



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105451584 B

(45)授权公告日 2017. 10. 31

(21)申请号 201480044711.7

(22)申请日 2014.06.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105451584 A

(43)申请公布日 2016.03.30

(30)优先权数据

2013-126073 2013.06.14 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.02.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/065540 2014.06.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/200047 JA 2014.12.18

(73)专利权人 绿安全株式会社

地址 日本东京

专利权人 贺特佳私人有限公司

(72)发明人 榎本宪秀 小川太一 平马大辅

关锦安 关民亮 关友仁 谢美玲

B·M·S·默哈德扎伊迪

(74)专利代理机构 北京龙双利达知识产权代理

有限公司 11329

代理人 毛威 张欣

(51)Int.Cl.

A41D 19/00(2006.01)

A41D 19/04(2006.01)

审查员 叶丽婉

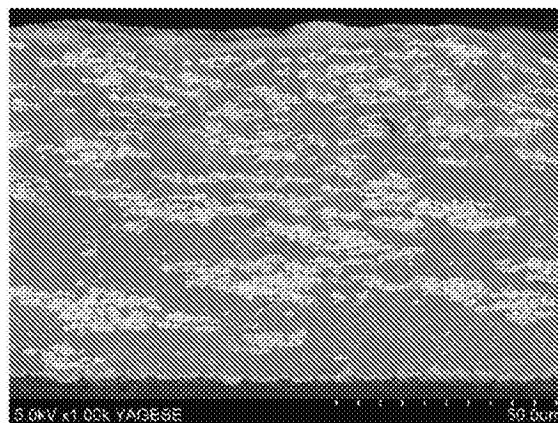
权利要求书1页 说明书21页 附图3页

(54)发明名称

手套及其生产方法

(57)摘要

本发明减小了在利用金属探测器的探测中手套碎片的最小可探测体积。包含磁性颗粒的橡胶或树脂膜制成的手套,其中,磁性颗粒的量相对于膜的整体是质量上0.2%到小于40%,并且磁性颗粒包括由初级颗粒的聚集体形成的次级颗粒。



示例5

1. 一种手套,所述手套在手套膜中包含磁性颗粒,所述手套膜由橡胶或树脂形成,其中:

所述磁性颗粒,相对于所述手套膜作为整体,为至少质量上0.2%但是小于质量上40%,磁性颗粒包括聚集的初级颗粒的次级颗粒,

磁性颗粒的初级颗粒的平均颗粒直径不大于 $1\mu\text{m}$,以及次级颗粒的颗粒直径超过 $1\mu\text{m}$ 的颗粒在体积上的比例,相对于颗粒的组合体积作为整体,为至少体积上20%。

2. 如权利要求1所述的手套,其中,所述手套膜是单层的,且相对于所述手套膜作为整体,所述磁性颗粒的浓度至少质量上0.2%但是小于质量上20%。

3. 如权利要求1所述的手套,其中,所述手套膜是多层的,且包含磁性颗粒,该磁性颗粒在橡胶或树脂层的部分或全部中包含聚集的初级颗粒的次级颗粒,且相对于所述手套膜作为整体,所述磁性颗粒的浓度至少质量上0.4%但是小于质量上40%。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的手套,其中,所述磁性颗粒包括铁氧体颗粒。

5. 如权利要求4所述的手套,其中,所述铁氧体颗粒是磁铁矿颗粒。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的手套,其中,所述橡胶是从天然橡胶、丁腈橡胶(NBR)、羧化丁腈橡胶(X-NBR)、异戊二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、丁基橡胶、丁二烯橡胶中选出的。

7. 一种通过浸入方式制造手套的方法,包括:

将磁性颗粒分散在溶剂中以制备磁性颗粒分散液的过程,所述磁性颗粒中的初级颗粒的平均颗粒直径不超过 $1\mu\text{m}$;

将磁性颗粒分散液加入到包含橡胶或树脂的乳化液中以制备包含磁性颗粒的乳化液的过程,所述乳化液中的磁性颗粒相对于总共固体成分为至少质量上0.2%;以及

通过利用包含磁性颗粒的乳化液,生产包含聚集的初级颗粒的次级颗粒的手套的过程,所述手套中的磁性颗粒,相对于手套膜作为整体,为至少质量上0.2%但小于质量上40%,且次级颗粒的颗粒直径超过 $1\mu\text{m}$ 的颗粒在体积上的比例,相对于颗粒的组合体积作为整体,为至少体积上20%。

8. 如权利要求7所述的通过浸入方式制造手套的方法,其中,在包含磁性颗粒的乳化液中,具有小于质量上20%的磁性颗粒,并且橡胶或树脂层为单层。

9. 如权利要求7所述的通过浸入方式制造手套的方法,其中,在包含磁性颗粒的乳化液中,具有小于质量上80%的磁性颗粒,并且磁性颗粒包括在多个橡胶或树脂层中的部分或全部中。

手套及其生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及手套,并更尤其涉及可用金属探测器探测的手套及其制造方法。

背景技术

[0002] 橡胶或树脂制成的手套广泛用在各种工业中,如食品工业、电子部件制造工业或药物工业,以及在医疗用途等中。在这种类型的应用中,如果手套被损坏使得形成手套的小碎片,然后这些碎片混合到产品中或混合到包装中,会产生问题。尤其是,在食品工业中,为了通过大规模生产安全制造食品产品,任何这种手套的污染碎片的探测是重要的。

[0003] 作为探测手套混合到产品等中的方法,存在这样的方法,在该方法中,预先在手套中加入磁性材料,然后,借助于金属探测器,对产品进行测量以探测包含磁性材料的任何手套碎片。例如,通过在生产线的最终阶段借助于传送带类型的金属探测器来执行产品的测量,有可能探测到污染产品的手套的碎片。

[0004] 在专利文件1中,提出了一种手套,其包括橡胶、合成树脂或者合成树脂膜形成的厚度0.01-3mm的手套主体,并且黑色氧化铁粉末混合到手套主体内。

[0005] 根据专利文件1,至少质量上20%的不超过0.1-1 μ m的黑色氧化铁粉末包含在橡胶等中。

[0006] 在专利文件2中,提出了乳胶制品,该乳胶制品是磁性可探测乳胶制品,其作为整体包含分散在固化乳胶层或多个固化乳胶层中的氧化铬。

[0007] 【现有技术文件】

[0008] 【专利文件】:

[0009] 【专利文件1】实用新型注册第3149893号

[0010] 【专利文件2】JP-A-2005-519294

[0011] 在专利文件1中,所添加的黑色氧化铁粉末的量比较高,因此,借助于金属探测器等有可能探测到手套的破碎碎片。但是,手套的机械特性以及在使用中它的感觉会由于过分包含黑色氧化铁粉末而受到损害。此外,仅加入不超过0.1-1 μ m的黑色氧化铁粉末。

[0012] 在专利文件2中,在示例中的氧化铬起始材料的颗粒尺寸被给定为0.30 μ m-15.00 μ m,但是,在手套内的单个颗粒的形式没有被研究。此外,在专利文件2中,仅通过将氧化铬加入乳胶中并搅拌来制备分散液(段落0018)。

[0013] 在专利文件1或2中,对黑色氧化铁粉末或者氧化铬在手套中的分散状态没有任何研究,因此,不能说借助于金属探测器可探测的手套碎片的最小体积是足够小,并且可以说对借助于金属探测器的手套探测性能没有优化。

发明内容

[0014] 由此,本发明的目的中的一个在于减小借助于金属探测器可探测的手套碎片的最小体积。

[0015] 本发明的一个方面是手套,该手套具有橡胶或树脂形成的单层或多层膜,在这个

膜的全部或部分内包含磁性颗粒,其中作为整体所述手套在所述手套膜中包含至少质量上0.2%但少于质量上40%的这些颗粒,并且所述磁性颗粒包括聚集的初级颗粒的次级颗粒。

[0016] 本发明的另一方面是制造手套的方法,该方法包括其中初级颗粒的平均粒径不大于1 μ m的磁性颗粒分散在溶剂中以制备磁性颗粒分散液的过程;其中所述磁性颗粒分散液被加入到包含橡胶或树脂的乳化液以制备包含磁性颗粒的乳化液的过程,其中所述磁性颗粒占整个固体成分含量的质量上的0.2%;以及其中利用包含磁性颗粒的乳化液生产具有单层的手套或者利用包含磁性颗粒的乳化液的不同组合物生产具有多个橡胶或树脂层的手套的过程,且其中所述磁性颗粒整体上占所述手套膜的至少质量上0.2%但少于质量上40%,并且包括聚集的初级颗粒的次级颗粒。

[0017] 本发明的效果

[0018] 通过本发明,有可能降低借助于金属探测器可探测的手套碎片的最小体积。

附图说明

[0019] 图1是示例5中的手套横截面的电子显微镜图;

[0020] 图2是在对比例3中的手套横截面的电子显微镜图;

[0021] 图3是在示例9中的手套横截面的电子显微镜图。

具体实施方式

[0022] 【手套】

[0023] 作为基于本发明的一个实施方式的手套,提出具有橡胶或树脂形成的单层或多层膜的手套,且该手套在这个膜的全部或部分中包含磁性颗粒,其特征在于,从手套作为整体的角度,具有至少质量上0.2%但小于质量上40%的磁性颗粒,且该磁性颗粒包括聚集的初级颗粒的次级颗粒。

[0024] 以这种方式,即使少量的磁性颗粒,磁性颗粒的磁性特性等(饱和磁通量密度或者饱和磁化)被增强,并且有可能降低借助于金属探测器可探测的手套碎片的最小体积。此外,有可能获得优异的机械特性。

[0025] 在这个实施方式中,至少少量的磁性颗粒,也有可能增加基于金属探测器的手套碎片探测灵敏度。尤其是,在食品工业中,杂质的掺杂是个问题,但是借助于这个实施方式,借助于金属探测器的较小的手套碎片的探测成为可能,因此有可能防止食品和包装被手套碎片污染。

[0026] 迄今,当磁性碎片的量已经增加来改善手套的磁性特性时,机械特性以及使用过程中的感觉有时受到不利影响。借助于本实施方式,有可能仅利用少量的磁性颗粒增强磁性特性(饱和磁通量密度等),因此有可能防止机械特性或使用过程中的感觉的降低,同时仍提高借助于金属探测器的探测灵敏度。

[0027] 作为基于这个实施方式的用于手套的橡胶,有可能使用天然橡胶和合成橡胶,它的特别示例包括天然橡胶、丁腈橡胶(NBR)、羧化丁腈橡胶(X-NBR)、异戊二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、丁基橡胶、丁二烯橡胶、硅橡胶、含氟橡胶、聚氨酯橡胶、丁苯橡胶(SBR)、氯丁橡胶等。这些可以自己单独采用或者以其两种或多种类型的组合采用。

[0028] 作为其分子量的量度的未硫化橡胶的门尼粘度(ML1+4(100 $^{\circ}$ C))优选地在30和200

之间。在这个门尼粘度范围的下限之下,存在迁移到手套表面(渗色)的风险,而在上限之上,手套的柔性可能会不足。

[0029] 作为基于这个实施方式的用于手套的树脂的示例,具有聚氯乙烯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯酸树脂、聚亚安酯树脂、聚丙烯树脂等。这些可以自身单独采用或者以其两种或多种类型的组合采用。

[0030] 基于苯乙烯转化,树脂的重量平均分子量优选地在10,000和1,000,000之间,并且更优选地在15,000和800,000之间。如果分子量处于这个范围的下限之下,存在迁移到手套表面(渗色)的风险,而在上限之上,则手套的柔性可能不充分。

[0031] 基于这个实施方式的磁性颗粒,优选地是每单位质量的饱和磁矩为 $50\text{G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 、 $50\text{A/m} \cdot \text{kg}$ 或更大,或者 $6.28 \times 10^{-5} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ 或更大。

[0032] 例如,有可能采用铁氧体、纯铁、氧化铬或钴作为磁性颗粒。作为铁氧体的示例,具有镍铁氧体、锰铁氧体、磁赤铁矿、磁铁矿($\text{FeFe}^{3+}_2\text{O}_4$)、锰锌铁氧体($\text{Mn} \cdot \text{ZnFe}_2\text{O}_4$)、镍锌铁氧体($\text{Ni} \cdot \text{ZnFe}_2\text{O}_4$)等。这可以自身采用或者以其两种或多种类型的组合采用。

[0033] 在稳定性、安全和易于获得方面,优选地采用磁铁矿。在采用磁铁矿时,有可能生产满足日本食品卫生法的手套,并尤其是有可能生产能够在食品工业中毫无顾虑地使用的手套。

[0034] 磁性颗粒优选地包括聚集的初级颗粒的次级颗粒。聚集是其中多个初级颗粒收集到一起以形成基于多个初级颗粒的单个聚集体的形式。聚集的初级颗粒的次级颗粒的形式可以通过扫描电子显微镜(SEM)来识别,并且可以看到多个单独的颗粒,即初级颗粒收集在一起,作为离散物质,即,作为聚集体。

[0035] 在磁性颗粒以这种方式聚集的形式下,有可能减弱与磁性颗粒的饱和磁通量密度干涉的因素,并因此,磁性颗粒的饱和磁通量密度可以全面展示出来。更具体地说,有可能减缓电磁场中的反磁性场的影响等。

[0036] 此外,有可能制造较大磁性颗粒均匀分布的手套。当生产磁性颗粒分散液时,如果试图突然将较大磁性颗粒分散并混合在溶剂中,那么在混合过程中磁性颗粒会沉淀出来并因此,不能均匀分散在溶剂中。相反,通过利用较小磁性颗粒并且在混合过程中产生初级磁性颗粒的聚集使得形成次级磁性颗粒,有可能获得较大磁性颗粒均匀分散的磁性颗粒分散液。换句话说,通过使存在于手套膜中的磁性颗粒处于聚集的初级颗粒的次级颗粒的形式,有可能实现磁性颗粒在手套膜内的更均匀分布。

[0037] 关于磁性颗粒,期望的是:相对于颗粒的总体积作为整体,次级颗粒的颗粒尺寸超过 $1\mu\text{m}$ 情况下的颗粒的体积上的比例至少为体积上20%。

[0038] 优选地,相对于颗粒的总体积作为整体,在次级颗粒的颗粒直径超过 $1\mu\text{m}$ 情况下的颗粒体积上的比例至少为体积上30%,更优选地在体积上至少35%,并且仍更优选地是,体积上至少40%。

[0039] 当相对于颗粒的总体积作为整体,次级颗粒的颗粒直径超过 $1\mu\text{m}$ 情况下的颗粒的体积上的比例至少为体积上20%时,手套的磁性特性被增强,并与初级颗粒自身被分散的状态相比,有可能提高借助于金属探测器的探测灵敏度。

[0040] 此外,当相对于颗粒的总体积作为整体,次级磁性颗粒的颗粒直径超过 $1\mu\text{m}$ 情况下的颗粒的体积上的比例为体积上至少20%时,磁性颗粒甚至在磁性颗粒的量较低的情况

下,均匀包含在手套内,并且有可能增强手套的磁性特性并提高基于金属探测器的探测灵敏度。

[0041] 另一方面,在次级颗粒的颗粒直径超过 $1\mu\text{m}$ 情况下的颗粒体积上的比例的上限没有特别限制并且可以达到质量上100%的同时,考虑到根据颗粒尺寸分布,较小直径的颗粒将被包含的情况,优选的上限通常不超过体积上90%。

[0042] 在此,次级磁性颗粒的直径的测量可以通过如下方法进行。首先,利用扫描电子显微镜(SEM)观察切开手套的横截面内的次级颗粒。次级颗粒被作为单个颗粒粒子观察,也就是说,作为一个聚集体,其中可看到两个或多个初级颗粒重叠。接着,被观察的次级颗粒的长轴和短轴被测量。然后,计算与这个次级颗粒具有相同体积的完美球形的直径,并且这个直径可以被用作次级颗粒直径。

[0043] 在次级颗粒直径超过 $1\mu\text{m}$ 情况下的颗粒体积上的比例的测量可以由如下方法进行。首先,利用扫描电子显微镜(SEM),手套的切开横截面被观察使得200到700个次级颗粒被包括在特定范围内,并然后通过上述方法确定这200至700个次级颗粒的直径。接着,次级颗粒的颗粒直径超过 $1\mu\text{m}$ 的颗粒体积上的比例能够确定为相对于200至700个次级颗粒的组合体积超过 $1\mu\text{m}$ 的次级颗粒的体积的比例。

[0044] 优选地是,初级磁性颗粒的平均颗粒直径不大于 $1\mu\text{m}$ 。除非另外明确表示,平均颗粒直径是数量平均颗粒直径(下面同样如此)。

[0045] 当初级磁性颗粒的平均颗粒直径不大于 $1\mu\text{m}$ 时,有可能将磁性颗粒完全均匀地添加到手套中。更具体地说,在手套制造方法中,磁性颗粒能够均匀散布在开始材料中,并且磁性颗粒然后能够均匀添加在所获得的手套中。

[0046] 初级磁性颗粒的平均颗粒直径更优选地不超过 $0.8\mu\text{m}$,仍更优选地不超过 $0.6\mu\text{m}$,甚至更优选地不超过 $0.4\mu\text{m}$ 。

[0047] 另一方面,初级磁性颗粒的平均颗粒直径越低,比表面积越大,并且由于所述磁性颗粒表面的氧化,存在钝化。从这个观点,优选地是初级磁性颗粒的平均颗粒直径至少为 $0.001\mu\text{m}$,更优选地至少 $0.005\mu\text{m}$,并仍更优选地至少 $0.01\mu\text{m}$ 。

[0048] 在此,磁性颗粒的初级颗粒直径的测量可以通过与上面描述的次级颗粒的直径的测量相同的方法进行,测量200-700个初级颗粒的直径,然后确定它的数量平均。在扫描电子显微镜(SEM)观察中,单个初级颗粒被观察为单独的颗粒。

[0049] 磁性颗粒含量优选地相对整个手套膜至少质量上0.2%,更优选地至少质量上0.3%,并且仍更优选地至少质量上0.5%。以这种方式,手套作为整体的饱和磁通量密度被增强并且有可能利用金属探测器探测较小的手套碎片。

[0050] 另一方面,相对于手套膜作为整体的磁性颗粒的含量小于质量上40%,更优选地不超过质量上30%,并仍更优选地小于质量上20%。以这种方式,有可能增强手套的机械特性以及它在使用过程中的感觉。尤其是,有可能减少强度和手套破裂时的伸长率方面的任何降低。

[0051] 优选地是相对于磁性颗粒作为整体,至少质量上10%的铁氧体颗粒被包括,且至少质量上70%是更优选的。

[0052] 磁铁矿更优选地为铁氧体。在这种情况下,优选地是,相对于手套中的磁性颗粒作为整体,包括质量上至少50%,并且更优选地质量上至少80%的磁铁矿。

[0053] 磁性颗粒含量和成分比率可以从磁性颗粒的量相对于在手套制造过程中的混合开始材料的全部非挥发性部分(固体成分)的比率来确定。

[0054] 磁性颗粒含量可以通过利用高频等离子体发射光谱(ICP-AES)装置测量磁性颗粒在手套中的残留量来确定。

[0055] 此外,磁性颗粒的成分比率能够通过利用X光衍射分析(XRD)测量磁性颗粒在手套中的成分比率来获得。

[0056] 在X光衍射分析中,可以采用通过在氮气环境下在400℃碳化手套所获得的样本碎片。样本碎片的测量可以在如下条件下利用Rigaku公司制造的型号“RINT2000”的X光衍射测量装置来进行。

[0057] 试管:铜

[0058] 电压:40kV

[0059] 电流:200mA

[0060] 测量角度 2θ :5到90℃

[0061] 阶跃:0.02°

[0062] 扫描速度:4°/min

[0063] 发散,散射狭缝:1度

[0064] 接收狭缝:0.3mm ω

[0065] 根据这个实施方式的手套也可以包括在本发明的效果不受损害的范围内的其他可选的成分。例如,可选的成分在如下所述的手套制造方法中加入到开始材料内。这种混合的可选成分的总量通常相对于手套作为整体不超过质量上25%。

[0066] 借助于金属探测器可探测的手套碎片的最小体积优选地为40mm³或更低,更优选地38mm³或更低,仍更优选地36mm³或更低。以这种方式,有可能借助于金属探测器探测作为杂质的较小的手套碎片。尤其是,较小的手套碎片可以在食品生产线上被探测到,使得有可能防止食品产品等被手套的碎片污染。

[0067] 利用本实施方式,有可能借助于金属探测器探测具有甚至更小量的磁性颗粒的手套碎片,因此,有可能进一步降低手套碎片的可探测尺寸。

[0068] 另一方面,虽然也取决于金属探测器的探测极限,在借助于金属探测器可探测的手套碎片的最小体积方面的下限通常可以被制造成0.50mm³或之上。

[0069] 在此,借助于金属探测器可探测的手套碎片的最小体积可以通过如下方法来测量。

[0070] 通过将手套切割成各种尺寸的碎片来制备手套碎片,并然后进行测量以确定这些各种手套碎片是否能够借助于金属探测器探测到。能够借助于金属探测器探测到的手套碎片的最小体积被取做最小可探测体积。

[0071] 作为金属探测器的示例,具有Anritsu Industrial solutions Co.Ltd.制造的“duw-h KD8112BW”和Nissin Electronics Co.Ltd.制造的“MS-3137A-25HI-100”。它们的预定探测灵敏度是直径0.5mm的铁球。

[0072] 因此,例如,就金属探测器中等价于直径0.5mm的铁球的手套碎片的可探测尺寸而言,利用本实施方式,在相对于手套作为整体具有质量上15%的磁性颗粒时,手套碎片可以是厚度0.08mm的3平方毫米手套碎片,也就是说,0.7mm³体积的手套碎片。

[0073] 另一方面,对于传统手套,当相对于手套作为整体具有至少质量上20%的磁性颗粒时,等价于金属探测器内的直径0.5mm的铁球的手套碎片的可探测尺寸是0.03mm厚度的5.5平方毫米手套碎片,也就是说,0.9mm³体积的手套碎片。

[0074] 由此,很显然,利用本实施方式借助于金属探测器的探测对于具有比传统情况更低磁性颗粒含量的更小手套碎片是有可能的。

[0075] 手套的饱和磁通量密度优选地至少为1高斯,并且更优选地为4高斯或更大。以这种方式,有可能借助于金属探测器探测更小的手套碎片。在本实施方式中,甚至利用较少量的磁性颗粒也有可能提高手套的饱和磁通量密度。

[0076] 另一方面,优选地是,手套的饱和磁通量密度不超过220高斯,并且更优选地不超过200高斯。这是因为在过多量的磁性颗粒被包含以提高饱和磁通量密度时,手套的机械特性会被降低,因此,这能够由此被防止。

[0077] 手套的饱和磁通量密度能够利用振动样品磁力计(VSM)。具体地说,测量可以在室温下利用Toei Industry Co.Ltd.制造的型号“VSM-5-15”采用Ni(镍)或Gd₂O₃(氧化钆)磁化标定在10kOe测量场下执行。

[0078] 手套的拉伸强度优选地至少20MPa,更优选地至少21MPa,并且仍更优选地至少22MPa。

[0079] 手套的拉伸断裂伸长率优选地至少400%,更优选地至少410%,并且仍更优选地至少415%。

[0080] 手套的100%模量优选地不超过5.5MPa,且更优选地不超过5.2MPa。

[0081] 当拉伸强度、拉伸断裂伸长率和100%模量处于上述相应范围内时,有可能提高手套的机械特性以及使用过程中它的感觉。利用这个实施方式,有可能稳定调节手套中的磁性颗粒的量,并且有可能获得与其中未包含磁性颗粒的手套相等价的机械特性和使用过程中的感觉。

[0082] 相对于用于测量手套拉伸强度、拉伸断裂伸长率和100%模量的方法,可以根据JIS K6251-1993来测量。具体地说,该测量可以利用第5号哑铃、在500mm/min的延伸速率下利用Orientec Co.Ltd.制造的型号为“STA-1225”的拉伸测试机器来进行。

[0083] 手套的厚度优选地不超过0.20mm,更优选地不超过0.15mm并且仍更优选地不超过0.10mm。借助于本实施方式,在更少量的磁性颗粒情况下,利用磁性探测器有可能探测到。由此,甚至在手套的厚度不超过0.20mm时也可以保持探测灵敏度。

[0084] 另一方面,从手套的机械特性的角度,优选地是手套的厚度至少为0.05mm,并且更优选地至少0.07mm。

[0085] **【手套制造方法】**

[0086] 基于本发明的实施方式的手套制造方法特征在于,它包括:初级颗粒的平均颗粒直径不大于1μm的磁性颗粒分散在溶剂中以生产磁性颗粒分散液的过程;所述磁性颗粒分散液加入到包含橡胶或树脂的乳化液中以制备相对于全部固体成分含量磁性颗粒至少为质量上0.2%但是小于质量上80%的包含磁性颗粒的乳化液的过程;以及利用包含磁性颗粒的乳化液生产具有单个层的手套或者利用包含磁性颗粒的乳化液的不同组合物生产具有多个橡胶或树脂层的手套的过程,且其中,所述磁性颗粒占手套膜作为整体的至少质量上0.2%但是小于质量上40%,并且包括聚集的初级颗粒的次级颗粒。

[0087] 以这种方式,磁性颗粒在手套之内形成适当尺寸的次级颗粒,并且即使具有小磁性颗粒含量,也有可能提供借助于金属探测器可探测的手套碎片的最小体积较低的手套。另外,有可能获得优异的机械特性。

[0088] 在基于这个实施方式的手套制造方法中,首先,初级颗粒的平均颗粒直径不超过1 μm 的磁性颗粒分散在溶剂中,并且制备磁性颗粒分散液。

[0089] 此处的磁性颗粒如上所述。通过在溶剂中分散初级颗粒的平均颗粒直径不超过1 μm 的磁性颗粒,该初级磁性颗粒能够被形成成为聚集到一起以在分散液内形成聚集体。对于这些聚集体,颗粒直径超过1 μm 的颗粒的体积上的比例优选地相对于颗粒体积整体在体积上至少20%。可以想象到这些聚集体然后被包含在手套中,同时保持它们作为在上述范围内的颗粒直径的次级磁性颗粒的形式。

[0090] 在开始材料磁性颗粒中的初级颗粒的平均颗粒直径应该不超过1 μm ,更优选地不超过0.8 μm ,并仍更优选地不超过0.6 μm 并且甚至更优选地不超过0.4 μm 。

[0091] 另一方面,在开始材料磁性颗粒中的初级颗粒的平均颗粒直径优选地至少0.01 μm ,并且更优选地至少0.05 μm 。

[0092] 优选地是,在开始材料磁性颗粒中的初级颗粒未聚集成次级颗粒的形式。

[0093] 优选地是,在分散液内形成的聚集体在手套制造之后保持它们的形状和尺寸。在这种情况下,优选地是,在分散液内形成的聚集体的颗粒直径大致对应于如上所述的次级颗粒的颗粒直径。

[0094] 在磁性颗粒分散液内的溶剂优选地是含水溶剂,并且分散液优选地是水中的分散液,但是也可以包括可溶水的有机溶剂。

[0095] 优选地是在作为整体的磁性颗粒分散液内包括至少质量上10%的磁性颗粒,且进一步优选的,至少质量上12%。

[0096] 另一方面的,优选地是,作为整体,在磁性颗粒分散液内可以包括质量上不超过90%的磁性颗粒,且进一步优选的,不超过质量上85%。

[0097] 在这个范围内,在溶剂内的磁性颗粒的分散性可以被增强,除此之外,有可能控制分散液内的聚集体的尺寸,并获得手套内的次级颗粒,该次级颗粒以基于上述颗粒直径范围内的比例而呈现。

[0098] 从磁性颗粒的分散性的观点,有可能向磁性颗粒分散液增加表面活性剂作为分散剂。

[0099] 作为表面活性剂的示例,具有阴离子表面活性剂,如羧酸盐、磺酸盐、聚丙烯酸盐、磷酸盐、磷酸酯、聚烷基芳基磺酸盐、高分子量硫化萘,高分子量萘/甲醛浓缩物等;

[0100] 非离子表面活性剂,如聚乙二醇烷基醚、聚乙二醇烷基酯、聚乙二醇脂肪酸酰胺等;

[0101] 阳离子表面活性剂,如烷基三甲胺盐、苯扎溴胺盐等;以及

[0102] 两性表面活性剂,如N,N-二甲基-N-烷基-N-羟基铵甜菜碱(N,N-dimethyl-N-alkyl-N-carboxy ammonium betaine),N,N-二烷基氨基亚烷基羟基酸盐(N,N-dialkylaminoalkylene carboxylic acid salts)等,并可以优选地使用阴离子表面活性剂。

[0103] 在上面,表面活性剂的优选示例包括聚乙二醇烷基酯、磺酸盐,如烷基苯磺酸盐和

脂肪族磺酸盐、聚丙烯酸盐等。

[0104] 以包含在磁性颗粒分散液内的固体成分的质量作为整体,每100份有可能包括质量上0.1至5.0份,并更优选地质量上从0.2到4.0份的表面活性剂。

[0105] 着色剂和色素也可以加入到磁性颗粒分散液上。此外,着色剂和色素也可以添加到包含橡胶或树脂的乳化液内,如下所述。

[0106] 作为着色剂,可以使用自然染料,如商用焦糖着色剂和栀子蓝等;或者合成着色剂,如Indigo Carmine (Blue 2), Rose Bengal (Red 105) 等。

[0107] 相对于磁性颗粒分散液作为整体,有可能添加从质量上1.0到20.0%且更优选地从质量上2.0%到15.0%的着色剂。

[0108] 此外,在手套制造之后,优选地,相对于手套作为整体,包含质量上从0.1至1.0%且更优选地质量上0.2至0.8%的着色剂。

[0109] 色素是示例包括白色素,如TiO₂或氧化锌;红色素,如铅红和氧化铁;蓝色素,如群青蓝和钛菁蓝,等。

[0110] 相对于作为整体的磁性颗粒分散液,有可能包含从质量上10至90%,且更优选地质量上从15至80%的色素。

[0111] 此外,优选地是,在手套制造之后,相对于作为整体的手套,包含质量上从1.0%至5.0%,并且更优选地质量上从1.5至4.5%的色素。

[0112] 作为用于制备磁性颗粒分散液的方法,前述单个成分可以在一次全部混合到一起,或者每次一点混合,且进行可选的搅拌。在磁性颗粒分散液制备过程中,优选地是磁性颗粒完全分散在分散液内。

[0113] 单个成分可以依次添加到溶剂中或者全部同时添加到溶剂中。

[0114] 通常使用的各种含水溶液搅拌方法中的任何一种能够被采用为搅拌方法。

[0115] 搅拌时间通常可以设定为在0.3和2.0小时之间,且从0.5至1.5小时是优选地。

[0116] 接着,磁性颗粒分散液加入到包含橡胶或树脂的乳化液中,以制备包含磁性颗粒的乳化液。

[0117] 包含在乳化液中的橡胶或树脂如上所述。包含橡胶或树脂的乳化液优选地是含水乳化液,且可水溶的有机溶剂也可以可选地被包括。

[0118] 相对于包含磁性颗粒的乳化液的全部固体成分含量,应该具有至少质量上0.2%的磁性颗粒。优选地,将至少具有质量上0.3%,并且更优选地至少质量上0.5%。另一方面,优选地是小于质量上80%的量,并且更优选地是不超过质量上70%。

[0119] 在使用包含橡胶的乳化液的情况下,也就是说,橡胶乳胶,磁性颗粒分散剂可选地与各种添加剂,如硫化剂、硫化加速剂、硫化加速剂助剂、分散剂等一起被加入到橡胶乳胶中。包含磁性颗粒的这种橡胶乳胶能够被制成粘附到手套样板上,并然后在每个这种手套模型处执行干燥和加热,以使得橡胶硫化,由此提供手套。

[0120] 橡胶乳胶具有优选地在质量上12%和60%之间,并且更优选地在质量上40%和50%之间的橡胶固体含量。

[0121] 硫磺可以用作硫化剂。优选地是,在橡胶乳胶中,每质量上100份橡胶固体成分,采用质量上0.5到4.5份的硫化剂。

[0122] 硫化加速剂的示例包括二硫代氨基甲酸酯、秋兰姆和噻唑化合物。

[0123] 此外,二价金属氧化物可以有利地用作硫化加速剂助剂。二价金属氧化物的示例包括氧化锌、氧化钙、氧化镁等。

[0124] 优选地是,在橡胶乳胶中,每质量上100份橡胶固体成分,优选地具有质量上从0.2到2.5份硫化加速剂。

[0125] 作为乳化剂或分散剂,有可能使用在上面磁性颗粒分散液情况下举例的那些。在橡胶乳胶中使用的乳化剂或分散剂优选地是通过与磁性颗粒分散液中的分散剂反应而不形成聚集体的那些。更优选地是,在橡胶乳胶或磁性颗粒分散液中使用相同的分散剂。

[0126] 优选地是,相对在橡胶乳胶内的橡胶固体成分的质量,每100份优选地具有质量上2至4份分散剂。

[0127] 在采用包含树脂的乳化液,即树脂乳化液的情况下,将磁性颗粒分散剂与各种可选的添加剂,如分散剂等一起加入到树脂乳化液中。包含磁性颗粒的这种树脂乳化液可以被制成粘附到手套模型中,然后在每个这种手套模型处执行干燥和加热,以使得树脂固化,使得手套被提供。

[0128] 树脂乳化液优选地具有从质量上12%到60%,并更优选地从质量上40%到50%的树脂固体成分含量。

[0129] 加入到树脂乳化液中的分散剂的示例是上面描述的用于橡胶乳胶的那些。

[0130] 其他可选部件也可以包括在橡胶乳胶或树脂乳化液中。例如,具有老化抑制剂,如酚类或胺,以及填料如高岭土、碳酸钙等。这些其他可选成分可以通常相对于橡胶乳胶和/或树脂乳化液作为整体包括不超过质量上10%的量。

[0131] 前述可选成分也可以在磁性颗粒分散液加入到橡胶乳胶和/或树脂乳化液之后加入。此外,在这个阶段,也可以添加释放剂,如石蜡或植物蜡等。这些释放剂也作用为老化抑制剂。通常,相对于包含磁性颗粒的乳化液作为整体,可以添加多达质量上5%的这种释放剂。

[0132] 在加入磁性颗粒分散液之后,优选地是橡胶乳胶或树脂乳化液的pH值为碱性,在pH8或之上,并更优选地在pH9和11之间。作为pH调节剂,可以加入氢氧化钾或氨水。

[0133] 在将磁性颗粒分散液加入到橡胶乳胶或树脂乳化液之后,包含磁性颗粒的乳化液的固体成分含量通常可以被形成处于质量上10%和85%之间,并且更优选地它处于质量上12%和80%之间。

[0134] 接着利用包含磁性颗粒的乳化液生产手套。手套优选地通过浸入方法(浸渍方法)生产。作为浸渍方法,可以采用直接浸渍法、凝剂浸渍法或者热敏浸渍法等。

[0135] 在直接浸渍法中,木材、金属或陶瓷制成的手形状的手套模型被浸入到乳状液中,使得乳状液粘附到手套模型的表面上,并然后通过干燥和硫化,可以生产手套。

[0136] 作为凝剂浸渍法,利用凝剂,可以采用阳极过程、Teague过程或者重复过程。可以使用的凝剂的示例包括硝酸钙、氯化钙、氯化镁等。

[0137] 在阳极过程中,手套模型浸渍到凝剂中,使得凝剂粘附到所述手套模型的表面上,此后,手套模型浸入到乳化液中,使得乳化液粘附到手套模型表面上,并然后通过干燥和硫化,可以生产手套。

[0138] 在Teague过程中,手套模型浸渍到乳化液中,使得乳化液粘附到所述手套模型的表面上,此后,手套模型被浸渍到凝剂中,使得在手套模型的表面发生乳化液的胶凝,并

然后通过干燥和硫化,有可能生产手套。

[0139] 在重复过程中,手套模型交替浸渍到混凝剂和乳化液中,此后,可以通过干燥和硫化生产手套。这个方法适于厚手套的生产,或者用于利用胶凝缓慢的乳化液生产手套。

[0140] 在热敏浸渍法中,热敏混凝剂加入到前述乳化液中,并随后被加热的手套模型浸渍到乳化液中,使得乳化液粘附到手套模型的表面并胶凝,此后,通过干燥和硫化可以生产手套。

[0141] 下面,作为基于这个实施方式生产手套的方法的示例,提供对方法的特定解释,其中,利用包含磁性颗粒的橡胶乳胶,采用阳极混凝剂浸渍法来生产手套。

[0142] (a) 首先,手套模型利用清洗液清洗以去除任何污物,然后干燥。作为可以使用的清洗液,例如,硝酸的水性酸溶液等、氢氧化钠、次氯酸钠等的水性碱溶液、或热水等。

[0143] (b) 接着,手套模型被浸入到混凝剂溶液中。结果,混凝剂粘附到手套模型的表面上。作为混凝剂溶液,可以使用包含从质量上5至50%且更优选地从质量上10至25%的前述混凝剂的水性溶液。优选地是,混凝剂溶液可以被加热。更优选地,混凝剂溶液的温度在30和70℃之间,并仍更优选地在55和65℃之间。

[0144] (c) 此后,手套模型从混凝剂溶液中抽出,然后手套模型与粘附的混凝剂一起被干燥。干燥温度通常处于室温和80℃之间,且在55和65℃之间的温度是进一步优选的。手套模型被完全干燥或者它可以刚好部分干燥。

[0145] (d) 然后,根据这个实施方式,其上已经粘附并干燥混凝剂的手套模型浸渍到包含磁性颗粒的橡胶乳胶中。以这种方式,磁性颗粒被形成为与橡胶一起粘附到手套模型的表面上。优选地是,包含磁性颗粒的橡胶乳胶通过完全搅拌而保持均匀。此外,包含磁性颗粒的橡胶乳胶可以被加温。加温温度优选地在20和50℃之间,并且更优选地在25和40℃之间。手套模型在包含磁性颗粒的橡胶乳胶内的浸渍可以执行一次,或者可以执行两次或多次。

[0146] (e) 在浸渍到包含磁性颗粒的橡胶乳胶之后,手套模型被干燥。干燥可以通过将手套模型保持在干燥炉内侧而进行。干燥温度优选地从80到150℃。

[0147] (f) 接着,在上面(e)中的处理之后,化学品从手套模型上去除(浸析)。去除方法的一个示例是如下方法,其中,其上粘附包含磁性颗粒的橡胶乳胶的手套模型在包含水的浸析槽中处理。水优选地被加热。加热温度优选地在30和80℃之间,并且更优选地在40和60℃之间。

[0148] (g) 已经固定到手套模型上的包含磁性颗粒的橡胶乳胶然后被硫化。硫化可以通过加热手套模型来进行。在100℃和15℃之间的加热温度是优选的。加热时间通常可以从1分钟到1小时,且从15到30分钟是优选的。

[0149] (h) 在硫化之后,橡胶手套可以从手套模型上去除并获得手套。可选地,在从手套模型上去除手套之前,手套的表面可以用氯处理,然后在碱中经历中和处理,并用水冲洗,此后被干燥。氯处理优选地在800和2000ppm的氯浓度下进行。

[0150] 在前述浸渍过程(d)中,可以加入这样的阶段,在该阶段中,手套模型被依次浸入不同成分的多种乳化液,使得不同成分的多个层粘附到手套模型上,且这些多个乳化液中的一种或多种可以是前述包含磁性颗粒的乳化液。

[0151] 以这种方式,可以基于不同成分的多层来形成手套膜,使得可以增强功能性。

[0152] 例如,可以制备包含磁性颗粒的多种乳化液,所述乳化液包含磁性颗粒的不同比

例,手套模型然后依次浸入到这些相应的包含磁性颗粒的乳化液中。

[0153] 再者,可以制备包含磁性颗粒的乳化液和不包含磁性颗粒的乳化液,然后手套模型依次浸入到这些乳化液中。

[0154] 在这些情况的任一种情况下中,手套模型可以浸入每种乳化液一次,或者手套模型也可以浸入到相同乳化液中多次。此外,在浸渍顺序上没有限制。

[0155] 通过最初将不包含磁性颗粒的乳化液或者包含低浓度磁性颗粒的乳化液施加到手套模型,此外,施加包含磁性颗粒的乳化液或者包含高浓度磁性颗粒的乳化液,随着手套生产,在手套上可以形成不包含磁性颗粒的层,或者包含低浓度磁性颗粒的层,使得手套表面的着色的调整成为可能。

[0156] 在这种情况下,通过在初始乳化液中包含色素,并在下一个乳化液中或者不包含或者降低色素的浓度,可以调节外表面的着色。

[0157] 根据这个实施方式的手套可以是基于橡胶或树脂形成的膜的单层结构,或者它也可以是用纤维等加强的手套。例如,可以是作为纤维制成的编织手套和橡胶或树脂形成的膜的一体组合的手套。

[0158] 基于本实施方式的手套涵盖例如覆盖整个手掌的类型的手套、覆盖从手指到手臂或者肘的类型的手套、以及仅覆盖手指尖的类型的手套,如手指套等。

[0159] **【示例】**

[0160] 下面,借助于示例来解释本发明,但是本发明并不局限于这些示例。在下面示例中共同采用的合成物是相同的这种合成物。

[0161] (示例1)

[0162] 在表1中示出用于这个示例中的手套的开始材料成分和评估结果。

[0163] **【磁性颗粒分散液的制备】**

[0164] 从表1所示的开始材料,TiO₂,色素以及作为磁性颗粒的磁铁矿(FeFe₂O₄)的颗粒按照为磁性颗粒分散液给出的成分比例加入到水中,然后也加入SDBS(十二烷基苯磺酸钠)。混合物在水中均匀搅拌并混合持续一小时,以制备磁性颗粒分散液。此时进行水含量的调节,使得磁性颗粒分散液的固体成分含量是质量上50%。

[0165] 所使用的成分如下:

[0166] TiO₂:TiO₂白色色素粉末,由Revertex Sdn Bhd生产

[0167] 色素:CI色素蓝15:3(钛菁蓝)和CI色素紫罗兰23(8,18-二氯-5,15-二乙基-5,15-二氢二吲哚并[3,2-b:3',2'-m]三苯并二噁嗪(8,18-dichloro-5,15-diethyl-5,15-dihydrodiindolo[3,2-b:3',2'-m]triphenodioxazine))的混合

[0168] 磁性颗粒:磁铁矿FeFe₂O₄颗粒,由Toda Kogyo公司生产的“Magnetite-MA”

[0169] SDBS:十二烷基苯磺酸钠,由KC Chemicals (M) Sdn Bhd生产。

[0170] **【NBR乳胶的制备】**

[0171] 从表1所示的开始材料,NBR乳胶(在表1中由固体含量表示)、硫磺、SDBS(十二烷基苯磺酸钠)、硫化加速剂和ZnO根据为乳胶给定的组分比例混合到一起,并制备NBR乳胶。在混合时,通过加入净化水、含水氨水以及含水氢氧化钾溶液来进行pH调节。所获得的NBR乳胶的固体成分含量为质量上30%。

[0172] 采用的成分如下:

[0173] NBR乳胶:“Nantex 6720”,固体成分含量质量上43.5%,由Nantex Industry Co.Ltd.生产

[0174] 硫磺:由Tiarco Chemical (M) Sdn Bhd生产

[0175] 硫化加速剂:ZMBT(zinc bis(mercaptobenozothiazole)),由Tiarco Chemical (M) Sdn Bhd生产

[0176] ZnO:由Tiarco Chemical (M) Sdn Bhd生产

[0177] 【包含磁性颗粒的橡胶乳胶的制备】

[0178] 磁性颗粒分散液逐滴地缓慢加入到NBR乳胶中,且通过加入氢氧化钾或氨水将pH调节到9-11.进行制备,使得在此时的NBR乳胶或磁性颗粒分散液的混合比例如表1所示.接着,加入石蜡(由Emulco Sdn Bhd)生产,并且获得包含磁性颗粒的橡胶乳胶.最终的包含磁性颗粒的橡胶乳胶的固体成分含量是质量上30%。

[0179] 【NBR手套的制造】

[0180] 通过浸渍方法利用前述包含磁性颗粒的乳胶生产NBR手套.详细的过程如下:

[0181] (a) 手套模型利用硝酸、水性氢氧化钠和热水依次清洗,以去除任何污物,并然后干燥。

[0182] (b) 接着,在55℃-65℃下,手套模型被浸入到混凝剂的含水溶液中,其包含质量上10-25%的硝酸钙。

[0183] (c) 具有粘附的混凝剂的手套模型然后在55至65℃下干燥。

[0184] (d) 此后,手套模型被浸入包含磁性颗粒的前述乳胶中,该乳胶已经被完全均匀搅拌和混合.通过在30℃的温度下将其上粘附混凝剂的手套模型浸入到包含磁性颗粒的乳胶中持续15秒,包含磁性颗粒的乳胶粘附于其上.进行一次浸渍。

[0185] (e) 接下来,具有粘附的包含磁性颗粒的乳胶的手套模型在熔炉中在80-150℃下被干燥。

[0186] (f) 此后,从手套模型上去除化学品(浸析)。涂覆有部分干燥的乳胶的手套模型借助于热水(40-60℃)在浸析槽中处理。

[0187] (g) 接着,粘附到手套模型上的乳胶被硫化.通过在120-150℃的条件下加热手套模型15-30分钟,进行硫化。

[0188] (h) 此后,手套模型表面(当手套被使用时成为内侧的面)被用氯(800-2000ppm)处理,随后用碱中和处理,并然后用水冲洗,此后,进行干燥,并且从手套模型上去除手套。

[0189] 所获得手套的厚度是0.089mm.结果在表1中给出。

[0190] 在所获得的手套中的磁性颗粒的初级颗粒直径和次级颗粒直径被测量.结果在表1中示出。

[0191] 次级颗粒的颗粒直径超过1μm的颗粒的体积的比例的测量通过如下方法进行.首先,利用扫描电子显微镜(SEM),观察手套的切开横截面,使得200至700个次级颗粒被包括在特定范围内,然后测量这些200至700个次级颗粒的直径.关于次级颗粒直径的测量,每个次级颗粒的长轴和短轴被测量,然后与次级颗粒具有相同体积的完美球形的直径被计算,并且这个直径被用作次级颗粒直径.在此,次级颗粒作为单个颗粒粒子观察,也就是说,作为其中两个或多个初级颗粒被视为重叠的聚集体.接着,次级颗粒的颗粒直径超过1μm的颗粒的体积的比例被确定为相对于200至700个次级颗粒的组合的体积,超过1μm的所述次级

颗粒的体积的比例。

[0192] 在对比例3中,未观察到超过 $1\mu\text{m}$ 的次级颗粒。

[0193] 关于初级颗粒的平均颗粒直径,200至700个初级颗粒的直径通过与上面测量次级颗粒直径所使用的相同方法测量,并然后确定它们的数量平均。在扫描电子显微镜 (SEM) 观察中,初级颗粒被作为单个颗粒观察。

[0194] 开始材料磁性颗粒的初级颗粒直径等于在手套中观察到的初级颗粒直径。

[0195] (示例2-5)

[0196] 在示例2-5中,以与上面示例1相同的方法生产手套,不同之处在与磁性颗粒分散液的组分比例被改变,如表1中所示。

[0197] (对比例1-3)

[0198] 在表2中示出这些对比例中的手套的开始材料组分和评估结果。

[0199] 在对比例1和2中,以与上面示例1相同的方式来生产手套,不同在于磁性颗粒分散液的组分比例被改变,如表2中所示。

[0200] 在对比例3中,作为商用产品,采用“MPF Sakuramen (商品名称)”手套,其由ARAM公司生产。这个手套由包含质量上18-22%的磁铁矿 (FeFe_2O_4) 的聚乙烯树脂制成。在表2中,作为参考,质量上20%的平均值被显示为混合磁铁矿,即磁性颗粒的量。

[0201] (示例6-8)

[0202] 表3中示出了用于在这些示例中的手套的开始材料组分和评估结果。

[0203] 在示例6-8中,以与上面示例1中相同的方式生产手套,除了在每种情况下,4.8%的如下组分被添加在内,作为磁性颗粒。

[0204] 示例6: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 铁氧体粉末吗,由Kanto Chemical Co.Ltd.生产

[0205] 示例7: 锰锌铁氧体 ($\text{Mn} \cdot \text{ZnFe}_2\text{O}_4$) 粉末,由JFE Chemical公司生产

[0206] 示例8: 镍锌铁氧体 ($\text{Ni} \cdot \text{ZnFe}_2\text{O}_4$) 粉末,由JFE Chemical公司生产

[0207] (示例9-13)

[0208] 表4-6中示出用于这些示例中的手套的开始材料组分和评估结果

[0209] 在示例9-13中,以与上面示例1中相同的方式生产手套,除了在手套模型浸入橡胶乳胶内时,手套模型在不同组分的多个乳胶罐的每一个内浸渍一次。

[0210] 在示例9-11中,第一乳胶罐保持包含色素但不包含磁性颗粒的乳胶,而第二乳胶罐保持质量上19.5%到70.0%的磁性颗粒但不包含色素的乳胶。

[0211] 在示例12和13中,第一和最后的橡胶乳胶罐保持包含色素但不包含磁性颗粒的橡胶乳胶,而最后的乳胶罐之外的第二和随后的橡胶乳胶罐保持包含质量上38.0%到70.0%的磁性颗粒但不包含色素的橡胶乳胶。

[0212] 手套模型在这些橡胶乳胶罐的每一个内浸渍一次。

[0213] 以这种方式,生产具有分层结构的手套,使得当手套从手套模型上去除时,包含色素但不包含磁性颗粒的一层形成在手套的外侧表面上,而在手套之内,形成有包含磁性颗粒但不包含色素的层。

[0214] [表1]

[0215] [表1] 示例中的手套的开始材料组分和评估结果

[0216]

单位: 质量% (转变成固体成分)		示例 1	示例 2	示例 3	示例 4	示例 5
磁性颗粒的类型		FeFe ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄
乳胶	NBR 乳胶	90.8	90.1	86.5	81.3	77.3
	硫磺	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	SDBS	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	硫化加速剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	ZnO	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
磁性颗粒分散液	TiO ₂	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
	色素	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	磁性颗粒	0.5	1.2	4.8	10.0	15.0
	SDBS	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
石蜡		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
总计 (质量%)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
手套膜的厚度 (mm)		0.089	0.088	0.089	0.091	0.087
手套中初级颗粒的平均颗粒直径 (μm)		0.23	0.22	0.24	0.27	0.25
手套中颗粒直径超过 1 μm 的次级颗粒的比例(体积%)		40	45	50	60	80
评估	借助于金属探测器的最小可探测体积 (mm ³)	36	13	2.3	1.0	0.7
	饱和磁通量密度 (高斯)	4	12	49	103	200
	拉伸强度(MPa)	23	25	28	30	32
	伸长率(%)	490	470	440	425	418
	100% 模量 (MPa)	4.1	4.3	4.9	5.1	5.2

[0217] [表2]

[0218] [表2] 对比例中的手套的开始材料组分和评估结果

[0219]

单位: 质量% (转化成固体成分)		对比例 1	对比例 2	对比例 3
磁性颗粒的类型		FeFe ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄
乳胶	NBR 乳胶	91.2	71.3	-
	硫磺	1.3	1.3	-
	SDBS	0.1	0.1	-
	硫化加速剂	0.4	0.4	-
	ZnO	1.2	1.2	-
磁性颗粒分散液	TiO ₂	3.1	3.1	-
	色素	0.4	0.4	-
	磁性颗粒	0.1	20.0	(20)
	SDBS	0.4	0.4	-
石蜡		1.8	1.8	-
总计 (质量%)		100.0	100.0	-
手套膜的厚度 (mm)		0.08		0.03
手套中初级颗粒的平均颗粒直径 (μm)		0.21	0.23	0.35
手套中颗粒直径超过 1 μm 的次级颗粒的比例(体积%)		18	70	无
评估	借助于金属探测器的最小可探测体积 (mm ³)	不可探测	铁氧化物分散不佳/ 颜色不均匀	0.9
	饱和磁通量密度 (高斯)	<0.1	-	237
	拉伸强度 (MPa)	24.6	-	-
	伸长率 (%)	525	-	-
	100% 模量 (MPa)	3.5	-	-

[0220] [表3]

[0221] [表3] 示例中的手套的开始材料组分和评估结果

[0222]

单位: 质量% (转化成固体成分)		示例 6	示例 7	示例 8
磁性颗粒的类型		-Fe ₂ O ₃	(MnZn)Fe ₂ O ₄	(NiZn)Fe ₂ O ₄
乳胶	NBR 乳胶	86.5	86.5	86.5
	硫磺	1.3	1.3	1.3
	SDBS	0.1	0.1	0.1
	硫化加速剂	0.4	0.4	0.4
	ZnO	1.2	1.2	1.2
磁性颗粒分散液	TiO ₂	3.1	3.1	3.1
	色素	0.4	0.4	0.4
	磁性颗粒	4.8	4.8	4.8
	SDBS	0.4	0.4	0.4
石蜡		1.8	1.8	1.8
总共 (质量%)		100.0	100.0	100.0
手套膜的厚度 (mm)		0.088	0.089	0.088
手套中初级颗粒的平均颗粒直径 (μm)		0.21	0.29	0.28
手套中颗粒直径超过1 μm的次级颗粒的比例(体积%)		50	50	50
评估	借助于金属探测器的最小可探测体积 (mm ³)	3.1	3.4	4.4
	饱和磁通量密度 (高斯)	45	40	30
	拉伸强度 (MPa)	33	32	31
	伸长率 (%)	445	450	440
	100% 模量 (MPa)	4.8	4.9	4.9

[0223] [表4]

[0224] [表4] 示例中的手套的开始材料组分和评估结果

[0225]

单位: 质量% (转化成固体成分)		示例 9		示例 10	
磁性颗粒的类型		FeFe ₂ O ₄		FeFe ₂ O ₄	
乳胶罐		第一	第二	第一	第二
乳胶	NBR 乳胶	92.9	75.0	92.9	57.8
	硫磺	1.3	1.0	1.3	0.8
	SDBS	0.3	0.1	0.3	0.1
	硫化加速剂	0.6	0.6	0.6	0.3
	ZnO	1.2	0.9	1.2	0.7
磁性颗粒分散液	TiO ₂	1.4	1.1	1.4	0.9
	色素	0.2	0	0.2	0
	磁性颗粒	0	19.5	0	38.0
	SDBS	0.3	0.4	0.3	0.2
石蜡		1.8	1.4	1.8	1.3
总共 (质量%)		100.0	100.0	100.0	100.0
手套膜的厚度 (mm)		0.044	0.040	0.044	0.040
手套中初级颗粒的平均颗粒直径 (μm)		-	0.23	-	0.23
手套中颗粒直径超过 1 μm 的次级颗粒的比例(体积%)		-	75	-	80
作为整体手套中的磁性颗粒含量 (质量%)		9.8		19.8	
评估	借助于金属探测器的最小可探测体积(mm ³)	0.9		0.5	
	饱和磁通量密度 (高斯)	101		200	
	拉伸强度 (MPa)	25		26	
	伸长率 (%)	460		485	
	100% 模量 (MPa)	3.5		3.7	

[0226] [表5]

[0227] [表5] 示例中的手套的开始材料组分和评估结果

[0228]

单位: 质量% (转化成固体成分)		示例 11		示例 12		
磁性颗粒的类型		FeFe ₂ O ₄		FeFe ₂ O ₄		
乳胶罐		第一	第二	第一	第二	第三
乳胶	NBR 乳胶	92.9	27.8	92.9	27.8	92.9
	硫磺	1.3	0.4	1.3	0.4	1.3
	SDBS	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3
	硫化加速剂	0.6	0.2	0.6	0.2	0.6
	ZnO	1.2	0.3	1.2	0.3	1.2
磁性颗粒分散液	TiO ₂	1.4	0.4	1.4	0.4	1.4
	色素	0.2	0.0	0.2	0.0	0.2
	磁性颗粒	0.0	70.0	0.0	70.0	0.0
	SDBS	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3
石蜡		1.8	0.6	1.8	0.6	1.8
总共 (质量%)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
手套膜的厚度 (mm)		0.044	0.040	0.045	0.045	0.019
手套中初级颗粒的平均颗粒直径 (μm)		-	0.23		0.23	
手套中颗粒直径超过 1 μm 的次级颗粒的比例(体积%)		-	78		80	
作为整体手套中的磁性颗粒含量 (质量%)		37.1		39.4		
评估	借助于金属探测器的最小可探测体积(mm ³)	0.4		0.3		
	饱和磁通量密度 (高斯)	450		480		
	拉伸强度 (MPa)	23		22		
	伸长率 (%)	460		470		
	100% 模量 (MPa)	3.5		3.9		

[0229] [表6]

[0230] [表6] 示例中的手套的开始材料组分和评估结果

[0231]

单位: 质量% (转化成固体成分)		石蜡 13				
磁性颗粒的类型		FeFe ₂ O ₄				
乳胶罐		第一	第二	第三	第四	第五
乳胶	NBR 乳胶	92.9	57.8	27.8	57.8	92.9
	硫磺	1.3	0.8	0.4	0.8	1.3
	SDBS	0.3	0.1	0.1	0.1	0.3
	硫化加速剂	0.6	0.3	0.2	0.3	0.6
	ZnO	1.2	0.7	0.3	0.7	1.2
磁性颗粒分散液	TiO ₂	1.4	0.9	0.4	0.9	1.4
	色素	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2
	磁性颗粒	0.0	38.0	70.0	38.0	0.0
	SDBS	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3
石蜡		1.8	1.2	0.6	1.2	1.8
总共 (质量%)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
手套膜的厚度 (mm)		0.010	0.015	0.020	0.017	0.015
手套中初级颗粒的平均颗粒直径 (μm)		-	0.23	0.23	0.23	
手套中颗粒直径超过 1 μm 的次级颗粒的比例(体积%)		-	75	80	75	
作为整体手套中的磁性颗粒含量 (质量%)		34.0				
评估	借助于金属探测器的最小可探测体积(mm ³)	0.4				
	饱和磁通量密度 (高斯)	420				
	拉伸强度 (MPa)	24				
	伸长率 (%)	490				
	100% 模量 (MPa)	3.3				

[0232] [表7]

[0233] [表7] 对比例中的手套的开始材料组分和评估结果

[0234]

单位: 质量% (转化成固体成分)		对比例 4		对比例 5		
磁性颗粒的类型		FeFe ₂ O ₄		FeFe ₂ O ₄		
乳胶罐		第一	第二	第一	第二	第三
乳胶	NBR 乳胶	92.9	18.5	92.9	18.5	92.9
	硫磺	1.3	0.3	1.3	0.3	1.3
	SDBS	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3
	硫化加速剂	0.6	0.2	0.6	0.2	0.6
	ZnO	1.2	0.2	1.2	0.2	1.2
磁性颗粒分散液	TiO ₂	1.4	0.3	1.4	0.3	1.4
	色素	0.2	0.0	0.2	0.0	0.2
	磁性颗粒	0.0	80.0	0.0	80.0	0.0
	SDBS	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3
石蜡		1.8	0.3	1.8	0.3	1.8
总共 (质量%)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
手套膜的厚度 (mm)		0.038	0.044	0.022	0.043	0.020
手套中初级颗粒的平均颗粒直径 (μm)		-	0.23		0.23	
手套中颗粒直径超过 1 μm 的次级颗粒的比例(体积%)		-	82		80	
作为整体手套中的磁性颗粒含量 (质量%)		42.9		40.5		
评估	借助于金属探测器的最小可探测体积(mm ³)	0.3		0.3		
	饱和磁通量密度 (高斯)	510		490		
	拉伸强度 (MPa)	14.2		14.9		
	伸长率 (%)	350		370		
	100% 模量 (MPa)	3.5		3.7		

[0235] (评估)

[0236] 如下进行所获得的手套的评估。评估结果包括在相应的表中。

[0237] 【饱和磁通量密度】

[0238] 在如下条件下利用Toei Industry Co.Ltd.生产的型号“VSM-5-15”的振动样本磁力计测量手套饱和磁通量密度。

[0239] 磁化标定: Ni (镍), Gd₂O₃ (氧化钆)

[0240] 测量场: 10kOe

[0241] 测量温度: 室温

[0242] 【最小可探测体积】

[0243] 利用Nissin Electronics Co.,Ltd.,制成的型号“MS-3137”金属探测器进行测量。这个金属探测器的预定探测灵敏度是直径0.5mm的铁球。

[0244] 切出各种尺寸的手套碎片,然后检查用金属探测器是否能够探测到每个这种手套碎片,并且能够被金属探测器探测到的手套碎片的最小尺寸被取做最小可探测体积。

[0245] 【拉伸强度、拉伸断裂伸长率、100%模量】

[0246] 作为手套的机械强度的测量值,拉伸强度(MPa)、在断裂时的伸长率(%)以及100%模量(MPa)根据JIS K6251-1993测量。利用5号哑铃以500mm/min的拉伸速率,利用Orientec Co.Ltd.制造的型号“STA-1225”的拉伸测试机器执行测量。

[0247] 【手套内的磁性颗粒的观察】

[0248] 在示例5、对比例3和示例9的情况下,在每种情况下利用扫描电子显微镜(SEM)观察切开的手套的横截面。所述示例5、对比例3和示例9的SEM显微镜图分别在图1至3中示出。在每个图中,颗粒形状的白色区域是磁性颗粒。

[0249] 从上面的表可以看出,在示例中的手套的情况下,利用金属探测器的最小探测体积不大于 36mm^3 ,且饱和磁通量密度至少为4高斯,因此,较小的手套碎片借助于金属探测器可探测。此外,该手套在它们的机械特性方面也是优异的,并且有可能产生0.091mm或更小厚度的薄手套。

[0250] 如示例1-5中所示,利用金属探测器的最小可探测体积降低到 0.7mm^3 ,且磁性颗粒增大。

[0251] 在对比例1中,所添加的磁性颗粒的量不足,因此饱和磁通量密度低于0.1高斯并且不可能借助于金属探测器探测到手套碎片。

[0252] 在对比例2中,所添加的磁性颗粒的量过多,因此,难于均匀地混合乳胶和磁性颗粒分散液,并且在所获得的手套中产生颜色不均匀。

[0253] 在对比例3中,借助于金属探测器的最小可探测体积较低,但是添加了相当大量的磁性颗粒,因此,伸长率被认为降低。在对比例3中,最小可探测体积对于质量上20%的磁性颗粒含量为 0.9mm^3 。与此相反,在示例5中,对于质量上15.0%的磁性颗粒含量,最小可探测体积是 0.7mm^3 。从而,在示例5中,有可能降低最小可探测体积,同时具有较低磁性颗粒含量。

[0254] 如从图1中所看到的,示例5中的磁性颗粒被聚集成次级颗粒,而从图2中,显然在对比例3的情况下,没有标记的磁性颗粒的聚集体作为次级颗粒,而代之,具有均匀的初级颗粒的分散。具体地说,能够看到对比例3中的次级颗粒不超过 $1\mu\text{m}$ 。可以构想到由于聚集状态的这种差异,在示例1至5中可以减小最小可探测体积。

[0255] 在示例6至8中,磁性颗粒的类型不同,但是在每种情况下,在所添加的磁性颗粒的量相同的情况下,具有与示例3中相同的优异结果。

[0256] 此外,在示例9-13中,当执行将手套模型浸渍在乳胶中时,所述手套模型在不同组分的乳胶中浸渍多次。在示例9中,手套的横截面结果为两层结果,如图3中所示,但是手套膜作为整体的磁性颗粒含量大约与示例4中的相同。作为结果,在借助于金属探测器可探测的最小可探测体积方面,具有与示例4和5中大致相同的灵敏度和良好结果。另外,在示例10-13中的情况下,尽管包含磁性颗粒的那些乳胶的磁性颗粒含量较高,在质量上30%或更高,在手套的表面处未注意到颜色不均匀,并且对各种物理特性获得良好结果。

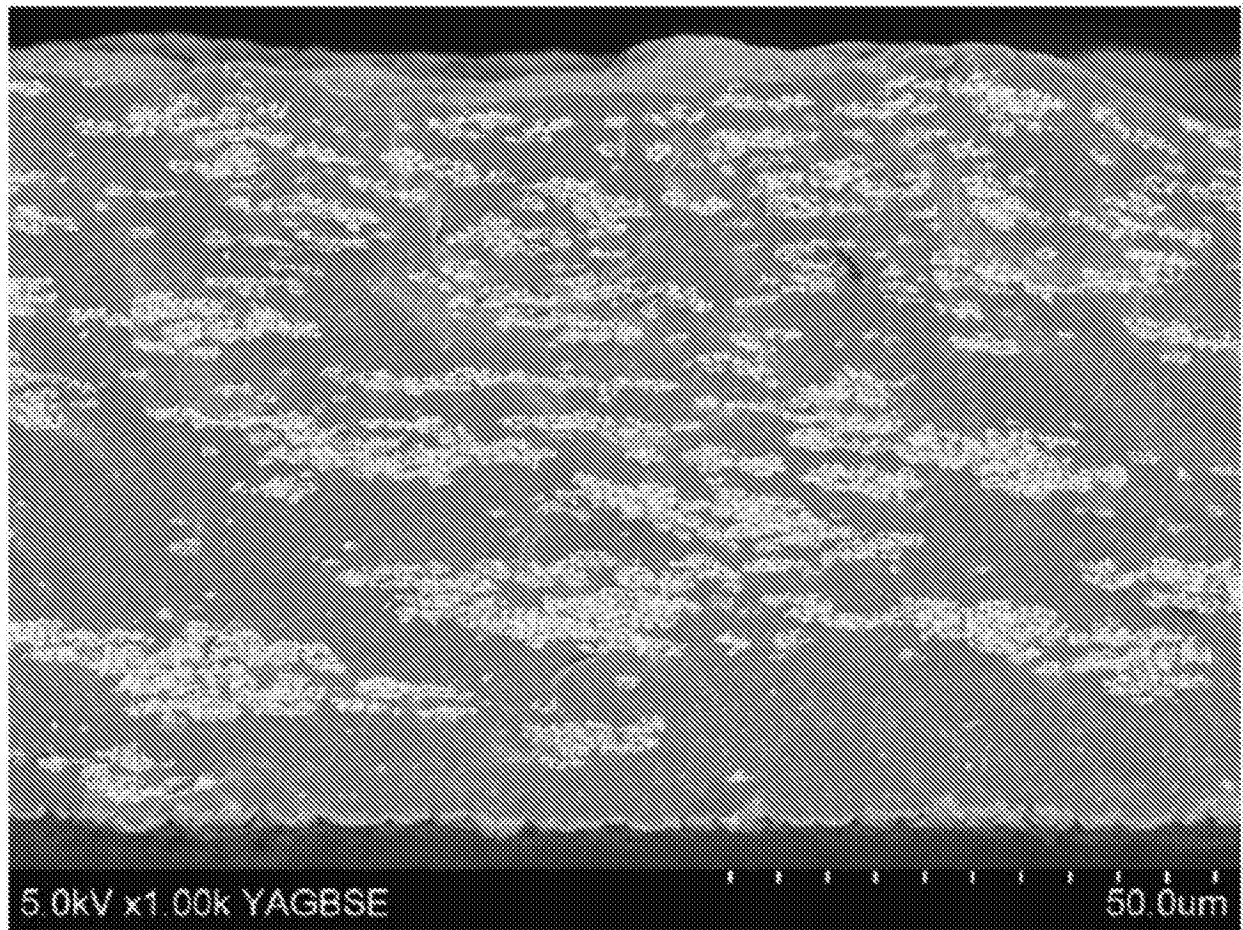


图1

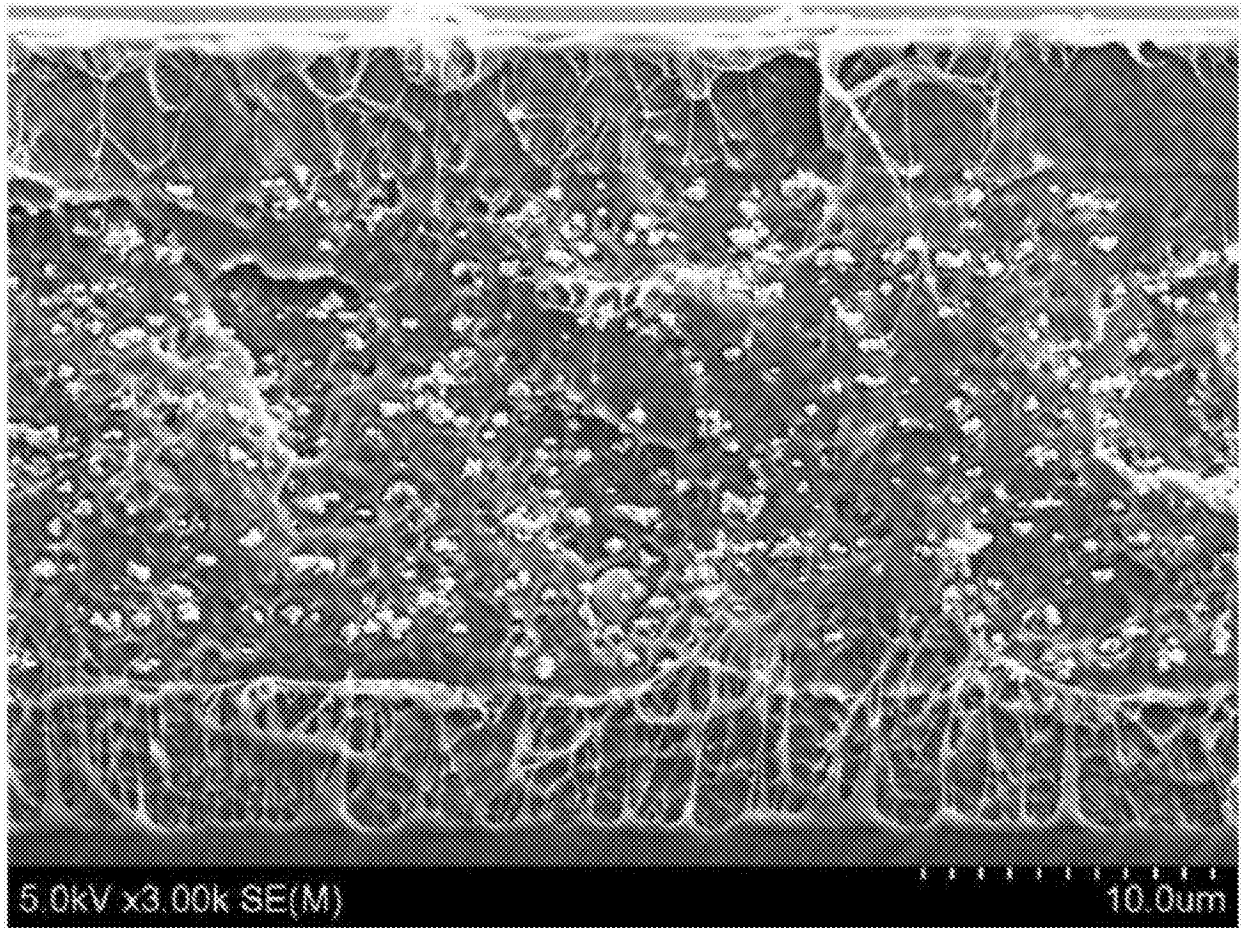


图2

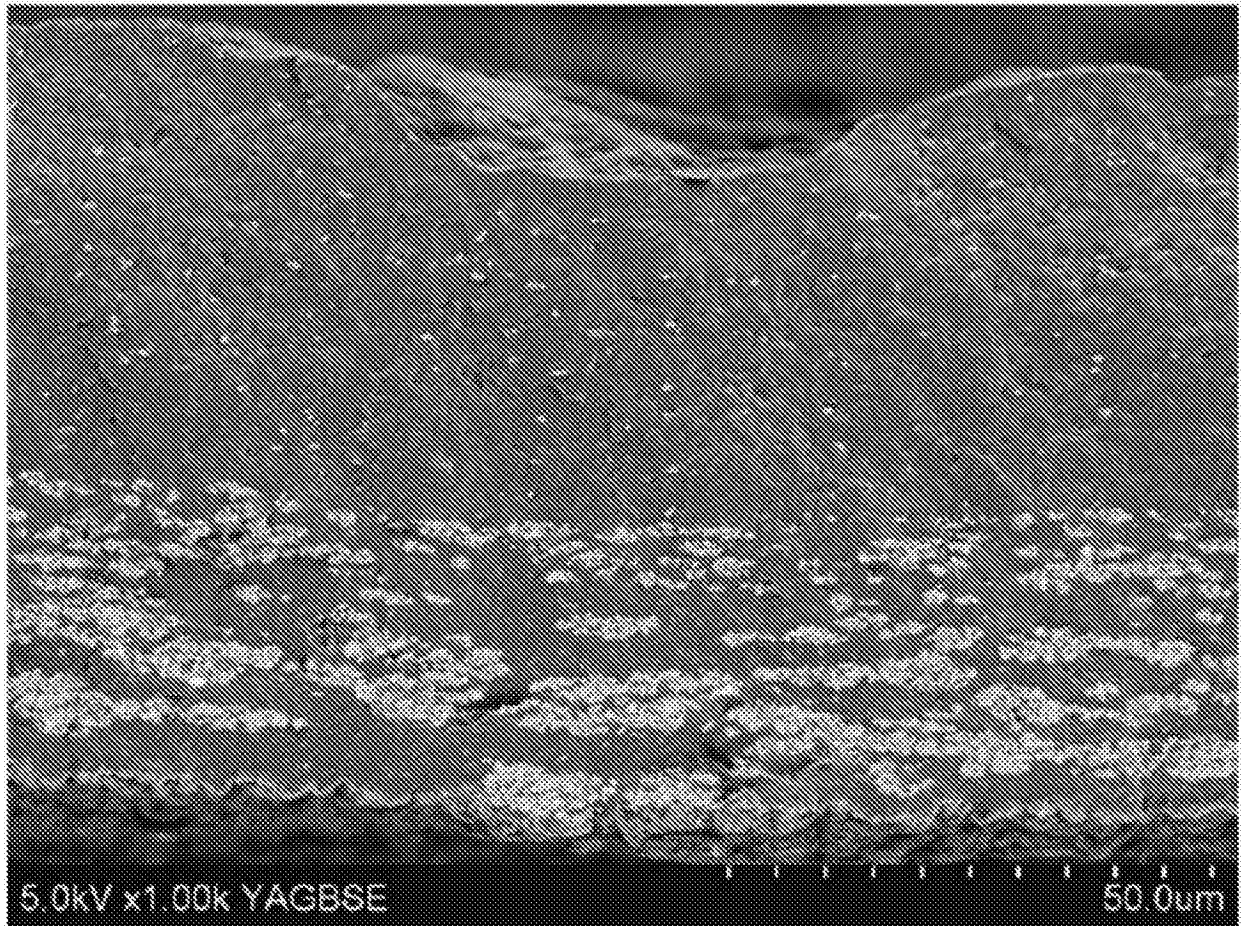


图3