



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115678302 A

(43) 申请公布日 2023.02.03

(21) 申请号 202211390314.8

C08L 83/04 (2006.01)

(22) 申请日 2016.02.15

C08L 39/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

1502459.9 2015.02.13 GB

C08L 1/28 (2006.01)

C08K 3/30 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

201680010105.2 2016.02.15

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/101 (2006.01)

(71) 申请人 瑞典德尔塔公司

C08K 3/34 (2006.01)

地址 瑞典哈尔姆斯泰德

C08K 5/098 (2006.01)

(72) 发明人 S·瑟斯顿 J·莫德尔

C08K 5/053 (2006.01)

K·瑟斯顿

C08L 3/02 (2006.01)

C08L 3/12 (2006.01)

(74) 专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理

有限公司 11728

专利代理人 王庆云 尹吉伟

(51) Int.Cl.

C08L 99/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

印模膏

(57) 摘要

本发明涉及印模面团，包括：a) 至少一种含淀粉材料；b) 至少一种低蒸气压极性溶剂；和c) 水性组分。通常，面团还将含有任选的成分，如软化剂、防腐剂和/或添加剂。本发明还涉及包含掺入惰性填料的印模面团的填充面团，以及生产印模面团和填充面团的方法。

1. 印模面团,其包含:
 - a) 至少一种含淀粉材料;
 - b) 至少一种低蒸气压极性溶剂;和
 - c) 水性组分。
2. 权利要求1所述的印模面团,还包括以下的至少一种:
 - d) 至少一种软化剂;
 - e) 至少一种防腐剂;
 - f) 至少一种添加剂。
- 3.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分a)是至少一种含淀粉的面粉。
- 4.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中水性组分c)的重量将小于低蒸气压溶剂b)的重量。
- 5.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分a)包含至少一种具有60%至88%支链淀粉的“标准面粉”和至少一种具有至少90%支链淀粉的“蜡质面粉”。
- 6.权利要求5所述的印模面团,其中所述标准面粉选自小麦粉、黑麦粉、木薯粉、玉米(玉米)面粉、马铃薯淀粉、米粉(特别是中粒和长粒米粉)及其混合物。
- 7.权利要求5或权利要求6所述的印模面团,其中所述蜡质面粉选自蜡质玉米淀粉、蜡质(糯)米粉(特别是短粒或圆粒米的米粉)、蜡质马铃薯淀粉及其混合物。
- 8.前述权利要求任一项所述的印模面团,具有95:5至5:95的“标准面粉”：“蜡质面粉”比例。
- 9.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分a)包括米粉(例如中粒或长粒米粉)和糯米粉(例如圆粒或短粒米粉)的混合物。
- 10.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分a)以按重量计10至60%存在。
- 11.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分b)选自醇类、二醇类(例如丙二醇)、多元醇类(例如甘油)、酮类、酯类、酰胺类,包括环状化合物及其混合物。
- 12.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分b)是甘油。
- 13.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分b)以按重量计20%至70%存在。
- 14.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分b)以按重量计32%至65%存在。
- 15.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分c)以按重量计5至45%存在。
- 16.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分d)存在并且选自至少一种硅氧烷、至少一种盐、至少一种脂质或其混合物。
- 17.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分d)存在并包含聚二甲基硅氧烷、GM0和/或硫酸铝钾。
- 18.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分d)以按重量计1%至15%的量存在。
- 19.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分f)以按重量计0.01%至10%的水平存在,并包括表面活性剂、香料、芳香剂、颜料、防腐剂、盐、干燥剂、硬化剂、收敛剂、润滑剂、质地调节剂或其混合物。
- 20.前述权利要求任一项所述的印模面团,其中组分f)以按重量计0.01%至10%的水平存在并且包括至少一种聚合物。

21. 权利要求20所述的印模生面团,其中组分f) 包括至少一种聚合物,所述聚合物选自纤维素衍生物、疏水改性纤维素衍生物、疏水改性聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、壳聚糖、聚乙烯醇、聚(N-异丙基丙烯酰胺)、聚丙烯酰胺、聚环氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮、与环氧丙烷共聚物共聚的聚环氧乙烷聚合物、聚乙酸乙烯酯-共-乙烯醇及其混合物。

22. 填充的面团,其包含前述权利要求任一项所述的印模面团和1至40%的至少一种填充材料。

23. 用于形成根据权利要求1至21中任一项请求保护的印模面团的方法,包括:

- i) 包括混合至少一种含淀粉组分和至少一种低蒸气压极性溶剂;
- ii) 加热所得混合物。

24. 权利要求23所述的方法,其中步骤i) 包括混合至少一种含淀粉材料、至少一种低蒸气压极性溶剂和水性组分。

25. 权利要求23或权利要求24所述的方法,还包括:

- iii) 捏合加热的混合物;和
- iv) 任选地干燥所述加热的混合物。

26. 权利要求23至50中任一项所述的方法,其中步骤ii) 在70至99°C下进行5分钟至4小时。

27. 权利要求23至26中任一项所述的方法,还包括允许所述水性组分在30至70%的相对湿度下蒸发。

28. 权利要求23至27中任一项所述的方法,还包括在软化剂如GMO、E471、明矾和/或PDMS中混合。

29. 形成填充的面团的方法,所述方法包括形成根据权利要求23至28中任一项所述的印模面团,然后加入1至40%的至少一种填料。

印模膏

发明领域

[0001] 本发明一般涉及可用于挤出、滚压、模制或雕刻的柔性印模膏 (modelling compound)。具体地,本发明涉及基于淀粉的印模膏。

[0002] 发明背景

[0003] 基于淀粉的印模膏已经被了解和使用了50多年 (McVicker等人)。基于淀粉的印模膏中的粘合剂来自各种来源,包括来自小麦、黑麦、稻或木薯的面粉。根据本领域已知的方法,这种基于淀粉的粘合剂可与其它组分如水、盐、润滑剂和/或防腐剂混合以形成印模膏。

[0004] 以前的印模材料 (modelling materials) 通常可以分为基于淀粉的面团和非干性 (不干性, non-drying) 粘土。基于淀粉的面团如Play-Doh (RTM) 通常与水结合,并且在未被覆盖时容易干燥。相反,非干性印模材料通常是粘土,其不提供与使用中的面团相同的“感觉”。通常,非干性粘土例如Plasticine (RTM) 基于烃液体或具有掺入的高水平填料(如矿物填料)的蜡。类似的已知产品包括通常基于PVC、烃类和增塑剂的聚合物粘土,如Fimo (RTM)、Sculpey (RTM) 和Cernit (RTM)。已知的非干性材料,特别是那些掺入烃的那些倾向于在使用后在手上留下残留物,并且可以发粘,特别是在温暖条件下。此外,基于淀粉的面团具有更理想的“感觉”,特别是对于儿童使用。

[0005] 淀粉是由大多数绿色植物生产的多糖,并且是谷物中储存能量的主要来源。除了淀粉,面粉通常含有蛋白质、膳食纤维和脂肪。淀粉是水溶性多糖直链淀粉和支链淀粉的混合物。

[0006] 直链淀粉分子量相对地低。它是线性的,由 $\alpha(1\rightarrow4)$ 结合的葡萄糖分子构成,并在溶液中形成螺旋状盘绕。支链淀粉是高度支化的,具有更高分子量,并且在溶液中粘度较高。支链淀粉中的葡萄糖单元以线性方式 ($\alpha(1\rightarrow4)$ 糖苷键) 连接,而支化通过每24至30个葡萄糖单位出现的 $\alpha(1\rightarrow6)$ 键产生。

[0007] 溶解的支链淀粉与富含直链淀粉的淀粉相比,在储存和冷却期间具有更低的退减(凝胶化)倾向。直链淀粉在水中低至1%的浓度下已具有退减倾向。

[0008] 在淀粉中,支链淀粉占主要部分,并通常为多糖含量的约70%,但是含量根据来源有所变化。中粒米具有较高比例的支链淀粉,在糯米中其高达100%。例如,小麦淀粉含约75%的支链淀粉;木薯淀粉含有约83%的支链淀粉。蜡质玉米淀粉含有多于约99%的支链淀粉。

[0009] 在半结晶淀粉颗粒中,直链淀粉和支链淀粉是重要组分。加热水性淀粉溶液引起凝胶化,在其过程中淀粉颗粒的晶体结构被破坏,淀粉颗粒吸收水分和水合物,并且溶液的粘度增加 (Thomas&Altwell)。退减过程直接从新制淀粉凝胶冷却时开始。这涉及通过线性直链淀粉链和支链淀粉分子的线性区域的对齐以及分子间氢键的形成使淀粉分子重新联合。

[0010] 所有这些过程发生在基于淀粉的印模膏中并影响特征。质地可在几天内由柔软而易于操作和塑造变得明显较硬。这由Doane Jr和Tsimberg通过向基于淀粉的印模膏中加入2-10%的量的退减抑制剂来解决。作为退减抑制剂,它们使用已知耐退减的支链淀粉。

[0011] 然而,所有先前已知的基于淀粉的印模膏存在另一缺点。由于它们含有大量的水(通常为50%或更多)作为溶剂,因此它们被干燥并且在使用之间必须储存在密封容器中。暴露在环境空气的厚块随着时间的推移(通常数小时)变硬,失去应用价值(play value)。通过添加水来重新获得质地通常是非常困难或不可能的,因为添加的水的重新掺入是有问题的。这不仅在低的相对湿度,而且在正常的(40-60%)以及甚至在高的相对湿度(例如60%或更高)下适用。当印模膏的残留物在与面团一起由儿童使用的塑料模具和挤出机中干燥时,它们被卡住,模具和挤出机(非常)难以清洁。

[0012] 提供具有增强的性质稳定性的印模膏将具有相当大的益处。具体地,提供不易于干燥和/或改变性质的印模膏具有优势,特别是当向周围环境敞开时。

[0013] 提供将减少模具和挤出机中面团干燥的问题的非干性或耐干燥的面团将是有利的。提供可以储存而不需要特别的预防措施来避免干燥的面团也是有利的。具体地,如果面团不需要储存在密闭的容器中,这将是有利的。这些对于用户来说是显而易见的优点,而且制造商也不需要在密封容器中装满产品。

发明内容

[0014] 本发明人现在已经确定,通过用至少一种具有低蒸气压的极性液体配制面团,可以显著降低印模面团(模型化面团,modelling dough)的干燥。

[0015] 在第一方面,本发明提供了印模面团,其包括:

[0016] a) 至少一种含淀粉的面粉;

[0017] b) 至少一种低蒸气压极性溶剂;和

[0018] c) 水性组分。

[0019] 任选但优选的组分包括以下一种或多种:

[0020] d) 至少一种软化剂;

[0021] e) 至少一种防腐剂;和/或

[0022] f) 至少一种添加剂。

[0023] 通常,水性组分c)的重量将小于低蒸气压溶剂b)的重量。

[0024] 在另一方面,本发明提供填充的印模面团,其包含本文所述的印模面团和至少一种填充材料。通常,填充物以按填充面团产品重量计1至40%的量存在。这种填充面团将包括添加至少一种填充材料的本文所述的任何印模面团。

[0025] 在另一方面,本发明提供了用于形成如本文所述的印模面团的方法,所述方法包括混合至少一种含淀粉的面粉、至少一种低蒸气压极性溶剂和水性组分,以及加热所得混合物。该方法之后可以是干燥和/或捏合步骤。

[0026] 发明详述

[0027] 在本发明的印模面团中,组分a)是至少一种含淀粉的材料。这将通常是“面粉”(“含淀粉的面粉”),该术语在此用于表示具有大于60%淀粉含量和小于1mm的平均粒径的任何颗粒材料。一般来说,整个本文所述的“面粉”将通过诸如研磨的物理技术产生,但是可以通过任何其它合适的技术——包括化学或酶消化、热处理、溶解和沉淀或技术的任何组合——产生。通常,面粉重量的至少90%将落入1微米至1000微米的粒度范围内。许多合适的含淀粉材料在本领域中是已知的,并且可以容易地确定合适的材料和组合。用于本发明

的特别有效的含淀粉材料包括小麦粉、黑麦粉、木薯粉、玉米(玉米)面粉、马铃薯淀粉、米粉及其混合物。米粉及其混合物是优选的。

[0028] 支链淀粉含量高的含淀粉的材料(如面粉)在面团配方中具有优点。具体地,我们已经发现含有一些高含量支链淀粉的面粉的面团制剂倾向于更好地防止在高相对湿度下变得太软。在适用于本发明的所有方面的一个实施方式中,组分a)可以包括至少一种具有60%至88%支链淀粉的“标准面粉”和至少一种具有至少90%支链淀粉的“蜡质”面粉。合适的标准面粉可以是小麦粉、黑麦粉、木薯粉、玉米(玉米)粉、马铃薯淀粉、米粉(特别是中粒和长粒米粉)及其混合物。支链淀粉在这种面粉中的比例通常为60%至88%,优选为70%至85%。合适的“蜡质”面粉包括蜡质玉米淀粉、蜡质(糯米)米粉(特别是短粒或圆粒米的米粉)、蜡质马铃薯淀粉及其混合物。合适的混合物可以具有95:5至5:95,优选40:60至90:10,最优选60:40至85:15的“标准面粉”：“蜡质面粉”比例。

[0029] 高效组合是米粉(例如中粒或长粒米粉)和糯米粉(例如圆粒或短粒米粉)的混合物。这种混合物可以具有95:5至5:95,优选40:60至90:10,最优选60:40至85:15的米粉:糯米粉比例。

[0030] 米粉的优点是其基本上或完全没有谷蛋白(麸质,gluten)。即使所谓的“糯米”实际上也不含有谷蛋白,并且适用于谷蛋白过敏或不耐受的人。存在其他无谷蛋白面粉/淀粉(例如玉米或马铃薯淀粉),并且其可以用于本发明的所有方面,但是米粉是高度适合且容易获得的。基本上不含谷蛋白提供了面团组合物适于具有谷蛋白过敏和/或谷蛋白不耐受性的那些人的益处。通常,本发明的所有方面的面团不用于消费,但是无意或错误的消费可能是问题,特别是在面团被儿童使用时。在面团应该被吞咽的情况下,基本上不含谷蛋白避免了任何的谷蛋白耐受性问题。因此,在适用于本发明的所有方面的一个实施方式中,面团可含有按重量计小于1%的谷蛋白(例如按重量计0至1%或按重量计0.0001%至1%),优选按重量计小于0.1%,以及最优选按重量计小于0.01%的谷蛋白。

[0031] 在本发明的所有方面的印模面团中的含淀粉材料组分a)的总量通常将在按重量计10至60%,优选按重量计15至50%,更优选按重量计25至45%的范围内。最优选地,组分a)的量将为按重量计30%至45%。除非另有说明,否则本文所示的所有百分比均表示为按包含组分a)至f)的最终面团产品的重量计的百分比。同样地,由于所有百分比都涉及含有水的面团,这将影响其他组分的重量百分比,所以本文所示的量可以是在一个或多个相对湿度水平下在30%至70%范围内的面团中的平衡水平。在一个实施方式中,指示的重量百分数将在50%相对湿度的平衡下施用。

[0032] 本文所示组分的百分比涉及包含组分a)至f)或由组分a)至f)组成的面团。在面团另外包含一种或多种惰性填料组分g)的情况下,该填料的重量将通常不考虑在本文所示的量内,除非明确说明。

[0033] 印模组合物的组分b)将是至少一种低蒸气压溶剂。通常,任何这样的溶剂将具有在25°C下小于2kPa,优选小于1kPa,更优选小于0.1kPa(例如小于0.01kPa)的蒸气压。合适的极性溶剂的实例包括含氧的有机溶剂,如醇类、二醇类(如丙二醇)、多元醇类(如甘油)、酮类、酯类、酰胺类、包括环状化合物,及其混合物。具体地,已经发现甘油使面团制剂不干燥。由于组合物还含有水,所以低蒸气压溶剂通常将至少部分地与水混溶。优选地,溶剂将具有足够的极性,以按重量计至少10%可与水相溶,最优选将与水完全混溶。含氧的有机分子如

上述那些有机分子将是非常适合的,特别是包含其分子量的至少10%的氧的那些有机分子。诸如动物油和/或植物油的溶剂通常没有足够的极性以用于本发明。

[0034] 在一个实施方式中,低蒸气压溶剂不是诸如矿物油或石蜡的烃溶剂。在另一个实施方式中,低蒸气压溶剂不是动物脂肪或植物脂肪(例如植物油)。

[0035] 极性低蒸气压溶剂的量将足以供给面团产品提供结合和柔性。通常这是按面团重量计约20%至70%,优选按重量计约30%至约60%(例如30%至65%或32%至60%)的量。按重量计约35%至55%的量是非常优选的,并且40%至50%是最优选的。

[0036] 甘油是高度优选的低蒸气压溶剂。甘油在约99.5%纯下至约86%纯或更低的许多纯度下是可用的。较低的纯度含有弥补材料平衡的相应量的水。可以使用任何合适的纯度水平,但是当计算面团中存在的甘油和水性组分的量时,甘油材料中任何显著的量的水应被解释为甘油组分的减少和水性组分的相应增加。

[0037] 已经发现,加热步骤中的少量水有助于溶胀。也就是说,将水视为加工溶剂。由于水显然是溶剂并与面团混合,新鲜非干性面团中的水含量将取决于周围环境中的相对湿度(%RH)。在平衡条件下,面团中的水含量在高%RH下将是较高的,而在低%RH下则较低。用吸水平衡面团特性以至在低%RH时,面团稍微变硬,而在高%RH时,面团稍微变软是重要的。面团应该是柔韧的,并且可能在所有正常和常见的%RH(例如30%至70%RH)下使用。可以通过将面团储存在湿度控制在特定%RH:s的气候室中来评估该%RH窗口。

[0038] 因此,本发明组合物的水性组分c)将根据制备和储存条件而稍微变化,但通常以按总组合物重量计约1至45%,优选按总组合物重量计约5至35%,更优选按总组合物重量计约10%至30%(例如按重量计10至20%或15至30%)存在。该量可在低的相对湿度环境中降低,而在高的相对湿度下更大,并且本文所示的量可以是30%至70%范围内的一个或多个相对湿度水平下的平衡水平。在一个实施方式中,所示的水含量将在50%相对湿度的平衡下施用。水性组分通常是水。

[0039] 如上所述,支链淀粉含量高的面粉在面团配方中具有优点。具体地,我们已经发现,含有支链淀粉含量高的一些面粉的面团配方倾向于更好地抗高%RH。缺点是在低%RH下(过度)弹性的质地。通过添加任选的软化剂,可以降低弹性,有时完全相反。这样的软化剂是任选的,但可以用于本发明的所有方面,包括其中至少部分的组分a)为高支链淀粉面粉,如糯米粉、蜡质玉米淀粉(蜡质玉米粉)或蜡质马铃薯淀粉的那些实施方式。

[0040] 任选的软化剂可以是某些半有机化合物,如硅氧烷(例如,聚二甲基硅氧烷);某些有机化合物,如甘油酯(单-、二-、三-、或它们的混合物);或某些无机化合物,如盐(用NaCl或硫酸铝钾举例)。看来,明矾(硫酸铝钾)可以在低%RH下提供更柔软的面团,同时使得面团在高%RH下更好地抗软化。参考样品(无明矾)在低%RH下是刚性和弹性的,而在高%RH下则是太软和发粘的。这种任选软化剂的混合物将经常提供有益的结果。在存在的情况下,软化剂(组分d)的总含量将包括在按重量计小于20%,如按重量计小于15%(例如按重量计1%至20%或1%至15%),优选小于10%以及更优选按重量计小于8%的水平。每种单独的软化剂将通常以按重量计小于15%(例如1%至15%),更优选按重量计小于10%存在。

[0041] 典型的有机化合物将具有低分子量,如小于2000amu,优选小于1000amu。有机化合物将通常是无毒的并且可以衍生自天然来源。脂质及其衍生物将是用作软化剂的典型的有机化合物。通常有机化合物将不是烃类。更常见地,它们将在分子结构中包括至少一个氧。

卤化的有机分子是次优选的。

[0042] 甘油酯软化剂形成适合于本发明的所有方面的优选实施方式。合适的甘油酯包括甘油极性“头”部分和通常通过酯键连接的一个、两个或三个非极性“尾”部分。合适的非极性部分包括饱和的脂肪酸和不饱和的脂肪酸，如C8至C24脂肪酸。具体实例包括基于包括己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、植烷酸、棕榈炔酸、硬脂酸、油酸、反油酸、亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸、山嵛酸或二十四烷酸的天然脂肪酸的非极性链。优选的非极性链基于棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸(尤其是油酸)的(酯)。甘油类的混合物显然是合适的，并且在二酰基或三酰基甘油中，每个非极性基团可以独立地选择。单酰基甘油是高度优选的，如甘油单油酸酯、单亚油酸甘油酯、单硬脂酸甘油酯、单棕榈酸甘油酯及其混合物。三辛酸酯/癸酸甘油酯和相关脂类，特别是与己酸、辛酸、癸酸、月桂酸链形成进一步优选的实例。

[0043] 单酰基甘油形成一组高度有益的软化剂，其已被发现在本发明的所有方面都提供令人惊奇的益处。已知甘油单油酸酯(GMO)和其它单酰基甘油在与水或极性溶剂(如本发明中使用的那些)接触时产生液晶相结构，并且这些结构通常具有高度生物粘附性。然而，本发明人出人意料地观察到，当添加甘油单油酸酯(GMO)时，人们可能认为面团会变得更加粘手(因为液晶相通常是生物粘附的)。发明人已经发现这是相反的，并且GMO充当“隔离剂”，使得具有GMO(通常为按重量计0.1%至10%)的面团不粘到手或加工设备上，并且与没有GMO的比较样本相比粘附性更小。该特征被认为适用于可比较的单酰基甘油(例如，具有本文所述的酰基链的那些)，以及这些单酰基甘油与二酰基甘油(同样特别是具有本文所述的酰基链的那些)的混合物。在适用于本发明的所有方面的一个实施方式中，面团可以因此包含至少一种单酰基甘油，优选具有如上所述的至少80%的酰基链的单酰基甘油。甘油单油酸酯(GMO)是非常优选的实例。当GMO用于本发明的面团时，其通常具有高纯度以获得最佳的不粘附效果。因此，含有至少70%，优选至少80%甘油单油酸酯的GMO组分将是优选的。

[0044] 在适用于本发明的所有方面的相应实施方式中，面团可以包含至少一种单酰基甘油和至少一种二酰基甘油(例如按重量计95:5至5:95，优选地按重量计30:70至70:30的比例)。在单酰基和二酰基组分的情况下，这些将优选具有如上所述的至少80%的酰基链。“脂肪酸的单甘油酯和二甘油酯”是食品安全乳化剂指定的E471。可以使用这种混合物。在非常优选的实施方式中，可以使用单甘油酯(例如GMO)和单/二甘油酯混合物(例如E471)。

[0045] 本发明人已经另外确定使用单甘油酯和二甘油酯(如E471)的混合物可以为本发明的所有实施方式的印模面团提供优异的质地。具体地，这种混合物，特别是与单酰基甘油(如GMO)组合的使用可以在长时间(例如3天或更长)放置后提供优异的面团的可加工性。

[0046] 任何无毒的盐可潜在地被包含在软化剂中，尽管它们将通常是水溶性的。无毒或低毒的钠、铝、钙或钾盐是优选的，包括氯化物、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、醋酸盐等。氯化钠、氯化钾、硫酸铝、硫酸铝钾和类似的盐是非常合适的，特别是硫酸铝钾。

[0047] 本发明人做出的另一个令人惊讶的观察是本文所示的盐，特别是明矾似乎减小面团随着%RH变化的质地变化，使得面团在低%RH下变得更软同时在高%RH下保持更好的质地(全部与没有明矾的参考样品相比)。不受理论的约束，根据感胶离子(或Hofmeister)序，这被认为与高“盐析”效应有关。因此，在一个实施方式中，面团可以含有至少一种盐，其包含阴离子(anions up to)并包括感胶离子序(例如硫酸根、磷酸根、醋酸根和/或氯化物)中

的氯根。类似地，在一个实施方式中，面团可以含有至少一种盐，其包含阳离子 (cations up to) 并且包括感胶离子序 (例如铵、钾和/或钠) 中的钠。显然，这样的阴离子和阳离子都可以存在并且优选地存在。这样的盐可以以多达按重量计约15%，优选多达按重量计约12%，如按重量计1至12%或按重量计5至10%存在。

[0048] 某些其它组分 (本文中的添加剂-组分f) 也可以存在于所有方面的面团中，通常以按重量计小于10% (例如0.01至10%)，优选按重量计小于5% (例如0.01至5%或0.1至4%) 的量存在于印模面团中。这些组分包括本领域已知的适用于印模组合物的许多组分，包括表面活性剂 (例如，硬脂酸的PEG酯；月桂酸的PEG酯；乙氧基化醇；PEG脱水山梨糖醇酯，如PEG脱水山梨糖醇单油酸酯、PEG脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、PEG脱水山梨糖醇单月桂酸酯))、香料 (aromas) 或芳香剂 (perfumes) (如芳香油或精油)、颜料 (如无毒的食品染料)、防腐剂、盐、干燥剂、硬化剂、收敛剂、润滑剂 (如矿物油，优选地小于5%，更优选小于2%或小于1%或丙二醇)、填料等。

[0049] 包括作为组分f) 的表面活性剂的一个优点是改善主要组分和各种添加剂之间的相容性，并且避免在储存期间分层和分离成不同的相，这将损害材料性质。本文所述的表面活性剂以及疏水改性的聚合物 (例如疏水改性的纤维素衍生物、疏水改性的聚丙烯酸酯等) 可用于此目的。

[0050] 组分f) 的添加剂也可用于改变面团的质地。已知聚合物用于改变粘度和弹性，并且在本发明中，许多聚合物可以与“水性组分”c) 和“低蒸气压极性溶剂”b) 相容。上述聚合物是适用于此目的的那些聚合物。其它聚合物包括非离子或离子 (阳离子和阴离子) 聚合物，如纤维素衍生物 (参照羟乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、甲基纤维素、羧甲基纤维素、季铵改性纤维素)；壳聚糖；各种均聚物 (例如聚丙烯酸；各种聚丙烯酸酯；聚乙烯醇；聚(N-异丙基丙烯酰胺)；聚丙烯酰胺；聚环氧乙烷；聚乙烯吡咯烷酮；聚(二甲基二烯丙基氯化铵) 等) 和共聚物 (例如与环氧丙烷、乙烯丁烯、己内酯、共聚的各种聚环氧乙烷聚合物；聚乙酸乙烯酯-共-乙烯醇等)。

[0051] 许多合适的防腐剂 (组分e)) 是本领域已知的，并且当防腐功能不由另外的组分如盐或有机分子提供时，常常仅是必需的。因此，防腐剂组分e) 可以存在或不存在。当存在时，合适的防腐剂包括羟苯甲酸甲酯苯甲酸钠 (E编号E218)、对羟基苯甲酸乙酯 (E214)、对羟基苯甲酸丙酯 (E216)、对羟基苯甲酸丁酯和对羟基苯甲酸庚酯 (E209)。不常见的对羟基苯甲酸酯包括对羟基苯甲酸异丁酯、对羟基苯甲酸异丙酯、对羟基苯甲酸苄酯及其钠盐。在低至中等相对湿度下，组合物可以在没有任何特定或添加的防腐剂的情况下抗真菌生长。例如，组合物可以在至少50%，优选至少60%的相对湿度下，和优选在多达70% RH的湿度下对于真菌生长稳定至少1个月，优选至少2个月。

[0052] 在本发明方法中被发现特别有用的特定软化剂的优选范围包括0.2至3%，优选0.5至2% GM0, 1至5%，优选2至4%的PDMS, 0.5至10%，优选1至3.5%的明矾和/或0.5至5%，优选1至3%的E471。所示范围内的这些试剂可以单独使用或以任何组合使用，并且可以全部用于相同的印模面团产品中。

[0053] 当存在时，防腐剂组分e) 将处于适于提供微生物生长抑制的水平。这样的量将通常为按重量计小于3% (例如按重量计0.01至3%)，优选按重量计小于2%或小于1% (例如按重量计0.01至1%)。

[0054] 本文描述的填充面团包括添加组分g)——至少一种填料——的印模面团。这种填料可以用于减少流挂(下垂,sagging)、改善质地和压花性质和/或得到无光泽的外观(消光效果(matting effect))。填料也可用于降低按材料重量计的生产成本,而不牺牲可用性。填充面团倾向于比本发明的印模面团稍微干燥和“短”(易碎的),但通常不会妨碍可用性并且在一些混合物中可以是优点。

[0055] 合适的填料将被选择为在使用中是转化的(invert)和无毒的,并且可以包括选自二氧化钛、硅藻土、碳酸钙、煅制二氧化硅、沉淀二氧化硅、二氧化硅、铝硅酸盐、氧化铝、白云石、硅酸钙-硅酸镁、滑石、碳酸钙-碳酸镁和类似熟知填料的至少一种填料。滑石是优选的填料。

[0056] 另一种可以以低重量添加大体积的颗粒/填料是塑料包封的气体填料,如含气体的塑料微球。典型的例子是Expancel1(见<https://www.akzonobel.com/expancel/>)。这种填料可以为精细的(detailed)的模制结构提供抗流挂性质,并且还可以降低面团的密度。

[0057] 本发明的填充面团将包括如本文任何实施方式(优选本文所述的任何优选实施方式)中所述的印模面团的60至99%和按重量计1至40%的填料(例如上述那些)。填充面团将优选包含按重量计5%至30%的填料,更优选10至25%的填料。

[0058] 在本发明的方法中,混合步骤可以通过任何适当的机械混合装置进行,例如商用面团混合器。加热步骤也可以使用诸如燃烧加热、电加热或用诸如蒸汽的介质加热的已知方式进行。加热将通常在至少70°C(例如70至120°C,优选为70至99°C),优选至少80°C,且更优选85~99°C。最优选的温度范围是90至99°C。加热时间将通常为约5分钟至约4小时,优选约10分钟至约60分钟。

[0059] 本发明的方法依赖于加热含淀粉材料(例如本文任何实施方式中所述的组分a))和低蒸气压液体(例如本文任何实施方式中所述的组分b))的混合物。在加热步骤期间水性组分(例如本文所述的c))可任选地存在。通常,在制造过程中,水性组分的量将比在最终印模面团产品中所需要的量更大。这种额外的水有助于含淀粉材料的溶胀,特别是在较低的温度下。因此,尽管在本发明的方法中加入的组分通常在最终产品表示的量中,但通过加入多达按重量计20%另外的水,就%而言可以稍微减少这些组分。因此,本发明方法中本文所示的任何其它组分的重量百分数的量可以减少多达20%。这允许在蒸发多达按重量计20%过量的水之后的每种组分的正确比例。

[0060] 加热到更高的温度(例如高于100°C)允许较少量的水被包含在配方中用于加热。然而,一旦被允许在环境温度和湿度下平衡,配方通常会获得或失去水分。与常规面团不同,当水含量在环境温度和湿度(例如在25°C和30%至70%相对湿度)下平衡时,本发明的印模面团是柔韧的并保持良好的印模性质。

[0061] 当本发明的方法涉及加热至大于99°C时,这将通常在密封和/或加压的加热容器中进行,以减少加热期间的水损失。

[0062] 在一个实施方式中,含淀粉材料、低蒸气压溶剂和/或水性(和任选添加剂)组分(例如组分a)至c)(或当d)存在时组分a)至d))中的一种或多种可以预加热到低于淀粉胶凝所需的温度(例如在40和68°C之间,优选在50和65°C之间)。在这种预热步骤发生的情况下,加热到至少70°C(如上)可以进行约5至60分钟,优选5至30分钟。

实施例:

[0063] 现在将参考以下非限制性实施例来说明本发明：

[0064] 材料：

材料编号	类型	来源
1.	甘油	Glycerol 99.5 CP, AarhusKarlshamn Sweden AB
5.	GMO	Danisco Dimodan MO 90/D
6.	PDMS	AK-系列中的 Wacker 硅氧烷流体(比如 AK5、AK35、或 AK100, 编号对应于以 cP 表示的粘度)
7.	三辛酸-癸酸甘油酯	Grindsted MCT 60 X
8.	明矾	Alun, APL Pharma Specials
9.	单甘油二酯(E471)	GRINDSTED® MONO-DI MO 40-M KOSHER 或 Grindstedt mono-di R50
12.	滑石	Finntalc M15, Omya AB, 瑞典
13	苯甲酸钠	Probenz, Eastman Chemicals
14	对羟基苯甲酸乙酯	Solbrol A, Lanxess Distribution GmbH
15	对羟基苯甲酸甲酯	Solbrol A, Lanxess Distribution GmbH
16	乙基羟乙基纤维素	BERMOCOLL E 230 X, Akzo Nobel
17	聚乙烯吡咯烷酮	Luvitec K30, BASF

[0067] 实施例1：

1.甘油	120g
2.水	60g
3.米粉	75g
4.糯米粉	25g
5.甘油单油酸酯	3.7g
6.短链 PDMS (近似粘度范围 5-100cP 内)	3.7g

[0068] [0069] 将甘油(1)和水(2)混合，并将米粉(3和4)分散在液体中。将分散体装入气密塑料袋中并加热至约92°C，直到面粉使液体变稠。打开塑料袋，并蒸发过量的工艺水，同时加入甘油单油酸酯(5)和短链PDMS(6)(聚二甲基硅氧烷)，并将面团捏合成最终产品。

[0070] 在添加甘油单油酸酯(5)和短链PDMS(6)之前，面团是非常有弹性、非常胶粘的(sticky)和粘性(tacky)的，而在40%RH下添加后，其弹性较小，胶粘性/粘性较小，并具有良好的面团性质。在70%RH下，其比所需要的更加柔软和粘性。

[0071] 室内气候下数月的长期储存没有改变制剂，并且制剂没有变干。以相同方式存储相同时间的商用印模面团(Play-Doh (RTM))样品变干并且发现是硬的，且不能用于印模目的。

[0072] 实施例2：

	1.甘油	130g
	2.水	60g
[0073]	3.米粉	75g
	4.糯米粉	25g
	5.甘油单油酸酯	7.3g
	7.三辛酸-癸酸甘油酯	15g

[0074] 将甘油(1)和水(2)混合,并将米粉(3和4)分散在液体中。将分散体装入气密塑料袋中并加热至约92°C,直到面粉使液体变稠。打开塑料袋,并蒸发过量的工艺水,同时加入甘油单油酸酯(5)和三辛酸-癸酸甘油酯(7),并将面团捏合成最终产品。

[0075] 在添加甘油单油酸酯(5)和三辛酸-癸酸甘油酯(7)之前,面团是非常有弹性的、非常胶粘的(sticky)和粘性(tacky)的,而在40%RH下添加后,其弹性较小,胶粘性/粘性较小,并具有良好的面团性质。在70%RH下,其比所需要的更加柔软和粘性。

[0076] 室内气候下数月的长期储存没有改变制剂,并且制剂没有变干。以相同方式存储相同时间的商用印模面团(Play-Doh(RTM))样品变干并且发现是硬的,且不能用于印模目的。

[0077] 实施例3:

	1.甘油	130g
	2.水	60g
[0078]	3.米粉	75g
	4.糯米粉	25g
	5.甘油单油酸酯	3.7g
	7.三辛酸-癸酸甘油酯	3.7g
	8.明矾	3.7g

[0079] 将甘油(1)和水(2)混合,并将米粉(3和4)分散在液体中。将分散体装入气密塑料袋中并加热至约92°C,直到面粉使液体变稠。打开塑料袋,并蒸发过量的工艺水,同时加入甘油单油酸酯(5)和三辛酸-癸酸甘油酯(7),并且捏合面团。加入溶解在少量水中的明矾并将面团捏合成最终产品。

[0080] 面团具有良好的性质,并且在40%RH下是不太有弹性的。另外,在70%RH下,其也具有良好的性质,并且不是太软或太粘。

[0081] 室内气候下数月的长期储存没有改变制剂,并且其没有变干。以相同方式存储相同时间的商用印模面团(Play-Doh(RTM))样品变干并且发现是硬的,且不能用于印模目的。

[0082] 实施例4:可以使用极高量的明矾,且可以使用单甘油二酯(mono-diglyceride)来控制质地。可以添加颜料和香料以获得更多面向消费者的产品。

1.甘油	130g
2.水	65g
3.米粉	70g
4.糯米粉	30g
[0083] 5.甘油单油酸酯	2.5g
6.短链 PDMS (近似粘度范围 5-100cP 内)	15g
8.明矾	45g
9.单甘油二酯 (E471)	4.5g
10.荧光颜料 (来自辐射 GWT 系列的绿色)	2.5g
[0084] 11.香草香料	0.4g

[0085] 将甘油(1)和水(2)混合，并将米粉(3和4)分散在液体中。将分散体装入气密塑料袋中并加热至约92°C，直到面粉使液体变稠。打开塑料袋，蒸发过量的工艺水，同时加入甘油单油酸酯(5)和短链PDMS(6)，且捏合面团。加入固体明矾(8)和单甘油二酯(9)，并捏合面团。添加颜料(10)和香料(11)以获得具有令人愉快气味的最终色彩鲜艳的产品。

[0086] 虽然面团是有些短而易碎的，但其具有一般的性质，并且在40%RH下不太有弹性。另外，在70%RH下，其也具有良好的性质，并且不是太软或太粘。稍微粒状的质地可表明所有明矾都没有溶解。

[0087] 室内气候下数天的长期保存没有改变制剂，并且其没有变干。

[0088] 实施例5：较高的制备温度使得能够使用较少量的面粉。

1.甘油	130g
2.水	65g
3.米粉	50g
[0089] 4.糯米粉	25g
5.甘油单油酸酯	2.5g
6.短链 PDMS (近似粘度范围 5-100cP 内)	10g
10.荧光颜料 (来自辐射 GWT 系列的绿色)	1.5g

[0090] 将甘油(1)和水(2)混合，并将米粉(3和4)分散在液体中。将分散体装入气密塑料袋中并加热至约111°C，直到面粉使液体变稠。打开塑料袋，蒸发过量的工艺水，同时加入甘油单油酸酯(5)和短链PDMS(6)，并捏合面团。加入颜料(10)以获得最终色彩鲜艳的产品。

[0091] 面团具有良好的性质，并且在40%RH下不太有弹性。在70%RH下，质地不是最佳的，并且有些太软和太粘。

[0092] 室内气候下数天的长期保存没有改变制剂，并且其没有变干。

[0093] 实施例6：GMO对于提供抗粘性质是重要的，这是不能通过用单甘油二酯代替GMO完全获得的性质。

	1.甘油	130g
	2.水	65g
	3.米粉	70g
[0094]	4.糯米粉	30g
	8.明矾	4.5g
	9.单甘油二酯 (E471)	4.5g
[0095]	10.荧光颜料 (来自辐射 GWT 系列的绿色)	2.5g
	11.香草香料	0.4g

[0096] 将甘油(1)和水(2)混合,并将米粉(3和4)分散在液体中。将分散体装入气密塑料袋中并加热至约92°C,直到面粉使液体变稠。打开塑料袋,蒸发过量的工艺水,同时加入单甘油二酯(9),并捏合面团。加入溶于水的明矾(8),并捏合面团。添加颜料(10)和香料(11)以获得具有令人愉快气味的最终色彩鲜艳的产品。

[0097] 面团具有令人愉快的质地,并且在40%RH下不太有弹性,同时其粘附至手和加工设备。

[0098] 在此后期添加4.5g GMO,并没有修复性质,至少没有立即修复。

[0099] 室内气候下数天的长期保存是可能的,并且制剂没有变干。

[0100] 实施例7:可以加入大量的GMO,而不会损失抗粘性质。

	1.甘油	130g
	2.水	65g
[0101]	3.米粉	70g
	4.糯米粉	30g
	5.甘油单油酸酯	25g 至 65g

[0102] 将甘油(1)和水(2)混合,并将米粉(3和4)分散在液体中。将分散体装入气密塑料袋中并加热至约92°C,直到面粉使液体变稠。打开塑料袋,蒸发过量的工艺水,同时加入GMO(5),并捏合面团。

[0103] 高GMO含量将质地从面团状改变成粘土状,令人愉悦的质地完全无弹性,并具有“死”感。添加越多的GMO,粘土状的性质越突出。出人意料的是,即使在最高GMO水平下,该制剂也不粘附至手和加工设备。

[0104] 室内气候下数天的长期保存是可能的,并且制剂没有变干。

[0105] 实施例8:单甘油二酯是有效的软化剂和质地提供者。

[0106] 基本配方:

	1.甘油	130g
	2.水	65g
[0107]	3.米粉	70g
	4.糯米粉	30g
	5.甘油单油酸酯	4.5g

[0108] 将甘油(1)和水(2)混合,并将米粉(3和4)分散在液体中。将分散体装入气密塑料

袋中并加热至约92°C,直到面粉使液体变稠。打开塑料袋,蒸发过量的工艺水,同时加入GMO(5),并捏合面团。制剂不粘附至手和加工设备,稍微有点太有弹性和硬的质地。

[0109] 将2.25g单甘油二酯(E471)加入到面团的一半量(基本配方)中,并将其捏合到制剂中,得到具有良好性质的面团,其在40%RH下不太有弹性。

[0110] 加工额外的2.25g甘油(1)加入面团的另一半(基本配方)中,并将其捏合到制剂中,没有得到通过加入单甘油二酯而看到的改善的性质。

[0111] 储存几周后的常见观察是,在将质地恢复到最佳之前,面团不得不被捏合并操作约1分钟左右(a minute or so),并且制剂从开始通常稍微太硬。在配方中使用单甘油二酯,这是相反的,并且从开始面团实际上具有适当的性质。

[0112] 这表明与溶剂甘油相比,单甘油二酯以另一种方式为面团提供质地。

[0113] 实施例9

	1.甘油	130g
	2.水	65g
	3.米粉	70g
	4.糯米粉	30 g
[0114]	5.甘油单油酸酯	2.5g
	6.短链PDMS(近似粘度范围5-20cP内)	8.0g
	8.明矾	4.5g
	9.单甘油二酯(E471)	4.5

[0115] 将甘油(1)和水(2)混合,并将米粉(3和4)分散在液体中。将分散体装入气密塑料袋中并加热至约98°C,直到面粉使液体变稠。打开塑料袋,蒸发过量的工艺水,同时加入甘油单油酸酯(5)并捏合面团。GMO提供了不粘附至手或加工设备的面团。加入短链PDMS(6)以提供抗粘性质,加入明矾(8)以在延长的%RH窗口下保持令人愉悦的面团性质,而加入单甘油二酯(9)以为面团提供柔软性和适当的质地。

[0116] 实施例10

	1.甘油	130g
	2.水	65g
	3.米粉	70g
	4.糯米粉	30g
[0117]	5.甘油单油酸酯	2.5g
	6.短链PDMS(近似粘度范围5-100cP内)	8.0g
	8.明矾	4.5g
	9.单甘油二酯(E471)	4.5g
	12.滑石	50.0g

[0118] 将甘油(1)和水(2)混合,并将米粉(3和4)分散在液体中。将分散体装入气密塑料袋中并加热至约98°C,直到面粉使液体变稠。打开塑料袋,蒸发过量的工艺水,同时加入甘油单油酸酯(5)并捏合面团。GMO提供了不粘附至手或加工设备的面团。加入短链PDMS(6)以

提供抗粘性质,加入明矾(8)以在延长的%RH窗口下保持令人愉悦的面团性质,加入单甘油二酯(9)以为面团提供柔软性和适当的质地。最后加入滑石(12),以增加视觉消光(matting)效果,改善印记上的细节(detail pick up)。观察到面团可以包含大量的填料,同时保持良好的印模性质。添加的填料越多,面团越短。结果仍然是具有良好玩用性能的非干性面团。

[0119] 实施例11

	1. 甘油	120g
	2. 水	60g
	3. 米粉	75g
[0120]	4. 糯米粉	25g
	5. 甘油单油酸酯	3.7g
	6. 短链 PDMS (近似粘度范围 5-100cPn 内)	3.7g

[0121] 首先,按照实施例1中的方法,用组分1至6制备面团。样品的三分之一保持原状。将以下加入三分之一的样品并通过捏合溶解于基质中:

[0122] 13. 苯甲酸钠防腐剂0.5g,相当于最终材料的约0.5%;

[0123] 17. 聚乙烯吡咯烷酮聚合物1g,相当于最终材料的约1%。

[0124] 将以下加入三分之一的样品并通过捏合溶解于基质中:

[0125] 14. 对羟基苯甲酸乙酯防腐剂0.15g,相当于最终材料的约0.15%;

[0126] 15. 对羟基苯甲酸甲酯防腐剂0.15g,相当于最终材料的约0.15%;

[0127] 16. 乙基羟乙基纤维素0.15g,相当于最终材料的约0.15%。

[0128] 将三个样品在室温下在高相对湿度(接近100%RH)下储存在桶中。两个月后,没有防腐剂的样品完全被生长中的物质(细菌、霉菌或真菌)的生物膜覆盖,而具有苯甲酸钠的样品具有较少的生长,具有对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸乙酯的样品没有出现生长。这个例子表明聚合物和防腐剂与基质相容,并且如果材料暴露于非常高的相对湿度下,则可能需要加入防腐剂。

[0129] 注意,补充实验已经证明,对于不含添加的防腐剂的样品,在较低(<70%RH)相对湿度下无细菌、霉菌或真菌的生长:没有防腐剂的一块面团(组分1至5)在气候室中在70%RH的相对湿度下保存。储存两个月后,不能观察到生长。

[0130] 参考文献

[0131] McVicker et al., U.S.Pat.No.3,167,440

[0132] David J.Thomas&William Altwell, Starches (1999)

[0133] L.E.Doane Jr and L.Tsimberg, U.S.Pat.No.6,713,624 B1