯乙烯、乙烯、苯乙烯丙烯酸丁酯和一种有支链的烷烃羧酸（versatic acid）的乙烯酯聚合物和共聚物。

用作增韧剂的聚合物的玻璃化转变温度（ T_g ）通常为 0-50℃。一般地，有
5 用的聚合物包括：VINAMUL，例如 VINAMUL 3303（醋酸乙烯酯-乙烯， T_g 为 0℃）、VINAMUL 3405（醋酸乙烯酯、氯乙烯和乙烯单体与作为分散剂的乙氧基壬基苯酚表面活性剂的混合物）、VINAMUL 3479（醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯， T_g 为 30℃）、VINAMUL 69223（醋酸乙烯酯-一种有支链的烷烃羧酸的乙烯酯， T_g 为 22℃）、VINAMUL 3252（醋酸乙烯酯-乙烯， T_g 为 3℃）、
10 VINAMUL 3253（醋酸乙烯酯-乙烯， T_g 为 7℃）、VINAMUL 31259（醋酸乙烯酯-乙烯）、VINAMUL 3171（醋酸乙烯酯-乙烯， T_g 为 4℃）、VINAMUL 43627（醋酸乙烯酯-丙烯酸丁酯）和 VINAMUL 7139（苯乙烯-丙烯酸酯， T_g 为 50℃），得自 NJ 州 Bridgewater 的 Vinamul 聚合物公司。

增韧剂的量通常为脲甲醛树脂（即，树脂前体加上催化剂）重量的约 1-50 重
15 量%。

粘合剂组合物还可以包含其它助剂，例如消泡剂和通常用于涂敷磨具粘合剂的其它常规助剂。

脲甲醛粘合剂可以以初始结合涂层、胶结涂层和/或上胶结涂层存在。较佳地，所述粘合剂用作胶结涂层。可以使用现有技术中已知的任意一种常规技术来涂布所述粘合剂。所述粘合剂通常在 75-140℃ 的温度固化。低温固化可在 80-90℃ 的温度
20 进行 20-40 分钟。或者，也可以使用较高的温度（例如 115-125℃）进行较短时间的固化（例如小于 10 分钟）。在固化之前通常在较低的温度（例如 50℃）对树脂板预干燥。

当用作上胶结涂层时，粘合剂组合物可以包含抗负载剂、填料、抗静电剂、
25 润滑剂、研磨助剂等。这些添加剂的例子包括：脂肪酸如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸和二十二酸等脂肪酸的盐和皂；硬脂酸盐，尤其是硬脂酸钙、锌和锂；氟化物，例如含氟化合物，它选自包含附着在极性基团或分子的一部分上的氟化脂肪族基团的化合物，以及分子量至少约为 750 并且包含具有许多氟化脂肪族侧基的非氟化聚合物主链的化合物，其中氟化脂肪族侧基包含以下两种情况的较

多 C-F 键：(a) 最少 3 个 C-F 键，或者 (b) 其中 25% 的 C-H 键被 C-F 键取代，使得所述含氟化合物包含至少 15 重量% 的氟、氟硼酸钾、氟硅酸钠、氟化钾、硫化铁、磷酸钾、二硫化钼和磷酸氢钙，以及公开于美国专利 5,704,952 (Law 等人) 中的抗负载成分。

- 5 用于涂敷磨具的背衬基底可以选自较宽范围的材料中的任意一种，包括纸、聚合物材料、织物、以及它们的组合。

磨具可包含 100% 的单种磨粒无机组合物。或者，所述磨具可以包含不同的磨粒无机组合物的混合物。可用无机物含量为 1-99%、较佳为 50-95% 的混合物来涂布，以形成开放或封闭的涂层结构。有用的常规磨粒包括熔凝氧化铝、热处理的氧化铝、白色熔凝氧化铝、氧化硅、碳化硅、二硼化钛、碳化硼、碳化钨、碳化钛、金刚石、立方氮化硼、石榴石、熔凝氧化铝氧化锆、溶胶凝胶法磨粒等。溶胶凝胶法磨粒的例子可以在美国专利 4,314,827 (Leitheiser 等人)、4,623,364 (Cottringer 等人)、4,744,802 (Schwabel)、4,770,671 (Monroe 等人) 和 4,881,951 (Wood 等人) 中找到。金刚石和立方氮化硼磨粒可以是单晶或多晶的。这些常规磨粒的粒
15 径可以是约 0.01-1500 μm ，通常为 1-1000 μm 。磨粒上还可以含有有机或无机涂层。这些表面涂层描述在例如美国专利 5,011,508 (Wald 等人)、1,910,444 (Nicholson)、3,041,156 (Rowse 等人)、5,009,675 (Kunz 等人)、4,997,461 (Markhoff-Metheny)、5,213,591 (Celikkaya 等人)、5,085,671 (Martin 等人) 和 5,042,991 (Kunz 等人) 中。

- 20 在一个实施方式中，将压敏粘合剂涂布在涂敷磨具的背面上，从而使所得的涂敷磨具能够固定在一支撑垫上。在另一个实施方式中，涂敷磨具可以包含一个钩圈类型的连接系统，以将涂敷磨具固定在支撑垫上。其中，所用的有圈织物可以位于涂敷磨具的背面上，而钩子位于支撑垫上。或者，钩子可以位于涂敷磨具的背面上，而圈位于支撑垫上。所述钩圈连接系统进一步描述在美国专利 4,609,581 (Ott)、
25 5,254,194 (Ott 等人) 和 5,505,747 (Barry 等人) 中。

实施例

本发明的实施方式将通过以下实施例作进一步的说明，但是这些实施例中所采用的具体的材料及其用量，以及其它条件和细节，不应构成对本发明的不恰当的

限制。所有的份和百分数都是重量的，除非另有说明。

在实施例中，使用以下材料：

CBU UF	脲甲醛树脂前体，购自英国 Flintshire 的 Mold 的 Dynochem 有限公司，根据树脂的分子量以粘度为 685-1600cps (0.685-1.6 帕·秒)，通常为约 790cps (0.79 帕·秒) 的 67-70% 固体水溶液供给
SX400	云母，得自英国 Derby 的 Microfine Minerals 有限公司
POLARITE 102A	硅烷处理的煅烧高岭土，得自法国巴黎的 Imerys 公司
V4305	醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶，得自 NJ 州 Bridgewater 的国家 Starch&Chemical 公司
V3479	醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶，得自国家 Starch&Chemical 公司
E 级高岭土	硅烷处理的高岭土，得自法国巴黎的 Imerys 公司
LICA 38J	新戊基-二烯丙基-氧代-三(二辛基)焦磷酸酐酸盐的丙烯酰胺功能性胺加成物，得自 NJ 州 Bayonne 的 Kenrich Petrochemicals 公司
IRGASTAT 33	聚乙二醇的酯，得自瑞士 Basel 的 Ciba Specialty 化学品公司
1512M	消泡剂，得自 DE 州 Wilmington 的 Hercules 股份有限公司

5 实施例 1A-1E

实施例 1A-1E 分别示出了用二胺系不同的酸盐催化剂固化的脲甲醛树脂前体。

在实施例 1A 中，在回流条件下混合 47.5g 60 重量% 1,6-六亚甲基二胺水溶液 (0.25mol)、46.6g 85 重量% 磷酸盐水溶液 (0.48mol) 和 200g 水，制得二胺磷酸盐催化剂溶液。混合时产生热量，表明有个放热反应，在制备过程中及使用前
10 对混合物冷却。所得的溶液含有 23 重量% 的二胺磷酸盐催化剂。

以下步骤用来制备实施例：

1. 混合脲甲醛树脂前体水溶液和润湿剂（如果使用的话），提供树脂预混合的平滑的糊料。
2. 在高剪切力下将填料混入所述树脂预混合的平滑的糊料中。
- 15 3. 混入含有增韧剂聚合物的乳胶，如果使用的话。
4. 混入消泡剂，如果使用的话。

5. 混入二胺盐催化剂溶液。

实施例 1B-1E 示出了其它的催化剂的制备，这些催化剂使用相同的二胺，即 1,6-六亚甲基二胺与其它酸反应来制备二胺盐催化剂溶液。按实施例 1A 所述类似的方式制备，使用相同的摩尔当量。

- 5
- 所得的催化剂与 CBU UF 脲甲醛树脂前体水溶液混合，提供一混合物，将其浇注成 40mm×20mm×1mm 的板，并在 50℃的烘箱中固化 30 分钟，接着在 75℃固化 60 分钟，然后在室温下老化 7 天。

实施例 1A

成分	湿时(重量%)	固体(g)	干燥(重量%)
脲甲醛树脂前体溶液(CBU UF)	65.00	42.25	64.29
六亚甲基二胺磷酸盐溶液	15.00	3.47	5.28 ¹
云母(SX400)	20.00	20.00	30.43

- 10
- ¹ 催化剂的量为树脂总干重（即，脲甲醛树脂前体与催化剂的总干重）的 7.59 重量%。

实施例 1B

成分	湿时 (重量%)	固体 (g)	干燥 (重量%)
脲甲醛树脂前体溶液(CBU UF)	574.96	373.72	66.64
六亚甲基二胺硫酸盐溶液	51.12	25.83	4.61 ¹
醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶(V4305)	14.48	7.24	1.29
云母(SX400)	130.72	130.72	23.31
新戊基-二烯丙基-氧代-三(二辛基)焦磷酸酞酸盐的丙烯酰胺功能性胺加成物润湿剂(LICA 38J)	0.30	0.30	0.05
润湿剂(IRGASTAT 33)	7.36	7.36	1.31
消泡剂(1512M)	4.48	4.48	0.80
橙色颜料	16.40	11.15	1.99

¹6.46 重量%的树脂。

实施例 1C

成分	湿时 (重量%)	固体 (g)	干燥 (重量%)
脲甲醛树脂前体溶液 (CBU UF)	574.96	373.72	67.70
六亚甲基二胺醋酸盐溶液	51.12	17.04	3.09 ¹
醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶 (V4305)	14.48	7.24	1.31
云母 (SX400)	130.72	130.72	23.68
润湿剂 (LICA 38J)	0.30	0.30	0.05
润湿剂 (IRGASTAT 33)	7.36	7.36	1.33
消泡剂 (1512M)	4.48	4.48	0.81
橙色颜料	16.40	11.15	2.02

¹4.36 重量%的树脂。

实施例 1D

成分	湿时 (重量%)	固体 (g)	干燥 (重量%)
脲甲醛树脂前体溶液 (CBU UF)	574.96	373.72	67.56
六亚甲基二胺硝酸盐溶液	51.12	18.23	3.29 ¹
醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶 (V4305)	14.48	7.24	1.31
云母 (SX400)	130.72	130.72	23.63
润湿剂 (LICA 38J)	0.30	0.30	0.05
润湿剂 (IRGASTAT 33)	7.36	7.36	1.33
消泡剂 (1512M)	4.48	4.48	0.81
橙色颜料	16.40	11.15	2.02

¹4.65 重量%的树脂。

实施例 1E

成分	湿时 (重量%)	固体 (g)	干燥 (重量%)
脲甲醛树脂前体溶液 (CBU UF)	574.96	373.72	66.94
六亚甲基二胺柠檬酸盐溶液	51.12	23.30	4.17 ¹
醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶 (V4305)	14.48	7.24	1.30
云母 (SX400)	130.72	130.72	23.41
润湿剂 (LICA 38J)	0.30	0.30	0.05
润湿剂 (IRGASTAT 33)	7.36	7.36	1.32
消泡剂 (1512M)	4.48	4.48	0.80
橙色颜料	16.40	11.15	2.00

¹5.87 重量%的树脂。

使用商品名为“INSTRON 4301”，购自 MA 州 Canton 的 Instron 公司的挠曲模量和韧度测试仪,通过3点弯曲在室温下测定所述板的挠曲模量和韧度。结果概括在下表中。

实施例 No.	催化剂	挠曲模量 (MPa)	韧度 (MPa)
1A	二胺磷酸盐	10830	0.08
1B	二胺硫酸盐	10960	0.0795
1C	二胺醋酸盐	9127	0.0111
1D	二胺硝酸盐	9542	0.0724
1E	二胺柠檬酸盐	8635	0.0645

5

二胺硫酸盐和二胺硝酸盐催化的板的表面不像二胺磷酸盐催化的板的表面那样光滑。

实施例 2-8

10 以下组合物按照实施例 1 所述制备和测定。

按实施例 1 所述，将所述组合物浇注成板。按实施例 1 所述固化所述树脂组合物。

实施例 2

成分	湿时 (重量%)	固体 (g)	干燥 (重量%)
脲甲醛树脂前体溶液 (CBU UF)	65.00	42.25	55.92
4.7mol 六亚甲基二胺盐酸溶液	15.00	13.31	17.62 ¹
云母 (SX400)	20.00	20.0	26.47

15 ¹23.96 重量%的树脂。
挠曲模量为 673MPa。
韧度为 0.045MPa。

实施例 3

成分	湿时(重量%)	固体(g)	干燥(重量%)
脲甲醛树脂前体溶液(CBU UF)	69.78	45.38	79.40
醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶(V4305)	19.77	10.00	17.51
4.7mol 六亚甲基二胺盐酸溶液	1.99	1.77	3.09 ¹
水	8.46		

¹3.5 重量%的树脂。
挠曲模量为 466MPa。
韧度为 0.191MPa。

5

实施例 4

成分	湿时(重量%)	固体(g)	干燥(重量%)
脲甲醛树脂前体溶液(CBU UF)	80.41	52.27	82.69
醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶(V4305)	1.53	0.76	1.21
4.7mol 六亚甲基二胺磷酸盐溶液	10.23	2.36	3.73 ¹
E 级高岭土	6.59	6.59	10.43
润湿剂(IRGASTAT 33)	0.82	0.82	1.30
消泡剂(1512M)	0.41	0.41	0.65

¹4.32 重量%的树脂。
挠曲模量为 722MPa。
韧度为 0.13MPa。

10

实施例 5

成分	湿时(重量%)	固体(g)	干燥(重量%)
脲甲醛树脂前体溶液(CBU UF)	62.48	40.61	66.75
醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶(V4305)	17.71	8.86	14.55
4.7mol 六亚甲基二胺盐酸溶液	1.78	1.58	2.60 ¹
硅烷处理的煅烧高岭土(POLARITE 102A)	9.62	9.62	15.81
消泡剂(1512M)	0.18	0.18	0.30
水	8.22		

¹3.74 重量%的树脂。
挠曲模量为 484MPa。
韧度为 0.11MPa。

实施例 6

成分	湿时 (重量%)	固体 (g)	干燥 (重量%)
脲甲醛树脂前体溶液 (CBU UF)	76.56	49.76	76.79
醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶 (V4305)	15.01	7.51	11.58
4.7mol 六亚甲基二胺盐酸溶液	7.93	7.03	10.86 ¹
云母 (SX400)	0.30	0.30	0.46
消泡剂 (1512M)	0.20	0.20	0.31

¹12.39 重量%的树脂。
挠曲模量为 330MPa。
韧度为 0.06MPa。

5

实施例 7

成分	湿时 (重量%)	固体 (g)	干燥 (重量%)
脲甲醛树脂前体溶液(CBU UF) (858cps)	73.41	46.73	69.79
醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶 (V3479)	1.85	0.91	1.35
六亚甲基二胺磷酸盐溶液 (23.53g 60%的 1,6-六亚甲基二胺水溶液、23.22g 85%的 磷酸溶液和 100g 水的混合物)	6.50	1.47	2.19 ¹
云母 (SX400)	16.69	16.34	24.40
新戊基-二烯丙基-氧代-三(二辛基)焦磷 酸酐酸盐的丙烯酰胺功能性胺加成物润湿 剂 (LICA 38J)	0.04	0.04	0.06
润湿剂 (IRGASTAT 33)	0.94	0.92	1.37
消泡剂 (1512M)	0.57	0.56	0.84

¹3.05 重量%的树脂。
挠曲模量为 2293MPa。
韧度为 0.08MPa。

实施例 8

成分	湿时 (重量%)	固体 (g)	干燥 (重量%)
脲甲醛树脂前体溶液 (CBU UF)	77.31	45.77	75.36
醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶 (V4305)	1.94	0.89	1.46
云母填料 (SX400)	12.25	11.16	18.38
消泡剂 (1512M)	0.60	0.55	0.91
润湿剂 (IRGASTAT 33)	0.99	0.90	1.48
六亚甲基二胺磷酸盐溶液 (pH 为 5.8-6.1)	6.87	2.38	2.16 ¹
润湿剂 (LICA 38J)	0.02	0.02	0.04

¹3.06 重量%的树脂。

将按实施例 1 所述的技术由该混合物制得的板的挠曲模量和韧度与由购
5 自 3M United Kingdom plc.的 775L STIKIT™ 磨盘的胶结涂层所用的酚醛树脂
混合物制得的板作比较。

	脲甲醛混合物	酚醛树脂混合物
挠曲模量 (MPa)	1067	800
韧度 (MPa)	0.127	0.076

所述脲甲醛混合物用作胶结涂层，代替 P180 775L STIKIT™ 磨盘上的酚
10 醛树脂体系。这两种磨盘的磨削性能在磨削速率和累积磨削量两方面都非常接
近。

实施例 9

制备以下组合物：

成分	湿时 (重量%)	固体 (g)	干燥 (重量%)
新戊基-二烯丙基-氧代-三(二辛基)焦磷酸酐酸盐的丙烯酰胺功能性胺加成物润湿剂 (LICA 38J)	0.04	0.04	0.05
脲甲醛树脂前体溶液 (CBU UF)	71.87	46.72	68.35
醋酸乙烯酯-氯乙烯-乙烯乳胶 (V4305)	1.81	0.91	1.32
云母 (SX400)	16.34	16.34	23.91
消泡剂 (1512M)	0.56	0.56	0.82
润湿剂 (IRGASTAT 33)	0.92	0.92	1.35
六亚甲基二胺磷酸盐溶液	6.39	1.47	2.16 ¹
橙色颜料	2.05	1.39	2.04

¹3.06 重量%的树脂。

- 5 所述二胺磷酸盐是 23.75g 60% 的 1,6-六亚甲基二胺水溶液、23.22g 85% 的磷酸溶液和 100g 水的混合物。这些组分在回流条件下混合，产生热量，加热溶液。所以在制备过程中要冷却溶液。

混合步骤如下：

1. 混合 CBU 脲甲醛树脂前体溶液、润湿剂 (LICA 38J) 和填料，提供平
- 10 滑的糊料。
2. 混入 SX400 云母填料。
3. 混入橙色颜料。
4. 混入含有增韧剂聚合物的乳胶 (V4305)。
5. 混入消泡剂 (1512M)。
- 15 6. 混入润湿剂 (IRGASTAT 33)。
7. 混入六亚甲基二胺磷酸盐溶液。

所述混合物用作涂敷磨具上的胶结涂层，该磨具可转变为直径 15cm 的 P80 HOOKIT™ 圆盘 (HOOKIT™ 是 3M 公司的一个商品名称)。使用该混合物代替通常用在市售产品 (3M 775L) 上的常规酚甲醛胶结涂层。所述圆盘显示出

20 与市售圆盘非常接近的磨削性能。

实施例 10

该实施例显示脲甲醛树脂在上胶结层中的应用。

使用的脲甲醛粘合剂与实施例 9 中所述的相同，只是不添加橙色颜料。所述粘合剂与购自英国 Leeds 的 eChem 有限公司的硬脂酸钙分散剂 1097A，按以下

5 下重量比混合：

粘合剂	硬脂酸钙
5	95
10	90
20	80
30	70
45	55
70	30

将上胶结涂层涂布在以商品名 3M618 购得的没有上胶结层的研磨片上。名称为 3M618 的涂敷磨具购自 3M United Kingdom plc.，它包括一个纸背衬、一层脲甲醛初始结合涂层、一层脲甲醛胶结涂层和 SiC 磨粒。在 105℃干燥并
10 固化所述上胶结涂层 5 分钟。

在涂布了 (a) 水基漆或 (b) 蜡聚酯的中密度纤维板 (MDF) 面板上，用手打磨对试样进行评价，并与市售产品 3M618 进行比较。

所述水基漆是购自英国 Salford 的 Granyte Coatings 公司的商品名为“WATER BASED LACQUER SEMI-MATT”的产品。所述蜡聚酯是购自英国
15 Knottingley 的 Arch Coatings 公司的商品名为“SAYERLACK PH6355”的产品。

用研磨片试样对各面板打磨 50 次 (约 $20 \times 4 \text{ cm}^2$)。研磨片支撑在橡胶块 ($5 \times 2.5 \text{ cm}^2$) 上，但是手动使用。磨削量用克来测定。

本发明的试样的抗负载和磨削性能类似于 55% 以上的硬脂酸盐水平的水基漆测试所用的 3M618 涂布的研磨片。

20 本发明的试样的抗负载和磨削性能类似于 70% 以上的硬脂酸盐含量的蜡聚酯漆的 3M618 涂敷研磨片。

在不偏离本发明的范围和精神的前提下，对本发明进行各种修改和改变对本领域技术人员而言是显而易见的，应该明白，本发明不应不恰当地限制于本文中所述的说明性的实施方式。