[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
B24D 3/28
C09J161/24

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93117696.4

[45]授权公告日 2000 年 7 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1054091C

[22]申请日 1993.9.14 [24]颁证日 2000.4.21
[21]申请号 93117696.4
[30]优先权
[32]1992.9.15 [33]US [31]07/945,126
[73]专利权人 明尼苏达州采矿和制造公司
地址 美国明尼苏达州
[72]发明人 J·E·福特 E·Y·初
H·E·鲁德
[56]参考文献
CN－A－1072423 1993. 5.26
EP－A－501174 1992. 9. 2
审查员 王珍仙

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 徐汝巽

权利要求书 2 页 说明书 34 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 涂覆研磨材料及其制备方法

[57]摘要

含有脲－醛树脂和助催化剂的可涂覆脲－醛粘合剂前体组合物，产生质量更为稳定的涂覆研磨材料。此外，该组合物具有更长的适用期并能在较低的温度下固化。该脲－醛树脂的醛/脲比至少为 1.0 左右，最好约为 1.0—2.0，其游离醛含量为醛的总重的 3.0% 左右。该助催化剂基本上由一种路易斯酸和一种选自铵离子盐和有机铵盐的盐组成。同时介绍了用该组合物制造涂覆磨料产品和其它磨料产品的方法。

ISSN1008-4274

权　　利　　要　　求　　书

1. 一种具有粘合剂和研磨材料颗粒附着于衬底的涂覆研磨材料，其中粘合剂的至少一层包括固化的脲醛粘合剂，固化的脲醛粘合剂衍生自可涂覆的脲醛粘合剂前体组合物，可涂覆的脲醛粘合剂前体组合物以脲醛树脂和助催化剂为特征，脲醛树脂的醛/脲摩尔比为 1.0－2.0 的范围，其游离醛含量为总醛重量的 0.1-3.0 %（重量），助催化剂主要由一路易酸和一盐组成，所说的路易斯酸是选自氯化铝、氯化铁（III）、和氯化铜（II）组成的一组化合物，该盐选自铵离子盐。

2. 根据权利要求 1 的涂覆研磨材料，其特征是所说的铵离子盐是氯化铵。

3. 根据权利要求 1 的涂覆研磨材料，其特征是所说的路易斯酸是氯化铝，所说的铵离子盐是氯化铵。

4. 根据权利要求 1 的涂覆研磨材料，其特征是所说的醛是甲醛，所说的醛/脲摩尔比为 1.0－2.0 的范围，所说的路易斯酸为氯化铝，所说的铵离子盐为氯化铵。

5. 根据权利要求 1 的涂覆研磨材料，其特征是所说的衬底是纸。

6. 根据权利要求 1 的涂覆研磨材料，其特征是所说的粘合剂前体组合物是不含糠醛的。

7. 一种制备用脲醛粘合剂将许多研磨材料颗粒固定在衬底上的涂覆研磨材料的方法，其特征是该方法具有下列步骤:

(a)提供一可涂覆的粘合剂前体组合物，该组合物包括一脲醛

树脂和一助催化剂，脲醛树脂的醛/脲摩尔比为 1.0－2.0 范围，游离醛含量为总醛重量的 0.1－3.0%（重量），所说的助催化剂由一路易斯酸和一盐组成，所说的盐选自有机胺盐和铵离子盐组成的一组化合物；

(b)将所说的组合物涂覆在衬底上以形成涂覆的衬底；

(c)将许多磨粒加到已涂覆的衬底上；

(d)将步骤(c)的产物在 50－90℃下处理 2－90 分钟以使脲醛树脂固化。

说　明　书

涂覆研磨材料及其制备方法

本发明涉及游离醛含量低的可涂脲醛粘合剂前体组合物，该组合物由 助催化剂催化而成为固化的粘合剂。该催化剂之所以称为“助催化剂”是由于其含有两种组分：铵盐（例如氯化铵、硝酸铵、硫氰酸铵，等等）和路易斯酸（例如氯化铝、氯化铁、等等）。该助催化剂在制造涂覆研磨材料产品方面尤为有用。

利用酸/碱反应控制脲—甲醛（*UF*）的加成反应和缩聚反应的方法可以追溯至 1918 年 ***Hanns John*** 所做的工作。（为了方便起见，这里仅以脲—甲醛作为更适合的树脂进行讨论，人们公认，亲核组分对于通过下面的反应 1—3（均含水）进行的氨基—羰基缩聚反应来说是必需的：

1) $CH_2O + H^+ \longleftrightarrow HC(=\overset{+}{O}H)H$

2) $NH_2CONH_2 + HC(=\overset{+}{O}H)H \longleftrightarrow NH_2CONH_2^+-CH_2OH$

3) $NH_2CONH_2^+-CH_2OH \longleftrightarrow NH_2CONHCH_2OH + H^+$.

尽管加成反应（反应 2）是既用酸又用碱催化的，缩聚反应（反

应 4)却只用酸催化：

$$4)\ NH_2CONHCH_2OH + H_2NCONH_2 \xleftrightarrow{H^+} NH_2CONHCH_2NHCONH_2 + H_2O.$$

氨基—羰基缩聚反应所必需的亲核组分可由任何一种质子给体提供。最常用的是无机酸，*OH*—酸性化合物，酸性 *SH*、*NH* 和 *CH* 部分和某烯烃。

用 *UF* 作涂覆研磨材料的胶粘剂是在本世纪 30 年代中期由 ***Minnesota Mining and Manufacturing Company***(“3M”公司)首先获得专利(英国专利第 419,812 号)。此后用酸催化 *UF* 树脂制造了许多不同的涂覆研磨材料。目前两种最常见的与 *UF* 树脂一起使用的催化剂是氯化铝($AlCl_3$)和氯化铵(NH_4Cl)。

涂覆研磨材料一般都包含衆纸、布之类的衬底并用粘合剂将许多磨粒粘附在衬底上。在涂覆研磨材料中使用的一种典型的粘合剂是醛与脲和(或)脲衍生物的缩合共聚反应产物。脲醛粘合剂具有均匀的物理性能，由此可获得任何具有所需的预定厚度和颜色的粘合剂，同时仍保持涂覆研磨材料具有的所需柔韧度。脲醛粘合剂还耐喷砂处理时所使用的很多种液体(例如水、有机溶剂或酸碱之类的无机材料)的作用。

尽管脲醛树脂在涂覆研磨材料中的应用是很成功的，但人们仍要求工业部门减少溶剂用量和减少未反应的反应物，因为它们会在涂覆研磨材料的制造过程中释出挥发性有机烃(*VOC*)；而且

要求在保持或提高磨料的性能水平的同时提高磨料的质量。

同时，外观对于涂覆研磨材料的用户来说也是重要的。人们已发现，如果要提高由单用氯化铝作催化剂的脲树脂制成的涂覆研磨材料的研磨性能，就必须采用比正常情况下更高的温度方能使脲醛树脂固化，但这会使涂覆研磨材料产生卷边现象，这是值得注意的。(在涂覆研磨材料产品的制造过程中用氯化铝作脲甲醛树脂的催化剂已为人所知)。因此，如果能够在不牺牲涂覆研磨材料的外观和不增加材料损耗的情况下提高用脲醛树脂制成的涂覆研磨材料的研磨性能，那就是很有利的。

单用 $AlCl_3$ 作催化剂时，胶凝时间、适用期和最高放热温度均取决于 $AlCl_3$ 的浓度。因此，涂覆研磨材料的性能取决于 $AlCl_3$ 的浓度和固化条件(时间的温度)。

为了能够在工厂的固化条件(即温度为65—95℃左右)下获得性能良好的产品，$AlCl_3$ 的浓度必须接近粘合剂前体重量的1%。$AlCl_3$ 的浓度为1%(重)时的缺点是其适用期太短，对于使用游离醛含量低(约占醛总重的0.1—1.0%)的脲醛树脂的工厂一般所采用的分批操作来说是不足的。

如果单用 NH_4Cl 作催化剂，胶凝时间、适用期和最高放热温度均不取决于 NH_4Cl 的浓度，这点比使用路易斯酸催化剂优越。但是，由于下面的反应，NH_4Cl 的活性(催化剂使反应催化的能力)取决于粘合剂前体组合物中的游离醛浓度：

5) $6CH_2(OH)_2 + 4NH_4Cl \text{ ------> } (CH_2)_6N_4 + 4HCl + 12H_2O.$

使用游离醛含量低的树脂(例如 *Borden Chemical* 公司的"*AL*3029"牌号树脂)时，NH_4Cl 要到反应温度提高到正常使用的温度以上时方易于使缩聚反应(4)活化。但是，如上所述，温度提高会使涂覆研磨材料卷边，不能使其性能改善。涂覆研磨材料的性能不取决于 NH_4Cl 的浓度。因此，该体系的缺点是胶凝时间长，在一般的工厂固化条件下其性能水平的提高是有限的。

就本发明人所知，技术上还没有一种方法介绍将含有铵盐和路易斯酸的助催化剂用于涂覆研磨材料产品的制造或由此得到的任何好处。

因此，如果能提供一种含有脲醛树脂和助催化剂体系的粘合剂前体组合物(最好是溶液或分散体)和符合以上这些需要的涂覆研磨材料，那将是技术上的进展。本发明的主要目的就是提供这样的组合物，即该组合物固化后形成具有以前已知均匀物理性能的涂覆研磨材料粘合剂，而且该组合物还能加速涂覆研磨材料的生产过程，而并不使涂覆研磨材料薄片卷边，并能提高研磨材料的研磨性能。

本发明的含有游离醛含量低的脲醛树脂和助催化剂可涂粘合剂前体组合物具有更好的适用期(优于单用路易斯酸或单用铵离子盐作催化剂的脲醛树脂)，同时仍保持或甚至提高了树脂的活性。

更具体地说，本发明的一个方面是提供一种可涂的脲醛粘合

剂前体组合物，其特点在于含有一种脲醛树脂和一种助催化剂。该脲醛树脂 的醛/脲比至少为 1.0 左右，最好在约 1.0—约 2.0 的范围内，且“游离醛”含量约占原来的醛的重量的 0.1—3.0%左右，最好为 0.1—1.0%左右。这里，“游离醛”是指未与脲反应的那部分醛在醛的总重中所占的重量百分比。

该助催化剂基本上是由一种路易斯酸（最好是氯化铝，$AlCl_3$）和一种有机胺盐或一种铵盐组成。如果采用铵离子盐，最好是使用氯化铵（NH_4Cl）。一般采用无机盐和有机盐的混合物，在某些情况下这是更为合适的。

用于本发明的脲醛树脂可以是“改性的”或“未改性的”（该两术语与本技术领域所知并使用的相同）。“改性的”这一术语是指脲在与醛反应之前或与醛反应过程中通过与糠醇（糠醛）和（或）三聚氰胺进行反应而改性。

本发明的另一个方面是提供磨料产品。按照本发明介绍的方法制成的一种磨料产品是含有砂带底涂层和粘性涂层的涂覆研磨材料，底涂层将许多磨粒粘结和排列在衬底上，而粘性涂层则起到进一步支承磨料的作用，底涂层和粘性涂层二者之中至少有一种是用本发明的粘合剂前体组合制成的。

含有许多用脲醛粘合剂固定在衬底上的涂覆研磨材料的制造方法包括以下步骤：

(a)提供上述本发明可涂覆脲醛粘合剂前体组合物；

(*b*)将该组合物涂覆在衬底上以形成涂覆的衬底；

(*c*)将许多磨粒加到已涂覆的衬底上；以及

(*d*)将步骤(*c*)的产物在足以使脲醛树脂固化的条件下处理。

呈不包封的膨松三维纤维薄片（其中的纤维在纤维相互接触的许多位置上通过固化的脲醛粘合剂相互粘合在一起）形成的非织造研磨材料亦在本发明的之内。该粘合剂也可用于将磨粒粘附到薄片的纤维上。

本发明的粘合剂前体组合物具有足够的适用期，而且其胶凝时间短、树脂反应性大，因此，其固化条件是比较好的。由此获得的是固化程度可以控制的可涂脲醛粘合剂前体组合物，这使磨料产品特别是涂覆研磨材料的性能和外观得到改善。通过下面的介绍还可以看到本发明的其他特点和优点。

图 1 和图 2(在实施例中讨论)用图说明粘合剂前体组合物中的各种催化剂的表观催化活性，它是用差示扫描量热法测定的。

“可涂的”这一术语在这里是指本发明的粘合剂前体组合物易于用磨料技术领域中常用的涂布装置（例如刮刀涂布机、辊式涂布机、流杆涂布机(*flow—bar coater*)、电动喷雾式涂布机、等等)涂布或喷涂到基底上。该特性也可以用粘合剂前体组合物的粘度来表示。可涂粘合剂前体组合物的用布洛克菲尔德粘度计（用 3 号回转杆，转速为 30 转/分)在室温(约 25℃)下测得的粘度不应超过约 2000 厘泊(*cps*)。最好粘度约在 70—900*cps* 的范围内。“可涂粘合剂

前体组合物”这一术语在这里是指含有未固化的脲醛树脂和水并在固化时变成粘合剂的这样一种可涂布的均匀混合物。术语“粘合剂”是指固化的粘合剂。

术语“固体百分含量”是指在固化条件下保留的有机物质的重量百分比。固体百分含量低于约30%时，由于释了*VOC*而不能使用，而固体百分含量高于约95%时，难以用粘合剂前体组合物涂布，即使在加热情况下亦如此。

重要的是要指出，脲醛树脂的反应性和固化取决于树脂的醛/脲比、催化剂种类、催化剂浓度、粘合剂前体组合物在加了其他添加剂之后的*pH*值(氢离子浓度的以10为底的对数的负数)以及固化时间和温度。正如上面已提及，另一重要因素是“游离”醛含量。为了避免环境污染，目前更适用于可涂组合物的脲醛树脂一般都是游离醛含量低的，因此需要改进的催化剂以适合该类树脂。

本发明的粘合剂前体溶液使用一种助催化剂体系。该助催化剂基本上是由一种路易斯酸(最好为氯化铝，$AlCl_3$)和一种有机盐或无机盐组成。路易斯酸催化剂的简单定义是能接受一个电子对的化合物，且其在15℃下在水中的溶解度最好至少为50克/立方厘米左右。

更为适合的路易斯酸(或能起到路易斯酸作用的化合物)系选自氯化铝、氯化铁(*II*)和氯化铜(*II*)。尤为适合的是氯化铝路易斯酸，可以是非水合物形式的氯化铝($AlCl_3$)，也可以是六水合物形

式的氯化铝($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)。

路易斯酸在粘合前体溶液的用量一般宜为粘合剂前体总重的约 0.1—5.0%(采用 20—30%固体水溶液)。如果使用氯化铝($AlCl_3$),当 28%$AlCl_3$ 固体水溶液占粘合剂前体总重的 0.6%(重)时效果最好。

适用于本发明的助催化剂基本上是由一种路易斯酸(最好为氯化铝,$AlCl_3$)和一种含水有机胺盐或一种铵离子盐组成。如果使用铵离子盐,最好使用铵离子(NH_4^+)和卤离子(例如氯离子 Cl^-、氟离子 F^-、溴离子 Br^-等)生成的盐。尤为适合的铵离子盐是氯化铵(NH_4Cl)。本发明的粘合剂前体最好使用在 0℃下在水中的溶解度至少约为 20 克/立方厘米的铵离子盐。

硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$)、过二硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)、硫代硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_3$)和硝酸铵(NH_4NO_3)亦属本发明范围内的可用的铵离子盐,特别与 $AlCl_3$ 一起用作助催化剂。特别是,虽然与单独用 $AlCl_3$ 作催化剂时的情况相比助催化剂 $AlCl_3/(NH_4)_2SO_4$ 并不能使涂覆研磨材料的性能有多少改善,但发现用该助催化剂制得的涂覆研磨材料的性能并未降低,这是意想不到的。

路易斯酸与铵离子盐的干重比一般宜为 0.6:1—0.15:1 左右。

铵离子盐在本发明的粘合剂前体组合物中的用量为组合物的固体总重的约 0.5—5.0%(采用其 20—30%(重)固体水溶液)。如果铵离子盐要采用氯化铵,其 25%(重)固体水溶液的用量为 2.

0%(重)时效果极佳。

可以根据需要用末端胺基之间有许多亚甲基单元的直链或支链有机胺盐作为盐组分。有机胺盐使本发明的最终磨料产品具有柔韧性。更适合的直链有机胺盐系选自用下面的通式表示的那类化合物

$$(X^-)\,{}^+H_3N(CH_2)_nNH_3^+\,(Y^-)$$

式中 X 和 Y 均为卤原子，可同可不同，n 为约 3—10 的整数。本发明人发现可用的这类直链有机胺的一例是六亚甲基二胺的二氯化物盐，它是通过用盐酸(*HCl*) 使六亚甲基二胺的水溶液酸化而获得的。一 种可用的支链有机胺盐为可从 *du Pont* 公司获得的牌号为"*Dytek—A*"的 2—甲基—戊二胺。

铵离子盐和有机胺盐的混合物一般用于本发明的粘合剂前体组合物，而且在某些情况下是更为适合的。例如，助催化剂的盐组分可由 50%(重)氯化铵与 50%(重)六亚甲基二胺二氯化物盐组成。

用于本发明的可涂粘合剂前体组合物的脲醛树脂可由脲或任何脲衍生物与任何醛组成，只要它们是能涂布的、在助催化剂存在的情况下 能 相互迅速反应并使磨料产品具有符合使用要求的研磨性能。该树脂包含醛与"脲"(下面还要进一步说明其定义)的反应产物。如上所述，在磨料工业中宜使用脲—甲醛树脂，这是由于其热性质好、易于获得、价格低且易于处理。脲醛树脂宜含 30—95%

固体，最好含 60—80%固体，在添加水和催化剂之前的粘度约为 125—1500*cps*（用布洛克菲尔德粘度计并采用 3 号回转杆测定，测定时的转速为 30 转/分，温度为 25℃），其数均分子量至少为 200 左右，最好约为 200—700。

尤其适用于本发明的一种脲醛树脂是 *Borden Chemical* 公司的牌号为“*AL*3029”的树脂。这是一种未改性的（即不含糠醛）脲—甲醛树脂，含 65%固体，用布洛克菲尔德粘度计测定（用 3 号回转杆，转速为 30 转/分，温度为 25℃）的粘度为 325*cps*，游离甲醛含量为 0.1—0.5%，甲醛与脲的摩尔比（“*F*/*U* 比”）约为 1.4—1.6。

本发明的粘合剂前体采用牌号为“*AL*3029”的脲—甲醛树脂时，其各成分的合适的和尤为合适的用量范围如表 *A* 所示。

表 *A*

含助催化剂体系的粘合剂前体的合适的配方（用重量百分比表示）

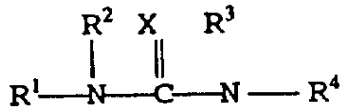
	合适比	更合适比
*AL*3029（65%固体）	70—95	80—95
H_2O	5—10	7—8
NH_4Cl（25%固体）	3—6	4—5
$AlCl_3$（28%固体）	0.1—1.0	0.5—0.7

用于生成可用于本发明可涂粘合剂前体组合物的脲醛树脂的醛包括环状、直链和支链烷基醛、亚烷基醛和芳族醛。最好这些醛的

分子量约低于300，以获得粘度较小的粘合剂前体组合物。适用的醛的例子有甲醛、苯甲醛、丙醛、己醛、环己醛、乙醛、丁醛、戊醛和其他低分子量醛。更为合适的是甲醛，这是因为它易于获得、价格低、固化树脂的性能好，而且能产生低粘度粘合剂前体组合物。

本发明中使用的“脲”这一术语不限于指脲(H_2NCONH_2)，也包括直链和支链脲衍生物和环状脲衍生物以及硫脲。可用于本发明的脲衍生物最好至少含有一个能与醛反应的官能团。尽管脲由于其能使磨料产品具有前面所述的优点而更适用于本发明的可涂粘合剂前体组合物，但有时用脲衍生物代替一部分脲是有利的，因为这能改善生成的磨料产品的物理性能和(或)使 *VOC*(例如未反应的游离醛)的释出量减少。适用的脲衍生物可选自用下面的通式(*I*)表示的这一类化合物或其混合物

(I)



式中 $X=O$ 或 S；R^1、R^2、R^3 和 R^4 各为一价基，选自氢、C_1—C_{10} 烷基、含有约2—4个碳原子和或1个或1个以上羟基的羟烷基以及含1个或1个以上羟基的羟基多亚烷氧基；但须符合以下条件：

(*i*)该化合物至少含1个—*NH* 基和1个—*OH* 基或至少含2个—*OH* 基或至少2个—*NH* 基；

(*ii*)R^1 与 R^2 或 R^1 与 R^3 可键合而形成环状结构；以及

(*iii*)R^1、R^2、R^3 和 R^4 决不能同时均为 *H*。

如果使用脲衍生物，较适用的有 R^1 为 2—羟乙基、R^2 与 R^3 键合成亚乙基桥而 R^4 为氢从而形成羟乙基亚乙基脲(*HEEU*)的那些衍生物。用上面的通式表示的化合物中的其他典型脲衍生物有 *N*—2—羟乙基—*N*´—丁基脲、*N*,*N*´—双(2—羟乙基)—*N*´—丁基脲和 *N*,*N*´—双(2—羟乙基)脲。可用于本发明的其他脲衍生物在美国专利 5,039,759 的 7 栏中列出。*HEEU* 可从 *Union Carbide* 公司获得，其牌号为"*UCAR RD*—65—2"。

可用于本发明的硫脲的典型例子是通式(*I*)中 *X*=*S* 所代表的硫脲化合物。

上述脲和硫脲可用本技术领域已知的方法制备。例如，*N*—(2—羟乙基) —*N*,*N*´—亚乙基脲的制备方法是使氨乙基乙醇胺与氨基甲酸二甲酯的等摩尔混合物在一用氮气冲洗过的容器中在加热(约 80℃)的情况下进行反应，将该混合物搅拌约 3 小时，然后静置过夜。接着再将混合物加热至近 195℃，同时回收甲醇和其他挥发性物质。然后将留在容器中的物质进行真空蒸馏，生成脲馏出液。制备该脲和其他脲的详细情况在美国专利 5,039,759 呈的 9—13 栏中公开。

通常还宜添加溶剂以使本发明的粘合剂前体组合物可涂布。该溶剂宜为水，但擅长本技术的人只要做过一些实验都会了解，有机溶剂有时也是必需的，根据涂布方法而使用醛、脲衍生物，等等。仅用水作溶剂时，其用量宜达到粘合剂前体溶液的水容许量，

尽管这对于使本发明的组合物具有可涂布的特性来说并不是必要的。水容许量宜大于100%左右，最好大于150%左右。("水容许量"的定义是蒸馏水重量与最初树脂重量的最大百分比值，蒸馏水可通过滴定的方式加到搅拌着的未固化树脂中，以使树脂/水混合物开始发生肉眼可见的相分离(其证明是出现乳浊的外观)，分成水相和有机相。

本发明的可涂粘合剂前体组合物可含填料、纤维、润滑、研磨剂、湿润剂和其他添加剂(例如表面活性剂、颜料、染料、偶合剂、增塑剂和悬浮剂)。这些物质的用量要根据所需的性能选定。但也可以在本发明粘合剂前体组合物的配制时不加这些添加剂，而在即将涂布到基底上之前将其混合到粘合剂前体中。

在磨料产品中经常使用填料的目的是降低成本、改善尺寸稳定性和其他物理特性。任何填料，只要它不会对粘合剂前体的流变特性和所得的磨料产品的研磨性能产生不利的影响，均可选用。更适合的填料有偏硅酸钙，硫酸铝、氧化铝三水合物、冰晶石、氧化镁、高岭土、石英和玻璃。能起到研磨剂作用的填料有冰晶石、氟硼酸钾、长石和硫。填料的用量不等，仅受一个条件的限制，即要保证磨料产品保持令人满意的机械性能(例如柔韧性和韧度)。

在组成中含有本发明的固化可涂粘合剂前体组合物的涂覆研磨材料产品一般含有柔韧的衬底，例如纸张、布织物、非织造底基、硬化纸板、聚合物薄膜及其组合物和经处理的这些物质。未处理的

衬底可视情选用浸渍涂料、背面涂胶用涂料和(或)填孔处理用涂料(*presize coatings*)处理。对于经处理的布衬底来说，在浸渍涂料、背面涂胶涂料和填孔处理涂料之间没有明显的分界线，这些涂料在被这些涂料的树脂尽量浸透的布衬底内会合。

典型的浸渍涂料有丙烯酸胶乳、天然橡胶、热固性树脂和上述脲醛树脂。背面涂胶用涂料和填孔处理用涂料也可含上述脲醛树脂。

然后将底涂料涂布到未处理的或经过处理的衬底上，并在底涂料固化之前将磨粒附着在其上面。底涂料在附着磨料之后和涂布粘性涂料之前一般宜部分固化或胶凝。

非织造研磨材料产品也在本发明的范围之内。这时使用的是不包封的膨松纤维基底，用本发明的粘合剂前体组合物制成的粘合剂使纤维在相互接触粘合在一起。根据用户的需要，也可以将磨粒或非磨粒(例如填料)粘附到纤维上。非织造研磨材料在美国专利2,958,593号中有一般介绍。

本发明的固化粘合剂前体也可用于制造粘合磨料产品。粘合磨料产品一般是由许多分开的磨粒或聚结的磨料组成的具有一定形状的物质，这些磨粒用有机的或陶瓷的粘合物质固定在一起，该具有一定形状的固化物质宜制成砂轮形式。但是不需要在使粘合剂前体固化之前将粘合剂前体组合物和磨粒放入模具中。例如可以将粘合剂前体和磨粒倒到一表面上并固化成平的粘合磨料片材。

用于本发明的磨粒可以是用于制造涂覆和织造研磨材料的任何普通等级的磨粒，并可由例如燧石、石榴石、氧化铝、陶瓷氧化铝、氧化铝—氧化锆（包括熔融氧化铝—氧化锆，例如美国专利3，781，172；3，891，408 和 3，893，826 中所公开的、*Worcester*，*Massachusetts* 的 *Nortonw* 公司以牌号“ *NorZon*”进行市场供应）、金刚石、碳化硅（包括涂布了耐火材料的碳化硅，例如美国专利 4，505，720 中所公开的）、α—氧化铝基陶瓷材料（可由 *Minnesota Mining and Manufacturing Company* 获得，牌号为 “*CUBITRON*”，例如在美国专利 4，314，827；4，518，397；4，574，003；4，744，802；4，770；671 和 4，881，951 中所公开的）或其混合物。磨粒可以是分开的磨粒或分开磨粒的附聚物。磨粒在衬底上的浓度与普通的一样。磨粒可以有一定的排列方向，也可以没有一定方向地分布在衬底上，这取决于特定的涂覆研磨材料产品的要求。

磨粒的种类和大小的选择在一定的程度上取决于所需要的表面光洁度。工件的表面光洁度可在研磨前和研磨后测定，其方法是将工件装入一表面光度仪（例如可由 *Rank Taylor—Hobson*，*Leicester*，*England* 公司获得的牌号“ *Rank Surtronic* 3”的表面光度仪）的试样夹具中进行测定。一般每次试验均记录 R_{un}—5 个取样长度的最大峰谷比的平均值。一般希望制得的涂研磨材料在使工件上产生令人满意的表面光洁度的同时具有更好的研磨能力。

与以前已知的方法相比，本发明的制造磨料产品的方法具有这样的优点，即：由于使用游离醛含量低的树脂，在制造过程中释出的VOC减少。在本说明书所述的可涂布粘合剂前体组合物中加入脲衍生物组分也能大大减少粘合剂前体组合物固化过程中甲醛的释出量，并能提高未固化的粘合剂前体组合物的水容许量。通过仔细选择脲醛树脂能在仅用水作溶剂的情况下便获得适合于涂布的粘度。这样就不必为了调节粘度而使用会产生VOC的有机溶剂。

在制造本发明的涂覆研磨材料产品的过，本发明的可涂粘合剂前体组合物在固化的情况下，可用作衬底（例如布、纸和塑料薄片）的处理涂料，以浸渍衬底或作为背涂涂料或前面涂料（填孔涂料），作为初步固定磨粒的底涂料，作为将磨料牢固地固定到衬底上的粘性涂料或上述涂料的任何组合。此外本发明的可涂粘合剂前体组合物在固化的情况下可用于仅使用单一涂料粘合剂（即用单一的涂料取代底涂料/粘结涂料的组合）的涂布磨粒产品。

如果本发明的可涂粘合剂前体组合物是通过一个或一个以上处理工序涂布到衬底上以形成处理涂层，那么可使经过处理的衬底通过一加热的圆筒而使该处理涂层受固化，而不需要使衬底悬挂固化以使处理涂层（一层或多层）固定。衬底用处理涂料适当处理后可在其上涂布底涂料。涂了底涂料之后将磨粒加到底涂料的表面上。然后使带有磨粒的底涂料受热，使粘合剂固化到足以将磨粒固定在衬底上的程度。接着涂粘性涂料，并将粘性涂料/磨粒/底涂料

的组合物加热，最后是用一圆筒使其固化。该方法使得用于可涂磨粒结构中的底涂料和粘性涂料基本固化。

固化情况下的本发明可涂粘合剂前体组合物只需要用于构成涂布磨料产品的至少一种粘合剂层，即处理涂层、底涂层、粘结涂层，而不需要用于每一种粘合剂层，其他粘合剂层可使用本技术领域已知的各种其他粘合剂，例如环氧树脂基粘合剂。如果有不止一层使用本发明的粘合剂，涂布磨料中每层的固化条件不必相同。

可以预期，本发明的固化型可涂粘合剂前体组合物也可以用作非织造磨料产品的粘合剂。非织造磨料产品一般含有不包封、多孔、膨松的纤维毡，其上用粘合剂粘结着磨料。有一种较好的方法是使脲醛树脂的30—95%固体溶液与磨粒组合而成可涂热固性粘合剂前体淤浆，将该淤浆涂布在至少一部分不包封的膨松纤维毡上，并使所得结构在足以将粘合剂前体组合物固化的条件下进行处理（最好是使热空气或其他热的流体通过已涂粘合剂前体组合物的薄片。在使粘合剂前体溶液固化之前还可以根据需要采用例如静电沉积或电动喷雾等方法再加上一些磨粒。在4,748,043号美国专利中介绍了一种合适的电动喷雾涂布方法。

配制本发明的粘合剂前体组合物时，有时需要将一种树脂乳液共混进去，该共混物用作处理含合成纱的布衬底的树脂，或用作底涂料和(或)粘性涂料。具有上述性能的粘合剂前体组合物与树脂乳液和相容性很好。相容的粘合剂前体/树脂乳液混合物在干燥

时会生成透明薄膜，虽然并没有这样要求，我们认为其所以有这种相容性是由于本发明的粘合剂前体的组成不含有机溶剂但有上述含量的游离醛。

可加入本发明的粘合剂前体组合物中的树脂乳液的例子有丙烯腈丁二烯乳液、丙烯酸乳液、丁二烯乳液、丁二烯苯乙烯乳液及其组合。这些树脂乳液在市场可从不同的厂商购得，包括市场上能从*Rohm and Haas*公司购得的商品牌号为"*Rhoplex*"和"*Acrylsol*"的那些丙烯酸树脂乳液。用于本发明的树脂乳液一般宜为100%水基的且不含任何有机溶。但有些树脂乳液可含极少量有机溶剂，即少于20%(重)，更适合的是少于10%(重)，最好少于5%(重)。

在本发明的粘合剂前体中加入一种以上树脂乳液也属本发明的范围。脲醛树脂与树脂乳液的含量比(按固体计)约为10—99%：1—90%，宜为50—95%：5—50%，最好为75—95%：5—25%。

如果上述涂覆研磨材料并不是所有涂层均使用本发明的粘合剂前体组合物，那么对于不使用脲醛粘合剂前体的那些涂层来说可以使用其他的树脂胶粘剂。一般宜使用的其他树脂胶粘剂的例子有酸固化和碱固化的酚醛树脂、氨基塑料树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、异氰脲酸酯树脂、脲甲醛树脂、可辐射固化树脂(即用一种或多种不饱和单体制成的树脂，例如丙烯酸氨基甲酸酯树脂、丙烯酸环氧树脂等)、上述树脂乳液及其混合物。

另外，本发明的粘合剂前体的脲醛树脂可与一种或多种下列树脂胶粘剂共混，然后将该混合物用于一种或多种涂层：酸固化的酚醛树脂、三聚氰胺树脂和上述树脂乳液。两种通常与脲—甲醛树脂混合的树脂为：(1)牌号为“*VINAC* 281”的化学品，这是一种聚醋酸乙烯均聚物，以及(2)牌号为“*VINAC* 400”的化学品，这是一种醋酸乙烯/环氧乙烷的共聚物，以上两种化学品均可从*Air Products*，*Allentown*，*PA*公司获得。

酚醛树脂主要有两种：可溶酚醛树脂(*resole*)和可溶可熔酚醛树脂(*novolac*)。可溶酚醛树脂中甲醛与酚的摩尔比大于或等于1，一般为1.0—3.0，而且用碱作催化剂。可溶可熔酚醛树脂中甲醛与酚的摩尔比小于1，一般呈粉末状，而且一般用酸作催化剂。本发明设想液态可溶酚醛树脂可用于与本发明所使用的酸催化脲—甲醛树脂分离的涂层，而可酸固化的酚醛树脂既可用于分离的涂层，也可与酸固化的脲—甲醛树脂混合。

如果在本发明中使用酚醛粘合剂前体，它最好基本上是由酚与甲醛的反应产物组成。尤其适用于本发明的碱催化酚醛粘合剂前体中甲醛与酚的摩尔比在1.50：1—约2.5：1之间，宜为1.60：1—22：1，最好为约1.8：1—约2.0：1。

如果酚醛粘合剂前体要以液体形式与用于本发明的可酸固化脲醛树脂混合，则必须使用酸催化的酚醛树脂。有了这种酸催化剂，一般能很好地提高粘合剂前体的脲衍生物与醛的反应速率或

聚合速率。该粘合剂前体的 *pH* 应在约 2—7 的范围内，最好约为 2—5。

酸性催化剂的例子有盐酸、硝酸、甲酸、对甲苯磺酸及其组合。盐酸是更为适合的酸性催化剂。酸性催化剂的用量应少于脲醛树脂重量的 5%，宜少于 2%，更好的是少于 1%，最好为 0.5—0.9%。

测定本发明的组合物和磨料产品的特性时采用了以下试验方法。

最高放热温度

用 *Wilmington, Delaware* 的 *E. I. duPont de Nemours & Co.* (“*duPont*”)的“*Series* 9990 *Diffeential Thermal Analyzer*”型号差示扫描量热计测得了粘合剂前体溶液试样的差示扫描量热法的差示热分析图。操作该仪器时在 20—140℃温度范围的加热速率为 10℃/分。将所试验的粘合剂前体称重并在一单独的容器中混合。然后将少量(50—90 毫克)要试验的粘合剂前体置于一大容积的胶囊中并立即将该胶囊置于上述仪器中并以上述的速率加热以测定最高放热温度，该温度在曲线图示值读数上为最大温度峰值。有关差示扫描量热法的一般介绍可参阅 *Watson* 等人的 *A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis* 一文，刊登于 *Anal. Chem.*, *Vol.* 26, *No.* 4, *pp.* 1233—1238(1964 年 6 月)

适用期试验

粘合剂前体溶液的适用期一般是指从最初将催化剂混合到树脂成分中直到粘合剂前体溶液的粘度增加到其初始粘度的两倍所经过的那段时间。粘度用布洛克菲尔德粘度计(用 3 号回转杆，转速为 30 转/分)在约 25℃下测定。

75℃下的胶凝时间

胶凝时间是在特定催化剂用量下的聚合度的间接量度。胶凝时间越短表示树脂的分子量越大。在每次测量中均使用了市场上能购得的 *Sunshine Co.* 的商品名称为"*Sunshine Gelmeter*"的胶凝时间测定装置。该胶凝时间测量装置是一种扭转装置，其中有一玻璃棒(长 168 毫米，直径为 6.35 毫米)，其一端通过一夹头与一扭力丝(0.254 毫米直径的琴弦，可从 *Sunshine Co.* 获得)相连，而琴弦则又通过一电磁联轴节与一驱动机构相连，使扭力丝/玻璃棒的组合物从驱动机构垂直挂下。在夹头与电磁联轴节之间的扭力丝的长度约为 2.81 厘米。用一试管(150×18 毫米)在其中装入要试验的树脂(25±3℃)，一直装到试管的约 65 毫米高度处，并将试管置入 75℃水浴。将玻璃棒插入树脂中，使棒的下端约距试管底部 6.35 毫米，并使管中的树脂液面在水溶液面之下。然后通过驱动机构使玻璃棒/扭力丝在水浴中旋转。当该组合物旋转时，一个从连接玻璃棒与扭力丝的夹头伸出的凸块地旋转，最后与一从测量装置伸出的相似的固定凸块接触。进行每一试验时将两凸块之间距

调到 2.38 毫米。记录旋转的凸块接触固定凸块所需的时间，即为每种树脂的胶凝时间。

干燥条件下的席费尔(*Schiefer*)试验

该试验测量涂布磨料产品在干燥条件下(约 22℃和约 45%相对湿度)的研磨量(从工件去除的材料)和表面光洁度(经研磨的表面的相对质量)。

将一从所试验的研磨材料上切割下来的 10.16 厘米直径的圆试样用一种压敏胶粘剂(*3M Industrial Tape*# 442 双胶带)固定在一垫片上，该垫片则固定在席费尔磨损试验机(可从 *Gaithersburg, Maryland* 的 *Frazier Precisien Company* 获得)的从动板上。用 *Bloomington, Minnesota* 的 *Sielye Plastics* 公司的牌号为“ *POLYCAST*”的丙烯酸塑料制成的外径为 10.16 厘米、内径为 5.24 厘米、厚度为 1.27 厘米的环形丙烯酸塑料作工件。在将工件装到 磨损试验机的工件夹具上之前记录其初始重量，精确至毫克。将一 4.54 公斤的重块置于磨损试验机的重量盘中并将已装好的磨料试样放下到工件上并开动试验机。试验机运转 500 转后自动停止。每次 500 转试验后擦去工件上的碎屑并称重。每次 500 转试验的累积研磨量为初 始重量与每次试验后的重量之差。

自由磨损试验

将按照本发明的方法制得的涂布研磨材料固定在一随机轨道砂轮磨光机(*National Detroit* 公司制造，牌号为“*DAQ*”)上，每次

试验均用该研磨材料研磨每次试验所用的带有已知漆膜的钢基底均购自 *Hillsdale*, *MI* 的 *ACT* 公司，它是涂布了 0.074—0.127 毫米厚度的漆膜的钢基底。该漆是 *duPont* 公司的底涂层透明涂层漆，牌号“*RK*7103”，是 *ACT* 公司按照 *General Motors* 公司的 998—4065 号涂漆说明书涂布在钢基底上的。磨损量用克表示，每次试验均按通过 涂漆的基底在磨损前和磨损规定时间(例如 1，2 或 3 分钟)后分别称重然后进行计算而得。

材料

如实施例所述，使用了下列材料(引号表示牌号)

“*AL*3029”(*Borden Chemical* 公司产品)是一种未改性的(即不含糠醛的)脲—甲醛树脂，含 65% 固体，用布洛克菲尔德粘度计(用 3 号回转杆，转速为 30 转/分)在 25℃下测得的粘度为 325 厘泊，游离甲醛含量为 0.1—0.5%，*F/U* 为 1.4—1.6。

Union Carbide 公司的牌号为“*TERGITOL*”的化学品是一种非离子型表面活化剂；

“*P*—320”是 *P*—320 级氧化铝磨粒，可从奥地利的 *Treibacher*, *Treibach* 获得，其牌号为“*ALODOR FRPL*”。

“$AlCl_3$”是 28%(重)$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 水溶液，可从 *PVS Chemicals* 公司，*Detroit*, *MI* 获得；

“NH_4Cl”是氯化铵，可从许多供应厂商获得并使其溶于水中，浓度约为 25%(重)；

"*AMP*"为 2—氨基—2—甲基—1—丙醇，可从 ***Kodak Chemicals*** 公司获得，

"*A*"(重量)纸是涂有胶乳保护层的重量为 80—105 克/平方米的纸，使能局部涂布底涂层树脂；

"*A*3469"是一种硬脂酸锌在水中的分散体，并含有纤维素粘合剂。

除以上材料外，实施例 9 还用甘油作增塑剂。实施例 9 并且长石(一种硅酸铝)作填料。

实施例

以下实施例将对本发明作进一步的说明，但并不是对本发明的限定。所有涂层的重量单位均为克/平方米(g/cm^2)。所有树脂配方中的比例和百分比均按重量计，用于制造可涂粘合剂前体的脲—甲醛树脂中的甲醛与脲之比约为 1.4：1—1.6:1(标准脲—甲醛树脂可从 ***Borden Chemical*** 公司获得，其牌号为"*AL*3029"。

比较实例 *A*—*F* 和实施例 1—6

为了进行比较，最好把单一催化剂体系与组合催化剂体系相比。因此，用比较实例将单一催化剂体系与用于本发明的助催化剂体系相比较。

在实施例 1—6 和比较实例 *A*—*C* 中，利用"典型的工厂条件"将底涂层涂布到"*A*"(重量)纸衬底上。典型的工厂条件包括 8—62 克/平方米湿重(4.2—32.2 克/平方米干重)的底涂层；将 *P*—320

级氧化铝磨粒用静电方法涂布到底涂层上，然后使底涂层在60—90℃下固化2—90分钟；接着涂布粘结涂层(组成与底涂层相同)，湿重为29—124克/平方米(干重为16—68克/平方米)，并在50—90℃下固化2—90分钟。实施例1—6和比较实施*A*—*C*用*A*3469作超粘结涂层。

如果单用$AlCl_3$作催化剂(比较实例*A*—*C*)，胶凝时间、适用期和最高放热温度均取决于$AlCl_3$的浓度。该数据归纳在表1中。比较实例*D*—*F*(与比较实例*A*—*C*相似，仅$AlCl_3$的用量略有不同)的涂布研磨材料的性能也取决于$AlCl_3$的浓度和固化条件(时间和温度)。这也在表2中列出。

为了在工厂的固化条件(即固化温度约为80—85℃，坯料通过的速度为10—100米/分)下获得性能良好的产品，$AlCl_3$的浓度必须接近溶液重量的1%。$AlCl_3$的浓度为1%(重)时的缺点是其适用期太短，不适合于工厂的分批生产。

如果单用NH_4Cl作催化剂(比较实例*G*—*I*，表3)，胶凝时间、适用期和最高放热温度均不取决于NH_4Cl的浓度，这是其胜过路易斯酸催化剂的一个优点。但是，发现NH_4Cl的活性(催化剂使反应催化的能力)由于下面反应(5)而取决于粘合剂前体溶液中的游离甲醛浓度：

5) $6CH_2(OH)_2 + 4NH_4Cl \text{ ------> } (CH_2)_6N_4 + 4HCl + 12H_2O.$

使用游离醛含量低的树脂(例如*Border Chemical*公司的牌号

为“AL3029”的树脂)时，NH_4Cl 在反应温度升高到正常使用温度以上之前不易使缩合反应(4)活化。但是，如上所述，提高温度会使涂布研磨材料卷边，因而不能使其性能改善。涂布研磨材料的性能不取决于 NH_4Cl 的浓度。因此，使用 NH_4Cl 时的缺点是胶凝时间长而且在典型的工厂固化条件下性能改善有限。

在实施例 1—6(表 4 和 5)中，牌号为“AL3029”的脲—甲醛树脂是用 $X\%AlCl_3+y\%NH_4Cl$ 的助催化剂催化的，其胶凝时间、适用期和 DSC 最高放热温度均取决于 $AlCl_3$ 的浓度，而不取决于 NH_4Cl 的浓度。根据 DSC 数据(图 1 和 2)，AL3029＋用于比较实例 A—F 的粘合剂前体溶液中的 $X\%AlCl_3$ 催化剂与 AL3029＋用于实施例 4—6 中的($2\%NH_4Cl+X\%AlCl_3$) 助催化剂在活化方面的差别是很少的。但从实施 7 与比较实例 3(表 7)的比较试验观察到，当这些催化剂用于 P—320 级涂布研磨材料的粘结树脂时，在相同的固化条件下共催化剂与 AL3029 树脂一起使用时性能比 $AL3029+X\%AlCl_3$ 粘合剂前体溶液提高 20—30%(见表 2)。

在本发明的粘合剂前体溶液中采用助催化剂体系之所以能提高活性估计是由于 NH_4Cl 改善了固化反应的动力学。也可以设想，活性更大的 $AlCl_3$ 引发反应，产生游离甲醛，而这通过反应(5)又产生额外的 HCl，使 pH 降低并改善了缩合反应的动力学。

实施例 8

在工厂中进行试验，将含有共催化剂的本发明粘合剂前体溶

液涂布到“A”(重量)纸上。将表7所示的配制物作为粘结树脂涂布在底胶树脂和P—320级氧化铝磨粒上(实施例8),而比较实例K则为具有能从*Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Panl. MN*获得的牌号为“*STIKIT GOLD PAPER A WELGHT*”结构的涂布研磨材料。这两种粘结树脂均以同样的用量涂布在同样的底涂层和磨粒上并在同样的加热炉条件下固化。这两种试样均用超粘结涂层“A3469”进行自由磨损试验。自由磨损试验结果归纳在表8中。在该情况下,本发明的含有助催化剂体系的粘合剂前体溶液(实施例8)的刻磨量显著地大于比较实例K的情况。

实施例9和比较实例L

另一工厂试验是利用助催化剂来确定一种改善(通过更高的固化程度)粗级—甲醛粘结涂层/底胶涂层结构的途径。比较实例L所用的粘结树脂体系含54%AL3029脲—甲醛树脂、23.8%H_2O、0.2%2—氨基—2—甲基—1—丙醇(AMP)、5.2%甘油、9.9%长石和0.75%$AlCl_3$(催化剂),在工厂固化后生成的涂覆研磨材料有25—30%固化不足(根据干燥条件下的席费尔试验的性能测定结果和表2中关于“完全固化”的定义)。另一方面,实施例9的涂布研磨材料是用含有54%AL3029、23.8%水、9.9%长石、5.2%甘油、6.3%NH_4Cl、0.6%$AlCl_3$和0.16%AMP的粘结树脂制成的,仅5—11%固化不足。该体系还使涂布可以在坯料以更快速度通过

的情况下进行。

表 1

比较实例A～C AL3029＋X%AlCl$_3$ 的物理性能

比较实例	A	B	C
AlCl$_3$，%（重）	0.3	0.75	1.20
75℃下的胶凝时间（秒）	105	70	45
适用期（分钟）	140	65	35
最高放热温度，℃	79	68	54

表 2

比较实例 D－F

AL3029＋X%AlCl$_3$ 的性能数据

比较实例	D	E	F
AlCl$_3$，%（重）	0.4	0.71	1.0
最高放热温度（℃）	77	69	61
固化温度（℃）（在该温度下固化15分钟）	80	72	62
性能（固化程度，%）*	55%	59%	57%

*固化程度（%）的定义是在比放热温度高10℃的温度下固化的涂布研磨材料的2分钟平均刻磨量除以后固化试样（即在110℃下固化约60分钟的试样）的2分钟平均刻磨量。

表 3

比较实例G～I AL3029＋X%NH_4Cl的物理性能

比较实例	G	H	I
NH_4Cl%（重）	1.0	2.0	3.0
75℃下的胶凝时间（秒）	515	515	515
适用期（分钟）	1080	1080	1080
最高放热温度（℃）	81	81	81

表 4

实施例 1～3

AL3029＋X%NH_4Cl＋0.35%$AlCl_3$的物理性能

实施例	1	2	3
NH_4Cl，%（重）	1.0%	2.0%	3.0%
75℃下的胶凝时间（秒）	95	95	90
适用期（分钟）	125	125	125
最高放热温度（℃）	78	79	79

表　5

实施例　4～6

AL3029＋2%NH_4 Cl＋X%$AlCl_3$ 的物理性能

实施例	4	5	6
$AlCl_3$，%（重）	0.30%	0.75%	1.20%
75℃下的胶凝时间（秒）	100	70	40
适用期（分钟）	125	55	40
最高放热温度（℃）	81	69	63

表　6

AL3029＋X%$AlCl_3$（比较实例J）与

AL3029＋4%NH_4 Cl＋X%$AlCl_3$（实施例7）的比较

	比较实例7	实施例7
最高放热温度（℃）	73	75
固化温度（℃）（固化15分钟）	76	78
性能（固化程度，%）*	60%	83%

* 见表2中的定义

表 7

本发明的典型粘合剂前体组合物（实施例8）

AL3029（65%固体）	87.2%
H_2O	7.5%
NH_4Cl（25%固体）	4.7%
$AlCl_3$（28%固体）	0.6%

表 8

粘结树脂	1分钟研磨量（克）	3分钟研磨量（克）
比较实例K		
AL8405＋1%$AlCl_3$*	2.14	4.27
实施例8		
AL3029＋助催化剂	2.71	6.45

* 该粘合剂前体溶液的牌号为“AL8405”，含7%糠醇和2～3%游离甲醛

实施例10－11和比较实例M－U

这组例子比较了用不同的酸催化剂制成的涂布研磨材料的研磨性能。实施例10和11使用了助催化剂。用于实施例10－11和比较实例M－U的催化剂在表9中列出。

对于实施例10－11和所有比较实例M－U来说，用作底涂层和粘结涂层的脲－甲醛树脂均为AL3029，所用底涂层的湿重约为49克／平方米，粘结涂层的湿重约为49克／平方米，所涂布的P－320磨料的用量约为40克／平方米。在所有例子中，粘结树脂均在71℃固化10分钟，而且每个例子中都有一部分涂覆研磨材料除了其粘结树脂在71℃下固化10分钟之外再在113℃下“后固化”60分钟。此外，表9中的每个实例（固化试样和后固化试样）均使用了硬脂酸钙超粘结涂层，其湿涂布量约为21克／平方米，并在91℃下固化1分钟。

在每个例子中均对催化剂用量作了调节以使粘合剂前体的pH约达4·1－4·3。使用$AlCl_3$和$FeCl_3$时，其用量为0·4%（重）；NH_4Cl和$(NH_4)_2SO_4$的用量为2·0%（重）；对甲苯磺酸（PTSA）的用量为0·65%（重）；甲酸（FA）用量为0·25%（重），这些重量百分比均系对粘合剂前体溶液的固体总重而言。“研磨量”是用前面所述的自由磨损试验测定的，测定时所采用的研磨时间为2分钟。此外，“固化%”（见表2中的定义）也在表9中列出。

表 9

实例	催化剂	71℃固化研磨量(克)	后固化研磨量(克)	固化%
10	$AlCl_3$ + NH_4Cl	4.92	7.70	63.9
11	$AlCl_3$ + $(NH_4)_2SO_4$	3.57	8.20	43.5
M	NH_4Cl	2.48	6.52	38.1
N	$AlCl_3$	3.57	7.74	46.1
O	$(NH_4)_2SO_4$	2.47	7.26	34.0
P	$FeCl_3$	3.07	7.87	39.0
Q	$FeCl_3$ + NH_4Cl	3.33	7.83	42.5
R	PTSA	3.38	7.84	43.1
S	PTSA + NH_4Cl	3.43	7.59	45.2
T	FA	1.39	7.21	19.3
U	FA + NH_4Cl	1.80	7.38	24.4

从表9可以看出，实施例9中使用了共催化剂$AlCl_3$ + NH_4Cl而制得的涂布研磨材料的固化程度显著地高于所有比较实例（至少高出17-8%），而且实施例9的涂布研磨材料的研磨能力大于单独使用$AlCl_3$或NH_4Cl的涂布研磨材料。而且，使用$AlCl_3$ +（NH_4）$_2SO_4$助催化剂的研磨材料的“后固化”研磨是在所有实例中是最高的。

以上的实例表明，本发明的粘合剂前体溶液的活性提高了，从而能在典型的工厂条件下充分固化，同时其适用期对工厂操作来说也是足够的。

这次工作还证明，用本发明的可涂布粘合剂前体溶液制成的磨料产品的性能与以前已知的磨料一样好或甚至更好。虽然以上实例对本发明来说是有代表性的，但并不是要限定所附权利要求的范围。

说　明　书　附　图

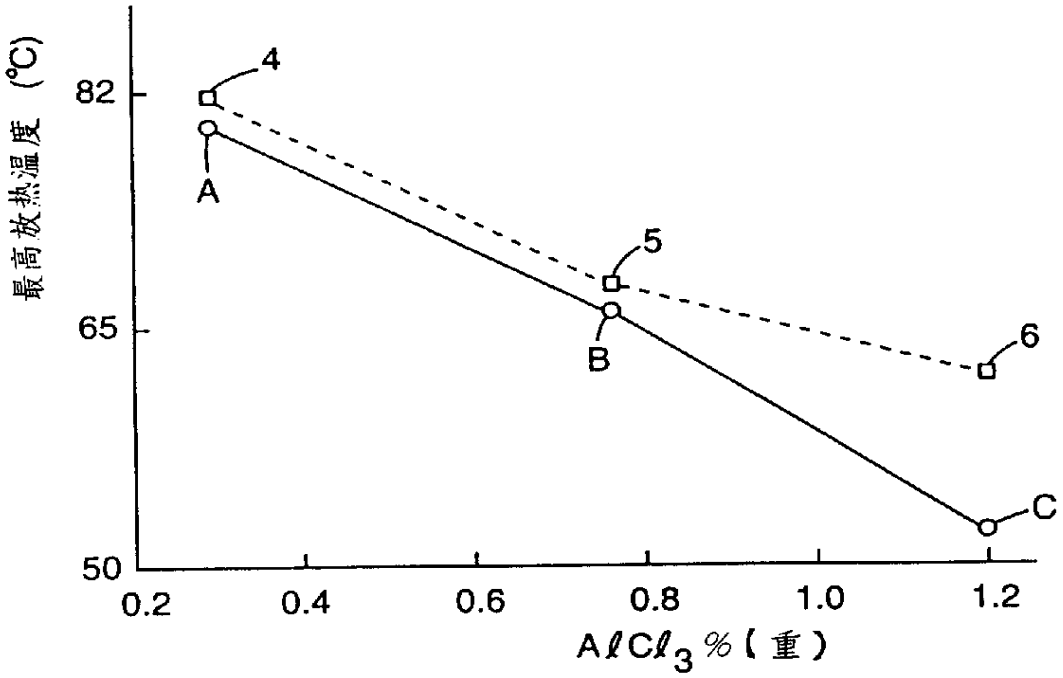

最高放热温度 (°C)
82
65
50
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
A
B
C
4
5
6
AlCl3 %（重）

图 1

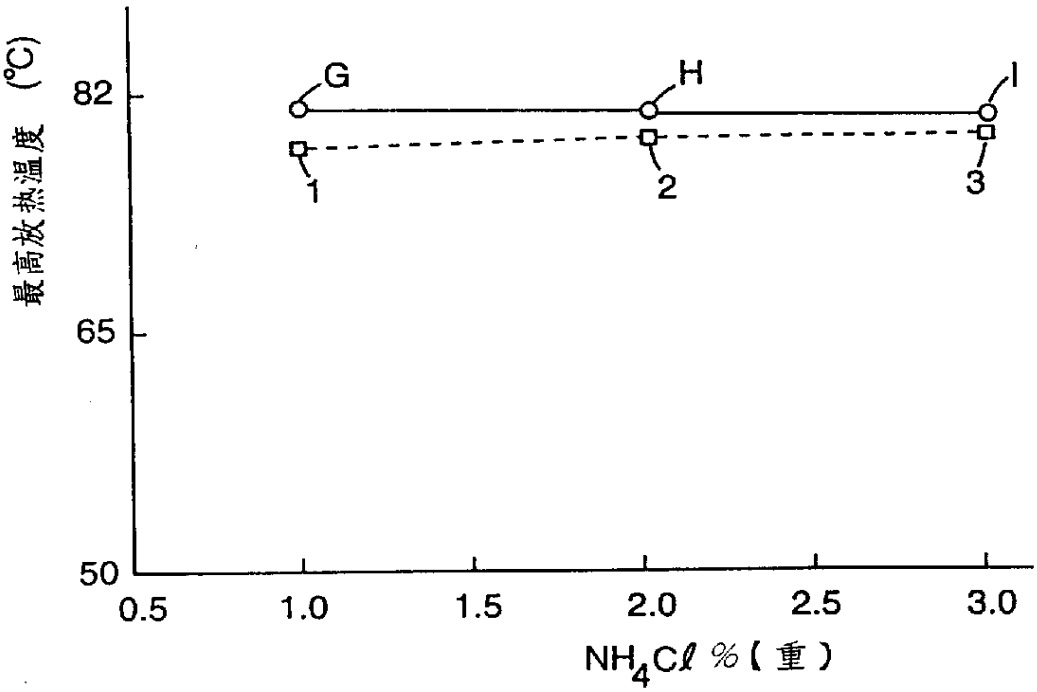

最高放热温度 (°C)
82
65
50
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
G
H
I
1
2
3
NH4Cl %（重）

图 2