

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 950 187**

(51) Int. Cl.:

**C08L 3/02** (2006.01)

**C08L 3/12** (2006.01)

**B44C 3/04** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2016 PCT/EP2016/053196**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016 WO16128582**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2016 E 16704268 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2023 EP 3256520**

---

(54) Título: **Compuesto de modelado**

(30) Prioridad:

**13.02.2015 GB 201502459**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**05.10.2023**

(73) Titular/es:

**DELTA OF SWEDEN AB (100.0%)  
Gjutaregatan 10C  
302 62 Halmstad, SE**

(72) Inventor/es:

**THURESSON, STAFFAN;  
MODELL, JONAS y  
THURESSON, KRISTER**

(74) Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 950 187 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**

Compuesto de modelado

5 Campo de la invención

La invención se refiere de manera general a compuestos de modelado flexibles que pueden utilizarse para extruir, enrollar, moldear o esculpir. En particular, la invención se refiere a compuestos de modelado a base de almidón.

10 Antecedentes de la invención

Durante más de 50 años se han conocido y utilizado compuestos de modelado a base de almidón (McVicker et al.). El ligante en los compuestos de modelado a base de almidón procede de diversas fuentes, entre ellas la harina de trigo, centeno, arroz o tapioca. Según métodos conocidos de la técnica, dichos ligantes a base de almidón pueden mezclarse con otros componentes, tales como agua, una sal, un lubricante y/o un conservante, para formar un compuesto de modelado.

20 Los materiales de modelado anteriores generalmente pueden dividirse en masas a base de almidón y arcillas no secantes. Las masas a base de almidón, tales como Play-Doh ((RTM) típicamente se ligan con agua y son susceptibles de secarse si se dejan sin cubrir. A la inversa, los materiales de modelado no secantes habitualmente son arcillas que no proporcionan la misma "sensación" que las masas en uso. Generalmente, las arcillas no secantes, tales como Plasticine(RTM), se basan en un líquido hidrocarburo o cera con un nivel elevado de un agente de carga, tal como un agente de carga mineral, incorporado. Entre los productos conocidos similares se incluyen arcillas de polímero, tales como Fimo(RTM), Sculpey(RTM) y Cernit(RTM), que habitualmente se basan en PVC, hidrocarburos y agentes plastificadores. Los materiales no secantes conocidos, especialmente los que incorporan hidrocarburos, tienden a dejar un residuo en las manos después del uso y pueden ser pegajosos, especialmente bajo condiciones cálidas. Además, las masas a base de almidón poseen una "sensación" más deseable, especialmente para el uso por niños/as.

30 El almidón es un polisacárido producido por la mayoría de plantas verdes y es la fuente principal de energía de almacenamiento en los granos de los cereales. Aparte del almidón, la harina habitualmente contiene proteínas, fibras dietéticas y grasas. El almidón es una mezcla de los polisacáridos hidrosolubles amilosa y amilopectina.

35 La amilosa es de peso molecular comparativamente bajo. Es lineal, constituida de moléculas de glucosa unidas mediante enlace  $\alpha(1 \rightarrow 4)$  y forma enrollamientos helicoidales en solución. La amilopectina es una molécula altamente ramificada, con un peso molecular mucho mayor y, en solución, de viscosidad más alta. Las unidades de glucosa en la amilopectina están unidas de manera lineal (enlaces glucosídicos  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ ), mientras que la ramificación tiene lugar con enlaces  $\alpha(1 \rightarrow 6)$  que ocurren cada 24 a 30 unidades de glucosa.

40 El almidón de amilopectina disuelto presenta una menor tendencia a la retrogradación (gelificación) durante el almacenamiento y el enfriamiento que el almidón rico en amilosa. La amilosa presenta una tendencia a retrogradar ya a concentraciones de tan solo 1 % en agua.

45 En el almidón, domina la amilopectina y normalmente constituye aproximadamente el 70 % del contenido de polisacáridos, aunque la cantidad varía según la fuente. El arroz de grano medio presenta una mayor proporción de amilopectina y en el arroz glutinoso es de hasta 100 %. Por ejemplo, el almidón de trigo contiene aproximadamente 75 % de amilopectina y el almidón de tapioca contiene aproximadamente 83 % de amilopectina. El almidón de maíz ceroso contiene más de aproximadamente 99 % de amilopectina.

50 En los gránulos de almidón semicristalinos, la amilosa y la amilopectina son componentes importantes. El calentamiento de una solución acuosa de almidón induce la gelatinización, durante la que se altera la estructura cristalina de los gránulos de almidón y estos absorben agua y se hidratan, y se incrementa la viscosidad de la solución (Thomas y Altwell). Inmediatamente desde el momento en que se enfriá un gel de almidón recién preparado se inicia el proceso de la retrogradación. Esto implica la reasociación de moléculas de almidón mediante alineación de las cadenas lineales de amilosa y las zonas lineales de las moléculas de amilopectina, y la formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas.

60 La totalidad de dichos procesos ocurre en los compuestos de modelado a base de almidón y afecta a sus características. La textura puede ir de blanda y fácil de manipular y conformar, a significativamente más dura en un par de días. Este problema fue abordado por Doane Jr y Tsimberg mediante la adición de un inhibidor de retrogradación, en una cantidad de entre 2 % y 10 %, a un compuesto de modelado a base de almidón. Como inhibidor de retrogradación utilizaron almidón de amilopectina, que es conocido que es resistente a la retrogradación.

65 Sin embargo, existe otra desventaja en todos los compuestos de modelado a base de almidón previamente conocidos. Debido a que contienen grandes cantidades de agua (habitualmente 50 % o más) como solvente, se secan, y entre usos deben guardarse en recipientes herméticos. Un trozo que se deje expuesto al aire ambiente se volverá duro con el tiempo (normalmente en unas pocas horas) y se perderá su valor lúdico. Con frecuencia resulta difícil o imposible

recuperar la textura mediante la adición de agua, ya que la reincorporación del agua añadida resulta problemática. Lo anterior se aplica no solo a una humedad relativa baja, sino también a una humedad normal (40 % a 60 %) e incluso a una humedad relativa alta (p. ej., de 60 % o superior). En el caso de que los residuos del compuesto de modelado se sequen en moldes y extrusores de plástico, los cuales son utilizados con la masa por los/las niños/as, se adhieren y los moldes y extrusores resultan (muy) difíciles de limpiar.

Resultaría una ventaja considerable proporcionar un compuesto de modelado que presente una estabilidad mejorada de las propiedades. En particular, resultaría una ventaja proporcionar un compuesto de modelado con menor tendencia al secado y/o a cambiar sus propiedades, particularmente al dejarlo expuesto al medio ambiente.

Resultaría una ventaja proporcionar una masa no secante o resistente al secado que redujese el problema de secado de la masa en los moldes y extrusores. También resultaría una ventaja proporcionar una masa que pudiese guardarse sin necesidad de precauciones especiales para evitar el secado. En particular, resultaría una ventaja que la masa no requiriese guardarse en recipientes cerrados. Existen ventajas evidentes para el/la usuario/a, aunque también los fabricantes no necesitarían empaquetar el producto en recipientes herméticos al aire.

#### Sumario de la invención

Los presentes inventores ahora han establecido que, mediante la formulación de una masa con por lo menos un líquido polar que presenta una baja presión de vapor, puede reducirse drásticamente el secado de la masa de modelado.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una masa de modelado que comprende:

- a) por lo menos una harina que contiene almidón, en la que dicha harina que contiene almidón presenta un contenido de almidón superior a 60 % y un diámetro de partícula medio inferior a 1 mm;
- b) por lo menos un solvente polar de baja presión de vapor, con una presión de vapor a 25 °C inferior a 2 kPa, seleccionado de entre un alcohol, glicol, poliol, cetona, éster, amida, incluyendo compuestos cíclicos y mezclas de los mismos, y
- c) agua, en el que el peso de agua c) será inferior al peso del solvente de baja presión de vapor b), y en el que el componente b) se encuentra presente en una proporción en peso de entre 20 % y 70 %, y en el que la cantidad total de harina que contiene almidón a) en la masa de modelado se encuentra comprendida en el intervalo de entre 15 % y 60 % en peso. Entre los componentes opcionales, aunque preferentes se incluyen uno o más de los siguientes:
- d) por lo menos un agente ablandador,
- e) por lo menos un conservante, y/o
- f) por lo menos un aditivo.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una masa de modelado rellena que comprende una masa de modelado tal como se indica en la presente memoria y por lo menos un material de carga. Habitualmente, el agente de carga estará presente en una cantidad de entre 1 % y 40 % en peso del producto de masa rellena. Dicha masa rellena comprenderá cualquier masa de modelado indicada en la presente memoria con la adición de por lo menos un material de carga.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para la formación de una masa de modelado tal como se indica en la presente memoria, en el que el método comprende mezclar por lo menos una harina que contiene almidón, por lo menos un solvente polar de baja presión de vapor y un componente acuoso, y someter a calentamiento la mezcla resultante. Despues del método puede llevarse a cabo una etapa de secado y/o de amasado.

#### Descripción detallada de la invención

En las masas de modelado de la presente invención, el componente a) es por lo menos una harina que contiene almidón, término que se utiliza en la presente memoria para indicar cualquier material particular con un contenido de almidón superior a 60 % y un diámetro medio de partícula inferior a 1 mm. Generalmente, las "harinas" a las que se hace referencia en toda la presente memoria se generarán mediante técnicas físicas, tales como la molienda, aunque puede generarse mediante cualquier otra técnica adecuada, incluyendo la digestión química o enzimática, el tratamiento térmico, la disolución y la precipitación, o cualquier combinación de técnicas. Normalmente, por lo menos 90 % en peso de la harina se encontrará en el intervalo de tamaños de partícula de entre 1 µm y 1000 µm. Se conocen de la técnica muchos materiales que contienen almidón adecuados y pueden establecerse fácilmente combinaciones de los mismos. Entre los materiales que contienen almidón particularmente eficaces para el uso en la presente invención se incluyen harinas de trigo, harinas de centeno, harinas de tapioca, harinas de maíz, almidón de patata, harinas de arroz y mezclas de los mismos. Las harinas de arroz y mezclas de las mismas resultan preferentes.

La harina que contiene almidón rico en amilopectina presenta ventajas en las formulaciones de masa. En particular, los presentes inventores han encontrado que una formulación de masa que contenga una cantidad de harina rica en amilopectina tiende a resistir mejor el ablandarse en exceso bajo una humedad relativa elevada. En una realización aplicable a todos los aspectos de la presente invención, el componente a) puede comprender por lo menos una "harina

- estándar" con 60 % a 88 % de amilopectina y por lo menos una harina "cerosa" con por lo menos 90 % de amilopectina. Las harinas estándares adecuadas pueden ser harinas de trigo, harinas de centeno, harinas de tapioca, harinas de maíz, almidón de patata, harinas de arroz (especialmente las harinas de arroz de grano intermedio y largo), y mezclas de las mismas. La proporción de amilopectina en dichas harinas generalmente será de entre 60 % y 88 %, preferentemente de entre 70 % y 85 %. Entre las harinas "cerosas" adecuadas se incluyen el almidón de maíz, la harina de arroz cerosa (glutinosa) (especialmente la harina de arroz preparada con arroz de grano corto o redondo), el almidón de patata ceroso y las mezclas de los mismos. Las mezclas adecuadas pueden presentar una proporción de "harina estándar": "harina cerosa" de entre 95:5 y 5:95, preferentemente de entre 40:60 y 90:10, lo más preferentemente de entre 60:40 y 85:15.
- Una combinación altamente eficaz es una mezcla de harina de arroz (p. ej., harina de arroz de grano intermedio o largo) y harina de arroz glutinoso (p. ej., harina de arroz de grano redondo o de grano corto). Dicha mezcla puede presentar una proporción de harina de arroz: harina de arroz glutinoso de entre 95:5 y 5:95, preferentemente de entre 40:60 y 90:10, y lo más preferentemente de entre 60:40 y 85:15.
- Una ventaja de la harina de arroz es que está sustancial o completamente libre de gluten. El llamado "arroz glutinoso", de hecho, no contiene gluten y resulta adecuado para personas con alergia o intolerancia al gluten. Existen otras harinas/almidones sin gluten (p. ej., el almidón de maíz o de patata) y pueden utilizarse en todos los aspectos de la presente invención, aunque la harina de arroz resulta altamente adecuada y fácilmente disponible. Al estar esencialmente libre de gluten proporciona la ventaja de que las composiciones de masa resultan adecuadas para personas con alergias al gluten y/o intolerancia al gluten. Generalmente, las masas de todos los aspectos de la invención no son para el consumo, aunque el consumo involuntario o por error podría ser un problema, especialmente en el caso de que la masa sea utilizada por niños/as. El hecho de que esté esencialmente libre de gluten evita cualquier problema de tolerancia al gluten, aunque se ingiera la masa. De esta manera, en una realización aplicable a todos los aspectos de la invención, la masa puede comprender menos de 1 % en peso de gluten (p. ej., entre 0 % y 1 % en peso o entre 0,0001 % y 1 % en peso), preferentemente menos de 0,1 % en peso, y lo más preferentemente, menos de 0,01 % en peso de gluten.
- La cantidad total de componente de harina que contiene almidón a) en las masas de modelado en todos los aspectos de la presente invención se encontrará comprendida en el intervalo de entre 15 % y 60 % en peso, preferentemente de entre 15 % y 50 % en peso, y lo más preferentemente, entre 25 % y 45 % en peso. Lo más preferentemente, la cantidad de componente a) se encontrará comprendida entre 30 % y 45 % en peso. Todos los porcentajes indicados en la presente memoria se expresan como porcentajes en peso del producto de masa final que comprende los componentes a) a f), a menos que se indique lo contrario. De manera similar, debido a que todos los porcentajes se refieren a una masa que contiene agua, que afectará al porcentaje en peso de otros componentes, las cantidades indicadas en la presente memoria pueden ser el nivel de equilibrio en la masa bajo uno o más niveles de humedad relativa comprendidos en el intervalo de entre 30 % y 70 %. En una realización, los porcentajes en peso indicados se aplicarán en el equilibrio bajo una humedad relativa del 50 %.
- Los porcentajes de componentes indicados en la presente memoria se refieren a una masa que comprende o que consiste en los componentes a) a f). En el caso de que la masa comprenda adicionalmente uno o más componentes de carga inertes g), el peso de ese agente de carga generalmente no se considerará en las cantidades indicadas en la presente memoria, a menos que se indique explícitamente.
- El componente b) de las composiciones de modelado será por lo menos un solvente de baja presión de vapor. Generalmente, cualquiera de dichos solventes presentará una presión de vapor a 25 °C inferior a 2 kPa, preferentemente inferior a 1 kPa, y más preferentemente, inferior a 0,1 kPa (p. ej., inferior a 0,01 kPa). Los solventes polares son solventes orgánicos que contienen oxígeno, tales como alcohol, glicoles (tales como propilenglicol), polioles (tal como glicerol), cetonas, ésteres, amidas, incluyendo compuestos cíclicos, y mezclas de los mismos. En particular, se ha encontrado que el glicerol proporciona formulaciones de masa que no se secan. Debido a que la composición contiene, además, agua, el solvente de baja presión de vapor generalmente será por lo menos parcialmente miscible con agua. Preferentemente, el solvente será suficientemente polar para ser soluble hasta por lo menos 10 % en peso con agua, y lo más preferentemente, será totalmente miscible con agua. Las moléculas orgánicas que contienen oxígeno, tales como las consideradas anteriormente, resultarán altamente adecuadas, particularmente aquellas que comprendan oxígeno en una proporción de por lo menos 10 % de su peso molecular. Los solventes tales como los aceites animales y/o vegetales normalmente no son suficientemente polares para resultar útiles en la presente invención.
- El solvente de baja presión de vapor no es un solvente hidrocarburo, tal como un aceite mineral o parafina. En una realización adicional, el solvente de baja presión de vapor no es una grasa animal o grasa vegetal (p. ej., aceite vegetal).
- La cantidad de solvente de baja presión de vapor será suficiente para proporcionar unión y flexibilidad al producto de masa. Normalmente, esta será una cantidad de entre aproximadamente 20 % y 70 % en peso de la masa, preferentemente de entre aproximadamente 30 % y aproximadamente 60 % en peso (p. ej., de entre 30 % y 65 %, o

de entre 32 % y 60 %). Las cantidades de entre aproximadamente 35 % y 55 % en peso resultan altamente preferentes y las cantidades de entre 40 % y 50 % resultan las más preferentes.

5 El glicerol es un solvente de baja presión de vapor altamente preferente. El glicol se encuentra disponible en muchas purezas, de entre aproximadamente 99,5 % y bajando hasta aproximadamente 86 % de pureza o inferior. Las purezas inferiores contienen cantidades correspondientes de agua hasta el total del material. Puede utilizarse cualquier nivel de pureza adecuado, aunque durante el cálculo de la cantidad de glicerol y componente acuoso presentes en una masa, debe considerarse cualquier cantidad significativa de agua en el material de glicerol, como una reducción en el componente glicerol y un incremento correspondiente en el componente acuoso.

10 Se ha encontrado que la pequeña cantidad de agua en la etapa de calentamiento facilita el hinchado; es decir, el agua se considera un solvente de proceso. Debido a que el agua evidentemente es un solvente y se mezcla con la masa, el contenido de agua, también en la nueva masa no secante, dependerá de la humedad relativa (% de HR) en el entorno ambiental. Bajo condiciones de equilibrio, el contenido de agua de la masa será mayor a % de HR más altos 15 y menor a % de HR más bajos. Es importante equilibrar las propiedades de la masa con la incorporación de agua de manera que en un % de HR bajo, la masa sea ligeramente más rígida, mientras que en un % de HR alto, sea ligeramente más blanda. La masa debe ser moldeable y que resulte posible utilizarla bajo todos los % de HR normales y habituales (p. ej., HR de entre 30 % y 70 %). Dicha ventana de % de HR puede evaluarse mediante almacenamiento de la masa en cámaras climáticas con la humedad controlada a % de HR específicos.

20 25 El componente de agua c) de las composiciones de la presente invención de esta manera variará algo, según las condiciones de fabricación y almacenamiento, aunque habitualmente estará presente en una cantidad de entre 1 % y 45 % en peso, preferentemente entre aproximadamente 5 % y 35 % en peso, más preferentemente entre aproximadamente 10 % y 30 % en peso de la composición total (p. ej., entre 10 % y 20 %, o entre 15 % y 30 % en peso). Dicha cantidad puede reducirse en entornos de baja humedad relativa y puede ser superior bajo humedades 30 relativamente altas, y las cantidades indicadas en la presente memoria pueden ser el nivel de equilibrio bajo uno o más niveles de humedad relativa comprendidos en el intervalo de entre 30 % y 70 %. En una realización, el contenido acuoso indicado se aplicará en el equilibrio bajo una humedad relativa del 50 %.

35 Tal como se ha mencionado anteriormente, la harina rica en amilopectina presenta ventajas en las formulaciones de masa. En particular, los presentes inventores han encontrado que una formulación de masa que contenga una cantidad de harina rica en amilopectina tiende a resistir mejor un % de HR elevado. La desventaja es una textura (excesivamente) elástica con un % de HR bajo. La elasticidad puede reducirse, y en ocasiones anularse completamente, mediante la adición de un agente ablandador opcional. Dichos agentes ablandadores son opcionales, 40 aunque pueden utilizarse en todos los aspectos de la presente invención, incluyendo aquellas realizaciones en las que por lo menos una parte del componente a) es una harina rica en amilopectina, tal como harina de arroz glutinoso, almidón de maíz ceroso (harina de maíz ceroso) o almidón de patata ceroso.

45 Los agentes ablandadoresopcionales pueden ser determinados compuestos semiorgánicos, tales como siloxanos (p. ej., polidimetilsiloxano), determinados compuestos orgánicos, tales como glicéridos (mono-, di-, tri- o mezclas de ellos) o determinados compuestos inorgánicos, tales como sales (ejemplificados por NaCl o sulfato de potasio-aluminio). Aparentemente la alúmina (sulfato de potasio-aluminio) puede, a bajo % de HR, proporcionar una masa más moldeable y proporcionar simultáneamente una masa de mejor resistencia frente al ablandamiento a un % de HR elevado. La muestra de referencia ((sin alúmina) es rígida y elástica a bajo % de HR y excesivamente blanda y pegajosa a % de HR elevado. Las mezclas de dichos agentes ablandadoresopcionalesfrecuentemente proporcionarán resultados 50 beneficiosos. En caso de estar presentes, el contenido total de agentes ablandadores (componente d) se incluirá a un nivel inferior a 20 %, tal como inferior a 15 % en peso (p. ej., de entre 1 % y 20 %, o de entre 1 % y 15 % en peso), preferentemente a menos de 10 %, y más preferentemente a menos de 8 % en peso. Cada agente ablandador individual habitualmente se encontrará presente en una proporción inferior a 15 % (p. ej., de entre 1 % y 15 %), más preferentemente inferior a 10 % en peso.

55 Los compuestos orgánicos típicos serán de bajo peso molecular, tal como inferior a 2000 una, preferentemente inferior a 1000 una. Los compuestos orgánicos generalmente son no tóxicos y pueden obtenerse a partir de fuentes naturales. Los lípidos y sus derivados serán compuestos orgánicos habituales para el uso como agentes ablandadores. Generalmente, los compuestos orgánicos no serán hidrocarburos. Más habitualmente incluirán por lo menos un oxígeno en la estructura molecular. Las moléculas orgánicas halogenadas resultan menos preferentes.

60 Los agentes ablandadores glicéridos forman una realización preferente adecuada para todos los aspectos de la invención. Entre los glicéridos habituales se incluyen una fracción "de cabeza" polar de glicerol y una, dos o tres fracciones "de cola" no polar, normalmente unidas mediante un enlace éster. Entre las fracciones no polares adecuadas se incluyen ácidos grasos saturados e insaturados, tales como ácidos grasos C8 a C24. Entre los ejemplos específicos se incluyen cadenas no polares basadas en ácidos grasos naturales, incluyendo los ácidos caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, fitánico, palmitólico, esteárico, oleico, elaídico, linoleico, linolénico, araquídónico, behénico o lignocérico. Las cadenas no polares preferentes se basan en (ésteres de) los ácidos palmítico, esteárico, oleico y linoleico, particularmente ácido oleico. Las mezclas de gliceroles evidentemente resultan adecuadas y en los di- o triacilgliceroles, cada grupo no polar puede seleccionarse independientemente. Los 65

monoacilos de glicerol resultan altamente preferentes, tales como monooleato de glicerol, monolinoleato de glicerol, monoestearato de glicerol, monopalmitato de glicerol y mezclas de los mismos. El tricaprilato/caprato de glicerilo y lípidos relacionados, particularmente con cadenas de caproico, caprílico, cáprico o láurico, forman un ejemplo preferente adicional.

- 5 Los monoacilgliceroles forman un grupo de agentes ablandadores altamente ventajosos que se ha encontrado que proporcionan ventajas inesperadas en todos los aspectos de la presente invención. El monooleato de glicerol (GMO, por sus siglas en inglés) y otros monoacilgliceroles es conocido que generan estructuras de fase cristalina líquida al entrar en contacto con agua o solventes polares (tales como los utilizados en la presente invención) y que estas estructuras habitualmente son altamente bioadhesivas. Sin embargo, los presentes inventores han observado inesperadamente que, al añadir monooleato de glicerol (GMO), cuando se esperaría que la masa se volvería más pegajosa en las manos (ya que las fases cristalinas líquidas generalmente son bioadhesivas), ocurre lo contrario y el GMO actúa como un "agente de liberación", de manera que la masa con GMO (normalmente en proporción entre 0,1 % y 10 % en peso) no se pega a las manos o a los equipos de proceso y se adhiere mucho menos que una muestra comparativa sin GMO. Esta característica se cree que se aplica a monoacilgliceroles comparables (p. ej., los que presentan cadenas de acilo tal como se indica en la presente memoria) y a mezclas de dichos monoacilgliceroles con diacilgliceroles (nuevamente, en particular aquellos con cadenas acilo tal como se indica en la presente memoria). En una realización aplicable a todos los aspectos de la presente invención, por lo tanto, las masas pueden comprender por lo menos un monoacilglicerol, preferentemente un monoacilglicerol con por lo menos 80 % de cadenas de acilo tal como se ha indicado anteriormente en la presente memoria. El monooleato de glicerol (GMO) es un ejemplo altamente preferente. En el caso de que se utilice el GMO en las masas de la presente invención, habitualmente será de alta pureza con el fin de conseguir el efecto antiadherente óptimo. De esta manera, resultará preferente un componente GMO que contenga por lo menos 770 % de monooleato de glicerol, preferentemente por lo menos 80 %.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
- En una realización correspondiente aplicable a todos los aspectos de la presente invención, las masas pueden comprender por lo menos un monoacilglicerol y por lo menos un diacilglicerol (p. ej., en una proporción entre 95:5 y 5:95 en peso, preferentemente entre 30:70 y 70:30 en peso). En el caso de ambos, el componente monoacilo y el diacilo, estos preferentemente presentarán por lo menos 80 % de cadenas acilo tal como se ha indicado anteriormente en la presente memoria. La expresión "monoglicéridos y diglicéridos de ácidos grasos" es un emulsionante apto para uso alimentario denominado E471. Puede utilizarse dicha mezcla. En una realización altamente preferente, puede utilizarse tanto un monoglicérido (p. ej., GMO) como una mezcla de monoglicéridos/diglicéridos (p. ej., E471).

Los presentes inventores han establecido, además, que la utilización de mezclas de monoglicéridos y diglicéridos (tales como E471) pueden proporcionar una excelente textura a la masa de modelado de todas las realizaciones de la invención. En particular, la utilización de dicha mezcla, especialmente en combinación con un monoacilglicerol (tal como GMO) puede proporcionar una excelente trabajabilidad de la masa después de reposar durante períodos prolongados (p. ej., 3 días o más).

Potencialmente pueden incluirse cualesquiera sales no tóxicas en los agentes ablandadores, aunque estos habitualmente serán solubles en agua. Resultan preferentes las sales no tóxicas o de baja toxicidad de sodio, aluminio, calcio o potasio, incluyendo cloruros, carbonatos, sulfatos, fosfatos, acetatos, etc. El cloruro sódico, cloruro potásico, sulfato de aluminio, sulfato de potasio-aluminio y sales similares resultan altamente apropiadas, especialmente el sulfato de potasio-aluminio.

Otra observación inesperada realizada por los presentes inventores es que las sales indicadas en la presente memoria, y la álumina en particular, aparentemente reducen los cambios de textura de la masa con la variación del % de HR, de manera que la masa se vuelve más blanda a un bajo % de HR y simultáneamente conserva mejor la textura a un alto % de HR (siempre en comparación con una muestra de referencia sin álumina). Sin respaldo teórico se cree que lo anterior está relacionado con el fuerte efecto de "precipitación salina" de acuerdo con la serie liotrópica (o de Hofmeister). De esta manera, en una realización, las masas pueden contener por lo menos una sal que comprende aniones hasta e incluyendo el cloruro dentro de la serie liotrópica (p. ej., sulfato, fosfato, acetato y/o cloruro). De manera similar, en una realización, las masas pueden contener por lo menos una sal que comprende cationes hasta e incluyendo el sodio dentro de la serie liotrópica (p. ej., amonio, potasio y/o sodio). Evidentemente dichos aniones y cationes pueden encontrarse presentes ambos y preferentemente así será. Dichas sales pueden encontrarse presentes hasta aproximadamente 15 % en peso, preferentemente hasta aproximadamente 12 % en peso, tal como entre 1 % y 12 % o entre 5 % y 10 % en peso.

Determinados otros componentes (aditivos; componente f) en la presente memoria también pueden encontrarse presentes en las masas de todos los aspectos, normalmente en las masas de modelado en cantidades inferiores a 10 % (p. ej., de entre 0,01 % y 10 %) en peso, preferentemente inferiores a 5 % (p. ej., de entre 0,01 % y 5 % o de entre 0,1 % y 4 %) en peso. Entre dichos componentes se incluyen muchos que la técnica considera apropiados para las composiciones de modelado, incluyendo surfactantes (p. ej., ésteres de PEG de ácido estérico, ésteres de PEG de ácido láurico, alcoholes etoxilados, ésteres de PEG-sorbitán, tales como monooleato de PEG-sorbitán, mononoestearato de PEG-sorbitán y monolaurato de PEG-sorbitán)), aromas o perfumes (tales como aceites de perfume o aceites esenciales), colores (tales como pigmentos alimentarios no tóxicos), conservantes, sales, agentes

de secado, endurecedores, agentes astringentes, lubricantes (p. ej., aceite mineral, preferentemente menos de 5 %, más preferentemente menos de 2 % o menos de 1 %, o propilenglicol), agentes de carga, etc.

- 5 Una ventaja de incluir un surfactante como componente f) es la mejora de la compatibilidad entre los componentes principales y diversos aditivos, y para evitar la segregación y separación en diferentes fases durante el almacenamiento que comprometería las propiedades del material. Pueden utilizarse para este propósito los surfactantes indicados en la presente memoria, así como polímeros modificados hidrofóbicamente (por ejemplo, derivados de celulosa modificados hidrofóbicamente, poliacrilatos modificados hidrofóbicamente, etc.).
- 10 También pueden utilizarse los aditivos del componente f) para modificar la textura de la masa. Los polímeros son bien conocidos para el uso en la modificación de la viscosidad y la elasticidad, y en la presente invención muchos polímeros pueden ser compatibles con el "componente acuoso" c) y el "solvente polar de baja presión de vapor" b). Los polímeros mencionados anteriormente en la presente memoria están entre los que resultan adecuados para este propósito. Entre otros se incluyen polímeros no iónicos o iónicos (catiónicos y aniónicos), tales como derivados de celulosa (hidroxietilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, celulosas modificadas con amonio cuaternario), quitosano, diversos homopolímeros (por ejemplo, ácido poliacrílico; diversos poliacrilatos; alcohol polivinílico; polí(N-isopropilacrilamida); poliacrilamida; óxido de polietileno; polivinilpirrolidona; polí(cloruro de dimetildialilamonio), etc.) y copolímeros (por ejemplo, diversos polímeros de óxido de polietileno copolimerizados con óxido de propileno, etileno-butileno, caprolactona, acetato de polivinilo-co-alcohol vinílico, etc.).
- 15 20 Se conocen de la técnica muchos agentes conservantes (componente e)) adecuados y frecuentemente solo resultarán necesarios en el caso de que la función conservante no sea proporcionada por otro componente, tal como la sal o molécula orgánica. Por lo tanto, el componente conservante e) puede estar presente o ausente. En caso de estar presente, entre los conservantes adecuados se incluyen benzoato sódico, metilparabeno (número E218), etilparabeno (E214), propilparabeno (E216), butilparabeno y heptilparabeno (E209). Entre los parabenos menos comunes se incluyen isobutilparabeno, isopropilparabeno, bencilparabeno y sus sales sódicas. Las composiciones pueden ser resistentes al crecimiento fúngico en ausencia de cualquier conservante específico o añadido a humedades relativas bajas a medias. Por ejemplo, las composiciones pueden ser estables frente al crecimiento fúngico durante por lo menos 1 mes, preferentemente por lo menos 2 meses, a humedades relativas de por lo menos 50 %, preferentemente de por lo menos 60 % y preferentemente a humedades de hasta 70 % de HR.
- 25 30 Entre los intervalos preferentes de agentes blandadores específicos que se ha encontrado que resultan particularmente útiles en los métodos de la presente invención se incluyen 0,2 % a 3 %, preferentemente 0,5 % a 2 % de GMO, 1 % a 5 %, preferentemente 2 % a 4 % de PDMS, 0,5 % a 10 %, preferentemente 1 % a 3,5 % de alúmina y/o 0,5 % a 5%, preferentemente 1 % a 3 % de E471. Dichos agentes en los intervalos indicados pueden utilizarse individualmente o en cualquier combinación, y todos pueden utilizarse en el mismo producto de masa de modelado.
- 35 40 El componente conservante e), en caso de estar presente, se encontrará a un nivel adecuado para proporcionar inhibición del crecimiento microbiano. Dicha cantidad habitualmente será inferior a 3 % en peso (p. ej., entre 0,01 % y 3 % en peso), preferentemente inferior a 2 % o inferior a 1 % en peso (p. ej., entre 0,01 % y 1 % en peso).
- 45 50 Las masas rellenas indicadas en la presente memoria comprenden las masas de modelado con la adición del componente g), por lo menos un agente de carga. Dicho agente de carga puede utilizarse para reducir el hundimiento, y mejorar las propiedades de textura y de relieve, y/o para proporcionar una apariencia no brillante (efecto maticante). Los agentes de carga también resultan útiles para reducir el coste de producción por peso de material sin sacrificar la usabilidad. Las masas rellenas tienden a ser un poco más secas y "friables" (desmenuzables) que las masas de modelado de la invención, aunque normalmente esto no perjudica la usabilidad y puede resultar ser una ventaja en algunas mezclas.
- 55 60 Se seleccionarán los agentes de carga adecuados como invertidos y no tóxicos durante el uso y entre ellos pueden incluirse por lo menos un agente de carga seleccionado de entre dióxido de titanio, mianita, carbonato de calcio, sílice ahumado, sílice precipitado, sílices, aluminosilicatos, alúmina, dolomita, silicato de calcio-magnesio, talco, carbonato de calcio-magnesio y agentes de carga bien conocidos similares. El talco es un agente de carga preferente.
- 65 Otra partícula/agente de carga que puede añadir un gran volumen con una adición de bajo peso es agente de carga gaseoso encapsulado en plástico, tal como microesferas de plástico que contienen gas. Un ejemplo típico es Expancell (ver <https://www.akzonobel.com/expancell/>). Dicho agente de carga puede proporcionar propiedades antihundimiento a estructuras moldeadas detalladas y también reduce la densidad de la masa.
- La masa rellena de la presente invención comprenderá entre 60 % y 99 % de una masa de modelado tal como se indica en cualquier realización en la presente memoria (preferentemente cualquiera de las realizaciones preferentes indicadas en la presente memoria) y entre 1 % y 40 % en peso de agente de carga (tal como los indicados anteriormente). La masa rellena preferentemente comprenderá entre 5 % y 30 % de agente de carga, más preferentemente entre 10 % y 25 % de agente de carga en peso.

En los métodos de la presente invención, la etapa de mezcla puede llevarse a cabo mediante cualquier medio apropiado de mezcla mecánica, tal como un mezclador de masa comercial. La etapa de calentamiento también puede llevarse a cabo utilizando medios establecidos, tales como el calentamiento por combustión, el calentamiento eléctrico o el calentamiento con un medio tal como vapor. El calentamiento normalmente será hasta por lo menos 70 °C (p. ej., entre 70 °C y 120 °C, preferentemente entre 70 °C y 99 °C), preferentemente por lo menos 80 °C y más preferentemente entre 85 °C y 99 °C. Un intervalo de temperaturas más preferente es entre 90 °C y 99 °C. El periodo de calentamiento normalmente será de entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 4 horas, preferentemente de entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 60 minutos.

10 El método de la presente invención se basa en el calentamiento de la mezcla de material que contiene almidón (p. ej., el componente a) tal como se indica en cualquier realización en la presente memoria) y líquido de baja presión de vapor (p. ej., el componente b) tal como se indica en cualquier realización en la presente memoria). Puede encontrarse presente opcionalmente un componente acuoso (p. ej., c) tal como se indica en la presente memoria) durante la etapa de calentamiento. Habitualmente, la cantidad de componente acuoso será mayor durante el procedimiento de fabricación que el requerido en el producto final de masa de modelado. Dicha agua adicional ayuda al hinchado del material que contiene almidón, particularmente a temperaturas más bajas. De esta manera, aunque los componentes añadidos en los métodos de la presente invención generalmente serán las cantidades indicadas para el producto final, estas pueden reducirse algo en términos de % mediante la adición de hasta 20 % en peso de agua adicional. De esta manera, las cantidades en porcentaje de peso de cualesquiera otros componentes indicados en la presente memoria pueden reducirse hasta 20 % en los métodos de la invención. Lo anterior permite conseguir la proporción correcta de cada componente después de la evaporación de hasta 20 % en peso de exceso de agua.

15 El calentamiento a temperaturas más altas (p. ej., superiores a 100 °C) permite incluir menores cantidades de agua en la formulación para el calentamiento. Sin embargo, las formulaciones habitualmente ganarán o perderán agua una vez se les deje equilibrarse a la temperatura y humedad ambiental. Al contrario que las masas convencionales, las masas de modelado de la presente invención son moldeables y retienen buenas propiedades de modelado una vez el contenido de agua se ha equilibrado a la temperatura y humedad ambiental (p. ej., a 25 °C con 30 % a 70 % de humedad relativa).

20 30 En el caso de que el método de la invención implica un calentamiento hasta más de 99 °C, ello generalmente se llevará a cabo en recipientes de calentamiento sellados y/o presurizados para reducir la pérdida de agua durante el calentamiento.

25 35 En una realización, uno o más de entre el material que contiene almidón, el solvente de baja presión de vapor y/o el componente acuoso (y opcionalmente aditivo) (p. ej., los componentes a) a c) (o a) a d), en el caso de presencia de d)) puede precalentarse hasta una temperatura inferior a la requerida para la gelatinización del almidón (p. ej., entre 40 °C y 68 °C, preferentemente entre 50 °C y 65 °C). En el caso de que tenga lugar dicha etapa de precalentamiento, el calentamiento hasta por lo menos 70 °C (tal como anteriormente) puede tener lugar durante aproximadamente 5 a 60 minutos, preferentemente 5 a 30 minutos.

#### 40 Ejemplos:

A continuación, se ilustra la invención haciendo referencia a los ejemplos no limitativos siguientes:

Materiales:

45

Material n. <sup>º</sup>	Tipo	Fuente
1.	Glicerol	Glicerol 99,5 cP, Aarhus Karlshamn Sweden AB
5.	GMO	Danisco Dimodan MO 90/D
6.	PDMS	Wacker Silicona líquida de la serie AK (por ejemplo, AK5, AK35 o AK100; los números corresponden a la viscosidad, en cP)
7.	Tricaprilato-caprato de glicerilo	Grindsted MCT 60 X
8.	Alúmina	Alun, APL Pharma Specials
9.	Monodiglicérido (E471)	GRINDSTED® MONO-DI MO 40-M KOSHER o Grindstedt mono-di R50
12.	Talco	Finntalc M15, Omya AB, Suecia
13	Benzoato sódico	Probenz, Eastman Chemicals
14	Etilparabeno	Solbrol A, Lanxess Distribution GmbH
15	Metilparabeno	Solbrol A, Lanxess Distribution GmbH
16	Etilhidroxietilcelulosa	BERMOCOLL E 230 X, Akzo Nobel
17	Polivinilpirrolidona	Luvitec K30, BASF

## Ejemplo 1:

1. Glicerol	120 g
2. Agua	60 g
3. Harina de arroz	75 g
4. Harina de arroz glutinoso	25 g
5. Monooleato de glicerol	3,7 g
6. PDMS de cadena corta (en el intervalo de viscosidad aproximada de 5 a 100 cP)	3,7 g

Se mezcló glicerol (1) y agua (2), y se dispersó harina de arroz (3 y 4) en el líquido. Se encerró la dispersión en una bolsa de plástico hermética al aire y se calentó hasta aproximadamente 92 grados centígrados hasta que la harina hubiese espesado el líquido. Se abrió la bolsa de plástico y se evaporó el exceso de agua de proceso, se añadió

5 monooleato de glicerol (5) y PDMS ((polidimetilsiloxano) de cadena corta (6) y se amasó la masa hasta obtener un producto final. Antes de añadir el monooleato de glicerol (5) y el PDMS de cadena corta (6), la masa era excesivamente elástica, y excesivamente pegajosa y adherente, mientras que después de la adición a 40 % de HR, era menos elástica y menos pegajosa/adherente y presentaba buenas propiedades de masa. A 70 % de HR era más blanda y adherente de lo deseado.

10 El almacenamiento a largo plazo durante varios meses bajo clima interior no cambió la formulación y no se secó. Una muestra de masa de modelado comercial (Play-Doh(RTM)) almacenada de la misma manera durante el mismo tiempo se secó y se encontró que era dura y no podía utilizarse con fines de modelado.

## 15 Ejemplo 2:

1. Glicerol	130g
2. Agua	60g
3. Harina de arroz	75g
4. Harina de arroz glutinoso	25g
5. Monooleato de glicerol	7,3g
7. Tricaprilato-caprato de glicerilo	15g

20 Se mezcló glicerol (1) y agua (2), y se dispersó harina de arroz (3 y 4) en el líquido. Se encerró la dispersión en una bolsa de plástico hermética al aire y se calentó hasta aproximadamente 92 grados centígrados hasta que la harina hubiese espesado el líquido. Se abrió la bolsa de plástico y se evaporó el exceso de agua de proceso, se añadió

25 monooleato de glicerol (5) y tricaprilato-caprato de glicerilo (7) y se amasó la masa hasta obtener un producto final. Antes de añadir el monooleato de glicerol (5) y el tricaprilato-caprato de glicerilo (7), la masa era excesivamente elástica, y excesivamente pegajosa y adherente, mientras que después de la adición a 40 % de HR, era menos elástica y menos pegajosa/adherente y presentaba buenas propiedades de masa. A 70 % de HR era más blanda y adherente de lo deseado.

30 El almacenamiento a largo plazo durante varios meses bajo clima interior no cambió la formulación y no se secó. Una muestra de masa de modelado comercial (Play-Doh(RTM)) almacenada de la misma manera durante el mismo tiempo se secó y se encontró que era dura y no podía utilizarse con fines de modelado.

## Ejemplo 3:

1. Glicerol	130g
2. Agua	60g
3. Harina de arroz	75g
4. Harina de arroz glutinoso	25g
5. Monooleato de glicerol	3,7g
7. Tricaprilato-caprato de glicerilo	3,7g
8. Alúmina	3,7g

35 Se mezcló glicerol (1) y agua (2), y se dispersó harina de arroz (3 y 4) en el líquido. Se encerró la dispersión en una bolsa de plástico hermética al aire y se calentó hasta aproximadamente 92 grados centígrados hasta que la harina hubiese espesado el líquido. Se abrió la bolsa de plástico y se evaporó el exceso de agua de proceso, se añadió

40 monooleato de glicerol (5) y tricaprilato-caprato de glicerilo (7) y se amasó la masa. Se disolvió alúmina en una pequeña cantidad de agua y se amasó la masa hasta obtener un producto final. La masa presentaba buenas propiedades y no era excesivamente elástica a 40 % de HR. Además, a 70 % de HR también presentaba buenas propiedades y no era excesivamente blando o excesivamente adherente.

45 El almacenamiento a largo plazo durante varios meses bajo clima interior no cambió la formulación y no se secó. Una muestra de masa de modelado comercial (Play-Doh(RTM)) almacenada de la misma manera durante el mismo tiempo se secó y se encontró que era dura y no podía utilizarse con fines de modelado.

Ejemplo 4. Es posible utilizar cantidades muy elevadas de alúmina y puede utilizarse monodiglicérido para controlar la textura. Puede añadirse pigmento y aroma para obtener productos más orientados al consumidor.

1. Glicerol	130g
2. Agua	65g
3. Harina de arroz	70g
4. Harina de arroz glutinoso	30g
5. Monooleato de glicerol	2,5g
6. PDMS de cadena corta (en el intervalo de viscosidad aproximada de 5 a 100 cP)	15g
8. Alúmina	45g
9. Monodiglicérido (E471)	4,5
10 Pigmento fluorescente (verde de la serie Radiant GWT)	2,5g
11. Aroma de vainilla	0,4g

- 5 Se mezcló glicerol (1) y agua (2), y se dispersó harina de arroz (3 y 4) en el líquido. Se encerró la dispersión en una bolsa de plástico hermética al aire y se calentó hasta aproximadamente 92 grados centígrados hasta que la harina hubiese espesado el líquido. Se abrió la bolsa de plástico y se evaporó el exceso de agua de proceso, se añadió monooleato de glicerol (5) y PDMS de cadena corta (6) y se amasó la masa. Se añadió alúmina sólida (8) y monodiglicérido (9) y se amasó la masa. Se añadió pigmento (10) y aroma (11) para obtener un producto colorido final con un olor agradable.

Aunque algo friable y desmenuzable, la masa presentaba buenas propiedades y no era excesivamente elástica a 40 % de HR. Además, a 70 % de HR también presentaba buenas propiedades y no era excesivamente blando o excesivamente adherente. Una textura algo granulada podría indicar que no se ha disuelto toda la alúmina.

- 10 15 El almacenamiento a largo plazo durante varios meses bajo clima interior no cambió la formulación y no se secó.

Ejemplo 5: Una temperatura de preparación más alta permite el uso de una menor cantidad de harina.

1. Glicerol	130g
2. Agua	65g
3. Harina de arroz	50g
4. Harina de arroz glutinoso	25g
5. Monooleato de glicerol	2,5g
6. PDMS de cadena corta (en el intervalo de viscosidad aproximada de 5 a 100 cP)	10g
10. Pigmento fluorescente (verde de la serie Radiant GWT)	1,5g

- 20 Se mezcló glicerol (1) y agua (2), y se dispersó harina de arroz (3 y 4) en el líquido. Se encerró la dispersión en una bolsa de plástico hermética al aire y se calentó hasta aproximadamente 111 grados centígrados hasta que la harina hubiese espesado el líquido. Se abrió la bolsa de plástico y se evaporó el exceso de agua de proceso, se añadió monooleato de glicerol (5) y PDMS de cadena corta (6) y se amasó la masa. Se añadió pigmento (10), obteniendo un producto colorido final.

25 La masa presentaba buenas propiedades y no era excesivamente elástica a 40 % de HR. A 70 % de HR la textura no era óptima y era algo excesivamente blanda y excesivamente adherente.

- 30 El almacenamiento a largo plazo durante varios meses bajo clima interior no cambió la formulación y no se secó.

Ejemplo 6: GMO es importante para proporcionar propiedades antipegajosidad, una propiedad que no puede obtenerse completamente mediante la sustitución de GMO por monodiglicérido.

1. Glicerol	130g
2. Agua	65g
3. Harina de arroz	70g
4. Harina de arroz glutinoso	30g
8. Alúmina	4,5g
9. Monodiglicérido (E471)	4,5
10 Pigmento fluorescente (verde de la serie Radiant GWT)	2,5g
11. Aroma de vainilla	0,4g

- 35 40 Se mezcló glicerol (1) y agua (2), y se dispersó harina de arroz (3 y 4) en el líquido. Se encerró la dispersión en una bolsa de plástico hermética al aire y se calentó hasta aproximadamente 92 grados centígrados hasta que la harina hubiese espesado el líquido. Se abrió la bolsa de plástico y se evaporó el exceso de agua de proceso, se añadió monodiglicérido (9) y se amasó la masa. Se añadió alúmina (8) disuelta en agua y se amasó la masa. Se añadió pigmento (10) y aroma (11) para obtener un producto colorido final con un olor agradable.

La masa presentaba una textura agradable y no era excesivamente elástica a 40 % de HR; además, era pegajosa en las manos y los equipos de procesamiento.

La adición de 4,5 g de GMO en una etapa posterior no reparó las propiedades, por lo menos no inmediatamente.

5 El almacenamiento a largo plazo durante varios meses bajo clima interior era posible sin que se secase la formulación.

Ejemplo 7: Pueden añadirse cantidades elevadas de GMO sin que se pierdan las propiedades antipegajosidad.

1. Glicerol	130g
2. Agua	65g
3. Harina de arroz	70g
4. Harina de arroz glutinoso	30g
5. Monooleato de glicerol	25 g a 65 g

10 Se mezcló glicerol (1) y agua (2), y se dispersó harina de arroz (3 y 4) en el líquido. Se encerró la dispersión en una bolsa de plástico hermética al aire y se calentó hasta aproximadamente 92 grados centígrados hasta que la harina hubiese espesado el líquido. Se abrió la bolsa de plástico y se evaporó el exceso de agua de proceso, se añadió GMO (5) y se amasó la masa. El elevado contenido de GMO cambió la textura de similar a una masa a similar a arcilla, con una textura agradable que era completamente inelástica y presentaba una sensación "muerta". A mayor adición de GMO, más acentuadas eran las propiedades similares a la arcilla. Bastante inesperadamente, la formulación no era pegajosa en las manos y en los equipos de procesamiento, ni siquiera al nivel máximo de GMO.

15 El almacenamiento a largo plazo durante varios meses bajo clima interior era posible sin que se secase la formulación.

20 Ejemplo 8: el monodiglicérido es un ablandador y suministrador de textura eficaz.

Receta básica:

1. Glicerol	130 g
2. Agua	65 g
3. Harina de arroz	70 g
4. Harina de arroz glutinoso	30 g
5. Monooleato de glicerol	4,5 g

25 Se mezcló glicerol (1) y agua (2), y se dispersó harina de arroz (3 y 4) en el líquido. Se encerró la dispersión en una bolsa de plástico hermética al aire y se calentó hasta aproximadamente 92 grados centígrados hasta que la harina hubiese espesado el líquido. Se abrió la bolsa de plástico y se evaporó el exceso de agua de proceso, se añadió GMO (5) y se amasó la masa. La formulación era no pegajosa en las manos y en los equipos de procesamiento, con una textura algo excesivamente elástica y rígida.

30 La adición de 2,25 g de monodiglicérido (E471) a la mitad de la cantidad de masa (receta básica) y su amasado en la formulación proporcionó una masa con buenas propiedades que no era excesivamente elástica a 40 % de HR.

35 La adición de 2,25 g adicionales de glicerol (1) a la otra mitad de la masa (receta básica) y su amasado en la formulación no proporcionó las propiedades mejoradas que se observaron al añadir monodiglicérido.

40 Una observación habitual después del almacenamiento durante varias semanas fue que la masa tenía que amasarse y trabajarse durante un minuto aproximadamente antes de que la textura volviese a ser óptima, y la formulación con frecuencia era ligeramente demasiado dura desde el mismo inicio. Con monodiglicérido en la fórmula, se consiguió el resultado contrario y la masa presentaba las propiedades apropiadas virtualmente desde el inicio.

45 Lo anterior muestra que el monodiglicérido proporciona textura a la masa de una manera diferente que el solvente glicerol.

Ejemplo 9.

1. Glicerol	130 g
2. Agua	65 g
3. Harina de arroz	70 g
4. Harina de arroz glutinoso	30 g
5. Monooleato de glicerol	2,5 g
6. PDMS de cadena corta (en el intervalo de viscosidad aproximada de 5 a 20 cP)	8,0 g
7. Alúmina	4,5 g
8. Monodiglicérido (E471)	4,5 g

Se mezcló glicerol (1) y agua (2), y se dispersó harina de arroz (3 y 4) en el líquido. Se encerró la dispersión en una bolsa de plástico hermética al aire y se calentó hasta aproximadamente 98 grados centígrados hasta que la harina hubiese espesado el líquido. Se abrió la bolsa de plástico y se evaporó el exceso de agua de proceso, se añadió monooleato de glicerol (5) y se amasó la masa. GMO proporcionó una masa que no se pegaban a las manos o al equipo de procesamiento. Se añadió PDMS de cadena corta (6) para proporcionar propiedades antipegajosidad; se añadió alúmina (8) para retener las propiedades agradables de masa en una ventana ampliada de % de HR y se añadió monodiglicérido (9) para proporcionar blandura y una textura apropiada a la masa.

#### Ejemplo 10

10

1. Glicerol	130 g
2. Agua	65 g
3. Harina de arroz	70 g
4. Harina de arroz glutinoso	30 g
5. Monooleato de glicerol	2,5 g
6. PDMS de cadena corta (intervalo de viscosidad aproximada de 5 a 100 cP)	8,0 g
8. Alúmina	4,5 g
9. Monodiglicérido (E471)	4,5 g
12. Talco	50,0g

Se mezcló glicerol (1) y agua (2), y se dispersó harina de arroz (3 y 4) en el líquido. Se encerró la dispersión en una bolsa de plástico hermética al aire y se calentó hasta aproximadamente 98 grados centígrados hasta que la harina hubiese espesado el líquido. Se abrió la bolsa de plástico y se evaporó el exceso de agua de proceso, se añadió

15 monooleato de glicerol (5) y se amasó la masa. GMO proporcionó una masa que no se pegaban a las manos o al equipo de procesamiento. Se añadió PDMS de cadena corta (6) para proporcionar propiedades antipegajosidad; se añadió alúmina (8) para retener las propiedades agradables de masa en una ventana ampliada de % de HR y se añadió monodiglicérido (9) para proporcionar blandura y una textura apropiada a la masa. Finalmente se añadió talco (12) con el fin de añadir un efecto visual matificante y una capacidad mejorada de recoger impresiones detalladas. Se

20 observó que la masa podía incorporar cantidades sustanciales de agente de carga y mantener simultáneamente buenas propiedades de modelado. A mayor cantidad añadida de agente de carga, más friable resultó la masa. El resultado se mantuvo como una masa no seca con buen comportamiento lúdico.

#### Ejemplo 11

25

1. Glicerol	120 g
2. Agua	60 g
3. Harina de arroz	75 g
4. Harina de arroz glutinoso	25 g
5. Monooleato de glicerol	3,7 g
6. PDMS de cadena corta (en el intervalo de viscosidad aproximada de 5 a 100 cP)	3,7 g

En primer lugar, se preparó una masa con los componentes uno a seis siguiendo el método en el Ejemplo 1. Se mantuvo un tercio de la muestra sin modificación. A un tercio se añadió y se disolvió en la matriz mediante amasado:

- 30 13. Conservante benzoato sódico 0,5 g, correspondiente a aproximadamente 0,5 % del material final.  
 17. Polímero polivinilpirrolidona 1 g, correspondiente a aproximadamente 1 % del material final.

Al tercio final de la muestra se añadió y se disolvió en la matriz mediante amasado:

- 35 14. Conservante etilparabeno 0,15 g, correspondiente a aproximadamente 0,15 % del material final.  
 15. Conservante metilparabeno 0,15 g, correspondiente a aproximadamente 0,15 % del material final.  
 16. Etilhidroxietilcelulosa 0,15 g, correspondiente a aproximadamente 0,15 % del material final.

40 Las tres muestras se almacenaron a temperatura ambiente a humedad relativa elevada (próxima a 100 % de HR) en un cubo. Tras dos meses, la muestra sin conservante estaba completamente cubierta con una película biológica de material en crecimiento (bacterias, mohos u hongos), mientras que la muestra con benzoato sódico presentaba menos crecimiento y la muestra con metilparabeno y etilparabeno presentaba una apariencia sin crecimiento. El presente ejemplo muestra que el polímero y los conservantes son compatibles con la matriz, y que la adición de conservante podría ser necesaria si el material se expone a una humedad relativa muy elevada.

45 Observar que un experimento complementario ha demostrado que, con una muestra que no contiene agente conservante añadido, no se produce crecimiento de bacterias, mohos u hongos a una humedad relativa inferior (<70 % de HR). Se almacenó un trozo de la masa (componentes 1 a 5) sin conservante a una humedad relativa de 70 % de HR en una cámara climática. No pudo observarse crecimiento después del almacenamiento durante dos meses.

Referencias

- 5      McVicker et al., patente U.S. n.º 3.167.440  
          David J. Thomas y William Altwell, Starches (1999)  
          L.E. Doane Jr y L. Tsimberg, patente U.S. n.º 6.713.624 B1

## REIVINDICACIONES

1. Masa de modelado, que comprende:
  - 5 a) por lo menos una harina que contiene almidón, en la que dicha harina que contiene almidón presenta un contenido de almidón superior a 60 % y un diámetro de partícula medio inferior a 1 mm;
  - b) por lo menos un solvente polar de baja presión de vapor, un solvente orgánico que contiene oxígeno, con una presión de vapor a 25 °C inferior a 2 kPa, seleccionado de entre un alcohol, glicol, poliol, cetona, éster, amida, incluyendo compuestos cíclicos y mezclas de los mismos, y
  - c) agua,

en la que el peso de agua c) será inferior al peso de solvente de bajo presión de vapor b), y en la que el componente b) está presente en una proporción de entre 20 % y 70 % en peso, y en la que la cantidad total de harina que contiene almidón a) en la masa de modelado se encuentra comprendida en el intervalo de entre 15 y 60 % en peso.
- 15 2. Masa de modelado según la reivindicación 1, que incluye adicionalmente por lo menos uno de los siguientes:
  - d) por lo menos un agente ablandador,
  - e) por lo menos un conservante,
  - f) por lo menos un aditivo.
- 20 3. Masa de modelado según cualquier reivindicación anterior, en la que el componente a) comprende por lo menos una "harina estándar" con 60 % a 88 % de amilopectina y por lo menos una "harina cerosa" con por lo menos 90 % de amilopectina,
- 25 4. preferentemente en la que la harina estándar se selecciona de entre harinas de trigo, harinas de centeno, harinas de tapioca, harinas de maíz, almidón de patata, harinas de arroz (especialmente las harinas de arroz de grano intermedio y largo), y mezclas de las mismas,
- 30 5. y preferentemente en la que la harina cerosa se selecciona de entre almidón de maíz ceroso, harina de arroz ceroso (glutinoso) (especialmente harina de arroz de arroz de grano corto o redondo), almidón de patata ceroso y mezclas de los mismos, y que opcionalmente presenta una proporción de "harina estándar": "harina cerosa" de entre 95:5 y 5:95.
- 35 6. Masa de modelado según cualquier reivindicación anterior, en la que el componente a) comprende una mezcla de harina de arroz (p. ej., harina de arroz de grano intermedio o de grano largo) y harina de arroz glutinoso (p. ej., harina de arroz de grano redondo o de grano corto) y/o en la que el componente a) se encuentra presente en una proporción de entre 15 % y 50 % en peso.
- 40 7. Masa de modelado según cualquier reivindicación anterior, en la que dicho glicol es propilenglicol y/o dicho poliol es glicerol, preferentemente el componente b) es glicerol, opcionalmente en la que el componente b) está presente en una proporción de entre 32 % y 65 % en peso.
- 45 8. Masa de modelado según cualquiera reivindicación anterior, en la que el componente c) se encuentra presente en una proporción de entre 5 % y 45 % en peso.
- 50 9. Masa de modelado según cualquier reivindicación anterior, en la que el componente d) se encuentra presente y se selecciona de entre por lo menos un siloxano, por lo menos una sal, por lo menos un lípido o mezclas de los mismos, y/o en la que el componente d) se encuentra presente y comprende polidimetilsiloxano, monooleato de glicerol y/o sulfato de potasio-aluminio, opcionalmente en la que el componente d) está presente en una proporción de entre 1% y 15% en peso.
- 55 10. Masa de modelado según cualquier reivindicación anterior, en la que el componente f) se encuentra presente a un nivel de entre 0,01 % y 10 % en peso y comprende un surfactante, un aroma, un perfume, un color, un conservante, una sal, un agente secante, un endurecedor, un agente astringente, un lubricante, un modificador de textura o mezclas de los mismos, opcionalmente en la que el componente f) se encuentra presente a un nivel de entre 0,01 % y 10 % en peso y comprende por lo menos un polímero, preferentemente en la que el componente f) comprende por lo menos un polímero seleccionado de entre derivados de celulosa, derivados de celulosa modificados hidrofóbicamente, poliacrilatos modificados hidrofóricamente, ácido poliacrílico, quitosano, alcohol polivinílico, poli(N-isopropilacrilamida), poliacrilamida, óxido de polietileno, polivinilpirrolidona, polímeros de óxido de polietileno copolimerizados con copolímeros de óxido de propileno, acetato de polivinilo-co-alcohol vinílico y mezclas de los mismos.
- 60 11. Masa rellena que comprende una masa de modelado según cualquiera reivindicación anterior y entre 1 % y 40 % de por lo menos un material de carga.

10. Método para la formación de una masa de modelado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:
  - 5 i) mezclar dicha harina o harinas que contienen almidón, dicho solvente o solventes polares de baja presión de vapor y dicho agua,
  - ii) calentar la mezcla resultante.
11. Método según la reivindicación 10, que comprende, además:
  - 10 iii) amasar la mezcla caliente, y
  - iv) opcionalmente secar la mezcla caliente.
12. Método según la reivindicación 10 o 11, en el que la etapa ii) se lleva a cabo a una temperatura de entre 70 °C y 99 °C durante un periodo de tiempo de entre 5 minutos y 4 horas.
13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que comprende, además, dejar que se evapore el agua a una humedad relativa de entre 30 % y 70 %, y/o que comprende, además, mezclar en un agente ablandador, tal como monooleato de glicerol, monoglicéridos y diglicéridos de ácidos grasos (E471), alúmina y/o polidimetsiloxano.
14. Método para la formación de una masa rellena, en el que dicho método comprende formar una masa de modelado según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 seguido de la incorporación de entre 1 % y 40 % de por lo menos un agente de carga.

25