

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D183/06

//C08G77/14,77/18



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97193212.3

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1152938C

[22] 申请日 1997. 11. 3 [21] 申请号 97193212. 3

[30] 优先权

[32] 1996. 11. 22 [33] EP [31] 96203288. 4

[86] 国际申请 PCT/IB1997/001371 1997. 11. 3

[87] 国际公布 WO1998/022548 英 1998. 5. 28

[85] 进入国家阶段日期 1998. 9. 21

[71] 专利权人 皇家飞利浦电子有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 Y·维尔斯特拉 J·H·S·温克

审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

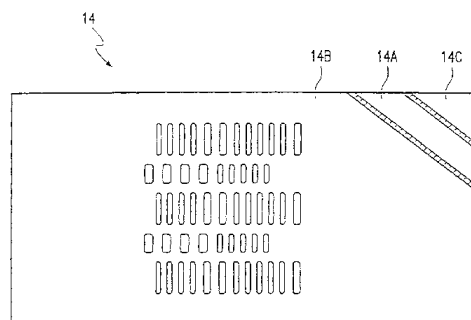
代理人 邵 红 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 3 页

[54] 发明名称 漆组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种新颖的混合型漆组合物，它可在多元羧酸存在下以水处理有机硅烷化合物获得。该漆组合物可采用简单方式以较短时间制备，并具有较好的适用期。该漆组合物经热固化所获得的漆涂层表现出良好的光学性能以及良好的耐磨和耐化学性能。该漆组合物对极性合成树脂底层物有良好的粘附性。极性合成树脂底层物需要使用底漆，它在经水处理之后生成一种按照本发明的漆组合物。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种漆组合物，它包含在一种用作催化剂和交联剂的物质的存在下，处理有机硅烷化合物和水的混合物而获得的产物，该有机硅烷化合物包含至少2个可水解缩合的硅烷取代基，以及至少一个包含与碳原子键合的羟基或可水解基团的不可水解缩合的硅烷取代基，所述物质与至少一个所述不可水解缩合的硅烷取代基反应以形成一个酯基团，并且所述物质选自下列：(i) 一种接触水时保持稳定的多元羧酸和(ii) 一种水解形成所述多元羧酸的酸酐，当所述至少一个不可水解缩合的硅烷取代基是环氧基团时，在处理的开始阶段，混合物的pH值小于4。

2. 权利要求1中所要求的漆组合物，其特征在于，该多元羧酸可溶于水。

3. 权利要求2中所要求的漆组合物，其特征在于，该多元羧酸是马来酸。

4. 权利要求1中所要求的漆组合物，其特征在于，该有机硅烷化合物是环氧硅烷。

5. 权利要求4中所要求的漆组合物，其特征在于，该环氧硅烷是3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷。

6. 权利要求1中所要求的漆组合物，其特征在于，在处理的开始阶段，不可水解缩合的硅烷取代基的羟基数目，不论是否是潜在的，与多元羧酸的羧基数目之间的摩尔比介于1~10。

7. 权利要求6中所要求的漆组合物，其特征在于，该摩尔比为4。

8. 权利要求1中所要求的漆组合物，其特征在于，该处理是在第二种可水解缩合有机硅烷化合物存在下进行的。

9. 权利要求8中所要求的漆组合物，其特征在于，该第二种可水解缩合有机硅烷化合物是四烷氧基硅烷。

10. 权利要求1中所要求的漆组合物，其特征在于，该处理是在二氧化硅颗粒的悬浮体存在下进行的。

11. 权利要求1中所要求的漆组合物，其特征在于，加入一种锆的烷氧化物。

12. 一种在具有所需形状的底层物上施加漆涂层的方法，该方法包括：

提供一种具有所需形状的底层物，

向具有所需形状的底层物上施加一种漆组合物，该组合物包含在一种用作催化剂和交联剂的物质的存在下，处理有机硅烷化合物和水的混合物而获得的产物，该有机硅烷化合物包含至少2个可水解缩合的硅烷取代基，以及至少一个包含与碳原子键合的羟基或可水解基团的不可水解缩合的硅烷取代基，所述物质与至少一个所述不可水解缩合的硅烷取代基反应以形成一个酯基团，并且所述物质选自下列：(i) 一种接触水时保持稳定的多元羧酸和(ii) 一种水解形成所述多元羧酸的酸酐，当所述至少一个不可水解缩合的硅烷取代基是环氧基团时，在处理的开始阶段，混合物的pH值小于4，

完全固化由此得到的漆组合物，从而在具有所需形状的底层物上形成漆涂层。

13. 权利要求12中所要求的方法，其特征在于，将漆组合物施涂上去之前在底层物上先提供一种包含环氧硅烷与接触水时保持稳定的多元羧酸的混合物。

14. 权利要求12中所要求的方法，其中漆组合物采用喷涂施加上去。

15. 一种备有保护涂层的剃须刀头，其特征在于，该保护涂层系采用如权利要求12或13中所要求的方法获得的。

20 16. 一种包括备有漆涂层的壳体的电动剃须刀，其特征在于，该漆涂层系采用如权利要求12或13中所要求的方法获得的。

漆组合物

技术领域

- 5 本发明涉及一种漆组合物，它可通过用水处理有机硅烷化合物获得，该有机硅烷化合物包含至少2个可水解缩合的硅烷取代基以及一种含有与碳原子键合的羟基或可水解基团的不可水解的硅烷取代基。本发明还涉及在底层物上，特别是在诸如剃须刀头或壳体之类的剃须刀零件上施加漆涂层的方法。

背景技术

- 10 在开头一段所提及的那种类型的漆组合物可见诸于K. Greiwe在《颜料与漆》97(11)期，1991年，第968~971页所发表的文章。该已知的漆组合物是通过用水和溶剂处理3-缩水甘油基-氧丙基三甲氧基硅烷（以下略作GLYMO）与烷基三甲氧基硅烷及三仲丁基铝的混合物而获得的。所制备的漆组合物例如尤其可这样来使用：将该漆组合物喷涂到黄铜表面上，然后在130
15 °C下固化45分钟。这种已知的漆组合物的缺点在于它是以三仲丁基铝为催化剂制备的。这种作为GLYMO中所含环氧基团的聚合反应固化剂的铝化合物，在环境条件下的贮存期限十分有限。如果该固化剂事先接触了空气，则固化剂中含有的水会导致固化剂效力的降低，致使漆涂层质地不均匀。鉴于贮存和操作须在无水条件下进行，因此从实用的观点来说，这种使用方法不受欢迎。虽然该铝化合物对该漆涂层的固化过程是不可或缺的，然而在固化后的漆涂层中它不起任何重要作用。此外，该铝化合物的活性要求以水进行处理的过程必须在维持冷却的条件下分步实施，这就使得该漆组合物的制备过程变得费时、费工。举个例子，按工业规模制备所述漆组合物就需要在一种包括冷却装置和双层器壁反应器在内的电脑控制系统中进行，其中原料的加入
20 流率必须根据反应容器温度的测定结果加以控制。

25 已知，铝化合物的活性及水敏感性通过以乙酰乙酸乙酯配位体代替丁基配位体可略微降低。然而，事实证明，这种措施仍不足以克服上面提到的种种缺点。

发明内容

- 30 本发明的一个目的尤其在于提供一种不具有上述缺点的漆组合物。本发明的目的特别在于提供这样一种漆组合物，它的催化剂对水的敏感性低到足以允许其在空气中贮存与操作而不致使漆组合物

的性能受到不利的影响。还应使漆组合物能够按简单的方式制备，即在单一步骤中，在短时间和不需要冷却的情况下完成，这样，该漆组合物的工业规模制备就可以采用简单的系统来完成。本发明的又一个目的在于提供在底层物上施加漆涂层的方法。

- 5 本发明的目的是通过在开头一段所提到那种类型的漆组合物实现的，而其按本发明的特征在于，以水对其进行处理的步骤是在一种与水接触时保持稳定的多元羧酸存在下进行的。

以多元羧酸为催化剂，可获得其催化剂在环境条件下可长期贮存的漆组合物。这样一来，用以保证无水条件贮存和操作的各措施皆可省略不用了。另外，该多元羧酸的催化活性已证明允许将包括多元羧酸在内的所有起始物料在单一步骤中和不带冷却的条件下混合在一起，从而获得漆组合物。凭借这些优点，该漆组合物的工业规模制备就可以采取简单的方式完成，而不需要复杂的电脑控制系统和工艺了。再者，本发明的漆组合物的制备所需时间短。其典型的制备时间为约10分钟。

15 该多元羧酸不仅起到可水解取代基和基团的水解反应催化剂作用，而且还同非可水解缩合硅烷取代基的与碳原子键合的羟基或可水解基团相结合，形成按照本发明的漆组合物固化所获漆涂层的重要组成部分。若所使用的羧酸是多元羧酸，则通过羟基与羧基生成酯基所加入的多元羧酸就可成为网络体交联之间的一部分网络连接。酯基相对于诸如酰胺之类的其他缩合基团的优点在于，酯基在20 100℃左右的低温就已能够生成。

按照本发明的漆组合物所具备的优点只有当该多元羧酸与水接触时为稳定的情况下才存在，当然，多元羧酸的羧基质子迁移可不予考虑，因为此种反应乃是可逆的，因此对羧酸的稳定性不产生任何影响。实际上，上述前提条件很少会构成限制，因为羧酸与水接触时一般都是稳定的。然而如果该羧酸包含其他的在有羧基的条件下与水接触不稳定的取代基，则这一前提条件倒的确会构成限制。此种水敏感羧酸，因而也就是不属于本发明的羧酸的例子，公开在美国专利说明US-A-5,036,145，式5”及5'''中。

30 按照本发明的漆组合物具有优异的成膜特性而且，必要时通过加入稀释剂，可极好地进行喷涂，形成漆涂层。该漆组合物的适用

期是足够宽裕的，典型的适用期为约1天。另外，所述漆组合物对环境造成的负担甚微，仅释放出醇和水。

按照本发明的漆组合物经固化获得的漆涂层被证明是耐水和抗刮伤的，即便在长期暴露于诸如剃须膏之类个人护理用溶剂或组合物的情况下亦然。该漆涂层为透明的，因此从视觉和审美观点来看符合高品质标准的要求。

固化的漆涂层包含一种网络，其中网络的连接部分或交联之间的连接部分，在某些情况下属有机性质的，在另一些情况下则属无机性质的。因此，这种漆涂层也称作混合或复合漆涂层。其他的叫法包括溶胶-凝胶法漆涂层或杂聚硅氧烷。

特别值得一提的合适多元羧酸包括马来酸、富马酸、丙二酸、草酸、己二酸、酒石酸、1,2,4,5-苯四酸及对苯二甲酸。优选的是，使用可溶解于醇的多元羧酸，如马来酸、草酸、苯三甲酸及1,2,4,5-苯四酸。如果在该漆组合物的制备过程中由于水解操作的结果释放出醇，则应当优选那些能够溶解在该醇中的多元羧酸。特别合适的羧酸还应是可溶解于水的，如马来酸和草酸。优选采用马来酸。必要的话，可用对应的酸酐来替代多元羧酸，当接触到水并在有效催化数量的酸存在下它将发生水解，生成对应的多元羧酸。

尤其是，可使用有机硅烷化合物作为制备该漆组合物的起始原料。有机硅烷化合物应理解为一种包含与有机硅烷取代基键合的硅原子的化合物。如果所述硅烷取代基与水起反应导致生成硅烷醇基团Si-OH，则此硅烷取代基为可水解的。如果2个经水解生成的硅烷醇基团生成一个Si-O-Si键同时脱去水，则该硅烷取代基不但是可水解的，而且是可水解缩合的。

该有机硅烷化合物包含至少3个活性基团，当该漆组合物进行固化时这些基团的反应导致网络结构的生成。这些活性基团是可水解缩合的硅烷取代基，以及非可水解缩合硅烷取代基的与碳原子键合的羟基或可水解基团，这些基团可被该多元羧酸所酯化。为了使与碳原子键合的羟基或可水解基团对网络形成作出贡献，就必须使用多元羧酸。

合适的有机硅烷化合物，例如是符合式 $\text{SiX}_p\text{Y}_q\text{Z}_r$ 的化合物，其中X是可水解缩合硅烷取代基，Y是包含与碳原子键合的羟基或可水解

基团的非可水解缩合硅烷取代基，Z是非活性硅烷取代基，p等于2或3，q等于1或2，r等于0或1，且 $p+q+r$ 等于4。每当X、Y或Z出现一次，它们自然可以各自任选地是另一种硅烷取代基。

合适的可水解缩合硅烷取代基，比如上式中的X，可选自例如卤素、羟基、烷氧基、酰氧基或氨基，或者优选是甲氧基或乙氧基。

合适的非活性硅烷取代基，比如上式中的Z，是不可水解缩合的且不包含活性基团的硅烷取代基。所述非活性硅烷取代基的例子是通过Si-C键与硅原子键合的硅烷取代基，例如烷基或芳基，或者优选地是甲基或苯基。

合适的非水解缩合性且包含与碳原子键合的羟基的硅烷取代基，比如上式中的Y，例如是至少一个氢原子被羟基所取代的烷基取代基或芳基取代基。而使用那些有多个氢原子被某种可水解基团所取代的烷基取代基或芳基取代基，则也是合适的。可以，然而并非优选的是，使用氢硫基代替羟基。可水解基团的例子是酯或硫酯，然而优选的是环氧基，在这种情况下该有机硅烷化合物是环氧硅烷。在作为催化剂的酸存在下，环氧基水解为连位二醇。合适的环氧硅烷是缩水甘油基氧烷基三烷氧基硅烷或(3,4-环氧-环己基)烷基三烷氧基硅烷。极为合适的环氧硅烷是3-缩水甘油基-氧丙基三甲氧基硅烷。如果在此种情况下经水解之后，硅烷取代基Y将包含2个羟基，则固化后获得的漆涂层中那些线型有机聚合物链，为区别起见被称之为网络连接，虽然三个羟基也可生成一个有机网络并起网络连接的作用。

按照本发明的一种优选实施方案的特征在于，处理的开始阶段pH值选在0~4的范围。通过将处理开始阶段，即漆组合物的诸原料刚刚混合在一起之后的pH值选定为小于4，随着pH值的降低水解速率便不断加快，漆组合物在非常短的时间内便可制备完成。若采用环氧硅烷，则pH等于4就足以低到令环氧基团水解为二醇。而如果pH值低于0，则漆组合物的适用期将会过短。优选的是，pH值为约2。以多元羧酸为起始原料，可使pH值在处理开始阶段就调整到合适的数值。必要时，可加入其他酸来降低pH值。

另一个按照本发明的优选实施方案的特征在于，在处理开始阶段，非可水解缩合硅烷取代基的羟基数目，不论是否是潜在的，与

多元羧酸的羧基数目之间的摩尔比介于1~10。该多元羧酸不仅起着水解反应的催化剂作用，而且被包括进该漆组合物固化后所获得的网络之中。为了实现这一点，多元羧酸应按化学计算的数量存在，就是说，不是按催化的数量考虑。鉴于多元羧酸的羧基与键合在碳原子上的羟基起反应生成酯基，对羧基与羟基之间的摩尔比应有一定要求。如果使用与碳原子键合的可水解基团，则在处理开始阶段该羟基处于潜在的状态，就是说，羟基直至水解反应发生之后才出现。例如，一个环氧基团包含2个潜在的羟基。已证明，在维持酸度恒定的条件下改变多元羧酸的数量，以摩尔表示的与碳原子键合的羟基数量优选地应超过多元羧酸的羧基数量。若该摩尔比低于1，则该漆组合物固化后获得的漆涂层对聚酰胺底层物的粘附力不足。摩尔比高于10，会导致固化后漆涂层所包含的网络内聚力不足。优选的是，该摩尔比为约4。

为制备该漆组合物，须使用化学式量的水。为获得适当的可湿性，水的用量应尽量少。然而，水的用量仍应足够使可水解基团发生水解。

以何种顺序将各种起始原料混合在一起以制备漆组合物并不重要。比如，若该羧酸是水溶性的，可将其溶解在水中，然后将该溶液加入到有机硅烷化合物中。

以水对有机硅烷化合物的处理优选在起始原料以及除多元羧酸之外的原料的存在下进行，以便对固化漆涂层的性质施加影响。比如，固化漆涂层的外观可借助染料、（铝）颜料或光散射颗粒的加入予以改变。通过加入导电颗粒，如碳黑或烟-锡氧化物，可生产出一种对电磁场具有屏蔽作用的抗静电漆涂层。

可通过加入第二种可水解缩合化合物，如锆、铝或钛的烷氧化物来影响固化漆涂层网络的性质。然而，优选的是，使用第二种可水解缩合有机硅烷化合物。比如，使用诸如四烷基原硅酸酯（TEOS）之类的四烷氧基硅烷可进一步改善固化漆层的机械强度。不过，随着TEOS加入量的提高，漆组合物固化期间形成裂纹的危险也会增加。作为既保留机械强度又降低裂纹形成的危险的办法，可采用一种二氧化硅纳米颗粒的悬浮体作为起始原料来部分地替代加入的TEOS。

提供一种给底层物施加漆涂层的方法的目的是按照如下方法达到的：将漆组合物施涂到该底层物上并进行固化，从而形成漆涂层，所述方法按本发明的特征在于采用按照本发明的漆组合物。

该漆组合物可采用多种本身为已知的方法进行施涂，如旋转涂布、帘流涂布或蘸涂。优选的是，该漆组合物采用喷涂施加上去。施加上去的漆组合物可借助加热实现固化。合适的热处理温度和时间取决于所使用的漆组合物，可用简单办法予以确定，例如通过测定漆涂层的硬度来确定。一般而言，采用的温度越高，则硬度与粘附力也越好。为防止漆涂层泛黄，该温度应低于200℃。当温度高于100℃时，水分被从正在形成的漆涂层中赶出，这对缩合反应起到积极的影响并从而对漆涂层的固化有利。优选的是，该温度选自110℃~180℃的范围。然而，底层物的性质可能要求采用较低的温度。比如，若使用一种丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的底层物，则固化温度优选地最高80℃。

本方法及其漆组合物适用于，例如由金属、玻璃或合成树脂制成的底层物。已发现，采用本发明方法获得的漆涂层对诸如聚酰胺之类的极性合成树脂的粘附力极佳。为了改善对诸如聚碳酸酯之类的极性较小的合成树脂的粘附力，可在施涂漆组合物之前以某种底漆处理该聚碳酸酯底层物表面以便形成粘合层。氨基有机硅烷化合物，如3-氨基丙基三甲氧基硅烷已证明是合适的底漆。

要改善漆涂层对非极性合成树脂，如聚苯乙烯、聚醚，尤其是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）树脂的粘附力，可采用按照本发明方法的一种优选实施方案，其特征在于，在施涂该漆组合物之前在底层物上提供一种包含环氧硅烷及多元羧酸的混合物。

已发现，不同于水解的环氧硅烷，未水解的环氧硅烷被证明对诸如ABS之类的非极性合成树脂底层物表面具有强烈的化学浸蚀作用或导致该表面显著变软。由于这种化学浸蚀或浸蚀作用的结果，使该混合物得以固着在底层物表面层内。通过以水处理所获得的底层物表面，此时由于所提供的该混合物层厚度非常之薄，故大气中存在的水量就足够了，底层物表面上便形成了一薄层按照本发明的漆组合物。随后，在其上提供按照本发明的漆组合物，进而，按照传统方式一起进行固化。所获得的漆涂层能很好地粘附在该非极性

合成树脂上。合适的环氧硅烷和多元羧酸已在前面提及。优选的是，该混合物还包含能强化对底层物化学浸蚀的溶剂。适用于ABS的溶剂，例如是甲乙酮。

该混合物在底层物表面中的固着可通过将混合物施涂到底层物上去之后对底层物加热数分钟而得到改善。红外光谱测定揭示，在70℃~80℃或更高的加热温度下，多元羧酸与环氧硅烷的环氧基团发生反应，从而生成酯基团，导致固着牢度的改善。实验还表明，虽然对环氧硅烷与多元羧酸之间的摩尔比本身要求并不严格，然而当摩尔比为约2时可获得最佳的结果。

作为按照本发明漆组合物的底漆，使用包含环氧硅烷和多元羧酸的混合物。该底漆用水予以活化。因此，活化后的底漆实际上也是一种按照本发明的漆组合物。由于使用了这种底漆，诸如ABS的合成树脂之类非极性表面就转变为极性表面了。本发明人以为，正是这一原因才导致对任何极性漆组合物，如对准备施涂到非极性底层物表面的含水或以溶胶-凝胶为基础的漆组合物的粘附性和/或润湿性得到改善。

该漆组合物非常适合施涂到各种各样产品表面，如显示屏、电视机壳及其他电气产品、诸如剃须刀之类个人护理用品、家用电器及各种发光物。鉴于该漆组合物的这些不因长期接触诸如用于剃须膏之类个人护理用品的组合物而发生不利的变化的可人性质，故而将按照本发明的漆组合物施涂到电动剃须刀零件，如剃须刀头或壳体上去是非常有利的。

本发明的上述以及其他方面，在研读了下文及结合以下实施方案所做的进一步说明之后便可昭然了。

附图说明

在附图中：

图1表示一种电动旋转剃须用具，其刀头和壳体均涂有按本发明方法获得的漆涂层。

图2表示一种电振动剃须用具，以及

图3表示图2用具的外刮削件被局部切去后的视图。

具体实施方式

实例1

将150克有机硅烷化合物GLYMO、520克TEOS、225克水及18克多

元羧酸，即马来酸，在室温下加入到反应容器中。这些起始原料，开始时彼此不互相混合，故须对之施以剧烈搅拌，此间观察到一定程度热量的产生。约10分钟之后，便获得按照本发明的漆组合物。所述漆组合物为澄清、透明的，适用期至少1天，可在传统喷漆生产线进行喷涂。

该漆组合物继而按如下程序施涂到底层物上：将充填玻璃的聚酰胺底层物（商品名Durethane，拜尔公司出品）浸没在该漆组合物中，然后在160℃固化20分钟，从而形成漆涂层。该漆涂层的厚度为15微米。

该漆涂层随后接受如下耐受性试验：

盐水喷散试验，根据DIN 53167/IEC68-2-11进行；人造汗液试验，根据DIN 53 160；以及沸水中半小时浸泡试验；该漆涂层成功地通过了上述试验。

漆对底层物的粘附力测试采用交叉刻划（Gitterschnitt）试验，按照DIN 53 151进行，结果，该漆涂层中没有任何一部分被从底层物上揭下。

耐磨性试验的方法是，让漆涂层在250克的压力之下与10厘米宽的旋转海绵状磨轮（材料Scotch Brite）相接触。经过500转之后，未观察到磨损迹象，即使将该漆涂层事先暴露于一种包含5~10%（重量）己二酸二异丙酯、10~20%（重量）肉豆蔻酸异丙酯和0~10%（重量）PEG 40氢化蓖麻油的润肤剂醇溶液中达48小时，也未观察到。

耐气候学条件试验包括：采用按照IEC68-2-30的循环湿热试验、按照IEC68-2-14的温度循环试验以及按照IEC68-2-2的干热试验；该漆涂层通过了所有试验，未受到化学侵蚀。

该漆涂层的硬度极好：压力设定在最高档，即20 N，并装上合成树脂、铜或不锈钢的刮擦盘的Erichson抗刮伤试验机未能在该漆涂层表面留下任何刮痕。

对由300克GLYMO、1050克TEOS、36克马来酸以及450克水构成的漆组合物的试验获得了大致相同的结果。

实例2

将300克GLYMO、1040克TEOS、36克马来酸及450克水在室温下加入到反应容器中并剧烈搅拌约10分钟，于是得到按照本发明的漆组合物。随后，给聚碳酸酯底层物（Makrolon，拜尔公司）涂上底漆3-氨基丙基三甲氧基硅烷，涂底漆的方法为，将该底层物在3%（重量）底漆在醇中的溶液里蘸涂。在如此蘸涂处理的底层物上施加漆组合物并在130℃下固化20分钟。

对所得到的漆涂层进行实例1中所描述的各项试验，试验结果与实例1大致相同。

实例3

将3.0克GLYMO、10.4克TEOS、0.6克多元羧酸1,2,4,5-苯四酸及4.5克水在室温下加入到容积适当的反应容器中并剧烈搅拌约10分钟，于是得到按照本发明的漆组合物。随后，在充填玻璃的聚酰胺底层物（Durethane，拜尔公司）上施涂该透明漆组合物，并在160℃固化20分钟。

对所得到的漆涂层进行实例1中所描述的各项试验，试验结果与实例1大致相同。

实例4

将500克GLYMO、210克TEOS、60克马来酸及1000克乙醇在室温下加入到容积适当的反应容器中。随后，加入1130克二氧化硅颗粒的水悬浮体（Ludox TM50，杜邦公司），并对整个物料搅拌10分钟，于是生成按照本发明的漆组合物。继而，将该漆组合物喷涂到聚酰胺底层物（Durethane，拜尔公司）上，并在160℃固化20分钟，从而形成看不出任何裂纹的坚硬、耐磨漆涂层。该漆涂层的厚度为20微米。根据各成分的用量计算得知，该漆组合物包含65%（重量）SiO₂。对比之下，由实例1的漆组合物获得的漆涂层的SiO₂含量为50%（重量），不带裂纹。而如果控制实例1的漆组合物中TEOS的加入量，使由所述组合物形成的漆涂层中包含65%（重量）SiO₂，则所得漆涂层便出现了裂纹。

实例5

将包含由10.0克GLYMO、2.5克马来酸及100克甲乙酮构成的混合物的底漆喷涂到聚苯醚底层物（Noryl 731 S，通用电气公司）上。得到的底层物在80℃加热3分钟。随后，将漆组合物，它是将22.5

克GLYMO、2.7克马来酸、19.5克TEOS在45克醇中的溶液以及51克Ludox TM50剧烈搅拌10分钟而制成的，喷涂到所述底层物上，并在160℃下固化20分钟，从而形成漆涂层。

对该漆涂层进行一系列如实例1中所描述的耐受性试验，该漆涂层成功地通过了这些试验。

实例6

由10.0克GLYMO和2.5克马来酸在100克甲乙酮中的溶液的混合物构成的底漆，被喷涂到ABS底层物（Cycolac，通用电气公司）上，随后在80℃下加热3分钟。继而，将漆组合物，它是通过将300克GLYMO、520克TEOS、36克马来酸、650克甲乙酮以及540克Ludox TM50剧烈搅拌10分钟而获得的，喷涂到所述底层物上，并在80℃下固化20分钟，从而形成坚硬、耐磨的漆涂层。

所述漆涂层表现出按DIN 53 160的交叉刻划试验测定时的优异粘附力。若将该漆涂层事先在实例1中所描述的润肤剂溶液中暴露48小时，它仍能够通过该项测试。对比之下，涂有类似漆涂层，但未涂按照本发明的底漆的ABS底层物，用胶粘带轻易地就将其上的涂层揭去了。

实例7

图1表示一种电动剃须刀1，其刀头2和壳体3涂有按本发明方法加上的漆涂层。刀头2上备有保护涂层，其形成方法如实例4所述，其中该刀头即为底层物。壳体3备有漆涂层，其形成方法如实例6所述，其中壳体3即为底层物。

实例8

图2表示一种电振动剃须用具10，它包括壳体11、刀头12，以及刮削组件13，后者又包括外刮削件14和内刮削件15。外刮削件14包括一片精密金属箔，其上备有许多供胡须进入的小孔17。内刮削件15在箔14下面做往复运动并与箔片配合工作。图3表示此种箔片的局部剖视图。该箔片包括不锈钢底层物14A，其面朝内刮削件15的这一面上备有涂层14B，而其背朝件15的一面上备有涂层14C。涂层14B和14C均系采用按照实例1中所描述的本发明方法所获得的漆涂层。希望的话，涂层14B或者14C之一可省略。

举例说，该箔片的制造方法如下：

在反应容器中加入72克GLYMO、125克TEOS、8.6克马来酸及150克乙醇。继而，加入126克Ludox TM-50，并对形成的组合物搅拌10分钟，于是便获得按照本发明的漆组合物。将该漆组合物借助喷涂施加到不锈钢箔片14A的两面，并在160℃下固化20分钟，得到涂层14B和14C，各厚10微米。涂层14B和14C耐磨损且可耐受诸如剃须膏之类的个人护理用组合物的浸蚀，正如它们均通过了实例1中所描述的全部试验所证实的。而且，所述涂层足够柔软，允许被弯曲成供所述振动剃须用具使用所要求的精确形状。再者，涂层14C可降低皮肤与外刮削件14之间的摩擦，而涂层14B则可降低内、外刮削件之间的摩擦，并可能提供一条较为锋利的刮削边缘。

虽然在本实例中只举出箔片备有按照本发明的涂层，然而所述涂层也适用于加到剃须用具的其他零件上，如内刮削件上。

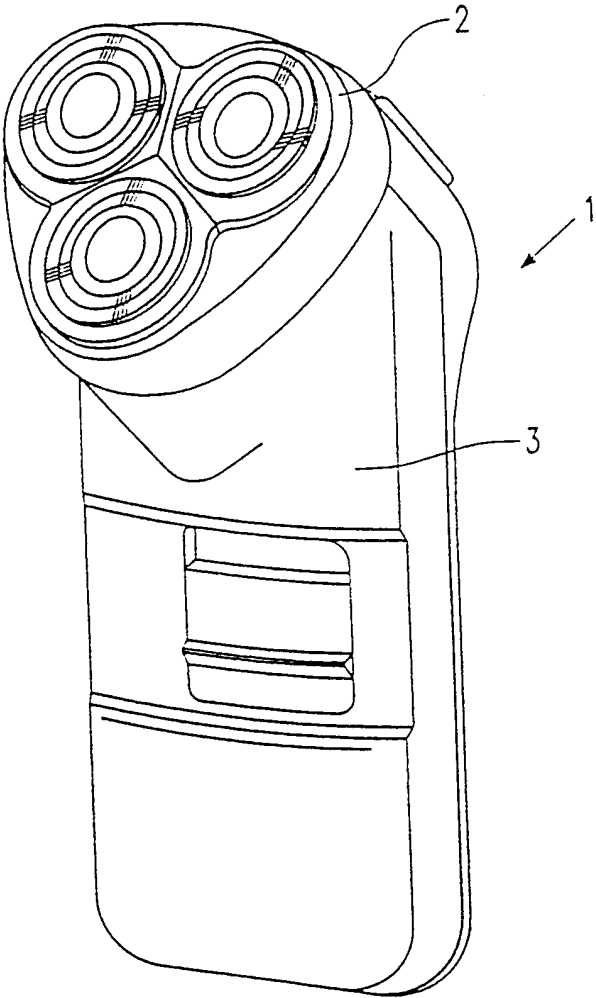


图 1

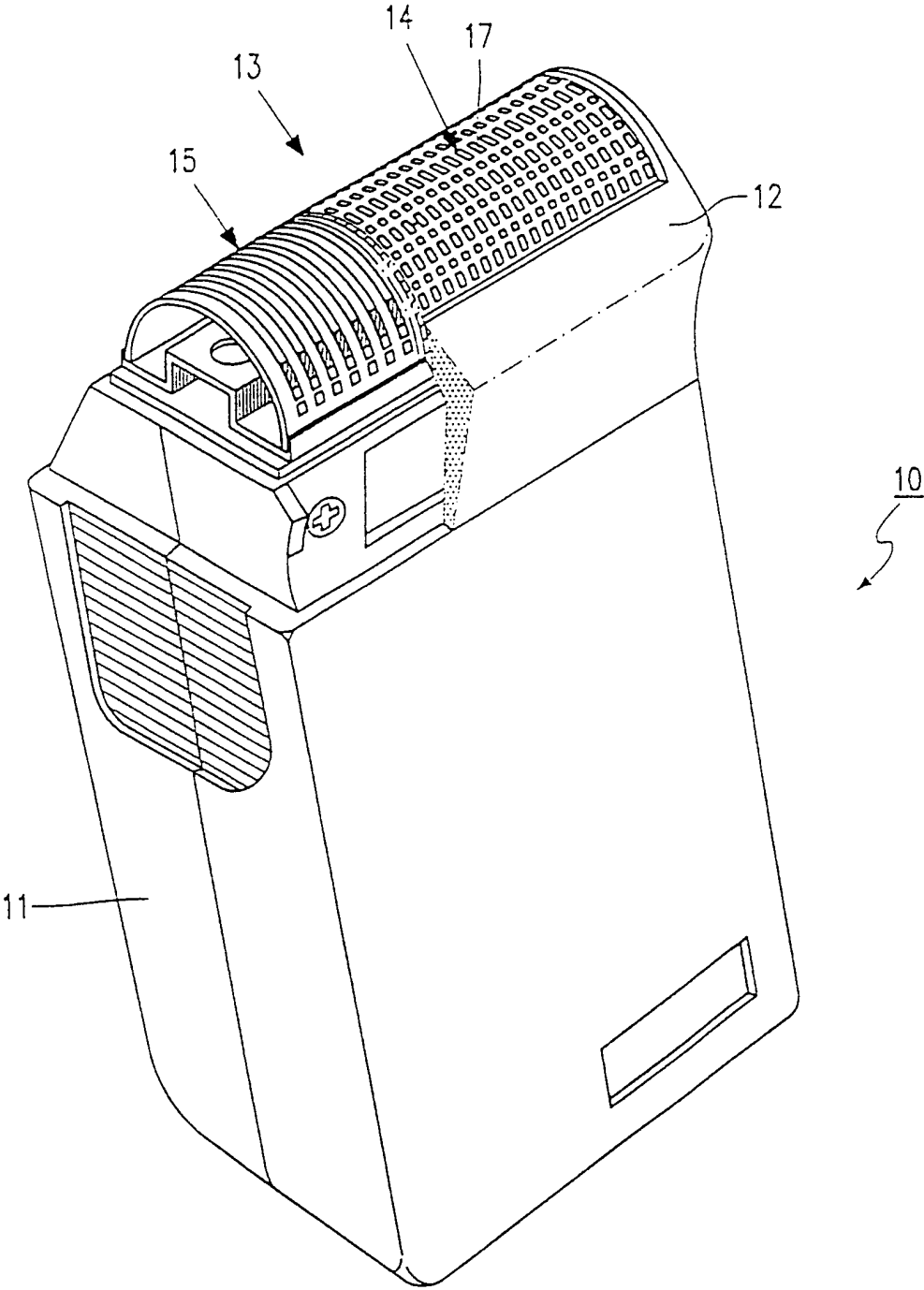


图 2

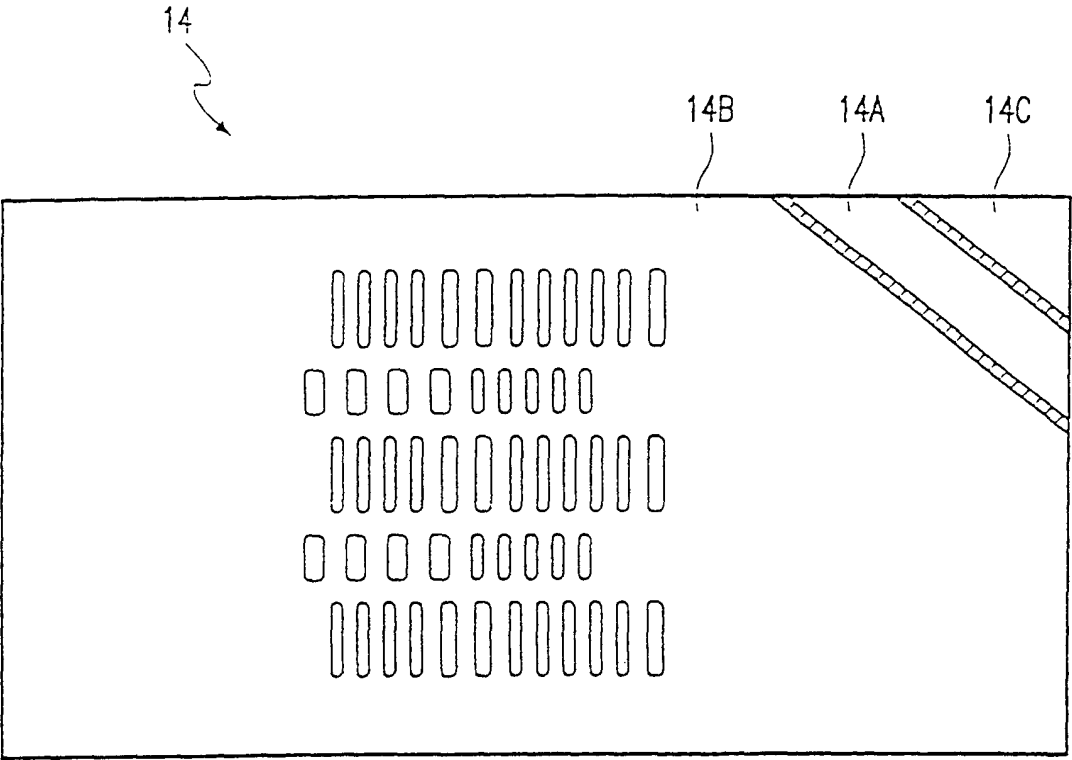


图 3