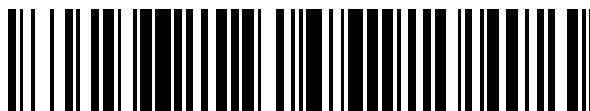


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 838**

51 Int. Cl.:
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06829371 .1**
96 Fecha de presentación: **07.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1957572**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

54 Título: **MASA PARA MODELADO ASÍ COMO SU EMPLEO.**

30 Prioridad:
08.12.2005 DE 102005059143

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2012

73 Titular/es:
**J.S. STAEDTLER GMBH & CO KG
MOOSÄCKERSTRASSE 3
90427 NÜRNBERG, DE**

72 Inventor/es:
**FREESE, Yvette;
REUTTER, Ingrid y
SCHNORRER, Heinrich**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 374 838 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Masa para modelado así como su empleo

La presente invención hace referencia al empleo de una masa para modelado, curable en horno.

En principio se conocen masas plásticas, modelables en horno para el conformado y modelado de objetos.

- 5 Se entiende por masas para modelado también las denominadas arcillas o bien arcillas poliméricas en masas que contienen polímeros.

De este modo a partir de la DE 25 15 757 C3 se conoce una masa plástica, moldeable a mano y curable mediante calentamiento.

Tal masa consiste esencialmente en cloruro de polivinilo, materiales de relleno y plastificante.

- 10 Es una desventaja en tales masas que curen sólo a una temperatura muy alta, y donde el proceso de curado tiene lugar lentamente. Además la resistencia a la ruptura de tales masas curadas es insuficiente. Además es de considerar también como desventajoso que tales masas exhiban un contenido de hasta 30 % en peso de plastificante que contiene ftalatos, los cuales son sospechosos de poseer un efecto dañino a nivel hormonal o reproductivo.

- 15 Los plastificantes que contienen ftalatos son añadidos a los plásticos, a los cuales deberían impartirles propiedades elásticas, en concentración más o menos alta de hasta 40 % en peso. Así, estos actúan como los denominados plastificantes externos, puesto que no llegan a ningún enlace químico con el plástico. Debido a la ausencia de enlace químico, los ftalatos pueden ser disueltos nuevamente de manera relativamente fácil a partir del plástico o bien migrar gradualmente del mismo.

- 20 Además, a partir de la DE 102004056923 se conoce una masa incolora fluida para el uso industrial, que exhibe un elevado contenido de plastificantes, para alcanzar una consistencia fluida. En esta mezcla, los plastificantes pueden contener ftalatos o ser libres de ftalatos.

- 25 Es de considerar como desventajoso aquí que tales masas no son utilizables como masas para el modelado y que después de su curado exhiben propiedades quebradizas, lo cual conduce a que los objetos pueden destruirse fácilmente.

Por ello, es objeto de la presente invención una masa para modelado o conformado para el uso infantil y para la producción de objetos artesanales y así crear productos fabricados, que no exhiban las desventajas mencionadas en principio y que en particular curen a bajas temperaturas y que en el estado curado exhiban una buena resistencia de ruptura, a la proporción más baja posible de plastificante.

- 30 Además es objeto de la invención que las masas amasadas empleadas acorde con la invención sean casi libres de componentes peligrosos para la salud y/o de uso cuestionable para el ser humano.

Estos objetos son solucionados con las características incluidas en la reivindicación 1. En las otras reivindicaciones se incluyen modificaciones y mejoras ventajosas.

- 35 Las ventajas particulares de las masas empleadas de acuerdo con la invención están en que la masa amasada puede ser manipulada de modo fácil, directamente con las manos. La consistencia de la masa amasada es aproximadamente constante a temperatura ambiente y no cura a las condiciones recomendadas de almacenamiento frío, seco, sin radiación directa del sol, también en almacenamientos de varios meses, hasta 48 meses.

- 40 Las masas para modelado empleadas de acuerdo con la invención consisten en agente ligante, el cual está presente como plastisol y dado el caso otros aditivos, donde el plastisol se compone esencialmente de PVC y plastificante y donde la masa exhibe por lo menos un plastificante libre de ftalatos.

El agente ligante empleado consiste esencialmente en plastisol. Este plastisol se compone esencialmente de PVC y plastificante. En ello, el PVC puede ser entre otros un PVC que contiene emulsificante o en emulsión libre, suspensión de PVC y suspensión de microperlas de PVC o una mezcla de los tipos individuales de PVC.

- 45 El plastificante libre de ftalatos está construido a base de ácido cítrico, ácido adípico y/o benzoatos. El plastificante libre de ftalato es por ejemplo

Acetiltributilcitrato, tri-(2-etilhexil)-actilcitrato, trioctilcitrato, tridecilcitrato, tributilcitrato, trihexilcitrato, trietilcitrato, dioctiladipato, diisodeciladipato, diisononiladipato, bis(2-etilhexil) adipatos, diisononiléster del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, acetatos de monoglicéridos, benzoatos o una mezcla de por lo menos dos de estas sustancias.

- 5 Además el plastificante puede pertenecer al grupo de los benzoatos o benzoato ésteres. Como ejemplo de ello se mencionan 2,2,4-trietil-1,3-pentanodil dibenzoatos y derivados de estos, trietilenglicol-dibenzoatos, dietilen glicol dibenzoatos, dietilen glicol monobenzoatos y/o propilenglicoldibenzoatos.

Son posibles cualquier mezcla de todos los plastificantes mencionados previamente.

- 10 Las masas exhiben 5 - 30 % en peso de plastificante libre de ftalato, preferiblemente 10 - 28 % de plastificante libre de ftalato, particularmente preferido 15 - 24 % de plastificante libre de ftalato.

Una modalidad particularmente preferida la invención consiste en el empleo de una masa que esté libre de plastificantes que contengan ftalatos.

- 15 Un estabilizante mejora la estabilidad del PVC, es decir impide entre otros la escisión de cloruro de hidrógeno. Entre estos se emplean sobre todo sales inorgánicas y orgánicas de los metales calcio, zinc, estaño, magnesio, sodio y potasio, por ejemplo estearato de calcio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de zinc, estearato de magnesio, estearato de estaño y/o mezclas de las sales metálicas.

- 20 Además, a las masas se añaden co-estabilizantes. Uno de los co-estabilizantes empleados en las masas es un éster de ácido graso, preferiblemente éster de ácido graso de cadena larga, con una longitud de cadena superior a C12. Preferiblemente, el éster de ácido graso consiste en un ácido graso de cadena recta y un alcohol. Preferiblemente, el alcohol es un alcohol ramificado. Como ejemplo se mencionan los ésteres de ácido octadecílico. Los co-estabilizantes mejoran la estabilidad de almacenamiento del agente ligante. De esta forma, pueden evitarse los síntomas de envejecimiento de las masas.

Para el mejoramiento de la estabilidad al almacenamiento ha probado ser ventajoso cuando el co-estabilizante presente, dado el caso, está libre de derivados de 2-etilhexilo.

- 25 Como otros ejemplos se mencionan aceite de soja epoxidado, metiléster de ácido oléico epoxidado, metiléster de ácido linoleico epoxidado, metiléster de ácido linolénico epoxidado, isopropiléster de ácido linolénico epoxidado, metiléster de ácido graso de colza epoxidado, metiléster de ácido graso de soja epoxidado, metiléster de ácido graso de lino epoxidado o una mezcla de estos.

- 30 Como materiales de relleno se emplean esencialmente materiales de relleno inorgánicos y orgánicos, por ejemplo caolín, tiza, talco, hidróxido de aluminio y/o harina de arcilla que exhiben un tamaño de grano < 250 µm, preferiblemente inferior a 100 µm y particularmente preferido < 63 µm.

Como otros materiales de relleno pueden estar presentes partículas con brillo metálico, polvo centelleante y placas centelleantes o mezclas de estos materiales para alcanzar por ejemplo mediante los mismos efectos ópticos particulares.

- 35 Como materiales de relleno pueden emplearse también los denominados materiales de relleno livianos o bien mezclarse otros materiales de relleno mencionados. Son ejemplos de materiales de relleno livianos las esferas huecas, en particular microesferas de vidrio huecas, por ejemplo de la compañía 3M u Osthoff Petrasch. Dependiendo del contenido de materiales de relleno livianos puede ajustarse una densidad deseada, la cual está ventajosamente en el rango de 0,3 a 1,1 g/ml. También puede elegirse libremente el tamaño de los materiales de relleno livianos comunes en el mercado, donde el tamaño esta preferiblemente en un rango de 10 a 400 µm.

- 40 Además pueden emplearse también materiales de relleno a base de polímeros. Como ejemplo de este grupo se mencionan PAMA, PMMA y/o polietileno.

- 45 Como colorantes pueden estar presentes pigmentos en forma pura, como pigmentos en polvo, como preparaciones acuosas de pigmentos, preferiblemente como pigmentos colorantes libres de azo, pigmentos que dan efecto y/o colorantes de lacado libres de azo. Como opciones de una multiplicidad de pigmentos colorantes posibles se mencionan amarillo pigmento 14 (C.I. 21095), rojo pigmento 254(C.I. 56110), naranja pigmento 34 (C.I. 21110) rojo pigmento 122 (C.I. 73915), verde pigmento 7 (C.I. 74260), blanco pigmento 6 (C.I. 77891), negro pigmento 7 (C.I. 77266), rojo pigmento 101 (C.I. 77491), violeta pigmento 23 (C.I. 51319), azul pigmento 29 (C.I. 77007), amarillo

pigmento 185 (C.I. 56290), amarillo pigmento 1 (C.I.11680), rojo pigmento 48:2 (C.I. 15865:2), rojo pigmento 53:1 (C.I. 15585:1), naranja pigmento 34 (C.I. 21115), amarillo pigmento 83 (C.I. 21108) y azul pigmento 15 (C.I. 74160).

Mediante la adición de estos colorantes, la masa tiene una apariencia brillante.

5 Como otros colorantes se indican pigmentos perlescentes, pigmentos de vidriado de mica hierro metálico, pigmentos de brillo de poliéster y pigmentos luminiscentes.

Con ello puede establecerse que diferentes masas amasadas coloreadas pueden ser además combinadas, mezcladas o amasadas mutuamente de modo discrecional, con lo cual se alcanza un efecto de marmolizado.

De modo conveniente, los colorantes empleados en la masa amasada no deberían ser solubles en agua.

10 La invención debería quedar representada en más detalle en virtud de un ejemplo de referencia así como algunos ejemplos de recetas.

Ejemplo de referencia

5 - 95 % en peso de PVC

5 - 30 % en peso de plastificante libre de ftalatos

0 - 10 % en peso de estabilizante

15 0 - 10 % en peso de co-estabilizante

0 - 75 % en peso de material de relleno

0 - 5 % en peso de colorantes

0 - 5 % en peso de otros aditivos

20 Los estabilizantes, co-estabilizantes, colorantes y materiales de relleno son ejemplos de aditivos que, dado el caso, pueden ser empleados.

Vale resaltar aquí que como aditivos pueden estar presentes también cantidades de hasta 5 % en peso de plastificantes que contienen ftalatos.

Ejemplo de receta 1 -masa no coloreada

65 % en peso PVC o copolimerizado de PVC

25 19 % en peso Plastificante a base de ácido adípico

7 % en peso Estabilizante

19 % en peso Talco

Ejemplo de receta 2 -masa roja

63 % en peso PVC

30 24 % en peso Plastificante a base de ácido cítrico

1 % en peso Estabilizante

7 % en peso Co-estabilizante

4 % en peso Material de relleno

1 % en peso Rojo pigmento 254

Ejemplo de receta 3 -masa amarilla

65 % en peso PVC

21,5 % en peso Plastificante a base de ácido cítrico

5 1,5 % en peso Co-estabilizante

5,5 % en peso Estabilizante

6,0 % en peso Material de relleno (tiza, ácido silícico)

0,5 % en peso Amarillo pigmento 83

Estado de la técnica- receta de comparación coloreada de ocre

10 15 kg Emulsión de PVC

17 kg Suspensión de PVC

2,5 kg Estearato de calcio

13,5 kg Di-n-octilftalato (Plastificante)

1 kg Octil- éster de ácido graso

15 14 kg Silicato de aluminio

0,5 kg Pigmentos (mezcla de ocre)

En una modalidad preferida, el contenido de plastificante está entre 10 y 28 % en peso y en una modalidad particularmente preferida entre 15 y 24 % en peso.

20 Se emplea preferiblemente el plastificante libre de ftalatos constituido a base de ácido cítrico y/o a base de ácido adípico.

Puede ajustarse sin problemas una consistencia deseada de la masa mediante la variación del contenido de agente ligante y/o contenido de plastificante.

Frente al estado de la técnica, la masa empleada de acuerdo con la invención tiene la siguiente ventaja:

25 A la misma temperatura de curado de 130°C se disminuye claramente el tiempo de curado. El mismo se encuentra en sólo 15 minutos en lugar de los, hasta ahora, 30 minutos. A la misma duración de curado de 30 minutos, la masa cura ya claramente a temperatura más baja de 110°C. También puede curarse la masa ya a menos de 100°C. A 93°C y una duración de curado de 40 minutos, la masa ya está curada.

30 En la siguiente tabla se representa el tiempo de curado de la masa frente al tiempo de curado de una masa según el estado de la técnica, en función de la temperatura. Se reconoce claramente que el tiempo de curado de la masa es 50 % más corto que con las masas según el estado de la técnica.

ES 2 374 838 T3

	Tiempo de curado a 130°C	Tiempo de curado a 110°C
De acuerdo con la invención		
Masa Ejemplo de receta 2	15 min	30 min
Masa según el Estado de la técnica Ejemplo de comparación	30 min	55 min
Tabla 1: tiempo de curado en función de la temperatura		

Se ha mostrado que la masa curada en el horno según los documentos de la presente solicitud respecto a los del estado de la técnica exhibe una estabilidad a la ruptura esencialmente más alta, como se reconoce de la tabla 2.

- 5 Estas estabilidades más altas a la ruptura pudieron ser determinadas y confirmadas tanto con un "anализador de textura" como también según el método de "ajuste de curvatura a tres puntos".

Temperatura en el proceso de curado, duración del curado 30 min	Estabilidad a la ruptura/masa acorde con la invención [g]	Estabilidad a la ruptura/masa según el estado de la técnica [g]
93°C	1,071	No curada
104 °C	3,097	2,333
116 °C	4,706	3,714
130 °C	4,183	4,181
Tabla 2: estabilidad a la ruptura de las masas curadas		

Además, con el "anализador de textura" pudo medirse una elasticidad claramente más alta de la masa curada según los documentos de la inscripción respecto a la masa según el estado de la técnica.

- 10 La producción de la masa empleada de acuerdo con la invención ocurre por ejemplo de acuerdo con DE 25 15 757 C3, según el cual el polvo seco de PVC se mezcla con el material de relleno y después se añade el plastificante y co-estabilizante. La masa así producida es, dado el caso, terminada manteniendo la refrigeración durante el amasado.

- 15 La masa encuentra aplicación en la producción de masas plásticas, moldeables a mano y curables mediante calentamiento, como masas para modelado para uso infantil y para la producción de objetos artesanales y/o industriales y los productos fabricados a partir de esas masas como por ejemplo velas, sellos de impresión y piezas de joyería.

Las masas o masas para modelado encuentran además empleo para propósitos terapéuticos en el campo de la medicina, para entrenar y rehabilitar habilidades hápticas.

- 20 Los elementos y objetos que son producidos con las masas acordes con la invención, son curados mediante el efecto del calor después del moldeado para la configuración de los elementos y objetos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Empleo de masas plásticas, moldeables a mano y curables mediante el calor, como masas para modelado para uso infantil y para la producción de objetos artesanales y los productos fabricados con estos, donde la masa consiste en agente ligante, el cual está presente como plastisol y dado el caso otros aditivos, donde el plastisol está compuesto esencialmente de PVC y plastificante, caracterizado porque el plastificante es libre de ftalatos y porque la masa exhibe 5 - 30 % en peso de plastificante.
2. Empleo de una masa según la reivindicación 1, caracterizado porque la masa exhibe preferiblemente 10 - 28 % de plastificante libre de ftalatos, particularmente preferido 15 - 24 % de plastificante libre de ftalatos.
- 10 3. Empleo de una masa según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el plastificante libre de ftalatos está constituido a base de ácido cítrico, a base de ácido adípico y/o a base de ésteres de benzoato.
- 15 4. Empleo de una masa según la reivindicación 3, caracterizado porque el plastificante libre de ftalatos empleado preferiblemente es acetiltributilcitrato, tri-(2-etilhexil)-actilcitrato, trioctilcitrato, tridecilcitrato, tributilcitrato, trihexilcitrato, trietilcitrato, dioctiladipato, diisodeciladipato, diisononiladipato, diisononiléster del ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico, acetatos de monoglicéridos, benzoatos o una mezcla de por lo menos dos de estas sustancias.
5. Empleo de una masa según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la masa está compuesta de
- 5 - 95 % en peso PVC
 - 5 - 30 % en peso de plastificante libre de ftalatos

20 0 - 10 % en peso de estabilizante

0 - 10 % en peso de co-estabilizante

0 - 75 % en peso de material de relleno

0 - 5 % en peso de colorantes y

0 - 5 % en peso de otros aditivos
- 25 6. Empleo de una masa según una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el co-estabilizante es un éster de ácido graso, preferiblemente un éster de ácido graso de cadena larga con una longitud de cadena superior a C12, donde el éster de ácido graso consiste preferiblemente en un ácido graso de cadena recta y un alcohol.
- 30 7. Empleo de una masa según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el co-estabilizante es aceite de soja epoxidado, metiléster de ácido oléico epoxidado, metiléster de ácido linoleico epoxidado, metiléster de ácido linolénico epoxidado, isopropiléster de ácido linolénico epoxidado, metiléster de ácido graso de colza epoxidado, metiléster de ácido graso de soja epoxidado, metiléster de ácido graso de lino epoxidado o una mezcla de estas sustancias.
- 35 8. Empleo de una masa según una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el material de relleno es inorgánico.
9. Empleo de una masa según una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el material de relleno es caolín, talco, tiza, ácido silícico, harina de arcilla y/o una sustancia de relleno liviana.
- 40 10. Empleo de una masa según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el colorante está presente como pigmento, preferiblemente como pigmento libre de azo, pigmento generador de efecto y/o como colorante de lacado libre de azo.