

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01817349.7

[51] Int. Cl.

C09K 3/14 (2006.01)

B24D 3/00 (2006.01)

C04B 35/111 (2006.01)

B24D 3/28 (2006.01)

B24D 11/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007年5月16日

[11] 授权公告号 CN 1315972C

[22] 申请日 2001.10.5 [21] 申请号 01817349.7

[30] 优先权

[32] 2000.10.16 [33] US [31] 09/688,486

[86] 国际申请 PCT/US2001/031395 2001.10.5

[87] 国际公布 WO2002/033020 英 2002.4.25

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.14

[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 S·R·卡勒 J·L·麦卡德尔

J·W·尼尔森 J·T·华莱士

[56] 参考文献

CN1143923A 1997.2.26

US6054093A 2000.4.25

CN1130888A 1996.9.11

US5090968A 1992.2.25

US5942015A 1999.8.24

CN1116415A 1996.2.7

CN1102800A 1995.5.24

审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

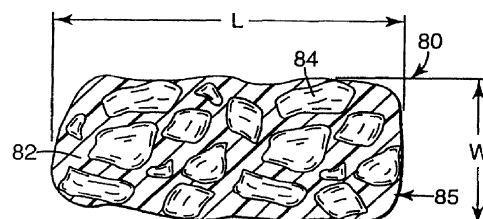
权利要求书 2 页 说明书 28 页 附图 3 页

[54] 发明名称

制造团聚颗粒的方法

[57] 摘要

由包含至少一种可辐射固化粘合剂和固体微粒的组合物制造团聚颗粒的方法。该方法包括以下步骤，即迫使组合物通过多孔基材形成团聚前体颗粒，该颗粒接着从多孔基材上分离出去。然后，在收集之前照射颗粒形成凝固的、可处理团聚颗粒。



1. 一种制造团聚颗粒的方法，它包括以下步骤：
  - (a) 迫使包含可辐射固化可聚合粘合剂前体和许多固体微粒的组合物通过多孔基材，形成团聚前体颗粒；
  - (b) 从多孔基材中分离团聚前体颗粒；
  - (c) 照射团聚前体颗粒，其中辐射能从辐射能源输送到团聚固体微粒上，以至少部分固化粘合剂前体，形成团聚颗粒，  
其中所述步骤(a)、(b)和(c)以垂直且连续的方式在空间排列。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在照射步骤之后收集所述团聚颗粒。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述照射步骤包括使团聚前体颗粒通过包含辐射源的第一固化区的步骤。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述团聚颗粒通过第二固化区，其中能量从能量源输送到团聚颗粒上，以再固化团聚颗粒。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述粘合剂前体包括环氧树脂、丙烯酸化聚氨酯树脂、丙烯酸化环氧树脂、烯键式不饱和树脂、具有侧接不饱和羰基的氨基塑料树脂、具有至少一个侧接丙烯酸酯基团的异氰尿酸酯衍生物、具有至少一个侧接丙烯酸酯基团的异氰酸酯衍生物或其组合。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述许多固体微粒包含填料、塑料微粒、增强微粒、无机粘合剂前体微粒、抗静电剂、润滑剂、颜料、悬浮剂或其组合。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述团聚颗粒是细丝形的，且其长度范围为 10-1500 微米。
8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述团聚颗粒的长度为 20-800 微米。
9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述团聚颗粒的长度为 50-400 微米。
10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述团聚颗粒具有基本恒定的截面形状。

11. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于所述截面形状包括圆形、多边形或其组合。

12. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述团聚前体颗粒还包括改性添加剂。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其特征在于所述改性添加剂包括偶联剂、研磨助剂、填料、无机粘合剂前体、表面活性剂或其组合。

14. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述迫使组合物通过多孔基材形成团聚颗粒的步骤包括挤出、研磨或压延方法。

15. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述辐射源包括电子束、紫外线、可见光、激光或其组合。

16. 如权利要求 3 所述的方法, 其特征在于所述辐射源包括电子束、紫外线、可见光、激光或其组合。

17. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于所述能量源包括电子束、紫外线、可见光、微波、激光、热或其组合。

18. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述步骤(a)、(b)和(c)是顺序且连续进行的。

19. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述许多固体微粒占组合物的 5-95 重量%。

20. 如权利要求 19 所述的方法, 其特征在于所述许多固体微粒占组合物的 40-95 重量%。

21. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述组合物是 100% 固体。

22. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述粉碎步骤是在照射步骤之后对团聚颗粒进行的。

23. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于所述粉碎步骤是在通过第二固化区之后对团聚颗粒进行的。

24. 如权利要求 22 所述的方法, 其特征在于所述粉碎步骤包括研磨、压碎和滚动的方法。

25. 如权利要求 23 所述的方法, 其特征在于所述粉碎步骤包括研磨、压碎和滚动的方法。

26. 根据权利要求 1 制造的团聚颗粒。

27. 根据权利要求 1 制造的无机聚集体前体团聚颗粒。

## 制造团聚颗粒的方法

### 发明背景

本发明涉及制造包含粘合剂和固体微粒的团聚颗粒的方法。由本发明制造的团聚颗粒可用在一些产品中，如研磨材料、覆盖颗粒(roofing granule)、过滤产品、硬涂层、喷丸介质(shot blast media)、滚磨介质、制动衬片、防滑和耐磨涂层、合成骨质(synthetic bone)、牙齿组合物、逆向反射片和层压复合结构。

在研磨工业中，常用涂覆的磨料制品通常由粘附到背衬上的一层磨粒组成。当磨粒磨损时，得到研磨制品就会变成不可用了。且该背衬(涂覆的研磨制品中的一种更昂贵的组件)必需在其用坏之前处理掉。

业已作了多种尝试，磨粒在背衬上的分布须能更好利用磨粒，从而延长涂覆磨料制品的使用寿命。由于延长了涂覆磨料制品的使用寿命，磨带或磨盘需要更换的就较少，从而节约了时间并降低人力成本。单靠在背衬上沉积一厚层的磨粒并不能解决问题，原因是位于表层磨粒下面的那些磨粒是不可能利用上的。

已知有几种可以将磨粒分布在涂覆磨料制品上延长制品寿命的方法。一种这样的方法包括在涂覆磨料制品中加入磨料团聚颗粒。磨料团聚颗粒包含磨粒，它们用粘合剂粘合在一起形成聚集体。使用形状和大小不规则的磨料团聚颗粒难以预先控制与工件表面相接触的磨粒的量。为此，需要一种能制造磨料团聚颗粒的经济方法。

### 发明概述

本发明包括由包含至少一种可辐射固化粘合剂和固体微粒的组合物制造团聚颗粒的方法。在一个优选实例中，粘合剂是可辐射固化和可聚合的。

本发明的方法包括形成团聚前体颗粒并使其固化。在一个优选实例中，第一步包括迫使粘合剂和固体微粒通过多孔基材，形成团聚前体颗粒。然后，团聚前体颗粒从多孔基材上分离出来，用辐射能照射以形成团聚颗粒。在一个优选的实例中，迫使、分离和照射步骤的方法以垂直的连续方式在空间排列(orient)的，并以顺序且连续的方式进行。团聚颗粒优选在照射步骤之后

和收集步骤之前是凝固和可处理的。

本发明的粘合剂前体包括可热固化和可辐射固化粘合剂。粘合剂前体优选包括环氧树脂、丙烯酸化的聚氨酯树脂、丙烯酸化的环氧树脂、烯键式不饱和树脂、具有侧接不饱和羰基的氨基塑料树脂、具有至少一个侧接丙烯酸酯基团的异氰脲酸酯衍生物、具有至少一个侧接丙烯酸酯基团的异氰酸酯衍生物或其组合。优选的固体微粒包括磨粒、填料、抗静电剂、增强颗粒、无机粘合剂前体微粒、润滑剂、颜料、悬浮剂、塑料颗粒或其组合。在一个实例中，固体微粒是组合物重量的 5-95 重量%。在一个优选的实例中，固体微粒是组合物重量的 40-95 重量%。

粘合剂前体和固体颗粒的组合物优选具有高粘度。在最优选的实例中，组合物由 100%固体的粘合剂前体(即在加工温度下没有挥发性溶剂)形成。

迫使粘合剂前体和固体微粒通过多孔基材的方法包括挤压、研磨、压延或其组合。在一个优选的实例中，迫使的方法是通过使用 Quadro Engineering Incorporated 生产的粉碎机提供的。

在一个实例中，团聚前体颗粒经过包含辐射源的第一固化区进行照射。优选的辐射源包括电子束、紫外光、可见光、激光或其组合。在另一实例中，团聚颗粒通过第二固化区，再进行固化。在第二固化区中的优选能量源包括热能、电子束、紫外光、可见光、激光、微波或其组合。

在一个优选的实例中，团聚颗粒是细丝形的，其长度范围为约 100-约 5000 微米。细丝形的团聚颗粒最优选的长度范围约 200-约 1000 微米。在一个实例中，团聚颗粒在第一辐射步骤之后或通过第二固化区之后被粉碎。粉碎的优选方法是使用 Quadro Engineering Incorporated 生产的粉碎机。

在一个实例中，团聚颗粒的截面形状包括圆形、多边形或其组合。截面形状优选是恒定不变的。

在一个实例中，团聚颗粒包括无机粘合剂前体添加剂。无机粘合剂前体添加剂优选包括玻璃粉末、玻璃料、粘土、助熔矿物(fluxing mineral)、二氧化硅溶胶或其组合。

在一个实例中，聚集体前体颗粒包含改性添加剂。改性添加剂优选包括偶联剂、研磨助剂、填料、表面活性剂或其组合。

本发明的磨料团聚颗粒可混入常规磨料制品(如粘合的磨料、涂覆的磨料和非织造磨料)中。磨料制品(具有本发明的磨料团聚颗粒)显示出了长寿命、

高切削率和良好的表面抛光度。

在本发明的一个实例中，所述团聚颗粒是细丝形的，且其长度范围为约 10-约 1500 微米。

在本发明的一个实例中，所述团聚颗粒的长度为约 20-约 800 微米。

在本发明的一个实例中，所述团聚颗粒的长度为约 50-约 400 微米。

在本发明的一个实例中，所述粉碎步骤包括研磨、压碎和滚动的方法。

在本发明的一个实例中，所述粉碎步骤包括研磨、压碎和滚动的方法。

#### 附图简述

图 1 是根据本发明的方法制造的团聚颗粒的正侧视示意图。颗粒包含磨粒作为固体微粒，且具有基本上圆形的截面。

图 2 是根据本发明的方法制造的团聚颗粒的显微照片。颗粒包含磨粒作为固体微粒，且具有基本上圆形的截面。

图 3 是说明本发明方法的侧视示意图。

图 4 是一种粉碎机的透视图，所述粉碎机的前面部分被切掉以露出所述粉碎机的内部。

图 5 是用在图 4 的粉碎机中的筛网的透视图。

#### 详细描述

通常，本发明包括制造颗粒的方法。该方法包括迫使包含粘合剂前体和固体微粒的组合物通过多孔基材形成颗粒。在颗粒从或被从多孔基材上分离后，照射部分或全部粘合剂前体以固化或凝固粘合剂前体，以形成凝固的、可处理的粘合剂和团聚颗粒。

图 1 描述了由本发明的方法制备的细丝形团聚颗粒的优选且非限制性例子。

图 1 图示了术语“细丝形团聚颗粒”指什么。团聚颗粒 80 本身包含粘合剂 82 和许多固体微粒 84。如果许多固体微粒 84 是磨粒，那么粗角(rough corner)85 就会允许在普通涂覆磨料制造技术中使用的构造(maker)涂层和上胶涂层上形成强机械粘合，。

在本文中使用的术语“细丝形”指团聚颗粒的长宽比(长宽比=颗粒长度(L)/颗粒宽度(W))大于或等于 1。例如，图 1 说明了长宽比大于 1 的细丝形团

聚颗粒。在图 1 中，团聚颗粒长度  $L$  大于颗粒宽度  $W$ 。

在本文中使用的术语“粘合剂前体”指可变形或用热或压力或两者来进行变形的材料，它能够通过辐射能、热能或两者使之变得可处理。在本文中使用的术语“凝固、可处理粘合剂”指部分或全部粘合剂前体已聚合或固化到这样的程度，即它基本上不能流动或者不会经历形状的显著改变。术语“凝固、可处理粘合剂”并不表示部分或所有的粘合剂前体总是完全聚合或固化，

但是它照射之后基本上聚合或固化以使之可收集，且没有导致粘合剂的形状显著改变。在本文中使用的术语“粘合剂”与术语“凝固、可处理粘合剂”含义相同。

在本文中使用的术语“无机粘合剂前体”指微粒添加剂，当在足够高的温度下加热以烧掉团聚颗粒中的有机材料时，该微粒添加剂随后熔合形成硬的无机相把聚集体颗粒粘合在一起。无机粘合剂前体的例子包括玻璃粉末、玻璃料、粘土、助溶矿物、二氧化硅溶胶或其组合。

在本文中使用的术语“无机聚集体前体团聚颗粒”指包含了许多固体颗粒，可辐射固化可聚合粘合剂前体和无机粘合剂前体颗粒添加剂的本发明团聚颗粒。

在本文中使用的术语“可辐射固化可聚合的”指粘合剂前体部分，该粘合剂前体可利用由辐射能引发的聚合反应变成凝固、可处理的粘合剂。

在本文中使用的术语“多孔基材”指具有一个或多个开口的材料，包含粘合剂前体和固体微粒的组合物可被迫通过该一个或多个开孔。所述材料也应具有足够的完整性以承受反压力、摩擦生热或传导/对流加热。通常，多孔基材可包括筛网(例如美国专利 5090968 所述)、薄膜模头、喷丝模头、滤网片材(例如美国专利 4393021 所述)或筛(例如美国专利 4773599 所述)。本发明优选的多孔基材包括具有 1 密尔(25 微米)-500 密尔(12.7 毫米)直径的几何开孔的圆锥形筛子。本发明最优选的多孔基材包括具有 15 密尔(0.38 毫米)-250 密尔(6.35 毫米)直径的圆形开孔的圆锥形筛。

图 3 描述了优选的装置 10，它适合用来实施本发明的方法来制造细丝形的团聚颗粒。在装置 10 中，包含粘合剂前体和固体微粒的组合物 12 利用重力从料斗 14 或用手输入机器 18 的进料口 16 中，形成细丝形团聚前体颗粒 20。细丝形团聚固体颗粒 20 从粉碎筛 22 中分离出来。由于重力，细丝形团聚前体颗粒通过固化区 24，在那里它们暴露于能源 26 下，以至少部分固化粘合剂前体，从而形成凝固、可处理的粘合剂和细丝形团聚颗粒。细丝形团聚颗粒 28 收集到容器 30 中。

图 3 中的机器 18 可以是任何材料成形装置，如挤出机、研磨/粉碎机、造粒机和平盘式团聚机。图 4 描述了特别优选的材料成形机，一种粉碎机，它是由 Quadro Engineering Incorporated 制造的#197 型，商品名为“QUADRO COMIL”。粉碎机(“QUADRO COMIL”)40 具有安装在可旋转轴 44 上的叶轮 42。



轴 44 和叶轮 42 位于具有进料口 48 和出料口 50 的通道 46 中。叶轮 42 是这样成形和安装的，即当所述叶轮相对所述筛旋转时，所述叶轮边缘和所述筛的锥形壁之间的缝隙 52 基本上保持恒定。

通常，叶轮 42 的形状可以是圆形、平板形或有角度的平板形。用在本发明中的叶轮 42 的优选形状是圆形。用在本发明中的叶轮 42 的最优选形状是箭头形。

通常，缝隙 52 的宽度范围为 1-200 密尔 (25 微米-5.1 毫米)。用在本发明中的缝隙 52 的最优选宽度为 5-50 密尔 (0.13-1.3 毫米)。

调节叶轮 42 的旋转速度到最佳制造条件对于本领域技术人员来说是很容易的。用在本发明中的叶轮 42 的最优选旋转速度为 50-3500rpm。

通道 46 也包含支撑 54 和固定在支撑中的筛 56，以使通过所述进料口 48 到所述出料口 50 的粘合剂前体或凝固、可处理粘合剂通过筛 56。筛 56 具有成形为截头圆锥形的锥形有孔壁 58，且筛 56 的宽端 60 是敞开的，而窄端 62 至少是部分闭合的。在最常用的应用中，最好具有完全闭合的窄端 62。筛具有成形的开孔 64。

通常，筛开孔 64 的形状是弯曲形、圆形或多边形，包括三角形、正方形和六边形。用在本发明中的筛开孔 64 的优选形状是圆形或正方形。用在本发明中的筛开孔 64 的最优选形状是正方形或圆形，尺寸的范围是 15-250 密尔 (0.38-6.35 毫米)。

如图 4 所示，轴 44 的末端 66 从通道 46 中突出。动力源 (没有显示) 可容易地连接到轴 44 的末端 66 上，使轴 44 和叶轮 42 相对所述筛 56 旋转。动力源优选是可变速电动马达。但是，动力源是常规的，许多其它动力源也可用来驱动粉碎机 (“QUADRO COMIL”) 40。

图 3 说明了本发明方法的分离步骤。通常，分离步骤可以是主动或被动的。被动分离方法在图 3 中得到说明。被动分离是成形组合物达到临界长度的结果，在迫使组合物通过多孔基材之后，它就会与筛的开孔分离。被动分离随下列因素而变：1) 组合物的物理和/或化学性质 (包括粘度)，2) 与组合物 (包括多孔基材) 接触的加工设备的物理和化学性质和 3) 加工操作条件 (包括组物流速)。主动分离是使用加工设备从多孔基材机械分离成形组合物的结果。主动分离的一个例子是在垂直于组物流动的方向运动的刮片或气刀。

图 3 描述了通常的照射步骤。在照射步骤、第一固化区或第二固化区中

的辐射能源包括电子束能、紫外光、可见光、微波、激光或其组合。

在优选的实例中，紫外光可用作辐射源。在相同的实例中，镜子可用在包含紫外辐射源的室中，以反射紫外光，从而加强了传递到团聚前体颗粒上的能量。

电子束辐射(也就是已知的电离辐射)的能量水平约 0.1-约 20Mrad，优选约 1-约 10Mrad。紫外辐射指波长在约 200-约 400 纳米，优选为约 250-400 纳米范围内的辐射。辐射量的范围为约 50-约 1000 毫焦/厘米<sup>2</sup>，优选是约 100-约 400 毫焦/厘米<sup>2</sup>。适合提供这个剂量的灯源的例子提供了约 100-约 600 瓦/英寸(39-236 瓦/厘米)，优选约 300-约 600 瓦/英寸(118-236 瓦/厘米)。可见光辐射指波长为约 400-约 800 纳米，优选为约 400-约 550 纳米的非粒子辐射。充分固化粘合剂前体所需的辐射能量取决于许多因素，如粘合剂前体的化学性质、在第一固化区中的停留时间、固体颗粒的类型和任选的改性添加剂(如果有的话)的类型。

根据本发明制造的团聚颗粒可任选通过第二固化区，从而固化未固化的粘合剂前体(如果有的话)，形成具有不同于通过第一固化区后制造的细丝形团聚颗粒的性质的细丝形团聚体。在第二照射步骤中，粘合剂前体优选能够通过辐射或热能进行固化。辐射能源如上述。热能源可包括热空气冲击、红外辐射和热水。热固化的条件为约 50-约 200℃的温度和从几分之一分钟到几百分钟的时间。所需的实际热量与粘合剂前体的化学性质密切相关。

在一个实例中，本发明的细丝形团聚颗粒的长宽比为 1-30，优选为 1-15，最优选为 1-5。

通常，粘合剂前体(它可通过利用辐射能进行聚合而变得可处理)包括丙烯酸化的聚氨酯、丙烯酸化的环氧树脂、烯键式不饱和化合物、具有侧接不饱和羰基的氨基塑料衍生物、具有至少一个侧接丙烯酸酯基团的异氰酸酯衍生物、具有至少一个侧接丙烯酸酯基团的异氰酸酯衍生物、乙醚、环氧树脂和其组合。术语丙烯酸酯包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

丙烯酸化的聚氨酯是羟基封端异氰酸酯的扩链聚酯或聚醚的二丙烯酸酯。市售丙烯酸化的聚氨酯的例子包括购自 Morton Thiokol Chemical 的“UVITHANE 782”和“UVITHANE 783”和购自 Radcure Specialties 的“CMD 6600”、“CMD 8400”和“CMD 8805”。

丙烯酸化的环氧树脂是环氧树脂的二丙烯酸酯，如双酚和环氧树脂的二

丙烯酸酯。市售丙烯酸化环氧树脂的例子包括购自 Radcure Specialties 的“CMD 3500”、“CMD 3600”和“CMD 3700”。

烯键式不饱和化合物包括包含碳原子、氢原子和氧原子以及任选的氮原子和卤原子的单体和聚合化合物。氧原子、氮原子或两者通常存在于醚、酯、氨基甲酸酯、酰胺和脲基团中。烯键式不饱和化合物优选的分子量小于约 4000，且优选是这样得到的酯，即包含脂肪族单羟基或脂肪族多羟基的化合物与不饱和羧酸(如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)之间的反应得到的酯。丙烯酸酯的代表性例子包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、二丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸己二醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三丙烯酸甘油酯、三丙烯酸季戊四醇酯、甲基丙烯酸季戊四醇酯和四丙烯酸季戊四醇酯。其它烯键式不饱和化合物包括羧酸的单烯丙基、多烯丙基和多甲基烯丙基酯和酰胺，如邻苯二甲酸二烯丙基酯、己二酸二烯丙基酯和 N, N'-二烯丙基己二酰胺。而且，其它烯键式不饱和化合物包括苯乙烯、二乙烯基苯和乙烯基甲苯。其它含氮、烯键式不饱和化合物包括三(2-丙烯酰基-氧乙基)异氰尿酸酯、1,3,5-三(2-甲基丙烯酰氧乙基)-s-三嗪、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N, N'-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基哌啶酮。

氨基塑料可以是单体或低聚物的。氨基塑料树脂每分子中具有至少一个侧接 a, b-不饱和碳基。这些 a, b-不饱和碳基可以是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或丙烯酰胺基团。这些树脂的例子包括 N-羟甲基-丙烯酰胺、N, N'-氧二亚甲基双丙烯酰胺、邻和对丙烯酰胺基甲基苯酚、丙烯酰胺基甲基线性酚醛树脂和其组合。这些材料进一步描述在美国专利 4903440 和美国专利 5236472 中。

具有至少一个侧接丙烯酸酯基团的异氰尿酸酯衍生物和具有至少一个侧接丙烯酸酯基团的异氰酸酯衍生物进一步描述在美国专利 4652274 中。优选的异氰尿酸酯材料是三(羟乙基)异氰尿酸酯的三丙烯酸酯。

适用于本发明的乙烯醚的例子包括乙烯醚官能化的氨基甲酸酯低聚物，购自 Allied Signal 的商品“VE 4010”、“VE 4015”、“VE 2010”、“VE 2020”和“VE 4020”。

环氧树脂具有环氧乙烷环，且是根据阳离子机理开环聚合的。环氧树脂包括单体环氧树脂和聚合的环氧树脂。这些树脂的骨架和取代基团变化非常大。例如，骨架可以是通常与环氧树脂有关的类型，它上面的取代基可以是

没有活性氢原子的基团，所述活性氢原子可在室温下与环氧乙烷环反应。环氧树脂用的取代基的代表性例子包括卤原子、酯基、醚基、磺酸基、硅氧烷基团、硝基和磷酸酯基团。本发明中优选的环氧树脂的例子包括 2,2-双(4-(2,3-环氧丙氧基)苯基)丙烷(双酚 A 的二缩水甘油醚)和商品名为“EPON 828”、“EPON 1004”和“EPON 1001F”(购自 Shell Chemical Co.)、“DER-331”、“DER-332”和“DER-334”(购自 Dow Chemical Co.)的材料。其它合适的环氧树脂包括苯酚甲醛酚醛清漆的缩水甘油醚(如购自 Dow Chemical Co.的“DEN-431”和“DEN-428”)。用在本发明中的环氧树脂可在加入适当光引发剂的条件下根据阳离子机理进行聚合。这些树脂进一步描述在美国专利 4318766 和美国专利 4751138 中。

如果使用紫外或可见光，那么光引发剂优选包含在混合物中。当暴露在紫外或可见光中时，光引发剂产生了自由基源或阳离子源。然后这种自由基或阳离子源引发了粘合剂前体的聚合反应。当使用电子束能量源时光引发剂是可选的。

光引发剂(当它暴露在紫外光中时产生自由基源)的例子包括，但不限于这些化合物，所述化合物选自有机过氧化物、偶氮化合物、醌、二苯甲酮、亚硝基化合物、酰基卤、脞(hydrozone)、巯基化合物、吡喃鎓化合物、三丙烯酰咪唑、双咪唑、氯烷基三嗪、安息香醚、苯偶酰缩酮(benzil ketal)、噻吨酮和乙酰苯衍生物及其混合物。光引发剂(当它暴露在可见光中时产生自由基源)的例子描述在美国专利 4735632 中。

阳离子光引发剂产生酸源，以引发环氧树脂或氨基甲酸酯的聚合。阳离子光引发剂可包括具有鎓阳离子和含卤的金属或非金属配合阴离子的盐。其它阳离子光引发剂包括有机金属配合阳离子和含卤金属或非金属配合阴离子的盐。这些光引发剂进一步描述在美国专利 4751138 中。其它的例子是在美国专利 4985340、欧洲专利 0306161 和欧洲专利 0306162 中所述的有机金属盐和鎓盐。还有其它阳离子引发剂包括有机金属配合物的离子盐，其中金属选自元素周期表的 IVB、VB、VIIB 和 VIIIB 族的元素。

本发明中固体微粒包含磨粒、塑料微粒、增强微粒、无机粘合剂前体微粒、填料、磨料助剂、纤维、润滑剂、颜料、抗静电剂、悬浮剂及其组合。

在一个实例中，固体微粒包括磨粒作为许多固体微粒。固化的粘合剂前体(即粘合剂)可用来把磨粒粘合在一起形成成形的磨料团聚颗粒。磨粒通常

的平均粒度为约 0.5-1500 微米，优选约 1-约 1300 微米，更优选约 1-约 800 微米，最优选约 1-约 400 微米。在一个优选的实例中，磨粒的 Mohs 硬度至少约为 8，更优选大于 9。这些磨粒的材料例子包括熔凝氧化铝、陶瓷氧化铝、白色熔凝氧化铝、热处理氧化铝、二氧化硅、碳化硅、坯料碳化硅、氧化铝氧化锆(alumina zirconia)、金刚石、二氧化铈、立方氮化硼、石榴石、磨石及其组合。根据溶胶凝胶过程，陶瓷氧化铝是优选的，如美国专利 4314827、4744802、4623364、4770671、4881951、5011508 和 5213591 中所述。陶瓷磨粒包括  $\alpha$ -氧化铝和任选的金属氧化物改性剂，如氧化镁、氧化锆、氧化锌、氧化镍、氧化铅、氧化钇、二氧化硅、氧化铁、氧化钛、氧化镧、二氧化铈、氧化钕及其组合。陶瓷氧化铝也可任选包含成核剂，如  $\alpha$ -氧化铝、氧化铁、氧化铁前体、氧化钛、氧化铬(chromia)或其组合。陶瓷氧化铝也可具有形状，如美国专利 5201916 和 5090968 所述。

磨粒也可具有表面涂层。表面涂层可提高磨料团聚颗粒中的磨粒和粘合剂之间的粘合和/或改变磨粒的磨损性质。这些表面涂层如美国专利 5011508、美国专利 1910444、美国专利 3041156、美国专利 5009675、美国专利 4997461、美国专利 5213591 和美国专利 5042991 所述。磨粒也可在其表面包含偶联剂。如硅烷偶联剂。适合本发明的偶联剂的例子包括有机硅烷、锆铝酸盐和钛酸盐。抗静电剂的例子包括石墨、炭黑、导电聚合物、湿润剂、氧化钒等。可调节这些材料的量以提供所需的性质。

在一个实例中，固体颗粒包括单一类型的磨粒、两种或多种类型的不同磨粒或具有至少一种类型填料的至少一种类型的磨粒。填料用材料的例子包括碳酸钙、玻璃泡、玻璃珠、灰石、大理石、石膏、粘土、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 、冰晶石、有机泡、有机珠和无机粘合剂前体微粒。

研磨助剂包括许多不同材料，可以是无机或有机化合物。研磨助剂的例子包括蜡、有机卤化物、卤盐和金属及其合金。有机卤化物通常在研磨时分解，释放出氢卤酸或气体卤化物。这些材料的例子包括氯化蜡，如四氯萘、五氯萘和聚氯乙烯。卤盐的例子包括氯化钠、钾冰晶石、钠冰晶石、铵冰晶石、四氟硼酸钾、四氟硼酸钠、氟化硅、氯化钾和氯化镁。金属的例子包括锡、铅、铋、钴、铈、镉、铁和钛。其它研磨助剂包括硫、有机硫化物、石墨和金属硫化物。本发明的范围也包括使用不同的研磨助剂的组合，在一些例子中，这样可产生增效作用。上述研磨助剂的例子是一些代表性的例子，

并没有包含全部的研磨助剂。

抗静电剂可包括石墨、炭黑、导电聚合物颗粒或其组合。

用在本发明中的组合物还可包括改性添加剂，如填料、无机粘合剂前体和表面活性剂。

适用于本发明的填料例子包括木纸浆、蛭石及其组合、金属碳酸盐(如碳酸钙，即白垩、方解石、泥灰石、石灰华、大理石和石灰石，碳酸钙镁、碳酸钠、碳酸镁)、二氧化硅(如无定形二氧化硅、石英、玻璃珠、玻璃粉末、玻璃泡和玻璃纤维)、硅酸盐(如滑石、粘土(蒙脱土)、长石、云母、硅酸钙、偏硅酸钙、铝硅酸钠、硅酸钠)、金属硫酸盐(如硫酸钙、硫酸钡、硫酸钠、硫酸铝钠、硫酸铝)、石膏、蛭石、木粉、三水合铝、金属氧化物(如氧化钙(石灰)、氧化铝、二氧化钛)和金属亚硫酸盐(如亚硫酸钙)。

适用于本发明的无机粘合剂前体例子包括玻璃粉末、玻璃料、粘土、助熔矿物、二氧化硅溶胶或其组合。

如果团聚颗粒包含磨粒，那么细丝形团聚颗粒优选能在研磨时分解。粘合剂前体、磨粒和任选添加剂的选择和数量可影响颗粒的分解性质。

下列实施例进一步描述了本发明的具体实例。本领域的普通技术人员会认识到本发明也包括实施例中的实施方式的改进和变化，说明性实施例并没有限制本发明的范围。

## 实施例

下列缩写用在实施例中。实施例中所有的份、百分数、比等都是指重量，除非有其它说明。

---

AO: 热处理的熔凝氧化铝磨粒，购自 Treibacher, Villach, Austria。

ASF: 无定形二氧化硅填料，购自 DeGussa Corp.，商品名“OX-50”。

AG321: 溶胶凝胶衍生的氧化铝类磨粒，购自 Minnesota Mining and Manufacturing, St. Paul, MN, 商品名“CUBITRON 321”。

CaCO<sub>3</sub>: 碳酸钙填料，购自 J.M. Huber Corp., Quincy, IL。

CEO: 平均粒度约为 0.5 微米的二氧化铈磨料颗粒，购自 Rhone Poulenc, Shelton, CT。

Cer: 陶瓷磨料矿石 CCPL，购自 Treibacher, Villach, Austria。

CH: 枯烯氢过氧化物, 购自 Aldrich Chemical Company, Inc Milwaukee, WI。

CMSK: 处理的偏硅酸钙填料, 购自 NYCO, Willsboro, NY, 商品名“WOLLOSTOKUP”。

CRY: 冰晶石 RTN, 购自 Tarconard Trading a/s, Avernakke Nyberg, Denmark。

EAA: PET 膜背衬用的乙烯-丙烯酸共聚物底涂料。

KB1: 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙酮(diphenylethanone), 购自 Lamberti S. P. A. (通过 Sartomer Co.), 商品名“ESACURE KB 1”。

KBF4: 四氟硼酸钾 SPEC 102 和 104, 购自 Atotech USA, Inc., Cleveland, OH。

PC: Pearless Clay #4, 购自 R. T. Vanderbilt Co., Inc., Bath, SC。

Perkadox: 16S, 二-(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯, 购自 AKZO Nobel Chemical, Inc., Chicago, IL。

PET: 5 密尔(125 微米)厚的聚酯膜背衬。

PH2: 2-苯甲基-2-N, N-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮, 购自 Ciba Geigy Corp., 商品名“IRGACURE 369”。

PH3: 2-苯基-2,2-二甲氧基乙酰苯, 购自 Ciba Geigy Corp., 商品名“IRGACURE 651”。

PRO: 60/40/1TMPTA/TATHEIC/KB1 的混合物, 购自 Sartomer Co。

SCA: 硅烷偶联剂, 3-甲基丙烯酰氧丙基-三甲氧基硅烷, 购自 Union Carbide, 商品名“A-174”。

SGP: 铝-硼-硅酸盐玻璃粉, 325 目, 购自 Specialty Glaas Inc., Oldsmar, FL, 商品名“SP1086”。

SiC: 碳化硅研磨矿石, 购自 Minnesota Mining and Manufacturing, St. Paul, MN。

TATHEIC: 三(羟基乙基)异氰脲酸酯的三丙烯酸酯, 购自 Sartomer Co., 商品名“SR368”。

TMPTA: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 购自 Sartomer Co., 商品名“SR351”。

VAZO 52: 2,2-偶氮二(2,4-二甲基戊腈), 购自 DuPont Co., Wilmington, DE。

### 制造团聚前体颗粒浆料的一般方法

为了形成包含粘合剂前体和固体颗粒的浆料组合物，可使用传统方法把组分混合在一起，如高速剪切混合、空气搅拌或滚动。在混合时为了最少夹带空气可在混合物上使用真空。

通过彻底混合固体微粒(如磨粒和热引发剂(如果有的话)形成预混料)制备浆料组合物。预混料包括粘合剂前体，该预混料包括列在表 1 或表 1A(下面)中的组分。混合后，浆料组合物在进行额外加工步骤之前冷却下来。该浆料组合物非常稠，它具有类似水泥的处理性质。表 1 和表 1A 中的比例以重量计。

表 1. 预混料#1 的组成

组分	%
PH2	6.58
TMPTA	39.4
TATHEIC	16.89
KBF4	39.21
ASF	1.96
SCA	1.96

表 1A. 预混料#2 的组成

组分	%
KB1	.274
TMPTA	32.874
TATHEIC	21.916
CMSK	41.09
ASF	1.1
SCA	2.74

### 制造团聚颗粒的一般方法

在优选的实例中，在粉碎机(Quadro Engineering Incorporated生产的#197



型，商品名为“QUADRO COMIL”)的帮助下把浆料加工成团聚颗粒。粉碎机(“QUADRO COMIL”)优选装有叶轮和固定隔板(spacer)。具有圆形或方形洞开孔的锥形筛可用来产生所需的细丝形。通过粉碎机(“QUADRO COMIL”)的料斗加入浆料，同时以预定的速度(rpm)旋转叶轮。通过叶轮迫使浆料通过锥形筛中的开孔，当达到临界长度时，细丝形团聚前体颗粒从筛的外部分离，并由于重力落下通过装有2个600瓦“d”Fusion灯(设定在高功率下)的UV固化室(由Fusion Company设计制造，其型号为#DRE 410 Q)。细丝形团聚前体颗粒通过暴露在UV照射下部分固化，从而转变成固体可处理的形式。细丝形团聚颗粒还可利用下述实施例中的热能、微波能或附加的UV能来进行固化。

#### 使用团聚颗粒制造涂覆的磨料制品的一般方法

使用了本发明的团聚颗粒的磨料制品是这样制备的，即在具有0.8密尔(20微米)EAA底涂层的5密尔(0.13毫米PET膜上施涂12密尔(0.3毫米)预混料(根据表1制造的)涂层。把团聚颗粒倾倒在涂覆膜上，且辗转在涂覆片材上的团聚颗粒直到得到均匀涂层。通过摇动涂覆片材除去过量团聚颗粒，直到所有的过量颗粒都掉下来。把涂覆样品用胶带贴到金属板上，并以30FPM(9.1米/分钟)的速度通过600瓦“D”Fusion灯(设定为高功率)三次暴露在紫外和可见光中。固化样品弯曲在2英寸(5.1厘米)的棒上。然后磨料制品用预混料(根据表1制造)进行上胶涂覆(size coat)，并用漆刷施涂。通过吸附在纸巾上除去过量胶水。施加空气流以更均匀地涂布胶水。在UV灯下使样品以30FPM(9.1米/分钟)的速度再移动3次，然后固化上胶的样品。固化磨料制品再弯曲在2英寸(5.1厘米)的棒上。适当切割样品以根据摇杆转鼓测试(rocker drum test)进行测试，测试方法如下。

#### 测试方法

##### 摇杆转鼓测试

弯曲的磨料制品转变成2.5英寸×10英寸(通过6.4厘米×25.4厘米)的板。这些样品安装在测试机的圆柱形钢鼓上，它以小弧度前后摇摆(摇动)。1018碳钢工件(3/16英寸(0.48厘米)正方形)固定在杠杆臂上，所述杠杆臂安装在磨料样品的上方，81b(3.6千克)的负载施加在工件上。当磨料制品前后摇摆时研磨工件。在磨料制品上产生3/16英寸×5.5英寸(0.48厘米×14厘米)的

磨损路径。在该磨损路径上有约 60 次动作(stroke)/分钟。压缩空气流(20psi, 137kpsi)沿着样品从其磨损路径中清除出研磨切屑和碎片。在 1000 周(前后运动一次记为一周)之后除去的钢量记为间隔切削(interval cut), 总切削是在测试终点除去的累积钢量。

### 压碎试验

约 5 克团聚颗粒放在 Dixie 杯中, 并用手压碎以降低其长度, 如果初始形状为细丝形的话。把压碎的团聚颗粒倾倒在玻璃板上。只压碎长度小于 100 密尔(2.5 毫米)的样品。所用的压碎测试机是 Chatillon DPP-25 型测力计, 它装有板压装置。测力计读数从 0 到 25 磅(0-11.3 千克)。测力计的板压下端(foot)水平放在待压碎的颗粒上, 用手施加恒定的压力直到颗粒破裂(听到声音和/或感觉)。记录颗粒破裂所需的压力, 重复测试其它 11 个样品。列在表中的压碎试验值是使 12 个试验配方的颗粒破裂的平均压力。

### 实施例 1-5

通过在低速剪切下彻底混合 900 克表 1(上述)中的预混料组合物与 2.2 克 CH 和 3450 克 P-120 矿石制备实施例 1 的团聚颗粒。使用粉碎机(“QUADRO COMIL”)(装有与小圆形叶轮间隔为 75 密尔(1.9 毫米)的 45 密尔(1.14 毫米)圆锥形筛, 所述叶轮以 1601RPM 转动)加工浆料。部分固化的团聚颗粒在 1000 瓦的微波炉中再固化 4 分钟。固化的团聚颗粒通过再次使之经过粉碎机(“QUADRO COMIL”)(装有擦子筛(开孔尺寸为 94 密尔(2.4 毫米))、0.05 英寸(1.3 毫米)的隔板和 1601RPM 的反向切割方形叶轮)进行粉碎。然后粉碎的团聚颗粒根据制备磨料制品的方法制成磨料制品用于摇杆转鼓测试。实施例 1 的摇杆转鼓切削结果如下表 2 所示。

如实施例 1 相同的方法制备实施例 2-5, 不同的是有下列变化: 团聚颗粒不在微波炉中再次固化, 而是在 230° F(110°C)的加热炉中固化 7 小时。实施例 2 通过 3 次经过 125 密尔(3.2 毫米)的擦子筛进行粉碎。实施例 3 通过 2 次经过 94 密尔(2.4 毫米)的擦子筛进行粉碎。实施例 4 通过 1 次经过 79 密尔(2 毫米)的擦子筛进行粉碎。实施例 5 通过 1 次经过 62 密尔(1.6 毫米)的擦子筛进行粉碎。

比较例 A 购自产品号为 P-120 KK712 的 VSM(Hannover, Germany)。

表 2

实施例编号	摇杆转鼓周数	切削量(克)
1	1000	0.74
	2000	0.68
	3000	0.55
	4000	0.46
	5000	0.26
比较例 A	1000	0.73
	2000	0.74
	3000	0.70
	4000	0.63
	5000	0.37
2	1000	0.76
	2000	0.80
	3000	0.76
	4000	0.70
3	1000	0.79
	2000	0.83
	3000	0.79
	4000	0.70
4	1000	0.76
	2000	0.84
	3000	0.83
	4000	0.61
5	1000	0.70
	2000	0.78
	3000	0.74
	4000	0.62

表 2(上述)所示的干摇杆转鼓测试结果显示, 当团聚颗粒(包含磨粒作为

固体微粒)是使用本发明的方法制造的且用在磨料制品中时,它们提供的在软钢上的研磨结果和市售涂覆磨料产品相差不大,所述市售涂覆磨料产品包含相同矿石级别的团聚磨料颗粒。表 2(上述)中磨料的结果还说明,由粉碎步骤产生的团聚颗粒的尺寸会影响研磨性能。

#### 实施例 6-10

实施例 6-10 的成形团聚颗粒是通过在低剪切的条件下彻底混合 630 克表 1(上述)中的预混料组合物与 1.8 克 CH 和 2415 克 P-120 A0 矿石制造的。

使用粉碎机(“QUADRO COMIL”)加工浆料,所述粉碎机装有表 3(上述)中所列的各种尺寸和形状的锥形筛,该锥形筛与以 1601RPM 转动的小圆形叶轮间隔 75 密尔(1.9 毫米)。部分固化的团聚颗粒再在 350° F(177°C)的加热炉中固化 6 小时。团聚颗粒再通过粉碎机(“QUADRO COMIL”)进行粉碎,所述粉碎机装有开孔尺寸为 74 密尔(1.9 毫米)的擦子筛、0.05 英寸(1.3 毫米)的隔板和以 300RPM 转动的反向切割方形叶轮。然后粉碎的团聚颗粒根据制造磨料制品的方法制成磨料制品用于摇杆转鼓测试。实施例 6-10 的干摇杆转鼓测试结果如下表 3 所示。

表 3

实施 例	摇杆转 鼓周数	切削 量, 克	筛子说明	压碎强 度, lbs(千 克)
6	1000	0.75	方形/62 密尔(1.6 毫米)/37 密尔(0.94 毫米)厚	10.4(4.7)
	2000	0.71		
	3000	0.64		
	4000	0.58		
	5000	0.44		
7	1000	0.78	圆形/45 密尔(1.14 毫米)直径/31 密尔(0.8 毫米)厚	9.3(4.2)
	2000	0.74		
	3000	0.65		
	4000	0.60		
	5000	0.37		
8	1000	0.74	圆形/62 密尔(1.6 毫米)直径/37 密尔(0.94 毫米)厚	11.4(5.2)
	2000	0.70		
	3000	0.67		
	4000	0.60		
	5000	0.40		
9	1000	0.76	圆形/32 密尔(0.8 毫米)直径/25 密尔(0.64 毫米)厚	9.5(4.3)
	2000	0.77		
	3000	0.76		
	4000	0.70		
	5000	0.64		
	6000	0.54		
10	1000	0.76	圆形/75 密尔(0.94 毫米)直径/37 密尔(0.94 毫米)厚	3.9(1.8)
	2000	0.66		
	3000	0.56		
	4000	0.47		
	5000	0.41		

表 3(上述)中所示的干摇杆转鼓测试结果说明, 团聚颗粒的单位截面积在颗粒寿命范围内影响切削率。它也说明, 如用方形筛制成的团聚颗粒的结果所示, 使用其它形状可得到可接受的性能。在显微镜下观察团聚颗粒的截面积, 显示方形筛使团聚颗粒具有方形单元截面部分, 圆形筛使团聚颗粒具有圆形单元截面部分。

#### 实施例 11-15

如实施例 6 相同的方法制造实施例 11-15, 不同的是改变实施例 12-15 中的预混料的量, 以研究矿石负载对用本发明方法制造团聚颗粒的影响。不同于在实施例 6 和 11 中的 630 克预混料, 实施例 12 用了 609 克, 实施例 13 用了 579 克, 实施例 14 用了 670 克, 实施例 15 用了 548 克。

对于这些实施例, 在粉碎机(“QUADRO COMIL”)上作出下述变化。使用具有 125 密尔(3.2 毫米)隔板的以 350RPM 转动的大圆形叶轮片来制造团聚颗粒。结果如下表 4 所示。

表 4

实施例	摇杆转鼓周数	切削量, 克	压碎强度, 磅(千克)
11	1000	0.70	8.9(4)
	2000	0.66	
	3000	0.64	
	4000	0.52	
	5000	0.49	
12	1000	0.74	9.0(4.1)
	2000	0.68	
	3000	0.59	
	4000	0.51	
	5000	0.38	
13	1000	0.72	8.9(4)
	2000	0.70	
	3000	0.60	
	4000	0.54	
	5000	0.46	
14	1000	0.68	8.3(3.8)
	2000	0.66	
	3000	0.56	
	4000	0.50	
	5000	0.40	
15	1000	0.72	8.3(3.8)
	2000	0.74	
	3000	0.67	
	4000	0.54	
	5000	0.51	

粉碎机(“QUADRO COMIL”)能够加工实施例 11-15 的样品, 但是矿石负载会影响团聚颗粒粘附在一起和通过 UV 灯固化在一起的数量。实施例 14(它具

有最低的矿石负载)有 8-10 个独立团聚颗粒粘附在一起, 并通过 UV 固化步骤固化在一起。通过比较, 实施例 15(它具有最高的矿石负载)没有任何团聚颗粒粘附和固化在一起。实施例 11-13 具有不同的粘合和固化在一起的团聚颗粒量, 通常约 2 或 3。粘附/固化团聚颗粒非常容易分离, 除了实施例 14 的情况。表 4(上述)中的干摇杆转鼓测试结果也说明, 在测试时间范围内矿石负载并没有影响切削率。

实施例 1-15 的涂覆制品是使用 UV 固化构造和上胶体系制造的。

#### 实施例 16-20

进行实施例 16-20 以说明, 使用粉碎机(“QUADRO COMIL”)加工其它矿石类型和尺寸。表 5(下述)列出了实施例 16-20 的配方。这些浆料根据实施例 1 的方法混合。在配方中, 实施例 18 具有另外的 364 克 KBF<sub>4</sub>, 实施例 20 具有另外的 165 克 KBF<sub>4</sub>。实施例 16 和 18 在 230° F 下热固化 7 小时。实施例 18 也在微波炉中固化 2 分钟。表 5(下述)中的所有实施例可使用粉碎机(“QUADRO COMIL”)进行加工, 所示粉碎机使用了具有以 1601RPM 转动的小圆形叶轮的 45 密尔(1.14 毫米)圆形锥形筛。但是, 在实施例 17 和 20 中产生的一些团聚颗粒在 UV 固化后粘结在一起。作为一种补救, 浆料的粘度需要向上调节, 以使团聚颗粒不粘在一起。根据制造摇杆转鼓样品的方法制造磨料制品, 并使用干摇杆转鼓试验进行测试。这些结果如下表 6 所示。



表 5

实施例	矿石等级/ 克	矿石类型	预混料, 克	CH, 克	Cab-0- sil, 克
16	P-180/2700	AO	900	2.2	15
17	P- 2000/2000	AO	900	2.3	
18	P-120/2435	SiC	546	2.5	12
19	P-120/3500	Cer	900	2.2	
20	P-80/2820	AO	900	2.8	15

表 6

实施例	摇杆转鼓周期	切削率, 克	压碎强度, 磅 (千克)
16	1000	0.56	NA
	2000	0.63	
	3000	0.61	
	4000	0.56	
	5000	0.48	
17	1000	0.08	7.8(3.5)
	2000	0.08	
	3000	0.06	
	4000	0.06	
	5000	0.06	
18	1000	0.51	NA
	2000	0.48	
	3000	0.43	
19	1000	0.71	10.8(4.9)
	2000	0.71	
	3000	0.72	
	4000	0.72	
	5000	0.72	
20	1000	0.80	8.8(4)
	2000	0.56	
	3000	0.34	

实施例 17 说明, 非常小的磨料矿石(P-2000 等级)可用本发明所述的配方加工。实施例 20 说明, 非常大的磨料矿石可用本发明所述的配方加工。实施例 18 和 19 说明, 其它类型的矿石可用本发明的配方加工。

使用实施例 18 的磨料团聚颗粒来制造涂覆的磨料带。所用的背衬是具有 228 克/米<sup>2</sup>的 65/35 聚酯/棉花开口端斜纹织物(Millken & Co., Lagrange, GA 提供),它经过染色涂覆并进行干燥。然后布用丙烯酸胶乳(B. F. Goodrich Corp. 提供,商品名“HYCAR 2679”)和 GP 387-D51 酚醛树脂(Georgia Pacific Co. 提供)的溶液进行浸渍,以得到重量为 38 克/米<sup>2</sup>的 85/15 丙烯酸/酚醛干燥涂层。然后用酚醛树脂(Ashland Co. 提供,商品名“AFOFENE 72155”)#4 高岭粘土和丁腈乳胶(B. F. Goodrich Co. 提供,商品名“HYCAR 1581”)的溶液涂覆斜纹一侧,以得到重量为 38 克/米<sup>2</sup>的 50/35/15 酚醛/粘土/丁腈干燥涂层。施加 60 粒(grain)(3.9 克)用水基酚醛树脂填充的常用碳酸钙,且将 73 粒(4.7 克)实施例 18 的团聚颗粒滴涂到构造涂覆背衬上。并在 175° F(80°C)预固化 30 分钟,在 200° F(93°C)预固化 90 分钟。预固化涂层是用 110 粒(7.1 克)82% 固体、水基环氧树脂(它包含分散在其中的四氟硼酸钾研磨助剂)进行上胶涂覆。上胶涂层在 175° F(80°C)固化 60 分钟,在 195° F(91°C)固化 120 分钟。固化产物用 3/8 英寸(9.5 毫米)的棒完全弯曲。完全弯曲的涂覆磨料制品使用标准接合方法转变成 3 英寸×132 英寸的带子(7.6 厘米×3.35 厘米)。带子通过使用 14 英寸(35.6 厘米)直径、1:145 度锯齿形、90 肖氏 A 硬度的轮(在 5 和 10 磅(2.27 和 4.54 千克)正交力下以 1300RPM 转动)研磨在自动仪器上的 1 英寸×7 英寸(2.5 厘米×17.8 厘米)钛工件进行测试。带子测试 20 分钟,并每隔 60 秒钟记录切削量。对比带购自 3M Company St. Paul Mn,商品名“3M P-120 421A”。自动仪器测试(robot test)结果如下表 7 所示。

表 7. 实施例 18 的涂覆磨料带与市售等级为 P-120 的常规涂覆磨料带的钛研磨结果的比较

样品	研磨压力, Lbs/ 正交(千克/正交)	总切削量, 克	P-120 421A 的总 切削率, %
P-120 3M421A	3.8-5.5 (1.7-2.5)	21.4	100
实施例 18	3.8-5.5 (1.7-2.5)	29.7	139
P-120 3M421A	9.0-11(4.1-5)	39.4	100
实施例 18	9.0-11(4.1-5)	67.0	170

如表 7 所示的自动仪器研磨结果显示, 用本发明的团聚颗粒制成的带子比常规研磨带在两种典型研磨压力下除去更多的钛。对于测试的结构, 当正交力更高时, 本发明的磨料制品性能更好(除去更多的钛)。

制成磨料制品的所有前述实施例是用全紫外固化构造和上胶体系制成的。

#### 实施例 21-23

实施例 21 如下制备: 把 52: 48(重量比)碳酸钙填充酚醛构造树脂的均匀涂料使用#60 绕线棒施涂到位于刮涂(draw-down)装置(Paul N. Gardner Co., Pompano Beach, FL 提供, 商品名“ACCU-LAB”)的 50VX 背衬上, 以得到 676 克/米<sup>2</sup>重的涂层; 50VX 背衬是基重为 390-400 克/米<sup>2</sup>的 35/19 20/28 100% 的棉斜纹 2/1 背衬, 它是由 Vereingte Schmirgel und Maschinen Fabriken AG, Hanover, Germany 提供的; 把团聚颗粒倾倒在湿构造树脂上, 前后滚动几次以在背衬上提供完全负荷的、均匀分布的团聚颗粒涂层。摇落过量的团聚颗粒, 涂覆材料在 180° F(82°C)的强制空气炉中加热一整夜。然后把 52: 48(重量比)的碳酸钙-填充酚醛上胶树脂(size resin)通过漆刷用手均匀施涂。上胶的样品在 180° F(82°C)加热 1 小时, 接着在 200° F(93°C)固化 2 小时, 然后在 220° F(104°C)固化 30 分钟, 在 245° F(118°C)固化 1 小时。固化后, 涂覆磨料样品弯曲在 2”(5 厘米)直径的棒上。根据实施例 21 制造实施例 22, 不同的是使用#36 绕线棒得到 493 克/米<sup>2</sup>的构造树脂涂层。根据实施例 21 制造实施

例 23, 不同的是使用#52 绕线棒施涂构造树脂, 得到 614 克/米<sup>2</sup>重的涂层。

进行实施例 21-23, 显示常规酚醛类构造和上胶树脂可与团聚颗粒一起使用, 以把它们粘合到布背衬上制造磨料制品。如实施例 19 相同的方法制造团聚颗粒。干燥摇杆转鼓测试结果如表 8 所示。表 8 中的结果与比较例 A 对比在切削率和使用寿命上有利。这些结果说明, 团聚颗粒可与常规磨料构造和上胶树脂系以及可辐射固化构造和上胶树脂体系的许多组合一起使用。

表 8

实施例	摇杆转鼓周数	切削量, 克
21	1000	0.68
	2000	0.72
	3000	0.68
	4000	0.66
	5000	0.59
	6000	0.55
	7000	0.50
22	1000	0.70
	2000	0.63
	3000	0.72
	4000	0.67
	5000	0.62
	6000	0.54
	7000	0.42
23	1000	0.68
	2000	0.72
	3000	0.70
	4000	0.68
	5000	0.64
	6000	0.58
	7000	0.56
	8000	0.52

### 实施例 24-27

制备实施例 24-27 以证明本发明的通用性。这些实施例是通过与制造实施例 11 相同的通用方法制造的。实施例 24 具有 2160 克表 1A 中的预混料、6 克 CH、28.8 克 M5 和 6450 克 P-180 A0，并在 5 夸脱(4.7 升)Hobart 混合器中以 1 速进行混合。实施例 25 具有 680 克表 1(上述)中的预混料、1.8 克 CH、2770 克 P-120 A0 和 274 克 PC。实施例 26 具有 680 克表 1(上述)中的预混料、1.8 克 CH、2590 克 P-120 A0 和 457 克 P-180 坯料碳化硅。实施例 27 具有 1188 克 TMPTA、12 克 KB1 和 5000 克 0.5 微米二氧化铈。在实施例 24-27 制成的团聚颗粒的压碎强度如下表 9 所示。这些实施例在 350° F(177°C)的炉中再固化 6 小时，除了实施例 25 和 26，它们在 24 英寸(61 厘米)汞柱的真空烘箱中再固化 1 小时。表 9(下述)显示了实施例 24-27 的压碎强度。

表 9

实施例	压碎强度, (磅(千克))
24	16.2(7.4)
25	1.9(0.9)
26	6.0(2.7)
27	10(4.5)

### 实施例 28-31

进行实施例 28 以说明，其它类型的机器可用来迫使组合物通过多孔基材，以制造本发明的团聚颗粒。实施例 28 的团聚颗粒是通过在低剪切下彻底混合 2160 克表 1(上述)中的预混料组合物与 6 克 CH 和 8280 克 P-120 A0 矿石制备的。使用装有 65 密尔(1.65 毫米)圆形开孔和在筛和刮片之间存在 1/16 英寸(1.6 毫米)缝隙的刮条转片筛机器(wiper bar rotor sizing screen machine)加工浆料。形成的团聚前体颗粒收集在盘子上，并以 30FPM 用 600 瓦 Fusion d 灯泡灯进行辐射，以提供团聚颗粒。团聚颗粒还在 350° F(177°C)的加热炉中再固化 6 小时。固化的细丝压碎强度是 15.9 磅(7.2 千克)。

进行实施例 29 和 30 以说明，其它热引发剂可用来在加热炉中再固化由本发明制备的团聚颗粒。浆料配方与实施例 28 相同，不同的是实施例 29 使用

6 克 Vazo 52 和实施例 30 使用 6 克 Perkadox 16S 代替在实施例 28 使用的 CH 引发剂。通过使用了 45 密尔(1.14 毫米)圆形筛、以 350RPM 转动的实心叶轮、套环和 225 密尔(5.7 毫米)隔片的粉碎机(“QUADRO COMIL”)加工浆料。辐射后,团聚颗粒再在 350° F(177°C)的加热炉中固化 6 小时。实施例 29 的压碎强度是 15 磅(6.8 千克),而实施例 30 是 11 磅(5 千克)。

实施例 31 是根据实施例 29 的方法制备的,不同的是团聚颗粒再在 195° F(91°C)的热水中固化 1 小时。再固化的团聚颗粒的压碎强度是 11 磅(5 千克)。这个实施例显示其它热能源可用在再固化步骤。

### 实施例 32 和 33

在实施例 32 和 33 中制造无机聚集体前体团聚颗粒。如“制造团聚前体颗粒浆料的一般方法”所述制造浆料,其中使用了#60 等级的 AG321 磨粒和 SGP 玻璃粉。浆料配方列在下表 10 中。

表 10

材料	实施例 32 的量(克)	实施例 33 的量(克)
TMPTA	891	594
KBI	9.0	6.0
CH	4.0	4.0
SGP	2120	1509
#60 AG321	3180	4527
总无机固体含量	86 重量%	91 重量%

SGP 和 AG321 用手在塑料容器中预混合,然后缓慢加入到 TMPTA、KBI 和 TH1 的树脂混合物中。12 夸脱(11.36 升)Hobart 混合器(A120T 型)与平板打浆机转子一起使用。在加入 SGP/AG321 混合物时,混合器在最低的速度设定下旋转。在加入所有组分后,把速度升到“中等”,并继续混合 25 分钟。混合物的最终温度为约 100° F(38°C)-120° F(49°C)。

如“制造团聚颗粒的一般方法”所述制造无机聚集体前体团聚颗粒。粉碎机(“QUADRO COMIL”)设定如下,小圆形叶轮为 0.075”(1.9 毫米)间隔,锥形筛具有 0.062”(1.6 毫米)圆、擦子型小孔,驱动马达速度设定为 470rpm。

根据本发明制造无机聚集体前体团聚颗粒，把它们放在铝盘中，并在 350° F(177°C)的强制空气炉再固化 6 小时。聚集体前体团聚颗粒再通过粉碎机 (“QUADRO COMIL”)一次进行再筛分，所述粉碎机使用了 0.075”(1.90 毫米)隔片和 0.094”(2.39 毫米)擦子筛。再筛分的颗粒进行筛分，通过#24 目筛(-24 目)的粒径部分与保留在#24 目筛(+24 目)上的部分分离。收集+24 目颗粒部分，使用压碎测试测量聚集体前体团聚颗粒的强度。

实施例 32 的颗粒的平均压碎强度是 20.21bs(9.2 千克)。实施例 33 的颗粒的平均压碎强度是 11.41bs(5.2 千克)。

#### 实施例 34 和 35

实施例 34 和 35 是通过本发明方法制备的团聚颗粒例子，其中多种固体颗粒不是磨粒而是研磨助剂颗粒。实施例 34 的浆料(研磨助剂微粒是  $\text{CaCO}_3$ )是在低剪切下在 20 分钟内彻底混合 1700 克 TMPTA、5800 克  $\text{CaCO}_3$  和 6 克 CH 制备的。实施例 35 的浆料(其中研磨助剂微粒是  $\text{KBF}_4$ )是通过在低剪切下在 20 分钟内彻底混合 1530 克表 1(上述)中的预混料、3 克 CH、3186 克 Spec 102  $\text{KBF}_4$  和 8687 克 Spec 104  $\text{KBF}_4$  制备的。

根据“制造团聚颗粒的一般方法”制造团聚颗粒，其中粉碎机 (“QUADRO COMIL”)如下设定，45 密尔(1.14 毫米)圆锥形筛与小圆形叶轮的间隔为.075 英寸(1.9 毫米)，该小圆形叶轮以 1601RPM 旋转。由本方法制造的团聚颗粒在 350° F(177°C)的炉中再固化 6 小时。在实施例 34 和 35 中制备的固化颗粒的压碎强度(由上述压碎测试方法得到)如下表 11 所示。

表 11

实施例	压碎强度, 磅(千克)
34	9.6(4.4)
35	8.5(3.9)

在表 11 中的压碎强度数据说明，通过本发明的方法，可制造一定强度的非磨料团聚颗粒，从而使团聚颗粒用在其它用途或加工中。

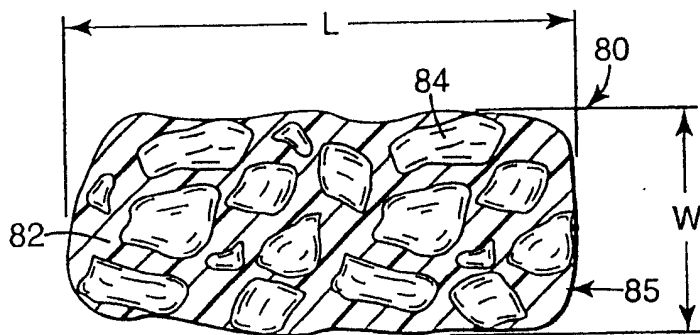


图 1

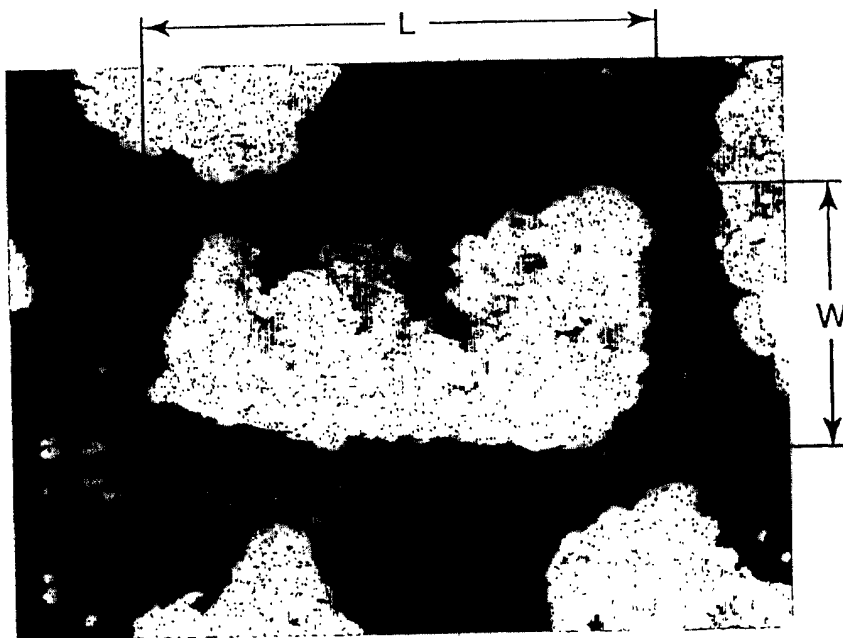


图 2



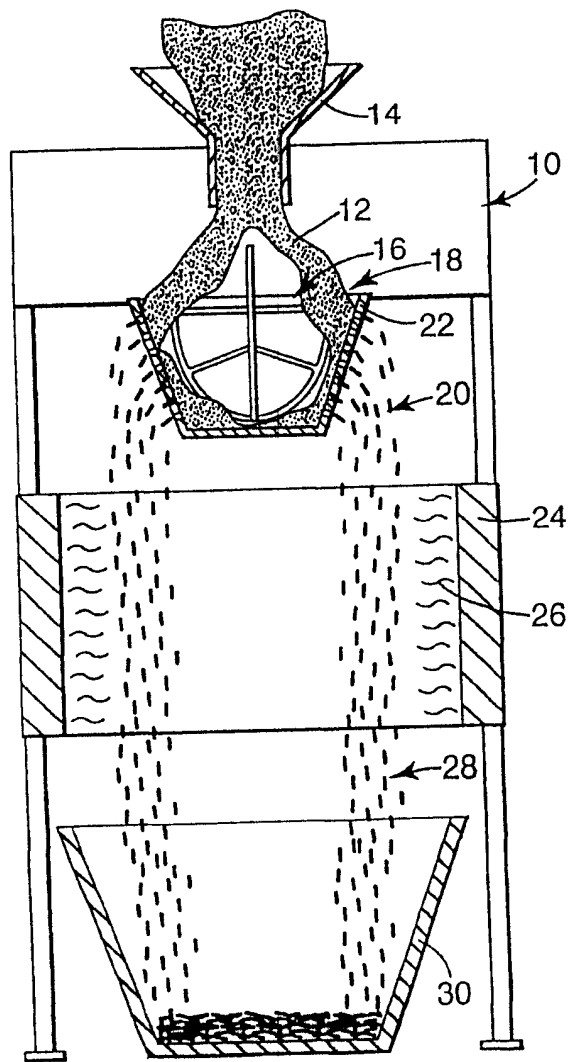


图 3

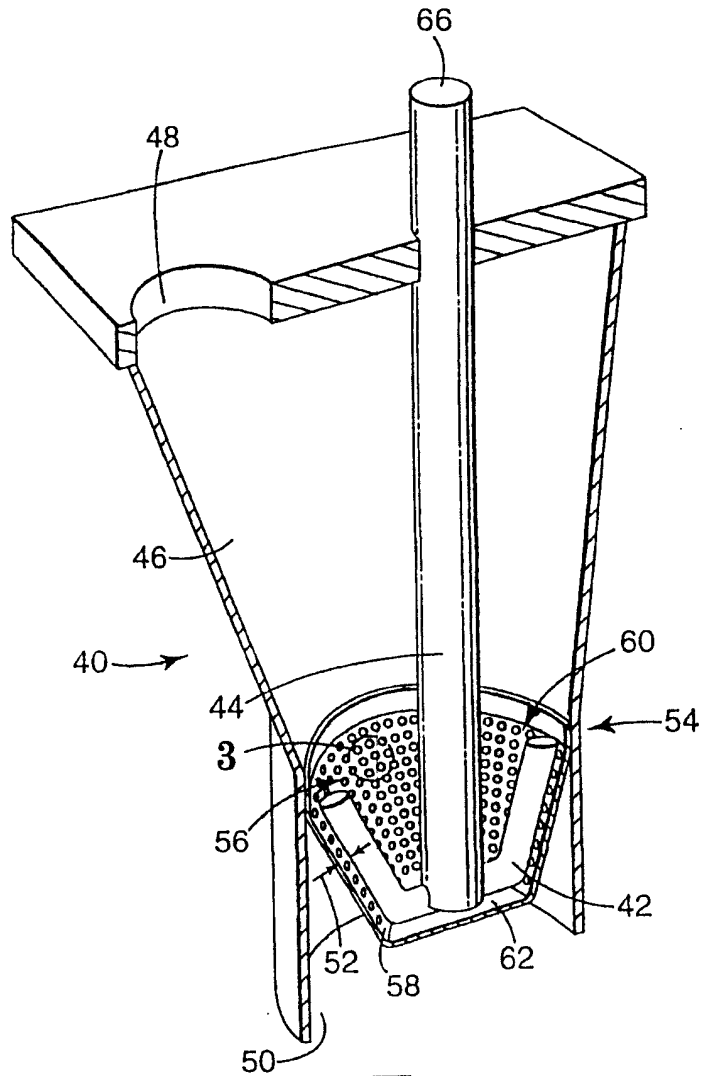


图 4

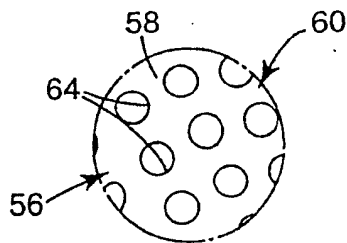


图 5