(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111741690 B
(45)授权公告日 2023.06.16

(21)申请号 201980014525.1
(22)申请日 2019.12.06
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111741690 A
(43)申请公布日 2020.10.02
(30)优先权数据
2018904670 2018.12.07 AU
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.08.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/AU2019/051343 2019.12.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/113286 EN 2020.06.11

(73)专利权人 皮肤防护有限公司
地址 马来西亚雪兰莪州
(72)发明人 胡坤富 林进强
N·B·S·巴拉克利希纳
(74)专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713
专利代理师 康健 王思琪

(51)Int.Cl.
G01V 15/00(2006.01)
审查员 沈洁云

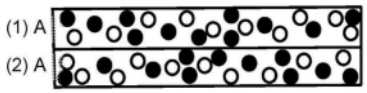
权利要求书6页 说明书44页 附图4页

(54)发明名称

可检测的和多重可检测的物品

(57)摘要

本申请涉及诸如手套等弹性体物品，用于生产该物品的组合物及其制造方法。弹性体物品含有用于通过金属检测器和/或X射线检测器的物品(或其部分)可检测性的颗粒。物品可以含有两种不同类型的颗粒-一种颗粒类型选自磁性颗粒、高导电性颗粒或其组合，第二种颗粒类型是含有一种或多种高原子质量元素(原子质量至少为132)的颗粒。颗粒可以涂覆有腐蚀抑制剂涂层，或者它们可以是未涂覆的。用于生产物品的组合物可以含有黏度改性剂。



CN 111741690 B

1.一种浸渍弹性体物品，其包含含有一个或多个膜层的弹性体膜，和至少两种类型的分散在至少一个所述膜层中的颗粒，所述至少两种类型的颗粒包括：

颗粒(a)：磁性颗粒和/或在20℃时电导率为至少3.0x 10^7S/m的导电颗粒，和

颗粒(b)：含有一种或多种原子质量至少为132的高原子质量元素的颗粒，

其中所述颗粒(a)的化学组成与所述颗粒(b)的化学组成不同，且所述颗粒(b)的密度为至少7.0g/cm^3，并且

其中所述物品是通过金属检测器和X射线检测器两者可检测的。

2.根据权利要求1所述的弹性体物品，其中，所述物品具有足够的颗粒和分布，其使得物品的尺寸为5.0mm^3的样品部分是通过金属检测器可检测的并且物品的100mm^2的样品部分是通过X射线检测器可检测的。

3.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其为可穿戴物品的形式。

4.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中所述物品的厚度在0.01mm至3mm的范围。

5.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其在500％伸长率下的模量为至少1.0MPa。

6.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其在500％伸长率下的模量为1.0-25MPa。

7.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其在500％伸长率下的模量为3.0-18MPa。

8.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其拉伸强度为至少8MPa。

9.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其拉伸强度为至少12MPa。

10.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其拉伸强度为至少14MPa。

11.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其拉伸强度为至少16MPa。

12.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其断裂伸长率为至少100％。

13.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其断裂伸长率为至少200％。

14.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其断裂伸长率为至少300％。

15.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其断裂伸长率为至少400％。

16.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其断裂伸长率为至少500％。

17.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中所述磁性颗粒和/或导电颗粒是铁氧体颗粒、导电颗粒或其混合物。

18.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中所述物品包含所述磁性颗粒，并且所述磁性颗粒基于平均直径的平均粒径小于5μm。

19.根据权利要求18所述的弹性体物品，其中所述磁性颗粒基于平均直径的平均粒径小于2μm。

20.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中所述物品包含所述磁性颗粒，并且所述磁性颗粒基于质量平均直径的平均粒径在0.5-1.5μm的范围。

21.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中所述物品包含所述导电颗粒，并且所述导电颗粒基于平均直径的平均粒径小于30μm。

22.根据权利要求21所述的弹性体物品，其中所述导电颗粒基于平均直径的平均粒径小于20μm。

23.根据权利要求21所述的弹性体物品，其中所述导电颗粒基于平均直径的平均粒径小于15μm。

24.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中所述物品包含所述导电颗粒，并且所述

导电颗粒基于质量平均直径的平均粒径在0.5-11μm的范围。

25.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中含有一种或多种高原子质量元素的所述颗粒选自由以下组成的组：钡化合物颗粒；铋化合物颗粒，钨金属或钨化合物颗粒或它们中的一种或多种的混合物。

26.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中含有一种或多种高原子质量元素的所述颗粒基于质量平均直径的平均粒径在0.1-20μm的范围。

27.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中含有一种或多种高原子质量元素的所述颗粒基于质量平均直径的平均粒径在0.8-20μm的范围。

28.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中含有一种或多种高原子质量元素的所述颗粒基于质量平均直径的平均粒径在0.8-15μm的范围。

29.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中颗粒(a)与颗粒(b)之比为1:99至99:1。

30.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中颗粒(a)与颗粒(b)之比为10:90至90:10。

31.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中颗粒(a)与颗粒(b)之比为50:50至90:10。

32.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量在基于所述物品重量的2.0％至80％的范围。

33.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量在基于所述物品重量的5-50％的范围。

34.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量在所述物品重量的10-20％的范围。

35.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量为至少2.0phr且不大于100phr。

36.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量为5-40phr。

37.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量为5-30phr。

38.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量为10-20phr。

39.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量为5-15phr。

40.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中所述颗粒(a)和颗粒(b)组合，并均匀地分散在至少一个膜层中。

41.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中所述颗粒(a)和颗粒(b)均匀地分布在其各自存在的所述弹性体膜的每个膜层中。

42.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中所述颗粒(a)和颗粒(b)均匀地分布在所述弹性体物品的所有膜层中。

43.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中所述物品包含多于一个的膜层，并且颗粒(a)和颗粒(b)均匀地分布在至少一个膜层中，并且至少一个膜层不含颗粒(a)和颗粒(b)。

44.根据权利要求1或2所述的弹性体物品，其中所述颗粒(a)均匀地分布在一个膜层中，并且颗粒(b)均匀地分布在另一膜层中，可选地另一层不含颗粒(a)和颗粒(b)。

45.根据权利要求1所述的弹性体物品，其含有黏度改性剂。

46.根据权利要求45所述的弹性体物品，其中，所述黏度改性剂以足以提供用于制备50-1200厘泊的所述弹性体物品的组合物的量存在，所述50-1200厘泊是使用Brookfield黏度计，在25℃、3号转子、30rpm，在24小时后测量的。

47.根据权利要求46所述的弹性体物品，其中所述黏度改性剂的量足以为所述组合物提供200-500厘泊的黏度。

48.根据权利要求1、2和45-47中任一项所述的弹性体物品，其含有基于多价金属的交联剂。

49.根据权利要求1、2和45-47中任一项所述的弹性体物品，其中弹性体选自由以下组成的组：羧基化或非羧基化聚丙烯腈丁二烯、天然橡胶、聚氯乙烯、羧基化或非羧基化聚氯丁二烯、硅橡胶、聚氨酯、合成聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯、热塑性弹性体、聚丁二烯及其组合或共聚物，或者含有卤化物取代基的橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯、丙烯酸类聚合物或聚丁二烯的改性聚合物或共聚物。

50.根据权利要求1、2和45-47中任一项所述的弹性体物品，其中弹性体选自由以下组成的组：羧基化或非羧基化聚丙烯腈丁二烯、天然橡胶、羧基化或非羧基化聚氯丁二烯、硅橡胶、聚氨酯、合成聚异戊二烯及其组合或共聚物。

51.根据权利要求1、2和45-47中任一项所述的弹性体物品，其中弹性体是羧基化或非羧基化聚丙烯腈丁二烯。

52.根据权利要求1、2和45-47中任一项所述的弹性体物品，其中存在于所述膜中的至少一种类型的颗粒涂覆有腐蚀抑制剂，所述至少一种类型的颗粒选自所述磁性颗粒、所述导电颗粒和所述含有一种或多种原子质量为至少132的高原子质量元素的颗粒。

53.根据权利要求1、2和45-47中任一项所述的弹性体物品，其为无支撑手套的形式。

54.一种用于生产浸渍形成的通过金属检测器和X射线检测器两者可检测的物品的弹性体膜形成组合物，其包含分散在整个所述组合物中的：

颗粒(a)：质量平均直径小于5μm的磁性颗粒和/或在20℃时电导率至少为$3.0x\ 10^7 S/m$以及质量平均直径小于30μm的导电颗粒，以及

颗粒(b)：含有一种或多种原子质量为至少132的高原子质量元素和质量平均直径小于20μm的颗粒，

其中所述颗粒(a)的化学组成与所述颗粒(b)的化学组成不同，且所述颗粒(b)的密度为至少$7.0g/cm^3$。

55.根据权利要求54所述的弹性体膜形成组合物，其中所述磁性颗粒和/或导电颗粒是铁氧体颗粒、导电颗粒或其混合物。

56.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中所述组合物包含所述磁性颗粒，并且所述磁性颗粒基于平均直径的平均粒径小于2μm。

57.根据权利要求56所述的弹性体膜形成组合物，其中所述磁性颗粒基于平均直径的平均粒径在0.1-5μm的范围。

58.根据权利要求56所述的弹性体膜形成组合物，其中所述磁性颗粒基于平均直径的平均粒径在0.5-1.5μm的范围。

59.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中所述组合物包含导电性颗粒，并且所述导电性颗粒基于质量平均直径的平均粒径小于20μm。

60.根据权利要求59所述的弹性体膜形成组合物，其中所述导电性颗粒基于质量平均直径的平均粒径小于15μm。

61.根据权利要求59所述的弹性体膜形成组合物，其中所述导电性颗粒基于质量平均直径的平均粒径在0.1-30μm的范围。

62.根据权利要求59所述的弹性体膜形成组合物，其中所述导电性颗粒基于质量平均直径的平均粒径在0.5-11μm的范围。

63.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中所述含有一种或多种高原子质量元素的颗粒选自由以下组成的组：钡化合物颗粒、铋化合物颗粒、钨金属或钨化合物颗粒或其一种或多种的混合物。

64.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中所述含有一种或多种高原子质量元素的颗粒基于质量平均直径的平均粒径在0.1-20μm的范围。

65.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中所述含有一种或多种高原子质量元素的颗粒基于质量平均直径的平均粒径在0.8-20μm的范围。

66.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中所述含有一种或多种高原子质量元素的颗粒基于质量平均直径的平均粒径在0.8-15μm的范围。

67.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中颗粒(a)与颗粒(b)之比为1:99至99:1。

68.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中颗粒(a)与颗粒(b)之比为10:90至90:10。

69.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中颗粒(a)与颗粒(b)之比为50:50至90:10。

70.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量为至少2.0phr且不大于100phr。

71.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量为5-40phr。

72.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量为5-30phr。

73.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量为10-20phr。

74.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中颗粒(a)和颗粒(b)的总量为5-15phr。

75.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中，颗粒(a)和颗粒(b)的总量为所述弹性体膜形成组合物重量的0.1％-10％。

76.根据权利要求54-55中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其包含黏度改性剂。

77.根据权利要求76所述的弹性体膜形成组合物，其中所述黏度改性剂以足以提供黏度为50-1200厘泊的所述组合物的量存在，所述50-1200厘泊是使用Brookfield黏度计，在25℃、3号转子、30rpm，在24小时后测量的。

78.根据权利要求77所述的弹性体膜形成组合物，其中所述黏度改性剂的量足以为所述组合物提供200-500厘泊的黏度。

79.根据权利要求54、55、77和78中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其含有基于多价金属的交联剂。

80.根据权利要求54、55、77和78中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其包含选自由以下组成的组的弹性体：羧基化或非羧基化聚丙烯腈丁二烯、天然橡胶、聚氯乙烯、羧基化或非羧基化聚氯丁二烯、硅橡胶、聚氨酯、合成聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯、热塑性弹性体、聚丁二烯及其组合或共聚物，或者含有卤化物取代基的橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯、丙烯酸类聚合物或聚丁二烯的改性聚合物或共聚物。

81.根据权利要求54、55、77和78中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其包含选自由以下组成的组的弹性体：羧基化或非羧基化聚丙烯腈丁二烯、天然橡胶、羧基化或非羧基化聚氯丁二烯、硅橡胶、聚氨酯、合成聚异戊二烯、热塑性弹性体及其组合或共聚物。

82.根据权利要求54、55、77和78中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其总固体含量为5-50％。

83.根据权利要求54、55、77和78中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其总固体含量为5-40％。

84.根据权利要求54、55、77和78中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中存在于所述膜中的至少一种类型的颗粒涂覆有腐蚀抑制剂，至少一种类型的颗粒选自所述磁性颗粒、所述导电颗粒和所述含有一种或多种原子质量为至少132的高原子质量元素的颗粒。

85.根据权利要求54、55、77和78中任一项所述的弹性体膜形成组合物，其中所述组合物包含所述磁性颗粒，并且所述组合物在所述弹性体膜形成组合物中还包含防腐蚀材料。

86.制造权利要求1-53中任一项所述的弹性体物品的方法，所述方法包括：

-将颗粒(a)-磁性颗粒和/或在20℃时电导率为至少3.0x 10^7S/m的导电颗粒，和颗粒(b)-含有一种或多种原子质量为至少132的高原子质量元素的颗粒掺入一种或多种弹性体膜形成组合物中，以及

-将模型浸入所述一种或多种弹性体膜形成组合物中或其每一种中，以生产包含一个或多个膜层的物品，其中所述磁性颗粒和/或所述导电颗粒和所述含有一种或多种高原子质量元素的颗粒分散在至少一个所述膜层中，

其中所述颗粒(a)的化学组成与所述颗粒(b)的化学组成不同，且所述颗粒(b)的密度为至少7.0g/cm^3。

87.根据权利要求86所述的方法，包括：

-将所述模型浸入权利要求54-85中任一项所述的弹性体膜形成组合物中；和

-在所述模型上干燥和/或固化所述弹性体膜形成组合物，以生产所述弹性体物品。

88.一种弹性体物品，其包含含有一个或多个膜层的弹性体膜和分散在至少一个所述膜层中的至少两种类型的颗粒，所述至少两种类型的颗粒包括：

颗粒(a)：磁性颗粒和/或在20℃时电导率为至少3.0x 10^7S/m的导电颗粒，和

颗粒(b)：含有一种或多种原子质量至少为132的高原子质量元素的颗粒，

所述弹性体物品具有在500％伸长率下的1.0-25MPa的模量，和/或至少100％的断裂伸长率，

其中所述物品是通过金属检测器和X射线检测器两者可检测的，

其中所述颗粒(a)的化学组成与所述颗粒(b)的化学组成不同，且所述颗粒(b)的密度

为至少7.0g/cm^3。

89.一种弹性体物品,其是通过权利要求86或87所述的方法生产的。

90.权利要求54-85中任一项所述的组合物在生产通过金属检测器和X射线检测器可检测的多重可检测的可穿戴物品中的用途。

91.权利要求1-53中任一项所述的弹性体物品作为金属可检测的、X射线可检测的且辐射衰减物品的用途。

可检测的和多重可检测的物品

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年12月7日提交的澳大利亚专利申请第2018904670号的优先权,在此通过引用并入其全部内容。

技术领域

[0003] 本申请涉及可由可在工业(例如食品工业)中用来检测异物的检测装置检测的弹性体物品。物品可以是可穿戴物品的形式,例如手套和手指套。物品可以由两类或更多类检测装置检测(即,它们可以是“多重可检测(multi-detectable)”的)。用于检测物品或其部分的检测装置可以是X射线检测器和金属检测器。

背景技术

[0004] 在食品生产工业和其他制造业中,重要的是要避免正在处理或正在通过生产线的产品的异物污染。检查生产过程中的食品和准备销售给消费者的包装形式的食品的系统需要考虑食品制备中使用的各种设备组件和工具。在食品生产线和其他制造工业中,食品处理者广泛使用一次性膜手套和指套,以避免通过接触食品处理者的手而污染食品。因此,在食品工业中,重要的是要确保手套、手指套及其任何碎片不会污染食品和加工流。

[0005] 在这样的工业中,检测器已经用于检测食品中的异物。金属检测器用于检测可能无意掉入食品中的磁性金属物体,例如螺钉、金属屑和其他金属物体。

[0006] 先前已经提出在用于制造一次性聚合物手套和手指套的聚合物组合物中包括细金属颗粒,例如黑色金属颗粒。包括此类颗粒有可能使金属检测器检测到手套、手指套或其部分,即污染物。但是,存在与此相关的许多问题。

[0007] 首先,污染物中低含量金属颗粒的可检测性可能存在问题。即,检测器的灵敏度与少量金属颗粒的结合可能使得污染物逃脱检测,特别是当食品中仅存在手套或手指套的一小部分时。增加用于制造手套/手指套的组合物中的颗粒的尺寸和/或百分比,会导致手套/手指套生产过程中的加工困难。增加检测器的灵敏度是增加粒径或荷载的替代选项,但是由于食品性质和/或检测器内周围电磁场引起的干扰,这可能是不可能的。

[0008] 另一个问题是,在潮湿条件下制备的食品或钠含量高或包装/包裹在金属箔包装中的食品会阻碍金属检测器检测含有金属颗粒的污染物的能力。例如,如果食品的包装是金属箔层压品,则金属检测器将无法区分含有金属的污染物(手套、手指套或其一部分)和包装。

[0009] 虽然在本领域中已经描述了一些据报道是金属可检测的手套产品,但是此类产品往往具有较高的厚度,以允许足够的可检测颗粒荷载,或提供所需的手套拉伸强度(请注意,较厚的膜往往更坚固,并抵消了由金属颗粒的荷载引起的膜的弱化)。对于PVC型金属可检测食品处理手套来说,这尤其是一个问题-与重量约为4克的不可检测手套重量相比,这种金属可检测PVC手套的重量通常约为7克。对于产品的佩戴者来说,这种较高重量/较厚的PVC型手套产品倾向于具有较低的“触感”(手套太厚,而不能通过手套获得感觉)。由于利润

低，食品行业通常不接受用于食品处理的高成本产品。另外，灵敏度低的手套通常在商业上是不成功的。

[0010] 可能出现的另一个问题涉及金属可检测颗粒在物品中以及在生产物品的组合物中的分布。包括在用于生产浸渍形成的物品的组合物中的重颗粒物质倾向于沉降在组合物中和/或聚集成块。这可能导致颗粒物质在最终产品中的分布不均。对于某些类型的弹性体材料，尤其是非PVC类型的乳胶材料而言，此问题可能更为突出。

[0011] 食品加工设施可能在不同位置使用不同类型的检测器；例如，金属检测器可能放置在原材料部分中，而X射线检测器则安装在成品部分中，以检测异物。这样的结果是，不同类型的手套——一种类型的手套适合金属可检测性，另一种适合X射线检测——需要佩戴至在生产线的不同部分工作的员工，或者可能需要在整个食品生产中工作的员工根据其位置不断改变手套的类型，因为他们围绕业务移动。对于一些技术方案而言，存在满足两种类型的检测系统的需求以避免该问题的手套/手指套产品是有利的。

[0012] 本发明的一个目的是提供新的弹性体物品，其具有改善的可检测性，或改善了产品中可检测颗粒的整体性能或分布，或为市场上的现有产品至少提供有用替代品。

发明内容

[0013] 根据本发明，提供了弹性体物品，其包含含有一个或多个膜层的弹性体膜和分散在至少一个所述膜层中的至少两种类型的颗粒，该至少两种类型的颗粒包括：

[0014] (a)磁性颗粒和/或在20℃时电导率至少为$3.0x\ 10^7$S/m的导电颗粒，和

[0015] (b)含有一种或多种原子质量为至少132的高原子质量元素的颗粒。

[0016] 这种物品及其膜体积为至少0.08mm^3的部分是多重可检测的。具体最小尺寸的物品或部分能够通过金属检测器和X射线检测器中的一个或两个进行检测。可以通过每种类型的检测系统检测物品的事实允许所述物品(或其一部分)通过一种形式的检测器得以检测，当通过第二种形式的检测器对物品进行检测存在障碍时(例当金属箔层压品包装掩盖了金属检测时)。在这方面，检测器是适于在诸如食品生产线等生产线中进行异物检测的类型。

[0017] 申请人发现，通过将两种类型的颗粒掺入弹性体膜的一个或多个膜层内，它们能够提供通过两种形式的检测器中每一种的足够高的可检测性程度，从而提供在广泛的应用中具有更大实用性的弹性体物品。磁性颗粒或导电颗粒能够被金属检测器检测到。虽然理论上也可以通过X射线检测某些形式的磁性颗粒，例如铁氧体颗粒，但是食品包装材料(例如金属箔)可能会掩盖或阻止检测含有此类铁氧体颗粒的污染物的能力。然而，申请人发现，通过掺入含有一种或多种高原子质量元素(例如钡或钨)的颗粒，即使包装于金属箔中，由于掺入的方式和使用X射线检测对高原子质量元素颗粒的高可检测性，也可以检测含有颗粒组合的污染物。

[0018] 在申请人确定了将两种不同类型的颗粒组合在弹性体物品中的吸引力后，申请人不知道是否有可能以不会严重影响膜性能的方式将此类颗粒掺入弹性体膜中，特别是考虑到提供有效可检测性可能需要的荷载。此外，对于诸如磁性颗粒、导电颗粒和/或具有高原子质量元素的颗粒等高密度颗粒，还存在在成弹性体膜组合物中无效分布的潜在问题，使得即使颗粒包括于液体胶乳组合物中，但是在物品生产过程中，例如浸渍形成过程中，它们

可能不会被吸收在弹性体膜层中。此外，从各种角度来看，需要对制剂或制造方法进行的任何修改都必须可行，包括最终的膜性能、颜色、混合物的流动性、膜的强度、膜的柔软性、膜的柔韧性(如由伸长率表示)等。在保持可接受的膜性能的同时，特别是对于手套产品而言，可实现多重可检测性的期望目标是不容易预测的或期望的。

[0019] 通过使用本文所述的一种或多种技术和组合物成分，申请人能够生产通过至少一种形式的检测器(金属和/或X射线)可检测到的产品，而不管被扫描潜在污染物的产品(例如，包装食品)是否含有金属。

[0020] 根据本发明，还提供了弹性体膜形成组合物，其包含分散在整个所述组合物中的：

[0021] (a)磁性颗粒和/或在20℃时电导率为至少3.0x 10^7S/m的导电颗粒，和

[0022] (b)含有一种或多种原子质量至少为132的高原子质量元素的颗粒。

[0023] 在优选的实施方案中，所述弹性体膜形成组合物还包含黏度改性剂。申请人完成的测试工作证明了黏度改性剂在确保掺入组合物中的颗粒在整个组合物中保持良好分散并被吸收到弹性体膜层中(特别是在浸渍生产过程中)，而不是在固化之前在膜层中以不均匀的方式从溶液中沉降出来或汇集的功效。

[0024] 弹性体物品中的颗粒可以是涂覆的颗粒或未涂覆的颗粒。下面提供了多重可检测物品中颗粒的可选涂层的进一步详情。

[0025] 根据本发明，还提供了制造弹性体物品的方法，该方法包括：

[0026] -将(a)磁性颗粒和/或在20℃时电导率为至少3.0x 10^7S/m的导电颗粒，和(b)含有一种或多种高原子质量元素(原子质量为至少132)的颗粒掺入一种或多种弹性体膜形成组合物中，和

[0027] -将模型(former)浸入所述一种或多种弹性体膜形成组合物或其每一种中，以生产包含一个或多个膜层的物品，其中(a)磁性颗粒和/或导电颗粒和(b)含有一种或多种高原子质量元素的颗粒分散在至少一个所述膜层中。

[0028] 在上述制造方法的概述中，应当理解的是，在考虑到不止一种弹性体膜形成组合物的情况下，可以将所用的不同类型的颗粒掺入单独的组合物中(以便分散在整个该组合物中，如同单个颗粒类型在该组合物中)，或者对于任何膜层组合物，可以分布该颗粒与两种(或三种)颗粒类型的组合。有几种可供选择的组合可用于制造颗粒分布在整个具体膜层中的膜。作为一个实例，在使用两种类型的颗粒(例如磁性颗粒和高原子质量元素的颗粒，或导电颗粒和高原子质量的颗粒)，并且生产了两层膜的情况下，这些颗粒类型中的每一种都可以存在于两层膜的不同层中，或者可以将颗粒合并于一个膜层中(另一层也含有相同的颗粒组合，或者仅含有一种颗粒类型，或者不含有颗粒)。在替代实例中，可以将每种类型(两种或三种类型)的颗粒掺入相同的弹性体膜形成组合物中，用于形成遍布含有这些颗粒的混合物或组合的膜层。可能存在含有一种颗粒类型、两种颗粒类型、三种颗粒类型或没有所述三种类别中的任何类别的颗粒的其他层。如果将所有三种颗粒类型都掺入到膜中，则可以将颗粒分别包括在三层膜的三个单独层中的每一个中，或者可以将颗粒的组合包括于两层膜的一个层或两个层中，或者单层膜中或其他方式。

[0029] 为了有助于进一步讨论，可以将分组(a)的颗粒分为两个亚组，即颗粒(a(i))-磁性颗粒和(a(ii))-导电颗粒。如前所述，可以与颗粒(b)一起使用这些颗粒类型中的一种或两种。

[0030] 如果该方法涉及将两种颗粒类型(即(a(i))和(b)或(a(ii))和(b))或全部三种颗粒类型即(a(i))、(a(ii))和(b)都掺入同一层或多层中,则该方法可以包括:

[0031] -将模型浸入如上所述的弹性体膜形成组合物(含有颗粒a(i))和/或(a(ii))和(b))中;和

[0032] -在模型上固化弹性体膜形成组合物,以生产弹性体物品。

[0033] 浸渍步骤可以进行一次或多次,以产生含有颗粒(a(i))和/或(a(ii))和(b)的多层膜。也可以进行一个或多个浸入不含有颗粒(a(i))、(a(ii))和(b)的成膜组合物中的步骤。

[0034] 这种浸渍生产技术特别适合于生产可穿戴的弹性体物品,例如弹性体手套和手指套,以及弹性体鞋袜(例如短靴、袜子等)。此类物品是合适的浸渍物品。该方法包括将具有预期物体形状的模型(例如手形模型、手指形模型或脚形模型)浸入弹性体膜形成组合物中,使用产品浸渍成型常用的任何先前或随后的步骤。但是,注意到可以使用其他技术例如挤出生产其他弹性体物品。

[0035] 在本发明的实施方案中,如上所述的可穿戴物品,例如手套形式的物品(但也可以是鞋类形式的物品),由于其辐射衰减性能而可以另外或替代地作为辐射屏蔽物品起作用。因此,本申请提供了上述弹性体物品作为屏蔽辐射的可穿戴物品的用途。本申请还提供了弹性体物品作为金属可检测、X射线可检测和辐射衰减物品的用途。本申请还提供了上述组合物在生产金属检测器和X射线检测器可检测的多重可检测物品中的用途。

[0036] 在开发上述物品、组合物和方法的过程中,申请人已经发现了生产适用于含有某些类型的颗粒的物品的可检测物品的其他挑战。申请人已经开发出解决这些问题的一系列解决方案,这些解决方案可以更普遍地适用于含有一类颗粒(例如,为物品提供金属可检测性的颗粒(a(i))和可选的其他类别的颗粒的弹性体物品。

[0037] 出现的一个问题是,某些类型的可检测颗粒可能是反应性的并易于腐蚀,特别是在存在水分和/或氧气的情况下。当将可腐蚀的金属颗粒用作颗粒类型(a(i))、(a(ii))或(b)时,特别是颗粒类型(a(i))——磁性颗粒或(a(ii))——高导电颗粒的一些类别时,这特别适用。对于熟悉本领域的技术人员而言,弹性体物品的形成通常涉及水基体系(例如,用于物品的浸渍形成的水基弹性体膜形成组合物),这会不利于在生产过程中或最终产品中可腐蚀的金属颗粒的稳定性。

[0038] 申请人已经发现,通过在颗粒周围(颗粒表面)引入保护层可以减少或避免这种颗粒的腐蚀,这减少、延迟或避免颗粒的腐蚀。特别是,颗粒可以包括腐蚀抑制剂涂层。在替代解决方案中,可以将膜改性以含有腐蚀抑制剂的非涂层内含物。膜中包括腐蚀抑制剂的方式需要使得在膜中产生抑制可腐蚀颗粒腐蚀的环境。最希望掺入弹性体物品中以增强磁可检测性、具有高磁性能(以提供高金属可检测性)的材料往往是更易腐蚀的材料-因此,上述建议解决了这一潜在问题。此类颗粒的涂层,或在含有该颗粒的膜中掺入腐蚀抑制剂的非涂层内含物,使弹性体物品(例如手套)以各种颜色充分生产。这是可能的,因为腐蚀(导致物品变色,这在浅色产品中更明显)被最小化或得以避免。另外,在颗粒上使用涂层可以产生其他改善,例如改善颗粒在整个成膜组合物中的分散,以及改善颗粒在物品上的均匀分布。

[0039] 因此,本申请提供了包含含有一个或多个膜层的弹性体膜的弹性体物品,其中至

少一个膜层包含分散在整个膜层中、由腐蚀抑制剂涂覆的磁性颗粒。

[0040] 腐蚀抑制剂产生保护性颗粒涂层，该涂层防止或减少磁性颗粒芯与在生产或使用过程中与膜层中的颗粒接触的水和/或氧气之间的接触。

[0041] 本申请还提供了包含含有一个或多个膜层的弹性体膜的弹性体物品，其中至少一个膜层包含分散在整个膜层中的磁性颗粒和腐蚀抑制剂，其中腐蚀抑制剂抑制膜中磁性颗粒的腐蚀。

[0042] 将这些选项组合在一起，本申请还提供了包含含有一个或多个膜层的弹性体膜的物品，其中至少一个膜层包含分散在整个膜层中的磁性颗粒，其中磁性颗粒涂覆有腐蚀抑制剂，和/或腐蚀抑制剂分散在含有磁性颗粒的整个所述膜层中。

[0043] 含有磁性颗粒和腐蚀抑制剂(作为涂层或非涂层内含物)的弹性体物品还可以包含分散在至少一个所述膜层中的：

[0044] -在20℃时电导率为至少3.0x 10^7S/m的导电颗粒，和/或

[0045] -含有一种或多种原子质量至少为132的高原子质量元素的颗粒。

[0046] 导电颗粒和/或高原子量元素颗粒可以是未涂覆或涂覆的颗粒。涂层可以是腐蚀抑制剂涂层。

[0047] 申请人在生产新产品时发现的另一个问题涉及将可检测颗粒(无论是单一类型的颗粒还是颗粒类型的混合物)分布在弹性体膜形成组合物中的能力，以便充分地分布在整个组合物中并在之后保持充分地分布在最终膜产品中。作为一个实例，具有良好的磁可检测性的颗粒倾向于非常重，并且在组合物中沉降和/或凝结成块。申请人尝试了多种方法以将颗粒有效地分布在成膜组合物中以生产浸渍物品，并且许多尝试的方法都失败了。面临的问题是，不可能以提供悬浮性能、同时避免生产线上的胶粘或加工问题的量使用一系列增稠剂。非假塑性增稠剂还倾向于在模型(例如手套状模型)上产生弹性体膜形成组合物的过厚层，这对最终产品的重量、厚度、灵敏度和其他性能具有不利影响。

[0048] 申请人对该问题的解决方案是，选择一类特殊的黏度改性剂，即假塑性黏度改性剂来解决该问题。这些黏度改性剂可用于有效地悬浮颗粒，同时避免物品浸渍形成的加工问题。所述黏度改性剂还允许颗粒保持悬浮足够的时间，用于有效的商业操作。申请人必须完成重大的工作来确定黏度改性剂的合适量，以在制造实用性和手套性能(厚度、颗粒分布、拉伸强度、模量等)方面实现所需性能平衡。

[0049] 根据这一方面，本申请提供了包含含有一个或多个膜层的弹性体膜的弹性体物品，其中至少一个膜层包含：

[0050] -分散在整个膜层中的至少一种类型的选自以下的颗粒：(a(i))磁性颗粒、(a(ii))在20℃时电导率为至少3.0x 10^7S/m的导电颗粒和/或(b)含有一种或多种高原子质量元素的颗粒，和

[0051] -用于实现所述颗粒分散在整个膜层中的假塑性黏度改性剂。

[0052] 本申请该方面的弹性体物品中包括的颗粒可以是单独的磁性颗粒(a(i))。颗粒可以是磁性颗粒与颗粒(a(ii))和(b)之一或两者的组合。如上所述，颗粒可以是涂覆的或未涂覆的颗粒。假塑性黏度改性剂的优选特征以及该组分的优选量如下文进一步详细描述。

[0053] 本申请同样提供了弹性体膜形成组合物，包含：

[0054] -至少一种类型的选自以下的颗粒：(a(i))磁性颗粒，(a(ii))在20℃时电导率为

至少3.0x 10^7S/m的导电颗粒和/或(b)含有一种或多种高原子质量元素的颗粒,以及

[0055] -用于将所述颗粒分散在整个组合物中的假塑性黏度改性剂。

[0056] 本申请还提供了用于生产上述弹性体物品的方法,该方法包括:

[0057] -将至少一种类型的选自以下的颗粒和假塑性黏度改性剂组合于弹性体物品形成组合物中,以使所述颗粒有效分散在整个组合物中:(a(i))磁性颗粒,(a(ii))在20℃时电导率为至少3.0x 10^7S/m的导电颗粒和/或(b)含有一种或多种高原子质量元素的颗粒;

[0058] -将模型浸入所述弹性体膜形成组合物中;和

[0059] -在所述模型上固化所述弹性体膜形成组合物,以生产所述弹性体物品。

[0060] 该方法还可以括以下步骤:

[0061] -在浸渍槽(dipping tank)中搅拌所述弹性体膜形成组合物,由此在将所述模型浸入所述组合物中的过程中将所述组合物的粘度保持在低于未搅拌的弹性体膜形成组合物的粘度的水平。

[0062] 鉴于生产方法是连续的,因此,在浸渍过程中继续搅拌,由此在浸渍过程中在浸渍槽中保持相对低黏度的组合物。

[0063] 在整个详细的描述中描述了物品、组合物和方法的显著特征。

附图说明

[0064] 现在要参考附图进一步详细地描述本发明,这些附图示出了本发明方面的非限制性实例。

[0065] 图1(A)、1(B)、1(C)、1(D)、1(E)、1(F)、1(G)和1(H)包含本发明八个选择性实施方案的示意图,该实施方案含有在层状弹性体膜中以不同布置方式存在的磁性颗粒和/或导电颗粒(以实心点表示)和含有一种或多种高原子质量元素的颗粒(以空心点表示)。对于含有颗粒的那些层,膜层标记为A,对于不含颗粒的那些层,膜层标记为B。

[0066] 图2是从根据本发明的实施方案和比较例生产

[0067] 的手套中采集的正方形膜样品的X射线图像。从左到右指示的样品是I、III、IV、V和II型的样品(II是比较例)。

[0068] 图3是从图2测试的四个相同的正方形膜样品拍摄的X射线图像(从左到右I、III、IV和V),然后是0.12mm厚的铝箔正方形(最右边)。

[0069] 图4显示了与图3相同的X射线图像,X射线图像下方的相关柱状图显示了与0.12mm厚的铝膜(标记为Al)相比的每个样品(I、III、IV和V)的检测强度(Y轴峰值)。

[0070] 图5是根据本文所述本发明之一的实施方案的涂覆的磁性颗粒的示意图。

[0071] 图6的图形显示了两种颗粒材料(x轴)的金属可检测性(y轴),其是通过参考与该颗粒材料同样可检测的等同铁球粒径测量的。颗粒材料从左到右是涂覆的铁颗粒和磁铁矿颗粒。

具体实施方式

[0072] 本节进一步详细描述了合成弹性体物品和制造方法。

[0073] 除非有相反的说明,否则本发明物品的一般特征描述、相应的成膜组合物及其生产方法同样适用于:

[0074] -含有颗粒(a)和(b)的组合的物品，

[0075] -含有腐蚀抑制剂涂覆的磁性颗粒或具有腐蚀抑制剂的非涂层内含物的磁性颗粒的物品，和

[0076] -仅含有一种颗粒类型(例如磁性颗粒，其是涂覆的或未涂覆的)且具有假塑性黏度改性剂的物品。

[0077] 弹性体物品

[0078] 适用于本发明的弹性体物品的实例包括可穿戴物品，例如手套、手指套、头套和鞋袜(包括袜子、短靴等)。手套可以是用于食品接触、食品加工和生物技术应用的手套。本发明还扩展到其他类型的手套，包括一次性手套、手术手套、检查手套、工业手套、实验室手套、辐照手套、工业手套、用于电子工业的无尘室手套、家用手套等。所述物品合适地是一次性弹性体物品。一次性弹性体物品的特征在于其厚度低(即薄膜)，这有助于总重量低和成本低，使产品适合在使用一段时间后丢掉。尽管弹性体物品优选是一次性弹性体物品，或者换句话说，是自支撑膜物品，但是相同的制剂可以用于生产支撑物品。支撑物品的一个实例是支撑手套。这种手套具有衬里，例如针织或编织衬里，将该衬里浸入弹性体膜形成组合物中以形成一层或多层弹性体膜，其中衬里包埋于其中。支撑物品，其具有掺入整个弹性体膜中的颗粒(a)和(b)的有效组合，可以适合不需要高感度的各种应用。这同样适用于含有腐蚀抑制剂涂覆的磁性颗粒或含有具有腐蚀抑制剂的非涂层内含物的磁性颗粒的物品。

[0079] 物品可以是浸渍物品(即，由浸渍的弹性体膜生产的物品，注意可以通过浸渍或任何其他合适的技术将颗粒掺入物品中)。在某些情况下，浸渍形成的物品是特别优选的。

[0080] 物品可包括单层膜或多于一个膜层(即多层膜)。膜层的数量可以为1-15层，例如1-3或1-4层。也可以存在其他涂层，例如滑爽涂层或粉末涂层以帮助穿戴。此外，可以存在促凝剂层或其他聚合物涂料层(即，除了弹性体膜层之外的其他层)。在一些实施方案中，手套是无衬里的。在一些实施方案中，手套是没有金属丝层的薄膜手套。

[0081] 弹性体膜的厚度可以为例如0.01-2.0mm。该范围的下限可以为0.01、0.02、0.05、0.1或0.2mm。厚度范围的上限可以为2.0、1.0、0.5、0.4、0.3、0.2或0.1mm。可以将任一上限和下限组合，以形成不受限制的范围，只要下限小于上限即可。示例性范围是0.01-0.3mm、0.02-0.2mm、0.05-0.10mm、0.03-0.08mm或0.05-0.08mm(对于薄或一次性手套和物品而言)，以及0.2-2.0mm(对于厚手套而言)。将厚度合适地测量为物品的“平均厚度”。在手套的情况下，使用三个点即手套的套口、手掌和手指处取得的厚度测量结果的平均值测量厚度。在除手套以外的物品的情况下，如果物品比手套小(例如，手指套)，则可以进行单点测量。在鞋袜或头套等其他物品的情况下，在三个间隔位置进行3点测量，然后计算平均值。在一些手套实施方案中，手套的重量可以为约1-5克，例如约4克或约3克。根据使用手套的目的，还可以生产含有颗粒(a)和(b)的重量较高和较低的手套。在支撑膜的情况下，物品的重量可以明显更高。关于膜厚度和重量的相同评论适用于含有腐蚀抑制剂涂覆的磁性颗粒或含有具有腐蚀抑制剂的非涂层内含物的磁性颗粒的物品。关于膜厚度和重量的相同评论也适用于仅含有一种颗粒类型(例如，磁性颗粒，其可以是涂覆的或未涂覆的)以及假塑性黏度改性剂的物品。

[0082] 在计算弹性体手套的整体厚度时，行业的标准实践(由相关标准D6319建立)是在三个点即套口、手掌和手指处测量手套的厚度。距离指尖13mm+/-3mm测量指尖的厚度；在掌

心测量手掌厚度，在距套口边缘25mm+/-5mm处测量套口厚度。取三个测量值的平均值建立手套厚度。根据ASTM D3767-03(2014年重新批准)中指定的程序进行厚度测量。简而言之，该程序包括根据测微计对每个测试样本所进行的三个测量值的中值来测量厚度。测微计可以是模拟的或数字的。作为实例，可以使用Mitutoyo模拟测微计型号7301或Mitutoyo数字测微计型号PK-101。

[0083] 尽管物品含有颗粒(a)和(b)(同时存在颗粒(a(i))和(a(ii))中的一个或两个)的大量荷载，但依然能够生产在500％伸长率下具有良好模量值的弹性体物品。本申请实施方案的弹性体物品在500％伸长率下的模量小于25MPa，并且在某些弹性体类型(例如腈)的情况下，通常小于18MPa。根据本发明的一些实施方案，某些产品中在500％伸长率下的模量可以小于25、20、18、17、16、15、14、13或12MPa。在500％伸长率下的模量可以高于1MPa，并且在某些情况下可以高于2、3、4、5、6、6.5、7、7.5或8MPa。在500％伸长率下的模量可以在基于上限之一(例如25、20、18、15、14、13或12)和下限(1、2、3、4、5、6、6.5、7、7.5或8)的范围内，其实例包括1-25、3-18、3-20、3-25、3-16、3-15、3-12、5-12和7-12MPa。较高的模量范围可能与较厚的弹性体膜有关。在300％伸长率下的模量可以为至少1.0MPa，例如至少1.5、2.0、2.5、3.0或3.5MPa。在300％伸长率下的模量可以小于7.0MPa，例如6.5MPa或更小，或6.0MPa或更小。模量值可以基于未老化的变体，但是优选基于老化的变体，或者基于未老化的和老化的变体两者。对于诸如含有高荷载的颗粒类型(a)和(b)组合(存在颗粒(a(i))和(a(ii))中的一个或两个)的手套等物品，具有该模量值为食品处理和类似应用中使用的手套产品提供了合适的柔软度。对于包含5wt％(或更多，例如10wt％或更多)的颗粒(a)和(b)的物品已经获得这些值是特别令人惊讶的。这同样适用于含有腐蚀抑制剂涂覆的磁性颗粒或含有具有腐蚀抑制剂的非涂层内含物的磁性颗粒的物品。对于含有涂覆的磁性颗粒和/或在含有磁性颗粒的膜层中包括腐蚀抑制剂的物品，可以实现上述在300％和500％下的模量值。相同评论也适用于仅含有一种颗粒类型(例如磁性颗粒，其可以是涂覆的或未涂覆的)以及假塑性黏度改性剂的物品。对于那些含有单个颗粒类型的物品，可以实现上述在300％和500％下的模量值。

[0084] 本申请实施方案的弹性体物品例如手套的断裂伸长率为至少100％。断裂伸长率甚至可以更高，例如至少200％，至少300％，至少400％，至少500％，至少550％，至少600％或至少650％。已经发现对于含有两种类型的颗粒的弹性体物品，如果断裂伸长率高于700％，则拉伸强度可能不够高。因此，在某些情况下，不建议较高的断裂伸长率。这同样适用于含有腐蚀抑制剂涂覆的磁性颗粒或含有具有腐蚀抑制剂的非涂层内含物的磁性颗粒的物品。相同评论也适用于仅含有一种颗粒类型(例如磁性颗粒，其可以是涂覆的或未涂覆的)以及假塑性黏度改性剂的物品。

[0085] 尽管在物品中包括了颗粒(a)和/或(b)(具有或不具有腐蚀抑制剂)，但是即使对于低厚度的膜，物品的拉伸强度也可能很高。所生产和测试的膜的拉伸强度高于8MPa，高于12MPa，高于14MPa和高于16MPa。对于一些实施方案，也可以实现更高的值，其中可以实现高于18、20、22、25、27和30MPa的拉伸强度。

[0086] 本申请的弹性体手套优选还满足或超过用于漏水性的ASTM D6319-00a。

[0087] 重量、厚度、模量、拉伸强度和伸长率的计算可以基于至少十个手套的样品。

[0088] 颗粒

[0089] (a(i))磁性颗粒

[0090] 磁性颗粒是由对外部磁场具有大的磁化率的材料形成的颗粒。合适的磁性颗粒包括铁磁性颗粒，例如由铁、镍、钴和/或钆形成的那些；亚铁磁性材料，例如铁氧体、磁铁矿和磁赤铁矿；以及反铁磁材料，例如赤铁矿、铬及其氧化物。这些材料可以存在于合金中，该合金还可以包含其他元素，例如铝、钡、锶、锌、钕、钇和锰。在一些实施方案中，磁性颗粒不含高原子量元素。

[0091] 磁性颗粒通常是致密颗粒。密度通常为2.0-23.0g/cm^3，优选5.0-9.0g/cm^3。

[0092] 颗粒(a(i))的平均粒径适当地小于5μm或小于2μm。合适的质量中值直径(D50)为0.5-1.2μm。粒径显著-如果粒径太小，则颗粒倾向于聚集，这在当前情况下是不希望的，因为需要在整个薄膜层中分散，以保持膜的物理性能和物品或其任何部分(高于最小可检测体积)的可检测性。粒径也不应太大，以除了避免在成膜组合物中颗粒快速沉降之外，还避免膜强度恶化。质量平均直径优选不大于1.8、1.6、1.4或1.2μm。质量平均直径优选为至少0.1、0.3或0.5μm，并且在某些情况下可以为至少0.6或0.7μm。

[0093] (a(ii))导电颗粒

[0094] 合适的导电材料是在20℃时电导率为至少3.0x 10^7S/m的材料，例如银、金、铜、铝及其合金。非磁性导电材料在一定程度上是可检测的(尤其是那些在20℃时电导率高于3.0x 10^7S/m的导电颗粒)，并且可以构成金属可检测颗粒(a)的一部分或全部。在一些实施方案中，导电颗粒不含高原子量元素。

[0095] 导电颗粒通常是致密颗粒。密度通常为2.0-23.0g/cm^3，优选2.5-20.0g/cm^3。

[0096] 颗粒(a(ii))的平均粒径适当地小于30μm，或小于20μm，或小于15μm。合适的质量中值直径(D50)为0.5-12μm。粒径显著-如果粒径太小，则颗粒倾向于聚集，这在当前情况下是不希望的，因为期望在整个膜层中分散，以保持膜的物理性能和物品或其任何部分(高于最小可检测体积)的可检测性。粒径也不应太大，以除了避免在成膜组合物中颗粒快速沉降之外，还避免膜强度恶化。质量平均直径优选不大于1.8、1.6、1.4或1.2μm。质量平均直径优选为至少0.1、0.3或0.5μm，并且在某些情况下可以为至少0.6或0.7μm。

[0097] (b)含有一种或多种高原子质量元素的颗粒

[0098] 高原子质量元素是原子质量至少为132的元素，涵盖了铯(原子质量132.91)和更高原子质量的元素。这包括第6周期元素(元素周期表的第六行或周期内的那些元素)。通常，(b)类型颗粒的一种或多种高原子质量元素应选自非气态和非放射性高原子质量元素。此类排除诸如氡(惰性气体)和钋的元素，并且排除放射性或气态的第7周期元素。在这些元素中，原子数为55-83的元素(从铯到铋)含有最合适的例子。元素合适地选自铯、钡、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥、铪、钽、钨、铼、锇、金和铋中的一种或多种。可以使用这些元素的氧化物、碳化物、硫化物、硫酸盐、铁氧体、碳酸盐、氢氧化物、卤化物、碲化物、钛酸盐、钨酸盐和钒酸盐。可以使用一种或多种元素的组合，或一种或多种元素的化合物。符合描述的材料的显著实例是钡化合物，例如硫酸钡、立德粉和/或钡铁氧体；铋化合物，例如氧化铋、氯氧化铋和/或钒酸铋；以及钨金属或钨化合物，例如三氧化钨、二硫化钨和/或碳化钨。

[0099] 颗粒(b)是适当致密的颗粒。颗粒(b)的密度可以为4.0-23.0g/cm^3。颗粒(b)的密度可以为至少7.0g/cm^3，至少10.0g/cm^3，至少13.0g/cm^3或至少15.0g/cm^3，并且优选为至多

22.0g/cm^3、21.0g/cm^{3}或20.0g/cm^3。可以组合任何上限和下限以形成范围。为了使手套的性能达到适当的平衡(就可检测性、分散性和悬浮性而言),范围可适当地为7.0-20.0g/cm^3,或15.0-21.0g/cm^3。

[0100] 适当选择颗粒(b)的粒径以掺入膜中。颗粒(b)的平均粒径合适地小于20μm。平均粒径(基于质量平均直径-D50)优选为<20μm、<15μm、<10μm,在某些实施方案中可以小于5μm。基于质量平均直径的平均粒径可以为至少0.1、0.3、0.5或至少1.0μm。可以组合任何上限和下限以形成颗粒(b)粒径的合适目标范围。提供良好性能平衡的合适的质量中值直径(D50)为0.5-15μm,例如1-5μm。申请人发现,如果D50太低,则即使采取其他步骤试图最小化结块,但也存在颗粒结块。这对产品的物理性能以及总体最低可检测性极限具有重大影响。

[0101] (注意,尽管在本发明的物品中可能存在的金属颗粒或导电颗粒中可能存在一些高原子质量元素,但出于本申请的目的,它们不被归类为"高原子质量元素颗粒",因为它们的主要特征是其磁性或导电性。高原子质量合金元素的量可高达磁性颗粒或导电颗粒重量的80%。如果颗粒具有磁性(a(i))或导电性(a(ii)),则该颗粒会分别视为构成颗粒类型(a(i))或(a(ii))。

[0102] 在此时还注意到,颗粒"类型"是指以物品中以特定化学组成和具有主要功能(即金属可检测性功能或X射线可检测性功能)为特征的颗粒的体积或主体。当提到两种或更多种类型时,这意味着两种体积的颗粒可以表征为在其化学组成方面彼此不同。在一些实施方案中,存在至少两种颗粒类型,一种颗粒类型提供金属检测器的可检测性,另一种颗粒类型提供X射线可检测性。

[0103] 颗粒的涂覆或包封

[0104] 取决于本发明的具体实施方案,可以在颗粒(a(i))的表面上或在颗粒(a(ii))或(b)上提供腐蚀抑制剂的保护层。腐蚀抑制剂可以包封颗粒或涂覆在外部周围。颗粒(颗粒芯)的形状可以是球形、杆状、片状或不规则的。

[0105] 作为背景,具体颗粒类型(基于金属的颗粒)的腐蚀可能由以下之一引起:(1)氧化(即一般腐蚀),(2)化学暴露于腐蚀剂(例如氯或硫),或(3)在最终使用中暴露于酸性或碱性物质(例如,酸性或碱性食品与含有颗粒的物品(例如手套)接触)。腐蚀类型(1)和(2)与用于制作物品的弹性体膜形成组合物中存在构成颗粒(a(i))、(a(ii))和/或(b)的可腐蚀颗粒特别相关。此类用于浸渍形成手套的组合物基于弹性体聚合物的水性悬浮液("胶乳"),其中所含的物质包括水、氯和/或硫,这些物质能引起颗粒腐蚀并因此导致变色。

[0106] ISO 8044将腐蚀抑制剂定义为,"当以适当的浓度存在于腐蚀系统(即,乳胶组合物或最终膜中)时能降低腐蚀速率,但不会显著改变任何其他腐蚀剂的浓度的化学物质"。腐蚀抑制剂在金属颗粒的表面上形成非反应性(惰性)层,以提供抗氧化性或耐腐蚀性(在其存在的环境中)。该试剂抵抗颗粒表面上的化学/电化学反应,因此至少减慢(或减轻)腐蚀过程。腐蚀抑制作用应充分,从而使得在产品保质期结束前,产品中的颗粒没有明显的腐蚀迹象。弹性体物品具有保质期,因为随着时间的流逝,弹性体性能劣化。保质期通常可以为约三至五年。

[0107] 腐蚀抑制剂的类型

[0108] 可以在本发明的实施方案中使用的腐蚀抑制剂(物质)的类型包括:

[0109] -硅酮,例如聚二甲基硅氧烷和二氧化硅,

[0110] -蜡,例如石蜡、微晶蜡、巴西棕榈蜡和矿物蜡,

[0111] -聚合物,例如丙烯酸聚合物、乙烯基聚合物和环氧树脂(该聚合物优选不同于形成弹性体膜的主要弹性体聚合物,并且腐蚀抑制剂的聚合物形式优选非弹性体聚合物),

[0112] -耐腐蚀金属盐(在某些领域中称为转化膜),例如金属磷酸盐(例如磷酸铁、磷酸锰和磷酸二氢锌)、金属硼酸盐和/或金属钨酸盐,以及

[0113] -以例如不锈钢、铬、锌和铝等耐腐蚀金属为基础的金属基涂料,即耐腐蚀金属涂料。

[0114] 可以使用同一类或不同类中的一种或多种上述腐蚀抑制剂的组合。

[0115] 腐蚀抑制剂的子类是疏水腐蚀抑制剂。这样的材料通过在颗粒周围形成排斥水的疏水涂层来提供腐蚀抑制作用,以保护芯颗粒免受水引起的腐蚀。实例包括疏水聚合物、蜡和硅酮。

[0116] 腐蚀抑制剂涂层的应用(或形成)方法

[0117] 可以在制备弹性体物品之前(即,在形成弹性体膜形成组合物之前)对颗粒进行处理以在颗粒上制备腐蚀抑制剂涂层,或者可以原位制备涂层(即,在弹性体膜形成组合物中形成,然后形成膜层)。在形成弹性体膜的过程之前,制备涂覆颗粒的方法包括:

[0118] (i)通过喷涂或湿磨或两者的组合将涂料直接施加到颗粒上;

[0119] (ii)将涂料混入颗粒和溶剂的混合物;或

[0120] (iii)使待涂覆的颗粒与导致颗粒组合物在颗粒表面转化成腐蚀抑制材料(即转化涂层)的试剂发生化学反应。

[0121] 可以在步骤(i)和/或步骤(ii)之前用增黏剂(下文解释)对颗粒进行预处理。

[0122] 在以上所有方法中,可以采用其他有助于颗粒分散和防止聚集的方法,例如超声处理。

[0123] 上面概述的技术(iii)包括使颗粒表面与合适的试剂,例如当与金属反应时形成所需转化涂层的酸,进行化学反应。这通常是在转化涂覆的过程中完成的,在该过程中,在金属颗粒的表面上化学形成或沉积了一层腐蚀抑制剂。可以通过转化涂覆方法形成的合适的腐蚀抑制剂涂料的实例是诸如氧化铁等氧化物、铬酸盐、磷酸盐、铝酸盐、草酸盐、锆酸盐和钼酸盐。在这种情况下,颗粒芯通常包含处于金属状态的金属或金属组合。因此,转化涂覆技术仅适用于某些类型的颗粒。

[0124] 腐蚀抑制层的功能

[0125] 腐蚀抑制剂涂层或层允许将金属颗粒掺入水基体系(例如水基弹性体膜形成组合物中)而不易受氧化影响。这使得能够生产含有具有更好的磁化强度或高原子量元素的纯金属颗粒或其合金的金属可检测手套,而无需担心那些金属/合金的腐蚀,从而使可探测性提高。这继而使得能够减少颗粒的量(按重量%或phr计),同时仍在小体积弹性体膜中实现足够的可检测性水平。

[0126] 申请人已经进行了测试,比较涂覆或未涂覆形式的铁基颗粒的性能。对于未涂覆形式的铁,使用磁铁矿(氧化铁),因为该材料本身具有耐腐蚀性(铁的可腐蚀性阻止其以未涂覆的形式使用)。对于涂覆形式的颗粒,使用铁金属,并先用硅烷类增黏剂涂覆,再用石蜡涂覆。测试了每种材料的金属检测强度(使用金属检测器时的可检测性)。对于相同的颗粒重量,具有涂层的铁金属的检测强度比磁铁矿(未涂覆)的高。这显示于图6中。可检测性测

试基于比较与特定直径的铁球相比的具体颗粒的检测强度-铁球的等效直径越大，可检测性越高。与未涂覆的氧化铁的0.5mm相比，涂覆的铁颗粒的金属可检测性与直径为0.7mm的铁球相当。因此，基于更可检测的物质(例如铁金属)，借助于腐蚀抑制涂层，这种改性使得能够在物品中使用更少量的金属颗粒。这允许以各种颜色丰富地生产手套。涂层可以是着色层，并且可以为物品(手套)提供相关的色调。否则，诸如手套等物品可能具有来自金属颗粒的金属光泽。

[0127] 功能层-增黏剂

[0128] 颗粒还可以包含功能层，功能层可以为颗粒芯(类型(a(i))、(a(ii))或(b))与涂层之间的增黏剂。这在图5中进行了示意性说明，其中X表示(类型(a(i)),(a(ii))或(b))的芯，δ表示增黏剂，Y表示腐蚀抑制剂涂层。

[0129] 增黏剂是促进或辅助涂层粘附于颗粒芯的材料。增黏剂可以是包含双官能团的化学物质。这些基团允许至颗粒芯材料和涂料粘附或反应。或者，可以将该层描述为能够与无机芯材料和可以是有机涂层(例如有机聚合物)的涂层反应并形成化学键的预处理层。增黏剂特别适合于有机涂层，并在无机芯(如铁或铝)和涂层(如丙烯酸)之间的界面上起作用，以增强两者之间的粘合。这是可选层。

[0130] 作为非穷举性实例，增黏剂的实例包括过氧化物，例如过氧化二枯基；二胺，例如4,4'-二氨基二苯基甲烷；双官能共聚物，例如聚丙烯接枝的丙烯酸；具有官能团的硅烷偶联剂，所述官能团包括环氧基、氨基、乙烯基、巯基和甲基丙烯酰氧基(硅烷偶联剂的实例是3-氨基丙基三乙氧基硅烷和3-(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷；钛酸酯偶联剂，例如新烷氧基钛酸酯；锆酸酯偶联剂，例如新烷氧基锆酸酯；铝酸酯偶联剂，例如烷基乙酰乙酸酯二异丙氧基铝。

[0131] 腐蚀抑制剂涂层相对于颗粒芯的量可以为5-50wt％。基于总颗粒重量，腐蚀抑制剂涂层的量可以可选地为10-35wt％或约10-15wt％。对于涉及向颗粒中添加涂层的涂覆技术，该量更容易确定。在转化涂层或原位形成涂层的情况下，可能更难确定相对量。然而，对于这种涂覆技术，该涂层足以包围芯并在颗粒周围产生有效的耐腐蚀涂层。

[0132] 颗粒的量

[0133] 颗粒(a)与颗粒(b)的相对量或比例可以概括地为1:99至99:1。颗粒(a)与颗粒(b)之比优选为10:90至90:10。在一些实施方案中，颗粒(a)与颗粒(b)之比为50:50至90:10。无论(a)是仅指(a(i))颗粒，仅指(a(ii))颗粒，还是指颗粒(a(i))和(a(ii))的组合，这些比均适用。如果颗粒(a(i))和(a(ii))均存在，则这些颗粒的相对量为10:90至90:10。当所有三种颗粒类型都一起掺入时，颗粒(a(i))与颗粒(a(ii))与颗粒(b)的相对量或之比可以概括地为1:1:98、1:98:1和98:1:1，或10:10:80、10:80:10和80:10:10。在一些实施方案中，颗粒(a)与颗粒(b)和(b)之比为30:20:50。如果颗粒是类型(a(i))的涂覆颗粒，则这些颗粒可以在不掺入颗粒(a(i))和(b)的情况下存在。

[0134] 颗粒的总量可以概括地为物品重量的2％至80％。在具体实施方案中，该量最小为物品重量的至少2％、3％、4％、5％、6％、7％、8％、9％或10％。仅对于金属检测而言，可以检测具有0.05wt％的颗粒(a)的手套，而当使用至少(约)2.0wt％的颗粒(b)时，手套的X射线检测得到增强。因此，颗粒(a)和(b)的优选总量为至少约2.0wt％。为了实现最佳膜性能，量合适地不大于物品重量的60％、50％、40％或30％。可以将任何最小值和最大值组合而没有

限制，以形成范围。值得注意的是，如果量为物品重量的约5％至40％，或5％至30％，或10％至30％，则在膜性能之间实现了良好的平衡(即该量不会高到将膜性能恶化到诸如手套之类的物品在市场上不被认为是市场上可接受的程度)，但是由于颗粒类型的平衡，达到物品所需的必需的最低可检测性(使得可以检测小碎片)。该范围特别适合于厚度为0.05-3mm，例如0.05-2mm，适当地为0.05-1mm的产品，尽管厚度超出此范围的产品也包括在本申请中。

[0135] 颗粒(a(i))、(a(ii))和/或(b)的量或者可以可选地通过参考产品中橡胶/弹性体的份数(每100份橡胶/弹性体)来计算。在一些实施方案中，颗粒的总量可以为2-100phr。仅对于金属检测而言，颗粒(a)的量可以最小为0.05phr，以产生金属可检测的产品，而对于X射线检测而言，为了增强x-射线检测，颗粒(b)的量优选为至少2.0phr。对于多重可检测性，颗粒(a)和(b)的数量总计应为至少(约)2.0phr。最小量可以为至少5phr或至少10phr，并且最大量可以为不大于50phr，不大于40phr，或不大于20phr。合适的范围包括5-40phr和10-20phr，以在可检测性、在成膜组合物中的良好悬浮和弹性体膜性能的良好维持之间提供合适的平衡。

[0136] 颗粒(a)和(b)的总量会影响物品的一部分的最小可检测性(最小可检测体积)。申请人已经进行了测试，以确定用本申请的物品可以达到的最小可检测性。申请人生产了含有80wt％的颗粒(a)和(b)的组合(这些颗粒以90:10的比存在)的手套。使用金属检测能够以0.08mm^{3}的体积检测到该产品，而通过X射线检测能够以0.05mm^{3}的体积检测到该产品。该测试中的金属检测被设置为具有0.5mm直径的铁(Fe)的检测灵敏度。X射线检测通过针对0.12mm厚的铝箔作为检测基准进行测试而进行。因此，该测试工作证明利用本申请的概念可以实现0.1mm^{3}的可检测性。对于包含较小体积的颗粒的产品，良好的目标最小可检测性可能会高于此，并且在商业上非常有用。因此，在一些实施方案中，可以通过金属检测和X射线检测(高于0.12mm厚的铝膜)以尺寸为0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1.0mm^{3}的样品体积检测产物。

[0137] 图1(A)、1(B)、1(C)、1(D)、1(E)、1(F)、1(G)和1(H)说明了一些用于分布颗粒的可选择的布置，用来生产具有颗粒(a)(可以是类型(a(i))和/或(a(ii)))和(b)的多重可检测物品。如图1(F)和1(G)所示，颗粒(a)和(b)可以存在于单独的膜层中，其中物品包含一个以上的膜层。颗粒均匀地分布在它们所存在的整个薄膜层中。在图1(G)的情况下，还具有不含颗粒(a)和(b)中的每一个的膜层。

[0138] 颗粒(a(i))、(a(ii))和(b)可以组合并均匀地分散在至少一个膜层中。这可以是单层弹性体膜物品的唯一膜层(图1(E))。或者，颗粒(a)(可以是(a(i))和/或(a(ii))颗粒)和(b)可以均匀地分布在弹性体物品的各膜层或所有膜层中。这在图1(A)中进行了显示。

[0139] 在其他实施方案中，颗粒(a)和(b)可以组合并均匀地分布在多层膜的另外两个层中。在这种情况下，可以具有膜的不含颗粒(a)和(b)的其他层。图1(B)、1(C)和1(D)显示了三种这样的布置。在图1(B)中，颗粒位于两个层内，并且多层膜的外膜层不含颗粒，在图1(C)中，两个外膜层都不含颗粒(a)和(b)，在图1(D)中，有交替的不含颗粒的膜层和含有颗粒的膜层。图1(B)和1(C)所示布置的优点是不含颗粒的层可以是着色的，并且这种布置，结合颗粒(a)和(b)的选择和荷载，能够使得生产着色的物品，其不具有可能在其他情况下与含有铁基颗粒的弹性体物品有关的灰色外观。本文所述的颜料和布置允许生产任何预期颜色的物品，例如手套。

[0140] 对于仅基于涂覆的类型(a(i))颗粒或仅基于一种颗粒类型(例如,涂覆的或未涂覆的磁性颗粒,和假塑性黏度改性剂)的实施方案,可以应用相同的布置和数量,但去除了类型(b)的颗粒。颗粒a(i)的量可以为物品重量的约2-80%,优选基于重量2-50%,2-40%,2-30%,2-20%,或物品重量的5-50%、5-40%、5-30%或5-20%,或物品重量的10-50%、10-40%、10-30%。如果存在所有三种类型的颗粒(无论这些颗粒是否是涂覆的还是未涂覆的),则类型(a(i))和(a(ii))的颗粒可以组合存在于同一层中,或者它们可以存在于单独的层中。这些颗粒类型之一可以与颗粒类型(b)组合。所有排列都是可能的。

[0141] 颗粒适当地充分分散在弹性体膜形成组合物中。这尤其适用于物品生产时的组合物,以确保在膜层中的均匀分布。颗粒不应是聚集体的形式(注意,聚集体包括难以解聚的牢固键合的颗粒簇)。在本发明的一些实施方案中,这通过使用假塑性黏度改性剂将颗粒分散在整个弹性体膜形成组合物中来实现。该黏度改性剂对于将颗粒的分散保持足够长的时间非常有效,以使由该组合物生产的最终产品保持充分分散的非聚集颗粒。可以对颗粒进行涂覆和表面处理。颗粒均匀地分布于其存在的膜层中。

[0142] 弹性体

[0143] 弹性体膜形成组合物包含悬浮液或乳液形式的弹性体形成聚合物(或简称为聚合物)。聚合物可以是天然橡胶或合成聚合物。聚合物是可以交联以生产弹性体膜的聚合物。聚合物可以是单一聚合物或两种或更多种聚合物的组合(共混物)。所述或每种聚合物可以是均聚物或共聚物、接枝或改性的聚合物或其共混物。

[0144] 聚合物可以含有游离离子键可交联基团、共价可交联基团或两者的组合。离子键可交联基团的实例是酸,包括羧酸盐、磺酸盐和酸酐,共价可交联基团的实例是双键。

[0145] 聚合物可以选自橡胶(天然或合成)、丁腈橡胶、聚氨酯、硅橡胶、聚异戊二烯、聚氯丁二烯、丙烯酸类聚合物(包括丙烯酸二烯嵌段共聚物)、苯乙烯-丁二烯、聚丁二烯、这些聚合物和其他聚合物/单体的共聚物(无规共聚物、嵌段共聚物或其他共聚物),以及这些聚合物或共聚物的改性形式(例如含有其他取代基的聚合物,例如羧酸盐、磺酸盐、卤化物或其他取代基)和热塑性弹性体。合适的热塑性弹性体的实例包括嵌段共聚物,例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯;热塑性聚氨酯和热塑性聚酰胺;热塑性硫化橡胶,例如硫化PP/EPDM复合物;共聚酯弹性体;茂金属催化的聚烯烃弹性体,例如极低分子量、线性低密度聚乙烯(VLMW-LLDPE);和反应器制得的热塑性聚烯烃弹性体。该物品通常是不含PVC的物品。

[0146] 可以使用的一类聚合物是通过共轭二烯单体和烯键式不饱和酸单体共聚获得的聚合物(羧基化聚丙烯腈丁二烯是这类共聚物的实例),合成聚异戊二烯、聚氯丁二烯、苯乙烯共聚物和/或聚氨酯。在共轭二烯单体的范围内,实例是1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、氯丁二烯和丙烯腈。关于烯键式不饱和酸单体,酸基可以是羧基、磺酸基或酸酐基。烯键式不饱和酸单体的实例包括丙烯酸或甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、马来酸酐、柠康酸酐、苯乙烯磺酸、富马酸单丁酯、马来酸单丁酯、单-2-羟丙基马来酸酯及其碱金属或铵盐。根据需要,所用的聚合物可以是羧基化的或非羧基化的。

[0147] 合适的聚合物的一个值得注意的实例是聚丙烯腈丁二烯。这可以是羧基化的或非羧基化的。这可以作为羧基丁腈胶乳(nitrile latex)和丁腈橡胶的混合物来提供。

[0148] 羧基化是指在聚合物链上存在羧酸(羧酸或酯)基团。羧基化可以通过与包含羧酸基团的单体形成聚合物,或通过将羧酸基团接枝到聚合物上来实现。作为合适的羧基化聚合物的实例,参考PCT/AU2014/000726和PCT/AU2014/000727,通过引用将其各自的全部内容并入本说明书。羧化度可以为5-15%,或5-10%。

[0149] 当使用浸渍方法生产手套时,最初以水性悬浮液的形式提供聚合物。水性悬浮液的pH合适地为至少9.0。弹性体膜形成组合物也可以被称为“合成胶乳组合物”或“乳胶组合物”。在本领域中通常使用表述“乳胶”或“橡胶”来泛指任何聚合物,并且以相应的方式使用“乳胶组合物”。乳胶不应理解为是指天然橡胶乳胶。

[0150] 在本发明的领域中,通常将弹性体形成聚合物的量称为100phr(每百份“橡胶”),并且将用于生产弹性体膜的组合物的剩余组分的相对量作为与100phr的弹性体形成聚合物相比的重量份数来计算。因此,对于为组合物中成弹性体聚合物重量的1/100的交联剂的量,交联剂的量称为1.0phr。

[0151] 用于生产弹性体物品的其他组分

[0152] 将弹性体形成聚合物与一种或多种交联剂交联以生产弹性体膜。可以使用各种交联剂。可存在于用于生产弹性体膜形成组合物的组合物中的其他试剂包括黏度改性剂、软化剂、抗臭氧剂、诸如pH稳定剂等稳定剂、表面活性剂、乳化剂、抗氧化剂、硫化剂、聚合引发剂、颜料、填充剂、着色剂和敏化剂。以颗粒形式添加这些试剂中的许多试剂。其他试剂作为液体添加。在使胶乳组合物(即,弹性体膜形成组合物)形成合成弹性体物品的形状之前添加这些试剂。在一些实施方案中,它们与交联剂同时添加。在其他实施方案中,它们在之后添加。

[0153] 弹性体膜形成组合物的一种重要组分是黏度改性剂,其解决了颗粒材料的高荷载而不沉降的问题。这将在下文进一步详细描述。

[0154] 交联剂

[0155] 交联剂类别包括离子交联剂和共价交联剂。在生产弹性体手套的过程中所用的一种或多种交联剂可以选自离子交联剂、共价交联剂及其组合。

[0156] 离子交联剂包括基于多价金属的交联剂。离子交联剂的实例包括多价金属氧化物交联剂(例如氧化锌和氧化镁),过氧化物(例如1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷,其可以以商品名Trigonox 29-40B-pd购买),和可溶性离子交联剂,例如多价金属的多金属氧化物(例如铝酸钠),多价金属的氢氧化物和多价金属盐,特别是可溶性三价金属基交联剂。可以使用本领域已知的其他离子交联剂中。这些包括在PCT/AU2016/050308、PCT/AU2016/050311和PCT/AU2016/050312中描述的交联剂,上述专利申请各自的全部内容通过引用并入。

[0157] 共价交联剂包括有机交联剂、硫和/或硫供体及其组合。

[0158] 硫可以以元素硫的形式添加。硫可以以硫供体的形式添加。合适的硫供体的实例包括氨基甲酸酯,例如硫代氨基甲酸酯(例如二丁基二硫代氨基甲酸锌(ZDBC)、二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZDEC);二甲基二硫代氨基甲酸锌(ZDMC);秋兰姆(例如二硫化四乙基秋兰姆(TETD)、二硫化四甲基秋兰姆(TMTD));四硫化双五亚甲基秋兰姆(DPTT);六硫化双五亚甲基秋兰姆(DPTH);六硫化双五亚甲基秋兰姆;硫脲(乙基硫脲(ETU)和二苯基硫脲(DPTU);噻唑(例如巯基苯并噻唑(MBT)、二巯化巯基苯并噻唑(MBTS)、2-巯基苯并噻唑锌盐(ZMBT));

胍(例如二苯基胍(DPG))和醛/胺基硫供体(例如六亚甲基四胺)。其他实例是本领域众所周知的,并且可以从各种公众可获得的来源获得。

[0159] 可以使用的其他交联剂可以选自交联单体、反应性寡聚物、聚异氰酸酯寡聚物、功能性可交联聚合物、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯的衍生物(例如乙二醇二丙烯酸酯、二(乙二醇)二丙烯酸酯、四(亚甲基/乙二醇)二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)、二(乙二醇)二甲基丙烯酸酯(DEDMA)、三(亚甲基/乙二醇)二甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯(TEDMA)),亚甲基双丙烯酰胺的衍生物(例如N,N-亚甲基双丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、N,N-(1,2二羟基乙烯)双丙烯酰胺),无甲醛的交联剂(例如N-(1-羟基-2,2-二甲氧基乙基)丙烯酰胺)、二乙烯基苯、二乙烯基醚、邻苯二甲酸二丙烯酯、二乙烯砜、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、多官能交联剂等。也可以使用这些交联剂的组合。

[0160] 广义上讲,根据最终物品性能的要求,可以使用任何量的交联剂。因此,组合物中交联剂的总量可以为0.01-14phr。然而,通常期望使交联剂的量(以及相关的成本或缺点)最小。交联剂的总量可以在以下范围之一内:0.01-14.5phr、0.2-12.5phr、0.3-10phr、0.1-10phr、0.2-10phr、0.3-9phr、0.5-9phr、0.8-9phr、0.3-8phr、0.5-8phr、0.8-6phr、1-5phr、2-9phr、3-10phr、3-7phr、1-3phr、0.01-0.5phr、0.01-1.0phr。

[0161] 离子交联剂的量可以为0.0-6.0phr,例如0.01-6.0或0.01-5.0phr。该量优选仍然更低,为0.01-3.0phr或0.01-2.0phr,0.01-1.0phr、0.01-0.7phr、0.01-0.6phr或0.01-0.5phr。

[0162] 硫的量可以为0.0-5.5phr。该量仍然可以更低,为0.0-3.5phr,例如0.01-3.0phr、0.01-2.0phr、0.01-1.5phr、0.01-1.0phr、0.01-0.7phr、0.01-0.5phr或0.01-0.3phr。

[0163] 硫供体的量可以为0.0-2.0phr,例如0.01-1.5phr、0.01-1.0phr、0.2-1.0phr、0.01-0.7phr、0.01-0.5phr、0.01-0.3phr、0.05-0.2phr、0.3-2.0phr、0.3-1.5phr或0.2-0.6phr。

[0164] 有机交联剂的量可以为0.0-4.0phr,例如0.01-4.0。该量仍然可以更低,为0.01-3.0phr,或0.01-2.0phr,或0.01-1.0phr。

[0165] 可以在形成所需类型的膜的合适时间点,将交联剂与胶乳组合物和弹性体膜形成组合物的其他组分组合。通常将交联剂与其他组分一起添加到胶乳组合物中,但是对于某些形式的交联剂(例如可溶性离子交联剂,包括铝酸钠)而言,存在涉及以下的预备步骤:形成交联组合物,并在受控条件下将其与胶乳组合,然后添加其他组分和第二交联剂。

[0166] 交联组合物

[0167] 在一些实施方案中,使用包含三价金属基交联剂的交联组合物。这适当地为包含以下的制剂形式:(i)三价金属源的溶液,结合(ii)强氢氧化物(例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵或其组合)和可选的(iii)机械稳定剂组合,pH为至少9.0。该交联组合物如上文所提及的PCT/AU2016/050308、PCT/AU2016/050311和PCT/AU2016/050312中的任一个所述。三价金属优选为铝,尽管这可以与参考的PCT申请中描述的任一来源互换。在提供约0.1-0.5phr三价金属源(例如铝酸钠、氢氧化铝或可溶性铝盐)的制剂中,选择这种交联剂允许形成具有适当性能的膜,即使在颗粒(a)和(b)的高荷载时。本文呈现的结果表明,与没有该试剂的对比制剂相比,使用这种交联剂选择显著改善膜性能。对于三价金属源,强氢氧化物的量适当地为0.01-5phr,通常为2:1-1:2(基于phr)之间的比例。因此,在一些实施方案中,

该量可以为0.05-1.0phr。除了影响交联组合物的pH之外，该交联组合物中的强氢氧化物还影响由溶液中的三价金属源形成的络合离子的稳定性，并影响三价金属的活化。该组合物中的机械稳定剂可以是水混溶性或水溶性有机多元醇，或水溶性或水混溶性增稠剂，其实例在食品或药物制造中是众所周知的。对于三价金属源，该试剂的量也可以为0.01-5phr，并且在一些实施方案中为2:1至1:2(基于phr)之间的比例。例如，该量可以为0.05-1.0phr或0.05-4.0phr、0.05-3.0phr、0.05-2.0phr、0.1-2.0phr、0.5-3.0phr、0.5-2.0phr或0.1-1.0phr。这种多元醇和增稠剂的实例包括甘油、糖和糖醇、麦芽糊精、多糖、聚甘油、淀粉、改性淀粉及其混合物。

[0168] 最初，当将这种交联组合物用作交联剂(或其中一种)时，制备相对较高浓缩的交联组合物，然后在使用前将其稀释。用于生产浓缩交联组合物的组分的相对量可以是每100重量份的水：

[0169] -0.01-5份的所述三价金属源；和

[0170] -0.01-5份的强氢氧化物(使用上述组分(a)时优选0.05-4份，使用上述组分(b)时为0.05-3份，或使用上述组分(c)为0.05-4份)，以及可选的

[0171] -0.03-15份的机械稳定剂(即，在混合物的情况下，总稳定剂；优选0.5-3份)。

[0172] 通常进行稀释以降低浓度，使得三价金属离子浓度降低至交联组合物重量的0.33-3.3％之间。基于三价金属源(具有0.01-0.5phr的强氢氧化物和0.03-1.5phr的稳定剂)，橡胶的用量phr通常为0.01-0.5phr。

[0173] 弹性体物品形成组合物的其他组分

[0174] 组合物的优选组分是黏度改性剂。

[0175] 致密的重颗粒(a)和(b)具有在弹性体物品形成组合物中沉降的趋势。这同样适用于涂覆的磁性颗粒类型(a)或(b)或未涂覆的磁性颗粒类型(a)或(b)，它们通常也是致密且重的。在考虑并测试了许多选择后发现，可以使用黏度改性剂来悬浮颗粒并稳定颗粒的分散。对于黏度改性剂是否在有效地悬浮颗粒中有效，尤其是考虑到颗粒的重量，以及黏度增加是否会不利地影响由适合生产诸如手套等薄膜物品所需厚度的组合物形成膜的能力，存在不确定性。关于组合物的流动性也存在不确定性，这可能不利地影响操作浸渍物品生产线的力学。另一个潜在的问题是空气在成膜组合物中的潜在滞留，这在浸渍过程中会在组合物表面上产生气泡。气泡是有问题的，因为膜层中的气泡会在物品中形成弱化区域或针孔，对于诸如手套等薄膜屏障产品而言，这是无法接受的。

[0176] 最终发现，通过使用赋予假塑性特征的黏度改性剂(即假塑性黏度改性剂)，可以在颗粒的悬浮之间达到平衡，同时避免过高的黏度和气泡滞留。假塑性特征允许通过增加剪切，通过搅拌来降低黏度。随着组合物搅动(搅拌)的增加，黏度可以降低至少25％。在某些情况下，假塑性黏度改性剂可导致黏度降低约50％(例如，以厘泊测量，黏度降低在25％至70％的范围，或黏度降低在30％至70％的范围)，这有助于释放滞留的空气。黏度改性剂和搅拌的组合获得悬浮颗粒的可接受黏度，避免空气滞留，并允许良好的加工/生产条件，包括良好的可泵送性(即将组合物从储罐槽泵入浸渍槽的能力)。超声处理也可用于帮助释放滞留空气的气泡，而不会引起颗粒沉降。

[0177] 在不特别要求使用假塑性黏度改性剂的一些实施方案(例如，对于多重可检测颗粒(a)和(b)一起使用)中，黏度改性剂可以是水混溶性或水溶性有机多元醇，或水溶性或水

混溶性增稠剂，其实例在食品或药物制造中是众所周知的。天然来源或衍生的黏度改性剂包括树胶、酪蛋白、糖、纤维素增稠剂、粘土等。合成黏度改性剂包括丙烯酸增稠剂、碱溶胀性增稠剂、蜡增稠剂和非缔合增稠剂。也可以使用黏度改性剂类型的组合，例如ASE和多糖。在本发明的实施方案中，使用非缔合增稠剂。应避免为组合物提供牛顿或剪切增稠性能的增稠剂，例如缔合聚氨酯增稠剂、用于牛顿流动特性的疏水改性聚醚增稠剂、聚乙二醇或丙二醇，因为它们无法提供所需的性能。

[0178] 在优选的实施方案中，并且在本发明的涉及使用单一颗粒类型(例如涂覆的或未涂覆的磁铁矿)和假塑性黏度改性剂的方面中，黏度改性剂必须是赋予乳胶混合物假塑性性能的改性剂。假塑性黏度改性剂的实例包括非缔合碱溶胀性乳液(ASE)型增稠剂(例如丙烯酸碱溶胀性乳液增稠剂)、诸如黄原胶等多糖和气相二氧化硅。可以使用纤维素增稠剂，但是次优选的。可以使用硅酸盐和活化的页硅酸盐，但这些是次优选的。ASE增稠剂是一类已知的材料，基于酸官能丙烯酸聚合物在水中的分散。Rheovis AS1125是一个实例，但许多其他实例是可得的。(但是，优选避免疏水改性的ASE增稠剂。)假塑性性能可以通过以下方式测量：制备含有所选黏度改性剂的制剂(含有胶乳、交联剂、颗粒等的浸渍制剂)，24小时后测量黏度(Brookfield黏度计，3号转子(spindle no.3)、30rpm)，并将其与24小时后在60rpm下测得的黏度进行比较。如果在60rpm时黏度较小，则这表示假塑性性能。优选地，假塑性性能是高假塑性性能。例如，期望的是，组合物的搅拌使组合物的黏度读数降低至少25％(在60rpm下，与30rpm相比)，优选使组合物的黏度读数降低至少30％或40％。

[0179] 当24小时后使用Brookfield黏度计，3号转子，在30rpm下测试时，以为弹性体膜形成组合物提供50-1200厘泊(cps)黏度的量适当使用黏度改性剂。如果无法用3号转子进行测试，则可以使用1号或2号转子。为了测试的一致性，测试应在25℃的温度下进行。根据表19(a)至20所示的测试结果，最优选的黏度范围为100-300、200-1200、200-1000、250-1000、200-500或250-800或500-1000。

[0180] 根据表19(a)、19(b)和20，不希望的值范围低于50cps且高于1600cps。但是，在某些情况下，黏度低于50cps是可能的，并可以依靠不断搅动来使颗粒在浸渍过程中保持悬浮并分散在整个组合物中，从而获得可行的产品。

[0181] 黏度改性剂的量可以为0.1-10phr，例如0.5-10phr或0.5-6.0phr，尽管这可以根据黏度改性剂的选择、不具有该改性剂的弹性体膜形成组合物的黏度、pH和温度而变化。最小量优选为至少0.5、0.75、1.0、1.25、1.5、1.75、2.0、2.25、2.5或2.75phr。最大量可以为10、9、8、7、6或5phr。这些量特别适合于丙烯酸增稠剂，例如ASE型增稠剂。这些量也适合多糖增稠剂。对于其他类型的增稠剂，该量可以大致相同，并且可以针对在较低浓度下具有更大效果的那些增稠剂(例如，HASE型增稠剂)进行调节。

[0182] 在一些实施方案中，在物品制造的后期阶段将黏度改性剂从物品中浸出。例如，在浸渍过程中，可以在洗涤阶段将黏度改性剂从固化产品中浸出。尽管如此，一些黏度改性剂仍残留在物品产品中，表明它存在于用于形成产品的组合物中。

[0183] 可以在弹性体膜形成组合物中使用稳定剂。稳定剂可以是例如阴离子表面活性剂和/或其他非离子表面活性剂。弹性体形成聚合物可以用稳定剂例如氢氧化钾、氢氧化铵和/或氢氧化钠的溶液稀释。稳定剂的使用量取决于弹性体膜形成组合物中所用的聚合物、组合物的pH和其他因素。稳定剂的范围可以为0.1-5.0phr，例如0.5-2phr，优选1.0-

1.5phr,其是用水,优选过滤水或去离子水或总固体含量为约5ppm水平的水稀释的。

[0184] 可以在弹性体膜形成组合物中使用乳化剂。合适的乳化剂包括烷基芳基硫酸钠、烷基硫酸钠或其他阴离子/非离子表面活性剂。乳化剂的使用量取决于弹性体膜形成组合物中所用的聚合物、组合物的pH和其他因素。乳化剂的量可以为约0.1-3phr。

[0185] 可以使用pH稳定剂来避免去稳定作用的可能性,这在聚合物含有羧酸基团的情况下是可能的。合适的pH稳定剂包括氢氧化钾、氢氧化铵和/或氢氧化钠。优选,pH稳定剂是氢氧化钾。可以将稀释的稳定剂溶液与聚合物混合。将混合物的pH适当地调节至约8.5至约12.5,或约8.5至约11.0。然后可以将一种或多种交联剂添加到混合物中。

[0186] 可以将抗氧化剂添加到本发明的弹性体膜形成组合物中。合适的抗氧化剂包括位阻芳基胺或聚合物位阻酚,以及Wingstay L(对甲酚和二环戊二烯的产物)。可以例如以0.0-5.0phr、0.0-3.0phr、0.0-1.0phr或0.3-0.5phr的量添加抗氧化剂。

[0187] 可以以0.01-10.0phr,例如1.5-2.0phr或1.0-3.0phr的量,添加选择用于其着色的诸如二氧化钛等颜料,以降低最终弹性体膜的透明度,还可以以所需的量添加着色剂。然后通过添加液体例如水将混合物稀释至目标总固体浓度。弹性体膜形成组合物中所用的颜料可以选自EN/USFDA批准的染料。

[0188] 可以在弹性体膜形成组合物中使用橡胶除臭剂。合适的橡胶除臭剂包括天然或合成来源的芳香油。橡胶除臭剂的量可以为约0.001-2.0phr。

[0189] 可以在弹性体膜形成组合物中使用润湿剂。合适的润湿剂乳化剂包括阴离子表面活性剂,例如十二烷基苯磺酸钠或月桂基醚硫酸钠,或非离子乙氧基化烷基酚,例如辛基苯氧基聚乙氧基乙醇或其他非离子润湿剂。润湿剂的量可以为约0.001-2.0phr。

[0190] 可以在弹性体膜形成组合物中使用消泡剂。消泡剂可以选自萘类消泡剂、硅酮类消泡剂和其他非烃类消泡剂或植物来源的精制油消泡剂。消泡剂的量可以为约0.001-2.0phr。

[0191] 也可以将弹性体膜形成组合物与无机填充剂共混。合适的无机填充剂包括碳酸钛钙、炭黑或粘土。优选,共混物中包括的无机填充剂的量单独或组合不超过75%。应当理解,共混的组合物应当保留有利的性质。

[0192] 敏化剂是可用于生产弹性体膜的组合物中,以控制浸渍(膜沉积)过程中在模具上保持涂覆的组合物的量的化学品。可用于生产弹性体膜的组合物中的本领域已知的敏化剂的实例包括聚乙烯基甲基醚、聚丙二醇、硝酸铵和氯化铵。量通常为0.01-2.0phr,例如0.1-1.0phr。当使用其他技术来控制模具上的膜厚度时,例如在将模具多次浸入用于生产弹性体膜的组合物中之前,将模具预先浸入促凝剂中,则用于生产弹性体膜的组合物可以不需要敏化剂。

[0193] 本领域技术人员应当能够容易地改变弹性体手套或成膜组合物的组分以适应情况。本领域技术人员还应当理解,以上列出的具体化学品或化合物旨在代表可用于配制弹性体膜形成组合物的常规材料,并且仅旨在作为组合物的每个此类组分的非限制性实例。

[0194] 可以通过以下步骤制备弹性体膜形成组合物:

[0195] -在添加到胶乳组合物中之前,溶解需要溶解的任何交联剂;

[0196] -将弹性体的分散体与交联剂合并,

[0197] -添加颗粒(a(i))、(a(ii))和/或(b),

[0198] -添加黏度改性剂,然后

[0199] -搅拌以使黏度改性剂在整个组合物中均质化,并将颗粒(a(i))、(a(ii))和/或(b)分布在整个组合物中,和

[0200] -稀释以减少制剂的总固体含量。

[0201] 优选在液体介质中预先制备颗粒(a(i))、(a(ii))和/或(b),所述液体介质可以包括起到防止所述颗粒在所述液体介质中凝聚或聚集的作用的离子和/或非离子表面活性剂、分散剂等。可以添加以改善分散体稳定性的其他添加剂是黏度改性剂、抗沉降剂和湿润剂。适当的是,胶乳组合物还可具有这类表面活性剂、分散剂和黏度改性剂,以防止组合物中颗粒的凝聚或聚集。抗沉降剂的实例包括气相二氧化硅、诸如膨润土等粘土(例如有机粘土)、聚酰胺、聚烯烃颗粒和磺酸盐。湿润剂的实例包括诸如丙二醇等二醇、诸如甘油等糖多元醇和其他合适的吸湿添加剂。

[0202] 在将模型浸入组合物中的持续时间内,应保持搅拌该组合物。

[0203] 弹性体物品的制备

[0204] 使该组合物形成为手套的形状,然后固化。固化广义地用于表示在物品内完成交联的阶段。固化条件是本领域技术人员已知的。

[0205] 可以使用任何已知的技术来形成期望形状的弹性体物品,包括浸渍方法、挤出或其他技术。

[0206] 浸渍方法包括将模型浸入组合物中,并在模型上固化组合物。然后将固化的产品(物品)从模型上剥离。浸渍是用于手套和手指套制造的特别合适的方法。

[0207] 使用浸渍方法制造手套的步骤总体上描述于PCT/AU2014/000726和PCT/AU2014/000727中。这些专利公开涉及无支撑膜产品的生产。如果要制作支撑膜,则可对该方法进行调整,包括在浸入弹性体膜形成组合物中之前,增加将编织或针织衬里装配到模型上的步骤。在这种情况下,存在使用促凝剂浸渍步骤的选项,或者可以省略促凝剂浸渍步骤。

[0208] 在一些实施方案中,用于浸渍形成诸如手套等物品的弹性体膜形成组合物的总固体含量可以为约5-50%,例如5-40%。但是,总固体含量可以更高。例如,如果使用诸如挤出或模制等其他方法生产物品,则可以使用热塑性弹性体,并且总固体含量可以高达100%。

[0209] 一种以浸渍方法生产产品的合适方法可以包括:

[0210] -将模型浸入包含阳离子多价离子的促凝剂中,例如钙促凝剂,以生产促凝剂涂覆的模型;

[0211] -在搅拌和可选地超声处理弹性体膜形成组合物以维持颗粒在组合物中的分散的情况下,将促凝剂涂覆的模型浸入上述含有黏度改性剂的弹性体膜形成组合物中;

[0212] -可选地重复浸渍步骤一次或多次,并在随后的每个浸渍步骤之前进行干燥或部分干燥;

[0213] -干燥和/或固化所述弹性体膜形成组合物以生产弹性体物品。

[0214] 如上所述,如果要制作支撑膜产品,例如支撑手套,则可以执行上述方法概述中的促凝剂浸渍步骤,也可以将其除去。另外,存在在有或没有敏化剂的情况下进行该步骤的选项。模型可以装配有衬里(例如编织或针织衬里),该衬里的表面可以有也可以没有促凝剂层(并且可选地具有或不具有敏化剂),然后将具有装配的衬里的模型浸入弹性体膜形成组合物中,然后进行所述的其他步骤。

[0215] 一些实施方案中基本方法步骤的进一步细节如下：

[0216] 可选步骤(a)将模型浸入溶液形式的含有多价离子的促凝剂中

[0217] 合适的模型基于要生产的物品的形状(例如,对于膜是平的或对于手套是手套形的),将其浸入溶液形式的含有多价离子的促凝剂中。将模型浸入含有多价离子的促凝剂中,从而在模型的表面上留下带电离子的薄涂层。带电离子涂层可通过电荷相互作用帮助控制用于形成弹性体膜的组合物的量,在浸入组合物中后该弹性体膜将随后保留在模具的表面上。通常使用含阳离子多价离子的凝结物,例如钙促凝剂。促凝剂中多价离子的浓度可以广泛地为促凝剂溶液重量的0.0-25％(以多价离子溶液中多价离子化合物来测量)。

[0218] 可选步骤(b)干燥或部分干燥促凝剂浸渍的模型

[0219] 如果将模型浸入促凝剂中,则在此步骤之后干燥或部分干燥该模型。

[0220] 步骤(i)将模型浸入弹性体膜形成组合物中,以在模具上产生弹性体膜形成组合物层

[0221] 将模型浸入用于产生弹性体膜的组合物中,其实施方案已在上文进行了详细描述。浸渍的持续时间、温度和模型的表面温度可以如上文引用的PCT公开中所述。如果要制作支撑膜,则可能需要先将衬里装配在模型上的步骤。

[0222] 步骤(ii)干燥或部分干燥模型上的弹性体膜形成组合物层

[0223] 该步骤的条件和细节可以如上文引用的PCT出版物中所述。本文所述的制造方法包括单层或多层弹性体膜的制备。因此,在一些实施方案中,该方法可以包括步骤(v),其包括在该步骤之后直接干燥并固化模型上的层状弹性体膜以制备单层弹性体膜。在其他实施方案中,该方法可以在该步骤之后包括多次重复可选步骤(iii)和(iv),以产生多层弹性体膜。

[0224] 步骤(iii)将涂覆有干燥或部分干燥的弹性体膜形成组合物层的模型浸入弹性体膜形成组合物中,以在模具上产生另一层弹性体膜形成组合物

[0225] 该步骤是可选的,并且在生产多层物品时存在。此步骤的详情如上文引用的PCT公开中所述。

[0226] 步骤(iv)可选地重复干燥或部分干燥步骤(ii)和进一步的浸渍步骤(iii)

[0227] 该步骤是可选的,并且在生产多层物品时存在。在多层物品中,层数可以是2、3或更多。此步骤的详情如上文引用的PCT公开中所述。

[0228] 步骤(v)在干燥和固化之前的可选的其他步骤

[0229] 可以采取进一步的步骤来微调弹性体膜或物品的制造。这些步骤的详情如上文引用的PCT公开中所述。简而言之,可以将膜或物品浸出以除去可提取的组分,可以应用涂料,可以进行卷边(beading)/加袖套(cuffing)和/或可以使产品通过固化或硫化炉以蒸发膜中的水,并实现更好的交联。

[0230] 步骤(vi)干燥和/或固化模型上的层状弹性体膜

[0231] 此步骤的详情如上文引用的PCT公开中所述。

[0232] 步骤(vii)其他步骤

[0233] 在从模型上剥离手套之前,可以以任何合适的顺序执行的其他可选步骤包括冷却、氯化、固化后漂洗、聚合物涂覆和其他干燥步骤。固化膜也可以冷却/氯化/在热水中中和-后浸出(post-leach),以及可选地浸入润滑剂溶液或任何不含硅酮/不含硅酮的聚合物

中,以实现容易的剥离和更好的穿戴。尽管不是特别希望的,但是可以应用的任何可选的涂层可以另外含有颗粒类型(a)和/或(b)。

[0234] 步骤(viii)剥离

[0235] 在形成过程结束时,将膜或物品从模型上剥离。可选地,根据需要,可以在剥离后倒置手套以将里层切换到外部。

[0236] 金属检测器和X射线检测

[0237] 本发明实施方案的物品或其小体积部分(例如,约至少0.05mm^3,例如约0.08mm^3,或0.05-1.0mm^{3}的另一部分尺寸,或大于1.0mm^{3}的任何尺寸)能够通过金属检测器和X射线检测器进行检测,即使存在背景金属,这是由于存在颗粒类型(b)。可检测部分的尺寸可以为约0.08、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、2.0或5.0mm^3。可以将可检测体积转换为具体面积(基于膜厚)。对于厚度为0.01-2mm的膜,优选膜的面积为约0.03mm^2-100mm^{2}的部分是可检测的。该厚度范围的膜的可检测部分的面积尺寸可以为约0.05、0.08、0.1、1、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、200或500mm^2。检测物品或其部分是否存在的合适金属检测器是Anritsu Duw-M5系列KDB3005AHF金属检测器系统,其检测灵敏度是直径为0.5mm的铁球。合适的X射线检测器是Anritsu KD74系列KD7416DWH X-射线检查系统。

[0238] 产生金属检测器(例如,本文中指定的金属检测器系统)中指示存在金属的信号输出的任何物品(或其部分)都视为是金属可检测的。根据所用的金属检测器的类型,信号输出可以是音频、视频或其他形式。在X射线检测器中产生的信号输出大于基于不含颗粒(a)和(b)的对比物品样品的基线信号的任何物品(或其部分)都视为是X射线可检测的。(在实施例中,由不含颗粒(a)和(b)的制剂B生产的手套用作设定基线的对比物品样品。如果不测定其他对比物品样品,出于测定X射线可检测性的目的,该制剂可以用于设定对比物品样品。)优选地,该物品(或其部分)相对于厚度为0.06mm的铝箔的基线是X射线可检测的。在一些实施方案中,物品(或其部分)具有较高的X射线可检测性——相对于厚度为0.09mm的铝箔的基线是可检测的。在一部分的情况下,该部分的尺寸如上所述。值得注意的事实是,可以在这种检测器中检测出物品的非常小的部分。

[0239] 已经发现,与相同厚度的不含颗粒(a)和(b)的类似对比产品相比,在本发明实施方案的物品中包括颗粒(a(i))和(b)改善了迁移测试结果。在一些实施方案中,根据EN标准EN 1186,相对于50%乙醇:水的混合物测量,物品的迁移测试结果小于10mg/dm^2。在一些实施方案中,迁移测试结果小于9mg/dm^2、小于8mg/dm^2、小于7mg/dm^{2}或小于6mg/dm^2。对于较薄的手套,迁移测试结果甚至可能小于4.0mg/dm^2。该测试是物品(手套)的可溶性和不溶性组分向食品或基于测试的等同物中迁移的量度。对于打算与食物接触的物品,重要的是具有低的迁移结果,并且已经发现本发明实施方案的物品满足这种要求。

[0240] 在权利要求书和前面的描述中,除非上下文由于明确的语言或必要的暗示而另有要求,否则词语“包含(comprise)”或诸如“包含(comprises)”或“包含(comprising)”等变体以包括性含义使用,即用于说明要求在本发明的各种实施方案中存在所述特征,但不排除存在或增加其他特征。另外,除非上下文另有指示,否则提到“a(一个/种)”指定特征,应当解释为提到一个/种或多个/种指定特征。因此,“黏度改性剂”是指存在一种或多种这类黏度改性剂。

[0241] 实施例

[0242] 现在参考下述涉及弹性体膜手套制备的非限制性实施例更详细地描述本发明。

[0243] 生产弹性体手套的总体程序

[0244] 在下文列出的实施例中,除非有相反的说明,否则采用下述总体程序生产弹性体手套。

[0245] 1.交联组合物的制备

[0246] 对于那些含有交联组合物的实施例,其制备如下。将一份铝酸钠作为选择的多价金属源,以及一份氢氧化钠和一份氢氧化钾作为碱,和一份甘油作为稳定剂,与6份水合并。然后,将一份这种初始浓缩物与10份水合并,产生交联组合物,该交联组合物含有96份水以及铝酸钠、NaOH、KOH和甘油各1份。将该组合(combination)在升高的温度(通常约95℃,但从80℃到沸点的任何温度都可以)下加热,以通过形成带负电荷的多价金属络合离子溶解多价金属。所获得的交联组合物中金属离子的浓度分别为总溶液重量的0.66%或0.33%。溶液的pH为约12-13。

[0247] 2.乳胶组合物的制备

[0248] 由下文具体实施例所述选择的丁腈乳胶和其他组分制备弹性体膜形成组合物。一些实施例含有步骤1所述的交联组合物,而有些实施例则没有。用于生产具体层的膜的胶乳制剂含有颗粒(a(i))、(a(ii))或(b)或它们的组合。参与配制乳胶的步骤包括:

[0249] -按照上述步骤1配制交联组合物(如果存在于胶乳制剂中);

[0250] -将弹性体的分散体与包括任何硫和促进剂(accelerator)(以及步骤1的可溶性离子交联剂,如果使用的话)的交联剂合并,然后

[0251] -添加颗粒(a(i))和/或(a(ii))和/或(b),然后

[0252] -添加黏度改性剂,然后

[0253] -搅拌以使黏度改性剂在整个组合物中均质化,并将颗粒(a(i))和/或(a(ii))和/或(b)分布在整个组合物中,和

[0254] -稀释以减少制剂的总固体含量。

[0255] 3.洗涤

[0256] 对模型进行预清洗,以除去任何在除去先前在模型上制作的手套后残留的残留物。在弱酸/弱碱和热水中清洗模型。然后通过用鼓风机或气幕吹空气或使用具有温度在105℃以上的热空气的烘箱干燥模型。

[0257] 4.促凝剂浸渍

[0258] 将清洁后的干燥模型浸入促凝剂浴中,促凝剂浴含有溶液重量0-50wt%的硝酸钙。促凝剂还含有润湿剂(0.001-1.0%)和消泡剂(0.001-1.0%)。在一些实施方案中,不需要促凝剂浸渍。在此处实施的实施例中,促凝剂含有7-15%的硝酸钙。

[0259] 5.浸渍步骤

[0260] 将涂覆有干燥的促凝剂的模型浸入含有上文步骤2所述胶乳组合物的槽中。将组合物保持在约20-35℃的温度下,并在罐中不断循环。可用超声处理来避免气泡。

[0261] 6.干燥

[0262] 将组合物涂覆的模型在凝胶烘箱中在约80-300℃的温度下凝胶化,持续时间为2-300秒。

[0263] 7.预浸出(Pre-leaching)

[0264] 此步骤是可选的。在最终浸入胶乳组合物中然后胶凝化之后，完成预浸出。预浸出是通过在温水中漂洗一小段时间来进行的。在一系列槽中，在环境温度与95℃之间的任何温度下预浸出模型上的凝胶化膜涂层。在实施例中，通常为约55℃。

[0265] 8.第二浸渍步骤

[0266] 该步骤是可选的，并且如果要在弹性体膜形成组合物的初始层上形成另一层弹性体膜，则执行该步骤。该步骤可以可选地包括在进行第二次浸渍之前在促凝剂组合物中的其他促凝剂浸渍，例如含有1-10％的硝酸钙的促凝剂组合物。当在第二层弹性体膜形成组合物中存在大量的颗粒(a(i))和/或(a(ii))和/或(b)时，额外的促凝剂浸渍可以是有益的。还利用它来生产第二层，与第一层相比，该第二层具有相似的厚度或更大的厚度。

[0267] 9.凝胶化/预浸出/卷边

[0268] 该预浸出步骤是可选的，并且在形成另一层弹性体膜之后多次胶乳组合物浸渍的情况下，按照该顺序执行该步骤。使第二浸渍步骤后的产物进行凝胶化、预浸出和卷边。对于在线聚合物涂覆的情况，顺序为凝胶化/预浸出/聚合物涂覆/卷边。

[0269] 在单次弹性体浸渍的情况下，如上所述完成预浸出。使浸渍步骤后的产物进行凝胶化、预浸出和卷边。对于线聚合物涂覆的情况，顺序为凝胶化/预浸出/聚合物涂覆/卷边。

[0270] 卷边、干燥和预浸出步骤可以以任何顺序进行。可以根据袖套卷边的质量交换卷边和预固化浸出(pre-cure leaching)的过程。

[0271] 10.固化

[0272] 根据膜厚度和既定的最终产品物理性能，固化在约80℃-150℃下进行约15-30分钟。

[0273] 11.后浸出/润滑剂/最终干燥/剥离/翻滚

[0274] 对于手套产品，可以使固化的弹性体物品经历一个或多个工艺步骤，包括后浸出、氯化(注意这可以可选地在固化之前进行)、中和、另外的固化/表面处理和/或润滑剂应用(例如，通过浸入润滑剂组合物中)。

[0275] 测试程序

[0276] 对于所有实施例，进行测试以确定膜的以下性能：

[0277] • 在伸长率为100％、300％和/或500％下的模量；

[0278] • 拉伸强度(MPa/Psi)(1MPa＝145Psi)；

[0279] • 伸长率(％)；和

[0280] • 断裂荷载(N)。

[0281] 拉伸强度，在100％、300％和/或500％模量下的应力以及断裂伸长率，基于按手套标准设定的样品尺寸，通过根据ASTM D 412-06a(2013)进行的测试程序来测量。还测试了手套根据EN 455测量的断裂荷载(或断裂力)。这些标准容易获得。这些测试可以应用于多层膜和手套(例如用于医疗应用的检查手套)。在结果的所有表中，针对拉伸强度和模量指示的值均以MPa为单位，断裂荷载以N为单位，伸长率(或断裂伸长率)以％为单位。

[0282] 一般制剂

[0283] 下面列出了涉及不同聚合物胶乳类型的三种不同组合物的典型制剂。

[0284] 表1：

[0285]

成分	每100份橡胶的份数 (phr) –干基 (除非另有说明)
腈聚合物乳胶	100
pH调节剂(氢氧化物)	0.1 – 2.0
交联组合物，包含：	以提供下述的量添加：
- 三价金属源	0.01 – 5.0
- 氢氧化物(钠、钾和/或铵)	0.1 – 5.0
-机械稳定剂	0 – 5.0
共价交联剂(例如硫)	0.0 – 4.0
激活剂-离子交联剂(例如ZnO)	0.0 – 4.0
促进剂(ZDBC)	0.0 – 5.5
抗氧化剂	0.2 – 3.0
颗粒(a(i))和/或(a(ii))和/或(b)	0.1 – 50
不透明性提供者	0.0 – 5.0 (当存在时0.01 – 5.0)
黏度改性剂	0.1 – 6
颜料	根据要求
消泡剂	0 – 2.0,且如果存在0.001 – 2.0

[0286] 上文提到以phr量为单位的交联组合物的量涉及相对于100份腈聚合物，以phr为基准的三价金属源和氢氧化物中每个的量。

[0287] 表2:

[0288]

成分	每100份橡胶的份数 (phr) –干基 (除非另有说明)
天然橡胶乳胶	100
pH调节剂(氢氧化物)	0.01 – 1.0
交联组合物，包含：	以提供下述的量添加：
- 三价金属源	0.01 – 5.0
- 氢氧化物(钠、钾和/或铵)	0.1 – 5.0
-机械稳定剂	0 – 5.0
共价交联剂(例如硫)	0.0 – 4.0
激活剂-离子交联剂(例如ZnO)	0.0 – 4.0
促进剂(ZDBC, ZDEC)	0.0 – 5.5
抗氧化剂	0.2 – 3.0
颗粒(a(i))和/或(a(ii))和/或(b)	0.1 – 50
不透明性提供者	0.0 – 5.0 (当存在时0.01 – 5.0)
无机填充剂	0.1 – 50
黏度改性剂	0.1 – 6
颜料	根据要求
蜡	0.0 – 5.0
消泡剂	0 – 2.0,且如果存在0.001 – 2.0

[0289] 表3：

[0290]

成分	每100份橡胶的份数 (phr) –干基 (除非另有说明)
聚氯丁二烯乳胶	100
pH调节剂(氢氧化物)	0.1 – 2.0
交联组合物，包含：	以提供下述的量添加：
- 三价金属源	0.01 – 5.0
- 氢氧化物(钠、钾和/或铵)	0.1 – 5.0
-机械稳定剂	0 – 5.0
共价交联剂(例如硫)	0.0 – 1.5
激活剂-离子交联剂(例如ZnO)	0.0 – 6.0
促进剂(ZDBC, ZDEC, DPG)	0.0 – 5.5
抗氧化剂	0.2 – 3.0
颗粒(a(i))和/或(a(ii))和/或(b)	0.1 – 50
不透明性提供者	0.0 – 5.0 (当存在时0.01 – 5.0)
无机填充剂	0.1 – 50
黏度改性剂	0.1 – 6
颜料	根据要求
蜡	0.0 – 5.0
消泡剂	0 – 2.0，且如果存在0.001 – 2.0

[0291] 实施例1

[0292] 颗粒共混物的制备如下：

[0293] 表4：

[0294]

	多重可检测颗粒		
材料	颗粒类型(a(i))，例如磁铁矿或涂覆的铁(%)	颗粒类型(a(ii))例如涂覆的铝(%)	颗粒类型(b)，例如氧化铋或钨(%)
MDP 1	10	0	90
MDP 2	30	0	70
MDP 3	50	0	50
MDP 4	70	0	30
MDP 5	90	0	10
DP 6	100	0	0
DP 7	30	70	0

[0295] 在此处演示的实施例中，颗粒类型(a(i))，对于MDP1-MDP5，是质量平均粒径为0.8μm(D50)的磁铁矿颗粒，或对于DP6和DP7，是质量平均粒径为1.5μm(D50)的涂覆的铁颗粒。颗粒类型(a(ii))是质量平均粒径为11μm(D50)的涂覆的铝颗粒，颗粒类型(b)是质量平均粒径为1.5μm(D50)的钨或氧化铋颗粒。在实施例1、2和8中使用钨颗粒，而在实施例3、4、5、6和7中使用氧化铋。

[0296] 按如下制备了七种制剂，用于不同的组合，以生产具有不同层排列和颗粒组成的物品：

[0297] 制剂A：用于基于MDP 1生产具有(a(i))和(b)的多重可检测颗粒共混物的金属灰色层：

[0298] 表5：

[0299]

制剂 A：具有 MDP 1 的腈类化合物	
材料	量(phr)
丁腈乳胶	100
氢氧化钾	1.7
离子交联剂(铝酸钠；组合物还含有氢氧化钠、甘油)	0.1
共价交联剂(硫)	0.2

[0300]

促进剂(ZDBC)	0.2
抗氧化剂	0.3
MDP 1－磁铁矿+ 钨	40
乳浊剂	3.0
黏度改性剂(假塑性丙烯酸基乳液)	6.0
pH 调节剂	0.6

[0301] 在25℃、3号转子、30rpm下的黏度:332cps

[0302] 还用与上文所列相同的组分生产该制剂,但是黏度改性剂和pH调节剂的量较低(分别为4.0phr和0.4phr)。

[0303] 制剂B:用于生产不含颗粒(a(i))、(a(ii))和(b)的蓝色调层

[0304] 表6:

[0305]

制剂 B：不含颗粒(a)和(b)的腈类化合物	
材料	量(phr)
丁腈乳胶	100
氢氧化钾	1.7
离子交联剂(铝酸钠)	0.1
共价交联剂(硫)	0.2
促进剂(ZDBC)	0.2
抗氧化剂	0.4
乳浊剂	3.0
颜料(蓝色)	0.2

[0306] 制剂C:用于基于MDP 2生产含有(a(i))和(b)的多重可检测颗粒共混物的金属灰色层：

[0307] 表7：

[0308]

制剂 C：具有 MDP 2 的腈类化合物	
材料	量(phr)
丁腈乳胶	100
氢氧化钾	1.7
离子交联剂(铝酸钠)	0.1
共价交联剂(硫)	0.2
促进剂(ZDBC)	0.2
抗氧化剂	0.3
MDP 2－磁铁矿+钨	56.7
黏度改性剂 (假塑性丙烯酸基乳液)	7.0
pH 调节剂	0.7

[0309]

[0310] 在25℃、3号转子、30rpm下的黏度：372cps

[0311] 还用与上文所列相同的组分生产上述制剂，但是黏度改性剂和pH调节剂的量较低(分别为4.0phr和0.4phr)。

[0312] 制剂D：用于基于MDP 3生产含有(a(i))和(b)的多重可检测颗粒共混物的金属灰色层：

[0313] 表8：

[0314]

制剂 D：具有 MDP 3 的腈类化合物	
材料	量(phr)
丁腈乳胶	100
氢氧化钾	1.7
离子交联剂(铝酸钠)	0.1
共价交联剂(硫)	0.2
促进剂(ZDBC)	0.2
抗氧化剂	0.3
MDP 3－磁铁矿+钨	42
黏度改性剂 (假塑性丙烯酸基乳液)	6.5
pH 调节剂	0.7

[0315] 在25℃、3号转子、30rpm下的黏度：416cps

[0316] 还用与上文所列相同的组分生产该制剂，但是黏度改性剂和pH调节剂的量较低(分别为4.5phr和0.5phr)。

[0317] 制剂E:用于基于MDP 5生产含有(a(i))和(b)的多重可检测颗粒共混物的金属灰色层:

[0318] 表9:

[0319]

制剂 E: 具有 MDP 5 的腈类化合物	
材料	量(phr)
丁腈乳胶	100
氢氧化钾	1.7
离子交联剂(铝酸钠)	0.1
共价交联剂(硫)	0.2
促进剂(ZDBC)	0.2
抗氧化剂	0.3
MDP 5 –磁铁矿+钨	45
黏度改性剂 (假塑性丙烯酸基乳液)	7.0
pH 调节剂	0.7

[0320] 在25℃、3号转子、30rpm下的黏度:416cps

[0321] 还用与上文所列相同的组分生产该制剂,但是黏度改性剂和pH调节剂的量较低(分别为4.5phr和0.5phr)。

[0322] 制剂F:用于基于DP 6生产含有涂覆的金属可检测颗粒(a(i))的蓝色层:

[0323] 表10:

[0324]

制剂 F: 具有 DP 6 的天然橡胶化合物	
材料	量(phr)
天然橡胶乳胶	100
氢氧化钾	1.0
激活剂(氧化锌)	0.6
共价交联剂(硫)	1.0
促进剂(ZDBC/ZDEC)	0.45
抗氧化剂	0.6
涂覆的铁颗粒	10
乳浊剂	1.5
颜料(蓝色)	0.7
黏度改性剂(黄原胶)	2.0

[0325] 在25℃、3号转子、30rpm下的黏度:416cps

[0326] 制剂G:用于基于DP7生产含有涂覆的金属可检测颗粒(a(i))和(a(ii))的蓝色聚氯丁二烯橡胶层:

[0327] 表11:

[0328]

制剂 G：具有 MDP 7 的聚氯丁二烯化合物	
材料	量(phr)
聚氯丁二烯乳胶	100
氢氧化钾	1.7
表面活性剂(硫酸化烷基油酸酯/SLES)	1.0
离子交联剂(ZnO)	7
共价交联剂(硫)	1.5
促进剂(ZDBC)	2.0
抗氧化剂	2.0
涂覆的铁颗粒	10
涂覆的铝颗粒	20
乳浊剂	2.0
颜料(蓝色)	0.3
黏度改性剂(假塑性丙烯酸基乳液)	4.5
pH 调节剂	0.5

[0329] 在25℃、3号转子、30rpm下的黏度:476cps

[0330] 可以使用以上七种制剂或其变体制备层的下述组合。基于下文所列的一些组合生产样品手套,并进行测试。下文进一步呈现了这些测试的结果。

[0331] 表12：

[0332]

单层	双层	多于两层
(i)多重可检测颗粒遍布整个层。利用制剂 A、C、D、E、F 或 G 生产。	(i)多重可检测颗粒或金属可检测颗粒遍布整个双层中。每一层都可以具有制剂 A、C、D、E、F 或 G。	(i)多重可检测或金属可检测颗粒遍布所有层中。每一层都可以具有制剂 A、C、D、E、F 或 G。
(ii)多重可检测颗粒遍布整个层中。利用制剂 A、C、D、E、F 或 G 生产。	(ii)多重可检测颗粒或金属可检测颗粒位于一个层(例如制剂 A、C、D、E、F 或 G)中，另一层不含有可检测颗粒(例如制剂 B)。	(ii) 一个或多个含有多重可检测颗粒或金属可检测颗粒的层(例如制剂 A、C、D、E、F、G)与一个或多个不含有可检测颗粒的层(例如制剂 B)组合。层可以以组、随机或交替的方式布置。
-	(iii) 根据可能的剂量，磁性	(iii) 一个或多个含有多重可检测颗粒

[0333]

	颗粒(a(i))和/或导电颗粒(a(ii))位于一个层中，并且根据可能的剂量，高原子质量的颗粒(b)位于另一层中	的层(例如制剂A、C、D或E)与仅含有颗粒(a(i))和/或颗粒(a(ii))或仅颗粒(b)的层组合。层可以以组、随机或交替的方式布置。另外，可以将不含有可检测颗粒的层(制剂B)与上述层组合。
-	-	(iv)一个或多个含有多重可检测颗粒的层(制剂A、C、D或E)与一个或多个仅含有颗粒(a(i))和/或颗粒(a(ii))的层(例如制剂F或G)和一个或多个仅含有颗粒(b)的层组合。层可以以组、随机或交替方式布置。另外，可以将不含有可检测颗粒的层(制剂B)与上述层组合。
-	-	(v)一个或多个仅含有颗粒(a(i))和/或颗粒(a(ii))的层与一个或多个含有颗粒(b)的层组合。层可以以组、随机或交替方式布置。另外，可以将不含有可检测颗粒的层(制剂B)与上述层组合。

[0334] 层的布置可以决定手套的外观或最终颜色。由于已知磁性颗粒赋予弹性体层纯色，因此可以将颜料添加到磁性颗粒以小体积存在或完全不存在的层中。因此，根据预期的外观，可以不同于金属灰色的任何颜色生产弹性体物品。

[0335] 如下由制剂A、B、C、D、E、F和/或G生产手套：

[0336] 表13：

[0337]

手套类型	制剂	层	颜色	厚度(mm)
I	A	双层(两次浸入)	金属灰色	0.10
II	B	多于2层(三次浸入)	蓝色	0.15
III	B和C	多于2层(第一次浸入：B；第二和第三次浸入：C)	具有金属灰色内层的蓝色外层	0.10
IV	D	双层(两次浸入)	金属灰色	0.10
V	E	双层(两次浸入)	金属灰色	0.10
VI	F	双层	蓝色	0.08

[0338]

		(两次浸入)		
VII	G	双层(两次浸入)	蓝色	0.08

[0339] 测试了如此生产的多重可检测手套的性能，结果列在下文：

[0340] 表14：

[0341]

手套的物理性质		手套类型 I	手套类型 II	手套类型 III	手套类型 IV	手套类型 V
颗粒(a)含量(wt%)		2.6	0	8.3	13.3	24.1
颗粒(b)含量(wt%)		23.5	0	19.6	13.3	2.7
金属检测		是 (最小 5.0 mm^3)	否	是 (最小 1.8 mm^3)	是 (最小 1.0 mm^3)	是 (最小 0.5 mm^3)
X 射线检测	基线：制剂 B	是	否	是	是	是
	基线：0.06 mm Al 箔	是	否	是	是	是
	基线：0.09 mm Al 箔	是	否	是	是	否
	基线：0.12 mm Al 箔	是	否	是	是	否

[0342] 图2提供了取自膜I-V的100mm^2样品的X射线图像。所有X射线图像均由Anritsu KXS7534AVCLE X射线检查系统生成。在X射线图像上，那些已衰减X射线束的区域显得更暗。该图中所示的膜的顺序从左到右依次为I、III、IV、V和II。II型手套尽管厚50%，但实际上无法通过此X射线成像检测到。图3是取自相同正方形膜(从左到右依次为I、III、IV和V)的图像，其中相同大小的正方形铝箔作为最后一个被成像的正方形定位。这表明颗粒(b)的量最高的I型和III型手套最暗(最容易检测到)，并且暗度随着颗粒(b)量减少而降低。图4显示了与图3相同的X射线图像，并且与0.12mm厚的铝膜相比，X射线图像下方的相关图显示了检测强度(Y轴峰值)。膜V的强度较低，而膜I、III和IV的强度高于铝膜(因此，若以厚度为0.12mm的铝膜为基线，这些膜I、III和IV都是可检测的)。膜I和III具有检测强度，使得它们高于图中水平线标记的阈值水平。

[0343] 测试了金属可检测手套(含有单独的磁性颗粒或与高导电性颗粒组合)的性质，结果如下文所列：

[0344] 表15：

[0345]

手套的物理性能	手套类型 VI	手套类型 VII
颗粒(a(i))含量(wt%)	7.1	6.1
颗粒(a(ii))含量(wt%)	0	14.4
金属检测	是 (最小 2.0 mm^3)	是 (最小 2.0 mm^3)

[0346] 鉴于甚至厚度为0.1mm且具有2.6wt%的那些颗粒的手套是金属可检测的，因此颗粒(a(i))的量可以为手套的约1wt%或以上，或2.0wt%和以上。至少5wt%、8wt%、10wt%、13wt%和20wt%的量改善了金属检测器的可检测性。期望颗粒(a(ii))的量高于10.0wt%，以提供金属可检测性，优选至少14wt%、17wt%或20wt%。基于测试数据，期望颗粒(b)的量高于约2.7wt%，以提供x射线可检测性。该量优选为至少7wt%、10wt%或至少12wt%或至少13.5wt%。对于膜厚度不同的产品，量可以有所不同，但是这些数字提供了切实可行的范围。

[0347] 实施例2

[0348] 注意到,实施例1测试的IV型膜是X射线可检测的,高于三个不同厚度的铝箔的基线。按如下进行测试,以研究黏度改性剂对膜可检测性具有任何影响的程度。

[0349] 在该实施例中,制备了膜IV的改性形式(称为IV(a)),其制剂与膜IV相同,但是除去了黏度改性剂。所生产的膜的厚度相同。测试了膜IV(a)的性质,并针对下表中膜IV的性质制成表格:

[0350] 表16:

[0351]

可检测手套的物理性质	手套类型 IV	手套类型 IV(a),无黏度改性剂
厚度(mm)	0.10	0.10
颗粒(a(i))含量(phr)	20	20
颗粒(b)含量(phr)	20	20
金属检测	是 (最小 1.0 mm^3)	否

[0352]

X 射线检测	基线:制剂 B	是	否
	基线: 0.06 mm Al 箔	是	否
	基线: 0.09 mm Al 箔	是	否
	基线: 0.12 mm Al 箔	是	否

[0353] 显著且值得注意的是,通过金属检测和X射线检测,黏度改性剂的存在对手套的可检测性具有显著影响。

[0354] 实施例3

[0355] 在实施例3中,对两种不同的胶乳制剂(不同的弹性体和交联剂组合)以及两种不同的黏度改性剂进行了测试,以探讨改变黏度改性剂的种类、弹性体的类型和交联剂组合选择的影响。

[0356] 测试的黏度改性剂属于以下类别:

[0357] a.碱溶胀性乳液(ASE)型增稠剂,其是酸官能丙烯酸聚合物在水中的分散体(即实施例1所用的假塑性丙烯酸基乳液增稠剂),例如Rheovis AS1125。

[0358] b.具有与纤维素例如黄原胶相同的主链结构的多糖。

[0359] 测试的弹性体和交联剂组合属于以下类别:

[0360] i.丁腈乳胶,具有铝酸钠、硫和ZDBC。

[0361] ii.天然橡胶胶乳,具有ZnO、硫和ZDBC。

[0362] 生产并测试了含有不同量和特性的黏度改性剂的制剂(制剂表后面的表显示了这些量和特性)。在25℃下,使用Brookfield黏度计,以3号转子,在30rpm下测试每种制剂的黏度。还以相同的传导率(conduction)但以60rpm的转子转速或使用不同的转子测试了黏度,

其中所述黏度使得满足保证不同转子的条件。

[0363] 表17：

用于黏度改性剂测试的丁腈乳胶制剂	
材料	量(phr)
丁腈乳胶	100
氢氧化钾	1.7
离子交联剂(铝酸钠)	0.1
共价交联剂(硫)	0.2
促进剂(ZDBC)	0.2
抗氧化剂	0.3
MDP 5 –磁铁矿+氧化铋	10
黏度改性剂 -根据下文的表 19(a)和(b)	根据下文的表 19(a)和(b)
pH 调节剂	如 pH 9-10 所需

[0364]

[0365] 表18:

用于黏度改性剂测试的天然橡胶乳胶制剂	
材料	量(phr)
天然橡胶乳胶	100
氢氧化钾	1.0
共价交联剂(硫)	0.4
促进剂(ZDBC)	0.2
激活剂(ZnO)	0.2
抗氧化剂	0.3
MDP 5 –磁铁矿+氧化铋	10
黏度改性剂 根据下文的表 20	根据下文的表 20
pH 调节剂	如 pH 9-10 所需.

[0366]

[0367] 表19(a):

(a) ASE 增稠剂 - 剂量 (phr)	转子编号	24 小时后测量的黏度(cps)		沉积/外观
		30 rpm	60 rpm	
0	1	9.8	8.3	立即完全沉积
3.0	2	44.0	37.5	几分钟后完全沉积

[0368]

[0369]

3.3	2	79.0	63.5	24 小时后稍微沉降
3.5	3	263.9	110.0	7 天后稍微沉降
4.0	3	295.9	214.0	7 天后，未均匀分布，无沉积
4.5	3	535.9	357.9	7 天后，均匀分布，无沉积
5.0	3	1084.0	693.9	7 天后，均匀分布，无沉积
7.0	3	1888.0	1168.0	质地非常厚，存在大量气泡

[0370] 表19(b)：

[0371]

(b) 多糖增稠剂-剂量(phr)	转子编号	24 小时后的黏度(cps)		沉积/外观
		30 rpm	60 rpm	
0	1	9.8	8.3	立即完全沉积
1.0	3	100.0	54.0	几个小时后完全沉积
1.5	3	140.0	100.0	几个小时后稍微沉降
2.0	3	332.0	222.0	3 天后稍微沉降
2.5	3	468.0	290.0	4 天后稍微沉降
3.5	3	884.0	508.0	7 天后，均匀分布，无沉积
4.0	3	1116.0	634.0	7 天后，质地厚，均匀分布，无沉积
5.0	3	2092.0	1154.0	质地非常厚，存在大量气泡

[0372] 表20:天然橡胶乳胶化合物

[0373]

多糖增稠剂–剂量(phr)	转子编号	24 小时后的黏度(cps)		沉积/外观
		30 rpm	60 rpm	
0	1	10.5	9.3	立即完全沉积
0.5	2	28.0	22.5	24 小时后沉积
1.0	3	100	70	7 天后不均匀分布，开始沉降
1.5	3	220	142	5 天后无沉积
2.5	3	472	288	7 天后均匀分布，无沉积
4.0	3	948	556	7 天后，质地厚，均匀分布，无沉积

[0374] 使用3.3phr、3.5phr、4.0phr、4.5phr和5.0phr的ASE型增稠剂或1.0phr、1.5phr、2.0phr、2.5phr、3.5phr或4.0phr的多糖增稠剂，能够生产高品质且MDP颗粒分布良好均匀的丁腈手套，条件是在合适的时间段内(即在注释所指出的沉积之前)进行浸入。使用约1.0phr、1.5phr、2.5phr或4.0phr的多糖增稠剂，也能生产质量良好且MDP颗粒分布良好均匀的天然橡胶乳胶手套。

[0375] 所有增稠剂都为浸渍制剂赋予了假塑性性能。举例来说，5.0phr的ASE增稠剂在30rpm下产生的黏度为1084cps，并且在60rpm下搅拌后其降低了36％，至639.9cps。与ASE型增稠剂相比，多糖增稠剂通常在较低剂量下对增加黏度具有更大的影响，由此通过剂量控制黏度相比ASE型增稠剂是困难的。基于在30rpm(1、2和3号转子)下获得的黏度，合适的黏度范围为50-1200厘泊。最理想的是，基于丁腈乳胶在30rpm(3号转子)下达到的黏度为约250-1000厘泊，优选250-500厘泊，选择黏度改性剂并选择用量。优选约250-1000范围内的

黏度,因为成功地稳定了组合物以确保颗粒在整个组合物中的完全分布。在此基础上,对于丁腈手套,分别为4.5phr和3.5phr的ASE型和多糖型增稠剂,对于具有15%TSC的组合物而言,产生了最佳结果。对于天然橡胶胶乳,多糖增稠剂的量优选为约2.0-4.0phr。注意到,改变总固体含量会影响达到所需黏度水平最适合的增稠剂的量。表17和18的制剂的总固体含量为15%。

[0376] 实施例4

[0377] 制备了含有多重可检测颗粒的制剂H,并用其生产双层和单层手套,分别表示为手套VIII和IX。磁铁矿颗粒的平均粒径如前述实施例所示,氧化铋颗粒的平均粒径(D50)为1.6μm。测试了手套的物理性能,测试结果如下所示。

[0378] 制剂H:用于基于MDP 4生产含有(a(i))和(b)的多重可检测颗粒共混物的金属灰色层:

[0379] 表21:

[0380]

制剂 H: 具有 MDP 4 的腈类化合物	
材料	量(phr)
丁腈乳胶	100
氢氧化钾	1.7
离子交联剂(铝酸钠)	0.15
共价交联剂(硫)	0.2
促进剂(ZDBC)	0.2
抗氧化剂	0.3
MDP 4 –磁铁矿+氧化铋	30

[0381]

乳浊剂	3.0
黏度改性剂 (假塑性丙烯酸基乳液)	6.0
pH 调节剂	0.6

[0382] 在25℃、3号转子、30rpm下的黏度:476cps

[0383] 还用与上文所列相同的组分生产该制剂,但是黏度改性剂和pH调节剂的量较小(分别为4.5phr和0.5phr)。

[0384] 根据下列参数由制剂H生产手套:

[0385] 表22:

[0386]

手套类型	制剂	层	颜色	厚度(mm)
VIII	H	双层	金属灰色	0.08
IX	H	单层	金属灰色	0.03

[0387] 手套的物理性质如下:

[0388] 表23:

[0389]

手套的物理性质		手套类型 VIII	手套类型 IX	手套类型 IX 重复
颗粒(a(i))含量(%)		14.1	14.1	14.1
颗粒(b)含量(%)		6.0	6.0	6.0
拉伸强度(MPa)		27.0	18.1	21
100%下的模量(MPa)		3.9	4.4	4.3
300%下的模量(MPa)		7.2	7.3	7.2
500%下的模量(MPa)		15.4	14.9	14.5
断裂伸长率(%)		608	530	560
金属检测		是 (最小 1.0 mm^3)	是 (最小 1.0 mm^3)	是 (最小 1.0 mm^3)
X 射线检测	基线：制剂 B	是	是	是
	基线：0.06 mm Al 箔	是	否	否
	基线：0.09 mm Al 箔	否	否	否
	基线：0.12 mm Al 箔	否	否	否

[0390] 请注意，可检测性是针对不同的“基线”测量的——包括(a)没有任何可检测颗粒的制剂的基线(即，由制剂B制作的手套作为基线)，和(b)三种不同厚度的铝箔的基线。VIII型和IX型手套具有30phr的高填充剂荷载，并且尽管荷载高和厚度低，但两种手套都能提供良好的物理性质。

[0391] 该实施例表明，物品，尤其是手套，能够以足够高的可检测性来生产(即使基于小测试样品/部分尺寸)，同时保持非常薄以在用户穿戴时提供足够高的触觉敏感度。实施例证明了有效生产非常薄的手套——厚度为约0.04mm——即使部分面积尺寸小，其仍然可以检测到。薄度和触觉敏感度是确保手套会实现被消费者/工作场接纳的重要特征。在手套的高可检测性、低厚度和良好的触觉性质(强度、模量)之间取得平衡是一项重大成就。

[0392] 实施例5

[0393] 由制剂I生产双层手套，并将其与上述由制剂H生产的VIII型手套进行比较。制剂I的制备如下：

[0394] 表24:

[0395]

制剂 I：具有 MDP 4 的丁腈乳胶		
材料	量(phr)－变型(i)	变型(ii)
丁腈乳胶	100	100
氢氧化钾	1.7	1.7
共价交联剂(硫)	0.5	1.5
激活剂(ZnO)	1.1	0.8
促进剂(ZDBC)	1.0	0.8
抗氧化剂	0.25	0.25
MDP 4－磁铁矿+氧化铋	30	30
乳浊剂	2.5	2.5
黏度改性剂(假塑性丙烯酸基乳液)	6.0	4.5
pH 调节剂	0.6	0.5

[0396] 黏度改性剂存在于制剂I中的量为胶乳组合物在总固含量15％下提供在30rpm、3号转子下为480cps的黏度。用于早期测试工作的制剂的原始版本标记为变型(i)。还制备了具有较少量的交联剂ZnO和ZDBC的改良版本，其被描述为变型(ii)。变型2的黏度稍微低于变型(i)，这是由于黏度改性剂的量较低所致。

[0397] 表示为X型的手套由制剂I生产(使用制剂的两个变型，因此也标记为X(i)和X(ii))。测试了性质，并将这些性质与由制剂H生产的VIII型手套的性质进行了比较。这些性质汇总于下表中：

[0398] 表25：

[0399]

手套的物理性质	**手套类型 VIII (制剂 H)**	**手套类型 X(i) (制剂 I)**	**手套类型 X(ii) (x 交联剂的量较低的制剂 I)**
厚度(mm)	0.08	0.08	0.08
颗粒(a(i))含量(phr)	20	20	20
颗粒(b)含量(phr)	10	10	10
金属检测	是(最小 1.0 mm^3)	是(最小 1.0 mm^3)	是(最小 1.0 mm^3)
x 射线检测	是	是	是
拉伸强度(MPa)	27	25	24
100%下的模量(MPa)	3.9	2.1	1.9
300% 下的模量(MPa)	7.2	5.1	5.5
断裂伸长率(%)	608	530	558

[0400] 表25显示了支持可检测颗粒(a)和(b)的相似phr荷载的不同制剂。两种膜的厚度

相同。制剂之间的交联剂组合(和/或使用量)不同,但结果表明,无论该差异如何,手套的总体性质均良好。X型手套(变型(i)和(ii))的断裂伸长率均低于VIII型手套,但仍在可接受的范围内,并且产品之间的拉伸强度相似。两者在1.0mm^{3}的最小体积下都是金属可检测的和X射线可检测的。

[0401] 实施例6

[0402] 预期根据实施例的具有可检测颗粒(a)和(b)的制剂生产的手套在标准使用中会与各种表面接触,并且尤其可能与食品接触。因此,研究了手套中任何可溶性或不溶性材料迁移的趋势。在此示例中显示了手套的总体迁移极限。制备了含有多重可检测颗粒的制剂J,并根据上述程序将其用于生产单层手套和双层手套,分别表示为手套XI和XII。

[0403] 制剂J:用于基于MDP 3生产含有(a(i))和(b)的多重可检测颗粒共混物的金属灰色层:

[0404] 表26:

[0405]

制剂 J: 具有 MDP 3 的腈类化合物	
材料	量(phr)
丁腈乳胶	100
氢氧化钾	1.7
离子交联剂(铝酸钠)	0.1
共价交联剂(硫)	0.2
促进剂(ZDBC)	0.2
抗氧化剂	0.3
MDP 3 – 磁铁矿+氧化铋	43
黏度改性剂 (假塑性丙烯酸基乳液)	6.5 (手套类型 XI) 4.5 (手套类型 XII)
pH 调节剂	0.7 (手套类型 XI) 0.5 (手套类型 XII)

[0406] 根据以下参数,手套由制剂J生产,对照手套由制剂B制备:

[0407] 表27:每种手套类型的组合物的性质

[0408]

手套类型	制剂	总固体含量(%)	在 25°C、3 号转子、30 rpm 下的黏度(cps)
对照	B	15	未检测到值
XI	J	15	430
XII	J	20	470

[0409] 表28:每种手套类型的物理性质

[0410]

手套类型	层	颜色	厚度(mm)
对照	单层	蓝色	0.04
XI	单层	金属灰色	0.04
XII	双层	金属灰色	0.10

[0411] 根据EN 1186标准,使用50%的乙醇作为食品模拟物,对M号手套进行了总体迁移测试。制备的手套的总体迁移值如下:

[0412] 表29:

[0413]

手套性质	对照手套(制剂 B)	手套类型 XI (制剂 J)	手套类型 XII (制剂 J)
厚度(mm)	0.04	0.04	0.10
颗粒(a(i))含量(%)	0	13.6	13.6
颗粒(b)含量(%)	0	13.6	13.6
金属检测	否	是 (最小 1.0 mm^3)	是 (最小 1.0 mm^3)
x 射线检测	否	是	是
总体迁移(mg/dm^2)	6.13	3.19	6.69

[0414] 表29所显示的总迁移值表明,所有测试的手套均低于10mg/dm^2的总迁移极限。有趣的是,发现通过向手套中添加可检测填充剂,减少了可溶性或不溶性材料的迁移。据推测,可检测颗粒不仅没有显示出从手套产品中迁移出来的任何具体倾向,而且它们似乎还充当限制了手套中其他可溶性或不溶性材料向外迁移倾向的屏障。对于与对照手套具有相同厚度的手套,迁移水平较低,这是在手套中包括颗粒(a)和(b)的其他积极效果。较厚的手套即手套类型XII导致比XI型手套和对照手套高的迁移,因为与较薄的手套相比,要提取的材料的量更大。然而,尽管厚度是两倍多,但迁移仅稍微大于对照手套。

[0415] 还使用制剂J的进一步降低了黏度改性剂的量(3.0phr)和pH调节剂的量(0.3phr)的其他变型生产了手套。

[0416] 实施例7-辐射衰减

[0417] 根据实施例(不包括对比例)的制剂生产的手套具有辐射衰减性能。这为手套提供了其他功能。

[0418] 可以根据EN 61331-1测试手套的辐射衰减性质。

[0419] 制备含有多重可检测颗粒、总固体含量为40%的制剂K,并用其生产表示XIII型手套的双层,根据EN 61331-1对该手套进行了测试。根据该实施方案,以比先前实施例高的总固体含量,使用制剂K来生产手套,以生产适用于辐射衰减应用的较厚手套。对于这类手套,还可以在产生弹性体膜形成组合物的第一浸渍层之后,并且在第二次浸入组合物中之前,进行第二促凝剂浸渍,以获得所需厚度。

[0420] 手套的物理性质和测试结果如下所示,由此将XIII型手套与根据制剂B生产的对照手套进行了比较。

[0421] 制剂K:用于基于MDP 2生产含有(a(i))和(b)的多重可检测颗粒共合物的金属灰色层

[0422] 表30:

[0423]

制剂 K：具有 MDP 2 的腈类化合物	
材料	量(phr)
丁腈乳胶	100
氢氧化钾	1.7
离子交联剂(铝酸钠)	0.1
共价交联剂(硫)	0.2
促进剂(ZDBC)	0.2
抗氧化剂	0.3
MDP 2 – 磁铁矿+氧化铋	30
黏度改性剂 (假塑性丙烯酸基乳液)	2.0
pH 调节剂	0.2

[0424] 表31:每种手套类型的组合物的性质

[0425]

手套类型	制剂	总固体含量(%)
对照	B	40
XIII	K	40

[0426] 表32:每种手套类型的物理性质

[0427]

手套类型	层	颜色	厚度(mm)	颗粒(a)含量(%)	颗粒(c)含量(%)
对照	双层	蓝色	0.40	0	0
XIII	双层	金属灰色	0.38	6.2	14.6

[0428] 表33:每种手套类型的测试结果

[0429]

手套类型	70 kV 下的衰减率(%)	100 kV 下的衰减(%)	金属检测
对照	1.5	1.1	否
XIII	12.0	6.7	是 (最小 5.0 mm^3)

[0430] 表33示出了在不同的X射线强度即70kV和100kV下的衰减率,其中较高的辐射强度通常将显示较低的衰减率值。尽管厚度相似,但与对照手套相比,XIII型多重可检测手套具有更大的衰减辐射的倾向。颗粒(b)的存在允许更高程度的辐射衰减,而颗粒(a(i))的存在允许金属检测。

[0431] 实施例8

[0432] 进行了比较测试,以测试两种形式的导电颗粒的可检测性,以评估其用于可检测物品生产中的实用性(即金属检测器可检测性)。与两个工作实施例相比,还进行了其他工作来预测另一种类型的导电颗粒(锡颗粒)的性能。

[0433] 使用基于制剂B的标准丁腈膜制剂生产了两种丁腈膜，但是根据下文表34，没有乳浊剂和蓝色，并添加了黏度改性剂(2phr的假塑性丙烯酸基乳液)和导电性颗粒：

[0434] 表34：含有67wt％导电颗粒的丁腈膜的性质

[0435]

膜类型	以体积计的膜尺寸，mm^3	膜密度，g/cm^3	导电颗粒类型	颗粒含量(wt％)	以体积计的颗粒含量(mm^3)	金属检测
A	40	0.9	铝	67	9.0	是
B	400	2.0	钨	67	27.8	否

[0436] 使用常规浸渍技术由两种成膜组合物类型A和B生产手套。从A和B型手套上切下体积分别为40mm^3和400mm^3的样品。膜A含有电导率为3.77x 10^7S/m的铝颗粒，膜B含有电导率为1.79x 10^7S/m的钨。两种材料都比锡更导电，锡的电导率为约0.9x 10^7S/m。发现含有电导率更高的铝颗粒的膜A是金属可检测的。尽管颗粒的荷载高(以wt％计)和测试的膜体积高，但在金属检测器测试中，检测不到含有电导率较低的钨颗粒的膜B。

[0437] 基于掺入到膜中(基于膜的总重量)的相同重量百分比的颗粒，与铝(2.7g/cm^3)相比，高密度(19.25g/cm^3)钨导致掺入膜中的体积更小。考虑到金属锡的密度(7.27g/cm^3)以及膜A和B中每一个的密度(即荷载有颗粒的膜A和B的密度，是通过参考膜A和B的体积和重量来计算的)，以及存在于每种膜中的颗粒的体积，对50mm^3膜中金属锡的颗粒含量进行了估算，并列于下表35中：

[0438] 表35：含有67wt％的金属锡的膜的预测性质

[0439]

以体积计的膜尺寸，mm^3	导电性颗粒类型	颗粒含量(wt%)	以体积计，估算的颗粒含量(mm^3)
50	锡	67	4.1－9.2

[0440] 当对含有67％金属锡的膜进行上述预测时，注意到，含金属锡的膜的膜密度(基于与膜A和B所用相同的聚合物)会介于膜A和B的密度之间，因为铝和钨在金属密度光谱的相对端，并且锡的密度介于铝和钨之间。

[0441] 本申请的膜(例如，参见表14中的I型和IV型膜)证明了对于低至5.0mm^3和1.0mm^3的体积的可检测性。基于67wt％的荷载，在50mm^3的膜中金属锡的含量(以体积计)估计小于尺寸为400mm^3的B型膜中钨的含量(以体积计)。由于已知钨比金属锡更导电，因此推断含67％金属锡的50mm^3的手套块(与经历了上述测试的钨实施例类似)也是不可检测的。这与表14中概述的小体积I型和IV型膜相反，其显示是金属可检测的。上文概述的预测表明，在含67wt％锡的膜片可被金属检测器检测到之前，需要甚至大于50mm^3的膜体积。这是非常高的最小值，并且超出了本文要求的金属可检测性所需的限度。

[0442] 基于该数据，申请人推断，对于提供有效的金属可检测性手段的导电颗粒(单独或与磁性颗粒组合)，导电颗粒必须具有高电导率。在20℃下测量时，导电颗粒的电导率必须为至少3x 10^7S/m，或电阻率必须小于3x 10^{-8}Ω.m。注意，可以选择具有磁性和低于该最小电导率的较低电导率的那些颗粒，用于磁性(而不是导电性)弹性体物品中。实例是铁，其电导率为1x 10^7S/m，但是可以用作磁性颗粒材料。

[0443] 在不脱离本发明的精神和范围的情况下，可以对实施例所述的实施方案进行各种修改。

[0444] 实施例9

[0445] 进行比较测试以观察腐蚀抑制剂对可腐蚀磁性颗粒的性能。制备了两种形式的相似量的铁颗粒分散体，总固含量为60％。用稀乙酸(3％)处理这些样品以加速氧化，并暴露于27℃的环境温度和50％的湿度。实验进行了一周，以观察腐蚀倾向。

[0446] 表36：乙酸处理后对涂覆的铁和未涂覆的铁颗粒的观察结果

[0447]

颗粒类型	涂层类型	观察结果			
		1小时后	24小时后	3天后	1周后
涂覆的铁	石蜡+硅烷类增黏剂	外观无变化	外观无变化	外观无变化	颗粒表面上暗褐色层
未涂覆的铁	无	外观无变化	在颗粒表面形成红褐色层	颗粒表面上红褐色层增加	颗粒表面上红褐色层增加

[0448] 表36表明，在水分和氧气存在的情况下未涂覆的铁颗粒倾向于生锈。酸性环境充当在铁颗粒表面上加速形成氧化铁的催化剂。铁上的涂层发挥将氧化降至最小的屏障。

[0449] 实施例10

[0450] 制剂L的制备如下：

[0451] 表37：

[0452]

制剂 L：具有 DP 6 的腈类化合物	
材料	量(phr)
丁腈乳胶	100
氢氧化钾	1.7
离子交联剂(铝酸钠)	0.15
离子交联剂(氧化锌)	0.2
共价交联剂(硫)	0.15
促进剂(ZDBC)	0.2
抗氧化剂	0.3
DP 6－磁铁矿	16
黏度改性剂(假塑性丙烯酸基乳液)	3.0
pH 调节剂	0.3

[0453] 黏度改性剂以提供乳胶组合物的量存在于制剂L中，所述乳胶组合物的总固体含量为20％，在30rpm、2号转子下的黏度为252cps。

[0454] XIV型手套由制剂B和L制成，并测试了性质。下表中汇总了所述性质：

[0455] 表38：XIV型手套的物理性质

[0456]

手套类型	制剂	层	颜色	厚度(mm)	颗粒(a)含量(%)
XIV	B 和 L	2 层 (第一次浸入：B；第二次浸入：L)	具有金属灰色内层的蓝色外层	0.09	6.1

[0457] 表39:手套类型XIV的测试结果

[0458]

手套的物理性质	**手套类型 XIV**
金属检测	是(最小 3.8 mm^3)
拉伸强度(MPa)	25
100%下的模量(MPa)下的模量	1.4
300%下的模量(MPa)	2.6
500%下的模量(MPa)	6.1
断裂伸长率(%)	700

[0459] 表39显示了XIV型手套的性质,它具有良好的拉伸强度,同时具有700％的优异断裂伸长率。

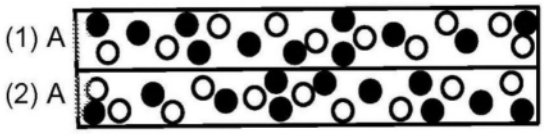


图1(A)

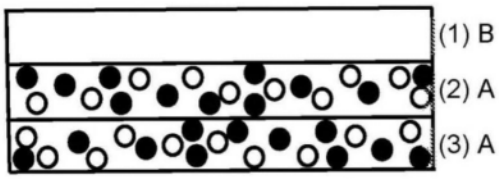


图1(B)

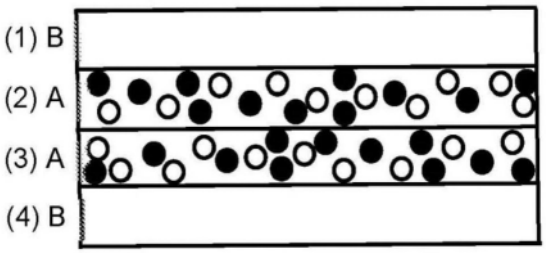


图1(C)

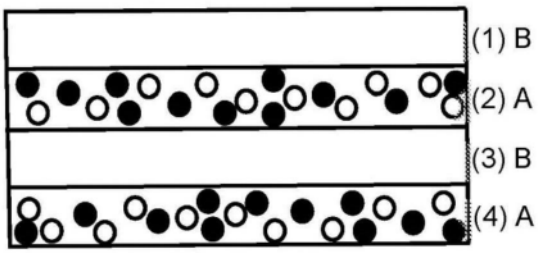


图1(D)



图1(E)

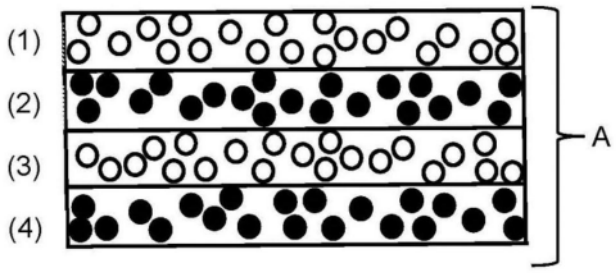


图1(F)

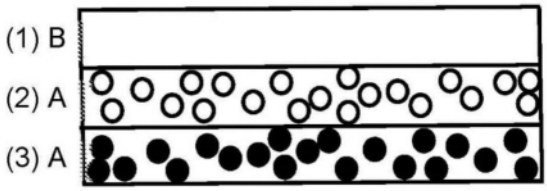


图1(G)

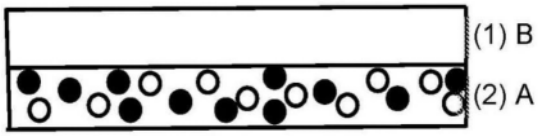


图1(H)

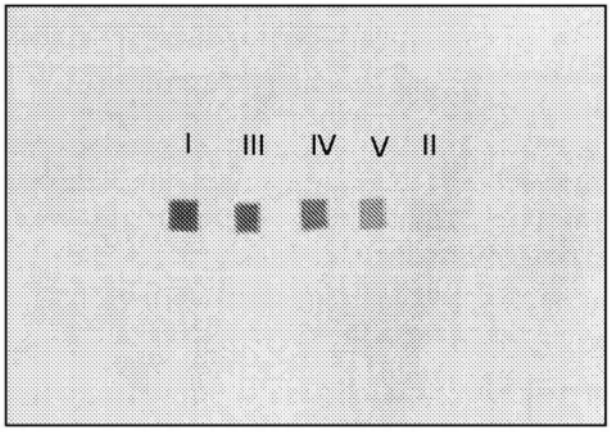


图2

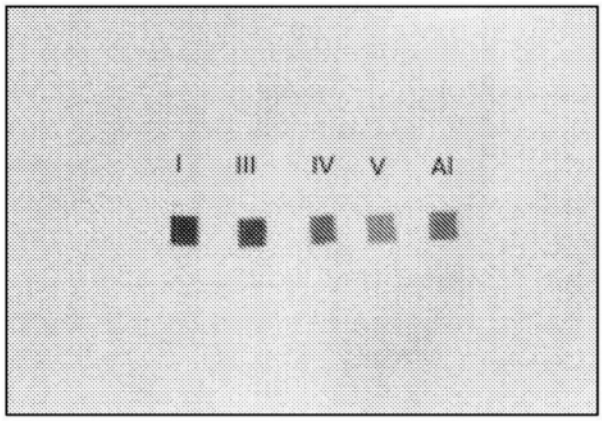


图3

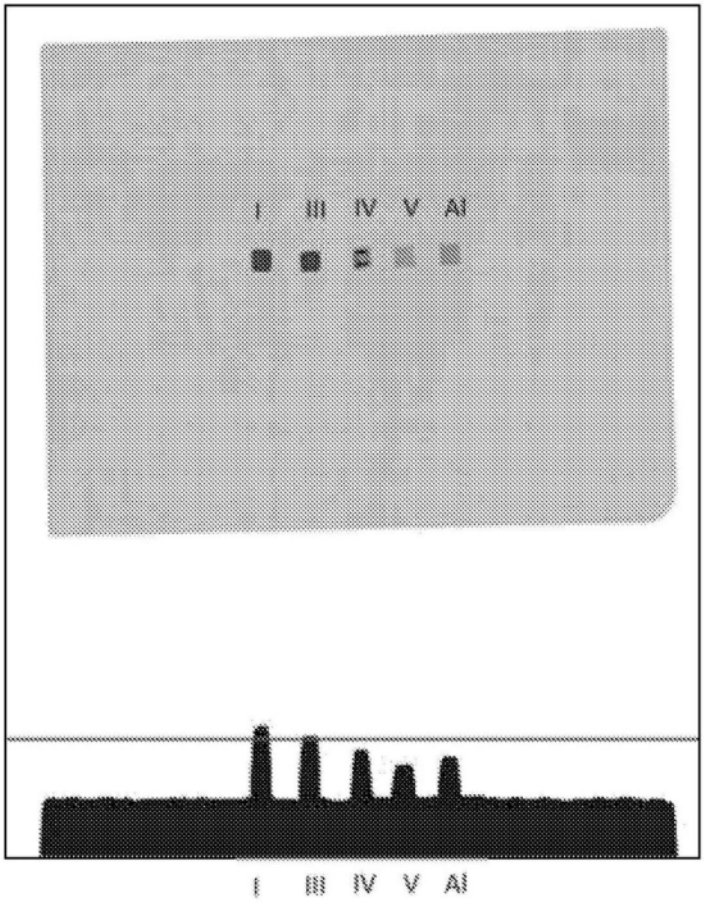


图4

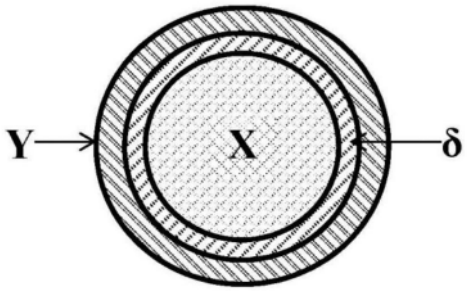


图5

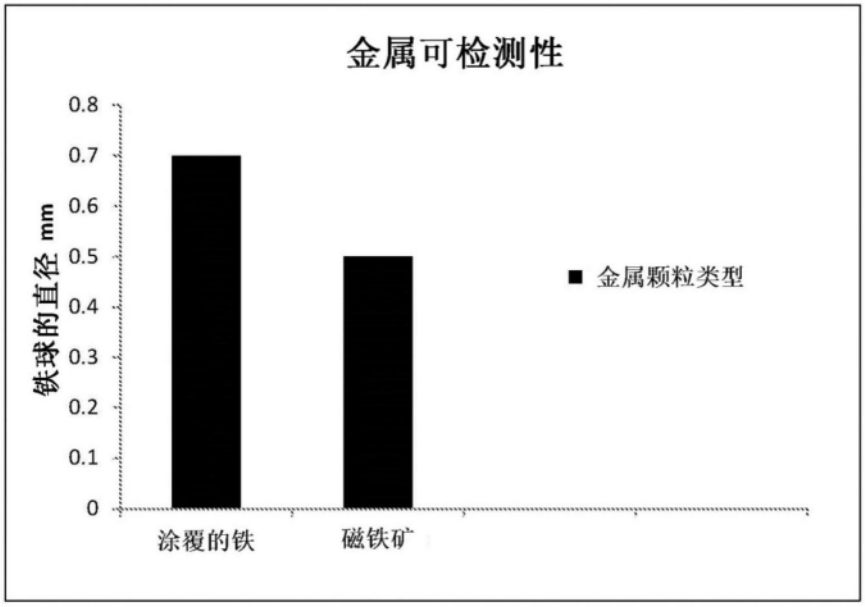


图6