



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102639665 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201080053959. 1

(22) 申请日 2010. 11. 17

(30) 优先权数据

61/266, 286 2009. 12. 03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/056973 2010. 11. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/068678 EN 2011. 06. 09

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 卡特里·容鲍尔 吉米·R·小巴兰

罗克珊·A·伯默尔

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C09K 3/14(2006. 01)

C04B 35/01(2006. 01)

B24D 3/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2001/0049911 A1, 2001. 12. 13, 说明书第 [0004]–[0027] 段.

US 5168082 A, 1992. 12. 01, 权利要求 1, 说明书实施例 2, 第 2 栏第 40–44 行.

US 5849052 A, 1998. 12. 15, 权利要求 1–11, 说明书第 9–28 栏.

审查员 史巍

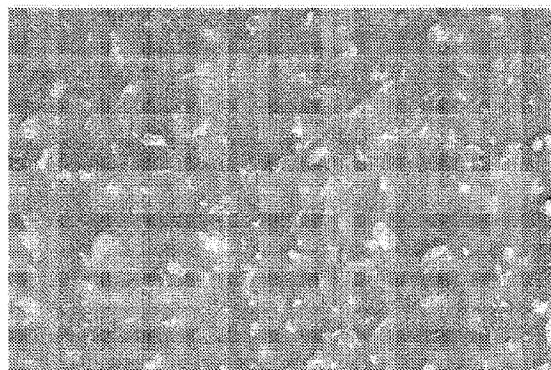
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

粒子的静电沉积方法、磨粒以及制品

(57) 摘要

本发明描述了通过粒子的静电沉积制备制品的方法、磨粒和制品,以及修整涂漆表面的方法。所述磨粒包括多个中值原生粒径小于 75 微米的磨料粒子和离散的疏水性纳米粒子。



50µm

1. 一种制备制品的方法,包括:
提供基底;
静电沉积粒子,使得所述粒子结合到所述基底上,其中所述粒子包括
 - i) 多个中值原生粒径小于 75 微米的粒子,和
 - ii) 离散的非聚集的疏水性纳米粒子,其中所述纳米粒子的粒径小于 100 纳米。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述纳米粒子包含金属氧化物材料,并且所述纳米粒子包含疏水性表面处理剂。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述中值原生粒径小于 75 微米的粒子包括磨料粒子。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述磨料粒子是取向的。
5. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述磨料粒子包括熔融氧化铝、热处理氧化铝、陶瓷氧化铝、碳化硅、氧化铝-氧化锆、石榴石、金刚石、立方氮化硼、由溶胶-凝胶得到的磨料粒子,或它们的混合物。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述纳米粒子的含量为最多 2 重量%。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述中值原生粒径小于 75 微米的粒子的中值粒径为小于 50 微米。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述中值原生粒径小于 75 微米的粒子的中值粒径为小于 25 微米。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述中值原生粒径小于 75 微米的粒子的中值原生粒径比所述纳米粒子的平均粒径大 100 至 10,000 倍。
10. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述纳米粒子包含二氧化硅、氧化锆或它们的混合物。
11. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述疏水性表面处理剂为有机硅烷化合物。
12. 一种磨粒,包括:
 - i) 多个中值原生粒径小于 75 微米的磨料粒子,和
 - ii) 离散的非聚集的疏水性纳米粒子,其中所述纳米粒子的粒径小于 100 纳米。
13. 根据权利要求 12 所述的磨粒,其中所述纳米粒子包含金属氧化物材料,并且所述纳米粒子包含疏水性表面处理剂。
14. 根据权利要求 12 所述的磨粒,其中所述磨料粒子包括熔融氧化铝、热处理氧化铝、陶瓷氧化铝、碳化硅、氧化铝-氧化锆、石榴石、金刚石、立方氮化硼、由溶胶-凝胶得到的磨料粒子,或它们的混合物。
15. 根据权利要求 12 所述的磨粒,其中所述粒子的中值粒径小于 50 微米。
16. 根据权利要求 12 所述的磨粒,其中所述粒子的中值粒径小于 25 微米。
17. 根据权利要求 12 所述的磨粒,其中所述粒子的中值原生粒径比所述纳米粒子的平均粒径大 100 至 10,000 倍。
18. 根据权利要求 13 所述的磨粒,其中所述纳米粒子包含二氧化硅、氧化锆或它们的混合物。
19. 根据权利要求 13 所述的磨粒,其中所述疏水性表面处理剂为有机硅烷化合物。
20. 一种磨料制品,包括:

基底 ;和

多个根据权利要求 12-19 中任一项所述的磨粒,所述磨粒结合在所述基底上。

21. 根据权利要求 20 所述的磨料制品,其中所述基底为布、聚合物膜、纤维、非织造料片、纸张或它们的组合。

22. 根据权利要求 20 所述的磨料制品,其中所述磨粒中包含的磨料粒子是取向的。

23. 一种修整涂漆表面的方法,所述方法包括:

提供具有表面缺陷的涂漆表面;

通过使用权利要求 20 至 22 中任一项所述的磨料制品进行研磨以去除所述表面缺陷。

粒子的静电沉积方法、磨粒以及制品

背景技术

[0001] 多种磨粒都是已知的,如 U. S. 5, 026, 404 和 5, 042, 991 中所述。另外,磨料粉的静电沉积方法也是已知的,如 US 2001/0049911 中所述。

发明内容

[0002] 尽管已对多种粉末(例如磨粒)有所认识,但业界仍会在改进的细粉末(例如磨粒)的静电沉积方法以及改进的细磨粒和制品中发现优点。

[0003] 在一个实施例中,描述了制备制品的方法,所述方法包括提供基底;静电沉积粒子,使得粒子结合在基底上。粒子包括多个中值原生粒径小于 75 微米的较大粒子(例如磨料)和离散的疏水性纳米粒子。

[0004] 在另一个实施例中,描述的磨粒包括多个中值原生粒径小于 75 微米的较大磨料粒子和离散的疏水性纳米粒子。

[0005] 在又一个实施例中,描述的磨料制品包括基底和多个本文所述的磨料粒子。

[0006] 还描述了修整涂漆表面的方法。该方法包括提供具有表面缺陷的涂漆表面,以及通过用本文所述的磨料制品进行研磨来去除表面缺陷。

附图说明

[0007] 图 1 示出了包含氧化铝磨料粒子和疏水性纳米粒子的磨料制品的表面的示例性扫描电子显微照片。

[0008] 图 2 示出了包含碳化硅磨料粒子和疏水性纳米粒子的磨料制品的表面的示例性扫描电子显微照片。

[0009] 图 3 示出了包含碳化硅磨料粒子但没有疏水性纳米粒子的磨料制品的表面的示例性扫描电子显微照片。

具体实施方式

[0010] 本发明描述了通过粒子的静电沉积制备制品的方法、磨粒和制品,以及修整涂漆表面的方法。

[0011] 本文所述的磨粒包括细磨料粒子和离散的疏水性纳米粒子。无意于受理论束缚,据推测:添加离散的疏水性纳米粒子可抑制细磨料粒子的吸水性,如序列号为 No. 61/266, 278、提交于 2009 年 12 月 3 日、名称为“METHOD OF INHIBITING WATER ADSORPTION OF POWDER BY ADDITION OF HYDROPHOBIC NANOPARTICLES”(通过添加疏水性纳米粒子抑制粉末吸水性的方法)的美国临时专利申请中所述。在一些实施例中,没有纳米粒子时,不可能使磨料粒子带电荷。在另一些实施例中,添加纳米粒子可放宽加工参数,从而不必精确控制温度和湿度。在又一些实施例中,添加纳米粒子可提供均匀度更好的磨料制品。

[0012] 该方法在本文中将结合磨粒进行描述,如进行静电沉积的示例性粒子。然而,如本

文所述,通过添加离散的疏水性纳米粒子所提供的特性据信也适用于其他类型的微细的亲水性粒子(即吸水粒子)的静电沉积,如无机氧化物粒子等,例如在粉末(如油漆)涂布中常见。

[0013] 可以通过相对大小将粒子(如磨粒)与纳米粒子相区别。粒子比纳米粒子大。另外,粒子和纳米粒子通常包含不同的材料。

[0014] 通常,纳米粒子的平均原生或团聚粒径为小于 100 纳米。“团聚”是指原生粒子之间的弱缔合作用,它们可以通过电荷或极性保持在一起,并且可分解成较小个体。“原生粒径”是指单个(非聚集、非团聚)粒子的平均直径。在一些实施例中,纳米粒子的平均粒径为不大于 75 纳米或 50 纳米。纳米粒子的平均原生或团聚粒径通常为至少 3 纳米。在一些优选实施例中,平均原生或团聚粒径为小于 20nm、15nm 或 10nm。可基于透射电子显微镜 (TEM) 测量纳米粒子。

[0015] 与包含二氧化硅聚集体的热解法二氧化硅不同,本文使用的纳米粒子包含足够浓度的离散非聚集纳米粒子。如本文所用,“聚集体”是指强结合或强熔融的粒子,其中所得的外表面积可以显著小于各个组分的计算的表面积之和。将聚集体保持在一起的力是很强的力,例如共价键,或通过烧结或复杂物理缠结产生的力。尽管可以(例如)通过表面处理使团聚的纳米粒子分解成较小个体,例如离散的原生粒子,但对聚集体进行表面处理将会形成经过表面处理的聚集体。在一些实施例中,大多数纳米粒子(即,至少 50%)作为离散的非聚集纳米粒子存在。例如,至少 70%、80% 或 90% 的纳米粒子以离散的非团聚纳米粒子形式存在。

[0016] 粒子(例如磨料)具有至少 100nm (即 0.1 微米)、200nm、300nm、400nm 或 500nm 的中值原生或团聚粒径(通常以有效直径计量)。无意于受理论的束缚,通过添加离散的疏水性纳米粒子提供的抑制吸水性的效果往往会随(例如磨料)中值粒径的减小而提高。因此,在优选实施例中,中值粒径为不大于 75 微米、50 微米或 25 微米。在一些实施例中,粒子的中值粒径为不大于 20 微米、15 微米或 10 微米。

[0017] 较大(如,磨粒)粒子的中值原生粒径通常比纳米粒子的平均粒径大至少 50、60、70、80、90 或 100 倍。在一些实施例中,较大(如,磨粒)粒子的中值原生粒径比纳米粒子的平均粒径大至少 200、300、400、500、600、700、800 倍。较大(如,磨粒)粒子的中值原生粒径比纳米粒子的平均粒径大最多可达 5,000 或 10,000 倍。

[0018] 在一个优选实施例中,粒子为磨料粒子,也常称为“磨粒”。磨粒是指莫氏硬度为至少 8 (优选地至少 9) 的粒子形式的材料。

[0019] 示例性的可用磨粒包括熔融氧化铝基材,例如氧化铝、陶瓷氧化铝(其可以包括一种或多种金属氧化物改性剂和 / 或促结晶剂或成核剂)、和经过热处理氧化铝、碳化硅、共熔融的氧化铝-氧化锆、金刚石、二氧化铈、二硼化钛、立方氮化硼、碳化硼、石榴石、燧石、金刚砂、由溶胶-凝胶得到的磨粒、和它们的共混物。有利的是,磨料粒子包括熔融氧化铝、热处理氧化铝、陶瓷氧化铝、碳化硅、氧化铝-氧化锆、石榴石、金刚石、立方氮化硼、由溶胶-凝胶得到的磨料粒子或它们的混合物。溶胶-凝胶磨料粒子的例子包括以下专利中所述的那些:美国专利 No. 4,314,827(Leitheiser 等人);美国专利 No. 4,518,397(Leitheiser 等人);美国专利 No. 4,623,364(Cottringer 等人);美国专利 No. 4,744,802(Schwabel);美国专利 No. 4,770,671(Monroe 等人);美国专利 No. 4,881,951(Wood 等人);美国专利 No. 5,011,508

(Wald 等人);美国专利 No. 5, 090, 968 (Pellow);美国专利 No. 5, 139, 978 (Wood);美国专利 No. 5, 201, 916 (Berg 等人);美国专利 No. 5, 227, 104 (Bauer);美国专利 No. 5, 366, 523 (Rowenhorst 等人);美国专利 No. 5, 429, 647 (Laramie);美国专利 No. 5, 498, 269 (Larmie);以及美国专利 No. 5, 551, 963 (Larmie), 这些专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0020] 烧结的 α 氧化铝型陶瓷粒子可以通过准备并烧结基础颗粒来制造, 如美国专利 No. 5, 352, 254 中所述;该专利以引用的方式并入本文。

[0021] 可以用多种无机或有机纳米粒子实施本文所述的静电沉积方法。

[0022] 示例性的无机纳米粒子材料包括(例如)金属磷酸盐、磺酸盐和碳酸盐(如碳酸钙、磷酸钙、羟基-磷灰石);金属氧化物(如氧化锆、二氧化钛、二氧化硅、二氧化铈、氧化铝、氧化铁、氧化钒、氧化锌、氧化铈、氧化锡和氧化铝-二氧化硅)和金属(如金、银或其他贵金属)。

[0023] 纳米粒子的形状通常为大致球形。然而,也可以使用其他形状,例如细长形。就细长形而言,纵横比通常为小于或等于 10,更通常小于或等于 3。

[0024] 在一些实施例中,纳米粒子可以包括有机材料。可用的有机材料的具体例子包括(如烷基化)巴克球(富勒烯)和(如烷基化)聚酰氨基胺(PAMAM)树枝状聚合物。富勒烯的具体实例包括 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{82} 和 C_{84} 。PAMAM 树枝状聚合物的具体实例包括得自 Aldrich Chemical 公司 (Milwaukee, Wis) 的 2 至 10 代 (G2-G10) 的那些树枝状聚合物。目前可以商购获得具有 C_{12} 表面官能团的 PAMAM 树枝状聚合物。有机分子上的烷基可以是直链或支链的,并可以在至少 C_3 至不大于 C_{30} 的范围内,并可以是 C_3 与 C_{30} 之间的任何大小或范围。例如,范围可以为 C_3 至 C_{22} ; C_3 至 C_{18} ; C_3 至 C_{12} ;或 C_3 至 C_8 , 以及它们之间的任何组合或整体。表面改性的有机分子可以含量为至少 0.1 重量%的乳状液的连续相形式存在,例如美国专利 No. 7, 001, 580 中所述。

[0025] 有机聚合物微球的具体实例包括微球,所述微球包含作为粉末或分散体的聚苯乙烯(得自 Bangs Laboratories, Inc. (Fishers, Ind.))。聚苯乙烯微球的平均粒径为在至少 20nm 至不大于 60nm 的范围内。目前市售的平均粒径为 20、30、50 和 60nm。

[0026] 当纳米粒子由有机材料构成时,根据有机材料的疏水性,纳米粒子可以在不存在表面处理的情况下具有足够的疏水性。

[0027] 在一些实施例中,纳米粒子优选地包括无机材料,例如金属氧化物材料。在一些实施例中,纳米粒子优选地包括二氧化硅、氧化锆或它们的混合物。

[0028] 多种纳米粒子都可以商购获得。二氧化硅纳米粒子可从 Nalco Co (Naperville, IL) 商购获得。也可以用本领域已知的技术制备纳米粒子。例如,可以用水热技术制备氧化锆纳米粒子,例如 PCT 专利申请 US2008/087385 中所述。

[0029] 在一些实施例中,(如非表面改性的)纳米粒子可以是胶态分散体的形式。例如,胶态二氧化硅分散体可以商品名“NALCO 1040”、“NALCO 1050”、“NALCO 1060”、“NALCO 2327”和“NALCO2329”得自 Nalco Co.。氧化锆纳米粒子分散体可以商品名“NALCO 00SS008”得自 Nalco Chemical Co. 以及以商品名“Buhler zirconia Z-W0”得自 Buhler AG Uzwil, Switzerland。

[0030] 纳米粒子可以是完全凝聚的。完全团聚的纳米粒子(除二氧化硅之外)的结晶度(作为分离的金属氧化物粒子测量)通常为大于 55%、优选大于 60%,并且更优选大于 70%。例

如,结晶度的范围可为最多至约 86% 或更高。结晶度可以采用 X 光衍射技术进行测定。凝聚的结晶(如氧化锆)纳米粒子具有高折射率,而无定形的纳米粒子通常具有低折射率。

[0031] 无机(如金属氧化物)纳米粒子通常是本身亲水的。用疏水性表面处理进行表面改性时,便使纳米粒子具有疏水性。

[0032] 表面改性涉及将表面改性剂附着到无机氧化物粒子上,以改变表面特性。通常,表面处理具有第一末端和第二末端,第一末端(共价地、离子化地或通过强物理吸附)附着到纳米粒子表面,第二末端赋予可防止粒子凝聚(例如永久性地融凝在一起)的空间稳定性。添加表面改性还可以提高粒子与其他材料的相容性。例如,有机端基(如有机硅烷的有机基)可以提高粒子与有机基质材料(如可聚合和热塑性树脂,例如磨料制品或粉末涂层的粘结剂)的相容性。

[0033] 表面处理剂的实例包括:醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸酯。表面处理剂可以任选地包含氟取代基。处理剂的优选类型部分地由(如金属氧化物)纳米粒子表面的化学性质决定。硅烷对于二氧化硅和其他含硅填料而言是优选的。硅烷和羧酸对于金属氧化物(例如氧化锆)而言是优选的。当对金属氧化物纳米粒子施加有机硅烷表面处理时,硅烷端通常被纳米粒子吸附。当将羧酸施加到氧化锆纳米粒子时,酸端通常被氧化锆吸附。

[0034] 示例性的硅烷包括(但不限于):烷基三烷氧基硅烷,如正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷和己基三甲氧基硅烷;甲基丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷,如 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷;甲基丙烯酰氧基烷基二烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基二烷氧基硅烷,如 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲氧基硅烷和 3-(丙烯酰氧基)丙基二甲氧基硅烷;甲基丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷,如 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷;硫烷基三烷氧基硅烷,如 3-巯丙基三甲氧基硅烷;芳基三烷氧基硅烷,如苯乙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷和对甲苯基三乙氧基硅烷;乙烯基硅烷,如乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三(异丁氧基)硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷和乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷;以及它们的组合。

[0035] 羧酸表面改性剂可以包括邻苯二甲酸酐与具有羟基的有机化合物的反应产物。合适的例子包括例如邻苯二甲酸单-(2-苯硫基-乙基)酯、邻苯二甲酸单-(2-苯氧基-乙基)酯或邻苯二甲酸单-[2-(2-甲氧基-乙氧基)-乙基]酯。在一些例子中,具有羟基的有机化合物是(甲基)丙烯酸羟烷基酯,如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯或(甲基)丙烯酸羟丁酯。例子包括(但不限于)琥珀酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯、马来酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯、戊二酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯、邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰氧基-乙基)酯和邻苯二甲酸单-(2-丙烯酰基-丁基)酯。其他的包括单-(甲基)丙烯酰氧基聚乙二醇琥珀酸酯以及由马来酸酐、戊二酸酐和邻苯二甲酸酐制成的类似材料。

[0036] 又如,表面改性剂为聚己内酯与琥珀酸酐的反应产物,例如 PCT 专利申请

No. WO2010/074862 中所述。

[0037] 多种其他表面处理剂是本领域已知的,例如 WO2007/019229 中所述;该专利以引用的方式并入本文。

[0038] 表面处理剂可以包括两种或更多种疏水性表面处理剂的共混物。例如,表面处理剂可以包括至少一种具有相对较长的取代的或未取代的烃基的表面处理剂。在一些实施例中,表面处理剂包含至少一个碳原子数为至少 6 或 8 的烃基,例如异辛基三甲氧基硅烷,其中第二表面处理剂不太疏水,例如甲基三甲氧基硅烷。较长的取代或未取代的烃基通常具有不大于约 20 个碳原子。

[0039] 表面处理剂还可以包括疏水性表面处理剂与(如浓度小的)亲水性表面处理剂的共混物,前提条件是添加此类亲水性表面处理剂不会减弱疏水性纳米粒子所提供的特性。

[0040] 纳米粒子通常在纳米粒子与粒子混合之前进行表面改性。表面改性剂的量取决于若干因素,例如纳米粒子粒度、纳米粒子类型、表面改性剂的分子量和改性剂类型。通常,优选的是将大约单层的改性剂附着到纳米粒子表面。附着过程或反应条件也取决于所使用的表面改性剂。对于硅烷而言,优选的是在酸性或碱性的高温条件下进行约 1-24 小时的表面处理。诸如羧酸的表面处理剂不需要高温或较长的时间。

[0041] 胶态分散体中的纳米粒子表面改性可以多种方式完成。该过程涉及将无机分散体与表面改性剂混合。可任选地是,此时可以加入助溶剂,例如为 1- 甲氧基 -2- 丙醇、甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N, N- 二甲基乙酰胺和 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮,以及它们的混合物。助溶剂可以提高表面改性剂的溶解度以及表面改性纳米粒子的分散性。含有无机溶胶和表面改性剂的混合物随后在室温或高温下通过混合来反应或无需混合而反应。

[0042] 通常将少量的纳米粒子与大量的(如细磨料)粒子混合形成混合物。混合物可以任选地进行研磨,使得被研磨粒子具有减小的粒径,如序列号为 61/220, 698、提交于 2009 年 6 月 26 日的美国专利申请所述。

[0043] 在多个实施例中,疏水性(如表面改性的)纳米粒子的含量为不大于粒子和纳米粒子的粒子混合物固体总量的 10 重量%。在一些实施例中,疏水性纳米粒子的含量为不大于固体的约 5 重量%、固体的约 4 重量%、固体的约 3 重量%、固体的约 2 重量%。疏水性纳米粒子的含量通常为固体的至少 0.01 重量%、固体的 0.05 重量%或固体的 0.10 重量%。在一些实施例中,疏水性纳米粒子的含量为固体的至少 0.20 重量%、固体的 0.30 重量%、固体的 0.40 重量%或固体的 0.50 重量%。然而,如果(如细磨料)粒子是浓缩的母料,那么疏水性纳米粒子的浓度可以大体上较高。

[0044] 在一些实施例中,粒子(例如磨料)与(即干燥)表面改性的纳米粒子混合。

[0045] 在另一些实施例中,粒子(例如磨料)与不是溶剂的挥发性惰性液体(即,相对于较大粒子)和含有纳米粒子的胶态分散体混合。可以使用的代表性液体包括(例如)甲苯、异丙醇、庚烷、己烷、辛烷和水。液体量为足够少,使得液体在混合过程中蒸发。混合物中的液体浓度为小于 5 重量%。在一些实施例中,液体量为不大于 4 重量%、3 重量%、2 重量%、1 重量%或 0.5 重量%。如果使用较高浓度的液体,那么所述方法通常还包括(例如)通过过滤和/或蒸发清除液体,以回收自由流动的干燥粉末。

[0046] 对与纳米粒子混合的粒子(例如磨料)的涂覆使用本领域已知的静电沉积技术,例如美国专利 No. 2, 287, 837;美国专利 No. 2, 447, 347;美国专利 No. 6, 037, 019;以及 US

2001/0049911 中所述的技术 ;这些专利以引用的方式并入本文。此类方法通常包括静电沉积粒子,使得粒子结合于基底上。特别是就磨料制品而言,可以用静电沉积技术提供具有取向磨料粒子的磨料制品。取向磨料粒子可以表征为大部分(如至少 50、60、70、80、90% 或更多)磨料粒子嵌入粘结剂中,使得这些粒子的顶点与磨料制品的基底正交。相比之下,就非取向磨料粒子而言,它们可以用其他方法(如料浆法)制备,磨料粒子任意地嵌入粘结剂中。尽管一部分粒子的顶点可能与基底正交,但大部分粒子的顶点朝向其他方向。

[0047] 在一种静电涂布方法中,如 US 2001/0049911 中所述,粒子(例如磨粒)可以沉积在未固化或部分固化的粘结剂材料上。一种通用的沉积技术涉及静电沉积,其中磨粒在静电场影响下向上投射,从而与粘结剂接触。这些方法可被描述为 UP(向上投射)方法。将粒子(例如磨粒)从料斗送至穿过沉积位置的移动带,其中沉积位置由带电板限定,带电板位于移动带下方并与位于移动带上方的接地板直接相对且平行。当移动带和基底一起穿过沉积位置时,其上要沉积磨粒的基底所行走的路径平行于移动带并在其上方。带电板与接地板之间的静电场使磨粒向上对着面向下的基底表面投射,从而粘附到涂覆在该表面上的未固化或部分固化的粘结剂上。

[0048] 一种制备涂有粒子(例如磨料)的基底的优选方法在美国专利 No. 6,037,019 中有所描述 ;该专利以引用的方式并入本文。这种方法包括以下步骤 :a) 提供(如双极性)振荡磁场,b) 向磁场中连续引入涂层材料、基底和将涂层材料粘附于基底上的装置,所述装置可形成至少涂层材料的流化床并提供足够的力使涂层材料附着到基底的表面上,以及 c) 连续收集被涂覆的基底。

[0049] 可以用刚才描述的静电沉积方法将磨粒加工成磨料制品。

[0050] 如本文所述,磨料制品通常包括背衬(基底)和用粘结剂粘合到其上面的磨粒。背衬可以是布、聚合物膜、纤维、非织造料片、纸张或它们的组合,或处理过的上述材料。可以使用多种无机或有机粘结剂中的任何粘结剂。多种背衬和粘结剂是本领域已知的,如美国专利 No. 6,758,734 中所述。

[0051] 被涂覆的磨料制品背衬可以具有附加涂层(如,浸渍剂、背胶层、预上胶层、粘结层),根据本领域技术人员已知的材料功能或用途,其可以(例如)连续或不连续层的形式存在。例如,可能有利的是提供可使纸张背衬材料的固有纹理化表面平滑的浸渍涂层,特别是使用细粒级磨料(如 ANSI 400 级或更细)时。背胶层涂覆在背衬的背面,即与涂覆磨料粒子的面相对的面,背胶层可以给背衬材料附加主体并防止背衬材料磨损。预上胶层与浸渍涂层类似,不同的是它涂覆在此前处理过的背衬上。

[0052] 被涂覆的磨料制品可以具有涂覆在静电沉积磨粒层上的附加涂层。涂覆的复胶层通常是为了进一步将磨粒固定在背衬上。可以添加顶胶层,即涂覆在复胶层的至少一部分上的涂层,以提供(例如)助磨剂和 / 或用作防附涂层。

[0053] 另外,就任选的顶胶层而言,它可用于防止或减少磨屑(从工件上研磨下来的材料)在磨粒之间的积聚,这种积聚会显著降低涂覆磨料制品的切削能力。可用的顶胶层有利地包括助磨剂(如四氟硼酸钾)、脂肪酸金属盐(如硬脂酸锌或硬脂酸钙)、磷酸酯的盐(如二十二烷基磷酸钾)、磷酸酯、脲醛树脂、矿物油、交联硅烷、交联有机硅和 / 或含氟化合物。可用的顶胶材料在(例如)美国专利 No. 5,556,437 (Lee 等人)中有进一步的描述,该专利的公开内容以引用方式并入本文中。

[0054] 包含磨粒的非织造磨料产品具有敞开多孔蓬松有弹性聚合物长丝结构(基底),其中本发明的磨粒分布在整个纤维结构上并通过有机粘结剂粘合在其中。可用于此类构造的典型纤维长丝包括聚酰胺、聚酯或聚丙烯。

[0055] 根据本发明的磨料产品中可以使用多种粘结剂,包括常规的粘结剂。可用的粘结剂包括酚醛树脂、脲醛、三聚氰胺-甲醛、聚酯树脂、胶、氨基塑料树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、氨基甲酸乙酯树脂以及它们的组合。粘结剂还可以包括添加剂,如助磨剂、填料、偶联剂、染料、颜料、润湿剂和分散助剂。此类助磨剂的例子在美国专利 No. 5, 352, 254 中有所描述。填料的例子包括碳酸钙、二氧化硅和偏硅酸钙。

[0056] 在一个实施例中,本文所述的细磨粒为磨料制品的唯一磨粒。然而,作为另一种选择,细磨粒可以与其他(如较大)磨粒结合使用,包括(例如)聚集体、磨料复合粒子以及它们的混合物。

[0057] 添加纳米粒子有助于通过静电沉积技术沉积粒子(例如磨料)。在一些实施例中,不能在不含纳米粒子的情况下使磨料粒子带电。在另一些实施例中,添加纳米粒子可放宽加工参数,从而不必精确控制温度和湿度。在如图 1-2 所示的又一些实施例中,相对于图 3 而言,添加纳米粒子可提供均匀度更高的磨料制品。可以用本领域已知的多种方法确定涂覆粒子(例如磨料)的表面的均匀度(参见例如 ASTM D7127-05)。在一个方面,可以根据团聚的磨料粒子总数将图 1 和 2 与图 3 区分开。图 1 和图 2 示出,绝大多数磨料粒子都以非团聚的原生磨料粒子形式存在,即至少 80%、85%、90% 或 95% 的粒子被粘结剂包围,而不是与相邻的磨料粒子接触。相比之下,在图 3 中,至少 80%、85%、90% 或 95% 的粒子以团聚的磨料粒子形式存在,其中粒子与至少一个并且通常两个或更多个相邻的磨料粒子接触。图 3 的磨料制品还包括没有任何磨料粒子的(两个 $25 \mu\text{m}^2$) 部分。尽管图 1-3 只示出了磨料制品表面的代表性的较小区域,但本领域的普通技术人员应该理解,要取均匀分布在磨料制品的整个表面积上(如 3 英寸圆盘)的平均约 10 个测量值的平均值来计算磨料制品的均匀度。本领域的普通技术人员还可以根据表面积上的粒子之间的最小、最大和平均距离或根据此类距离的偏差确定均匀度。

[0058] 所得的磨料制品特别适用于去除表面缺陷,如长划痕和小凸起,也常称为涂漆(汽车、飞机、家具等)表面上的“尖突”。此类小凸起的尺寸通常在约 20 - 40 微米范围内,例如会由包裹在刚涂覆的油漆中的尘粒而产生的凸起,最大约 2-3mm,例如会由包裹在油漆中的纤维产生的凸起。在一些实施例中,可以用磨料制品在其失效之前去除 1 或 2 个尖突,并且优选地 3、4、5 或 6 个尖突。在一些实施例中,根据实例中进一步描述的测试方法确定的用所实施的磨料制品抛光后的平均表面粗糙度 (R_z) 不大于 1.0、0.9 或 0.8。在优选实施例中, R_z 不大于 0.7、0.6 或 0.5。用所实施的磨料制品抛光后的最大表面粗糙度 (R_{max}) 优选地不大于 1.0、0.9 或 0.8。在优选实施例中, R_{max} 不大于 0.7 或 0.6。

[0059] 尽管优选地通过采用静电沉积的方法将本文所述的细磨粒加工成磨料制品,但也可以用其他方法(即不采用静电沉积)将此类磨粒加工成磨料制品,如料浆法。制备涂覆磨料的其他方法是已知的。(参见(例如)美国专利 No. 4, 734, 104 (Broberg) 和 4, 737, 163 (Larkey) 中所述)。在此类其他方法中,添加纳米粒子可以有助于分散细粒子(例如磨料)。

[0060] 本文所述的细磨粒还可以用于粘合磨料产品,其通常包括用有机、金属或陶瓷粘

结剂保持在一起的如本文所述的成形磨粒聚集体。特别通用的磨料产品的成形块是包含磨粒的砂轮,其模制成轮状并安装在轮毂上。制备粘合磨料制品的方法也是已知的。(参见(例如)美国专利No. 4, 997, 461(Markhoff-Matheny 等人)和美国专利No. 3, 867, 795(Howard))。

[0061] 尽管细磨料粒子是优选实施例,但添加疏水性表面改性纳米粒子据信可为其他(如亲水性)粒子提供相同的有益效果。粒子可以包括有机粒子、无机粒子以及它们的组合。

[0062] 在一个实施例中,用于静电沉积的粒子适合用作粉末(如油漆)涂料。粉末涂料通常包含热固性聚合物。适用于粉末涂料的树脂类型包括环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、环氧/聚酯杂化树脂和丙烯酸类树脂。多种此类树脂与在磨料制品中用作粘结剂的树脂是相同类型的树脂。粉末涂料还包含浓度最高为 50 重量%的填料和着色剂,如颜料。常规的粉末涂覆技术通常包括静电喷涂法,然后对粉末进行热处理,使粉末涂料熔融并开始固化。此类粉末涂覆技术是本领域技术人员所熟知的。

[0063] 通过以下实例进一步说明了本发明的目的和优点,但是这些实例中叙述的特定材料及其用量、以及其他条件和细节不应理解为对本发明进行不当限制。

[0064] 制备表面改性的纳米粒子(SMN)

[0065] 称量 100g 16.06% 的固体纳米级胶态二氧化硅(可按商品名 NALC02326 从 Nalco Chemical Co., Naperville, IL 商购获得)添加到三颈圆底烧瓶中。该烧瓶配有回流冷凝器和机械搅拌器。在 250mL 玻璃烧杯中制备 112.5g 80 重量%的乙醇(EMD, Gibbstown, NJ)与 20 重量%的甲醇(VWR, West Chester, PA)的混合物。在 150mL 烧杯中,按如下顺序称量以下组分:80 : 20 乙醇:甲醇混合物的一半,7.54g 异辛基三甲氧基硅烷(Gelest, Morrisville, PA)和 0.81g 甲基三甲氧基硅烷(Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO)。将溶液彻底混合,然后添加到三颈圆底烧瓶中。用剩下的一半 80 : 20 的乙醇:甲醇将 150mL 烧杯中的任何剩余的硅烷都冲洗到反应物中。在设定为 80℃的油浴中将反应物搅拌 4 小时。将表面改性的纳米粒子转移至结晶皿并在设定为 150℃的烘箱中干燥大约 1.5 小时。用研钵和研杵将干燥的白色产物手动碾碎,并转移至玻璃广口瓶。

[0066] 制备氧化铝磨粒

[0067] 将 300g 平均粒径在约 7.9–8.9 微米之间的氧化铝颗粒剂(以 P2500 购自 Treibacher Schleifmittel North America, Inc, Niagara Falls, NY)与 100g 上文所述的 SMN 混合。在 FlackTek Speedmixer™ DAC 400FVZ(Hauschild, High Wycombe, UK)中以 1000rpm 的转速进行混合。然后,在 6 分钟内将另外的 4.7Kg P2500 颗粒剂以 300g 每份的量加入搅拌器中,使得全部混合物中的 SMN 装载量为 2%。混合之后,将混合物置于 110℃的烘箱中至少 18 小时。

[0068] 制备碳化硅磨粒

[0069] 第二矿物样品的制备与矿物样品制备例 A 大致相同,不同的是使用平均粒径为 4.0 微米的 P3000 碳化硅颗粒剂(购自 Fujimi Corp., Tualatin, OR),而不是 P2500 氧化铝颗粒剂。

[0070] 如下文所述,用每种磨粒制备不同的磨料制品:

[0071] 磨料制品制备例 A

[0072] 用常规的双辊涂布机和基重为 115g/m² 的涂布纸制备磨料制品,其中酚醛树脂粘结剂的涂布重量为 3g/m²。通过将氧化铝磨粒暴露于电压为 42kHz 并以 10Hz 的频率交替的

电场为其提供静电荷。在充电过程中保持 34 至 36℃ 的温度和 23 至 26% 的相对湿度。

[0073] 然后用静电力将充电的颗粒剂提升到涂覆粘合剂的基底上,以形成磨料制品。然后让磨料制品通过温度为 107℃ 的烘箱,以便固化粘合剂。然后在磨粒和粘合剂上涂覆酚醛树脂胶层。然后让胶层在 118℃ 下固化。

[0074] 磨料制品制备例 A1

[0075] 通过局部涂覆硬脂酸钙 (eCHEM, Leeds, UK) 进一步处理用磨料制品制备例 A 制成的一些磨料制品。硬脂酸钙的用量为 $2\text{g}/\text{m}^2$ 。在磨料制品制备领域已知的是,涂覆硬脂酸钙可防止磨料制品在使用过程中堵塞,尤其是粒度为 P80 和更细的砂砾。

[0076] 磨料制品制备例 B

[0077] 第二磨料制品的制备与磨料制品制备例 A 大致相同,不同的是使用碳化硅磨粒,而不是氧化铝磨粒。

[0078] 磨料制品制备例 B1

[0079] 通过局部涂覆硬脂酸钙 (eCHEM, Leeds, UK) 进一步处理用磨料制品制备例 B 制成的一些磨料制品。硬脂酸钙的用量为 $2\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0080] 对比磨料制品制备例 C1

[0081] 用与 B1 相同的方法制备对比磨料制品,不同的是省略了表面改性的纳米粒子,因此不可能给磨料制品赋予电荷。

[0082] 对比磨料制品

[0083] 用与 B1 相同的方法制备对比磨料制品,不同的是省略了表面改性的纳米粒子,并且更精确地控制加工条件,特别是温度和相对湿度。

[0084] 磨料制品的显微照相分析

[0085] 切割磨料制品的样品 A、B 和 C1,准备进行显微照相分析。图 1、2 和 3 分别示出了这些制品的 SEM 显微图。图 1 (即磨料制品 A) 和图 2 (即磨料制品 B) 的显微图显示,磨料粒子均匀分布在表面上。然而,图 3 的显微图 (即磨料制品 C) 显示,磨料粒子的分布不太均匀。

[0086] 磨损试验

[0087] 对磨料制品 A、A1、B 和 B1 进行研磨性能测试。依次将每个磨料制品放到随机轨道磨光机 (以型号 SI-2107 购自 Shinano, Tokyo, JP) 进行试验。在磨光机与磨料制品之间使用介质支撑垫 (以 Part#02345 购自 3M Company, St. Paul, MN)。使用该装置,在标准汽车清漆面板 (以 2K-ProtectClear 购自 DuPont, Wuppertal, Germany 或以 2K-ProGloss 购自 BASF, Muenster, Germany) 上进行干磨。

[0088] 用去除油漆表面上的尖突 (即,如由包裹的灰尘颗粒形成的小而尖的凸起) 的能力衡量磨光的质量,更具体地讲,是测量磨料制品失效前能够去除的尖突数量。用装有金刚石针头 (以 T500 购自 Hommel-Werke GmbH, Schwennigen, Germany) 的表面粗糙度测试机确定磨光后面板中的划痕深度。将该表面粗糙度测试机的评估值返回为 R_z 值,其定义在“分布方法 - 术语、定义和表面纹理参数” (ISO 4287:1997) 中有所讨论。每个 R_z 值为三个测量值的平均值。这三个测量值的最大值记录为 R_{max} 。对每个磨料制品进行三次测试并取平均值。这些值记录在下表 1 中。

[0089]

表 1			
磨料制品	失效前被去除的尖 突数量	R_z	R_{MAX}
A	1	1.10	1.40
A1	6	1.95	2.69
B	3	0.46	0.55
B1	6	0.46	0.59
对比磨料制品	3	0.42	0.50

[0090] 尽管 B1 和对比磨料制品均使用相同的碳化硅磨粒,并且这两种磨料制品均采用硬脂酸钙进行相同的局部涂覆,但没有疏水性纳米粒子的 C1 去除的尖突数量仅是 B1 的一半。

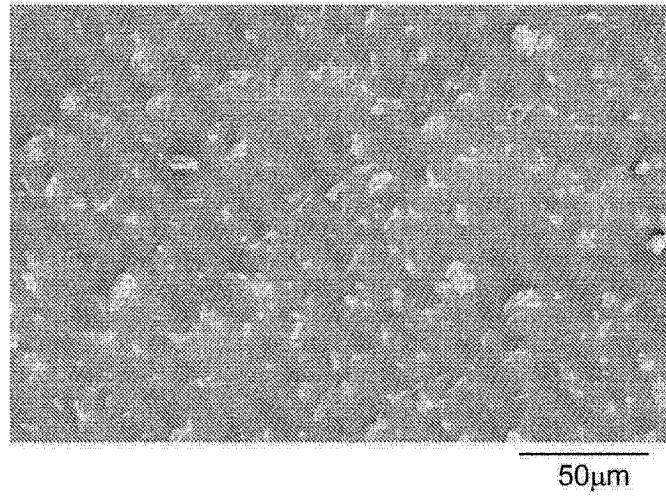


图 1

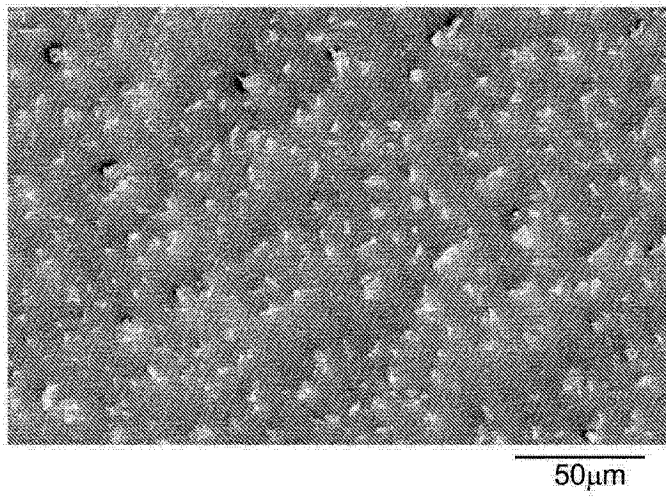


图 2

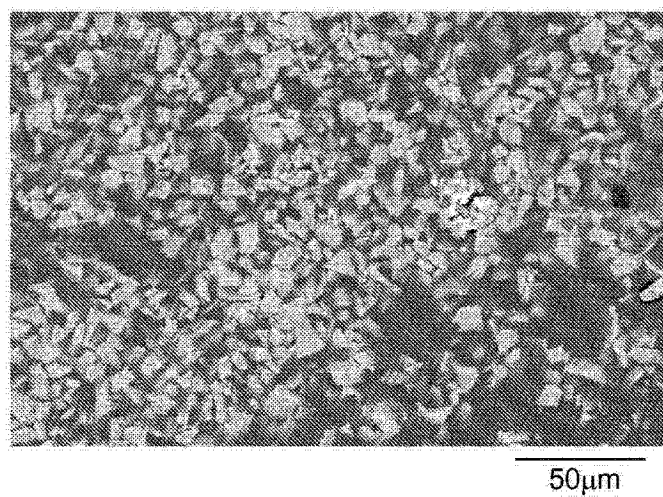


图 3