



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0620832-0 A2**

(22) Data de Depósito: 07/12/2006
(43) Data da Publicação: 29/11/2011
(RPI 2134)



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

(54) Título: MASSA DE MODELAGEM COMPOSTA DE UM AGLUTINANTE QUE ESTÁ PRESENTE COMO PLASTISOL E CONFORME O CASO OUTROS ADITIVOS, SENDO QUE O PLASTISOL É COMPOSTO ESSENCIALMENTE DE PVC E PLASTIFICANTE; UTILIZAÇÃO DE MASSA PLÁSTICA QUE PODE SER ENDURECIDA POR AQUECIMENTO; E UTENSÍLIOS E OBJETOS FABRICADOS A PARTIR DE UMA MASSA DE MODELAGEM

(57) Resumo: MASSA DE MODELAGEM COMPOSTA DE UM AGLUTINANTE QUE ESTÁ PRESENTE COMO PLASTISOL E CONFORME O CASO OUTROS ADITIVOS, SENDO QUE O PLASTISOL É COMPOSTO ESSENCIALMENTE DE PVC E PLASTIFICANTE; UTILIZAÇÃO DE MASSA PLÁSTICA QUE PODE SER ENDURECIDA POR AQUECIMENTO; E UTENSÍLIOS E OBJETOS FABRICADOS A PARTIR DE UMA MASSA DE MODELAGEM. Trata-se de uma massa de modelagem composta de um aglutinante que está presente como Plastisol e, conforme o caso, outros aditivos, sendo que o Plastisol é composto essencialmente de plastificante e em que a massa apresenta, pelo menos, um plastificante isento de ftalatos.

(30) Prioridade Unionista: 08/12/2005 DE 102005059143.4

(73) Titular(es): J.S. Staedtler Gmbh & Co. KG

(72) Inventor(es): Heinrich Schnorrer, Ingrid Reutter, Yvette Freese

(74) Procurador(es): Araripe & Associados

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006011748 de 07/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/065675de 14/06/2007

“MASSA DE MODELAGEM COMPOSTA DE UM AGLUTINANTE QUE ESTÁ PRESENTE COMO PLASTISOL E CONFORME O CASO OUTROS ADITIVOS, SENDO QUE O PLASTISOL É COMPOSTO ESSENCIALMENTE DE PVC E PLASTIFICANTE; UTILIZAÇÃO DE MASSA PLÁSTICA QUE PODE SER
5 **ENDURECIDA POR AQUECIMENTO; E UTENSÍLIOS E OBJETOS FABRICADOS A PARTIR DE UMA MASSA DE MODELAGEM”.**

A invenção refere-se a uma massa de modelar, que pode ser endurecida em forno, bem como sua utilização.

Em princípio, são conhecidas as massas plásticas que podem ser
10 endurecidas no forno para a formação e modelagem de objetos.

Sob massas de modelar também são conhecidas as chamadas argilas ou, em caso de massas com teor de polímeros, as argilas de polímeros.

Assim, o documento DE 25 15 757 C3 revela uma massa plástica que pode ser endurecida por aquecimento e pode ser modelada manualmente. Uma massa deste tipo
15 consiste essencialmente em cloreto de polivinila, material de enchimento e plastificante. O que é desvantajoso em massas deste tipo é que estas somente endurecem em uma temperatura muito alta, na qual o processo de endurecimento ocorre lentamente. Além disso, a resistência à ruptura deste tipo de massas endurecidas é insuficiente. Além disso, pode ser considerado desvantajoso que as massas deste tipo apresentam um teor de até
20 30% por peso de plastificantes que contém ftalato, o qual está sob suspeita de apresentar um efeito prejudicial hormonal ou de reprodução.

Os plastificantes com teor de ftalato transformam-se em materiais sintéticos aos quais devem ser conferidas propriedades elásticas, em altas concentrações maiores ou menores de adições de até 40 % por peso. Sendo que nisso as mesmas atuam como os
25 chamados plastificantes externos, visto que com o material sintético não ocorre qualquer ligação química. Com base na ausência da ligação química os ftalatos podem, de um modo relativamente fácil, ser novamente eliminados do material sintético ou então migrar de uma maneira gradual.

Portanto, o objetivo da presente invenção é criar uma massa de modelar ou
30 de moldagem que não apresenta as desvantagens mencionadas na introdução e que,

principalmente, endurece a baixas temperaturas e no estado já endurecido apresenta uma resistência à ruptura na menor proporção possível de plastificante.

Além disso, o objetivo da invenção é que a plasticina de acordo com a invenção seja quase isenta de substâncias de conteúdo perigoso ou que oferecem risco à
5 saúde do ser humano.

Estes objetivos são solucionados com as características compreendidas nas reivindicações 1, 13 e 15.

Nas demais reivindicações estão compreendidas as incorporações e aperfeiçoamentos vantajosos das massas de acordo com a invenção.

10 As vantagens específicas das massas de acordo com a invenção estão compreendidas na fácil manipulação da plasticina somente com as mãos. A consistência da plasticina é quase constante em uma temperatura ambiente e não endurece sob as condições recomendadas de armazenagem - fria, seca e sem radiação solar direta - também em casos de armazenagem por vários meses de até 48 meses.

15 A massa de modelar de acordo com a invenção consiste de aglutinante que está presente como plastisol e, conforme o caso, demais aditivos, no qual o plastisol é, essencialmente, composto de PVC e plastificante e no qual a massa apresenta, pelo menos, um plastificante isento de ftalato.

O aglutinante utilizado consiste, essencialmente, de plastisol. Este plastisol
20 compõe-se, essencialmente, de PVC e aglutinante. Neste caso, o PVC, entre outros, pode ser um PVC que contém um emulsificador ou está isento de emulsões, suspensões de PVC ou suspensões de PVC microperoladas ou então uma mistura dos tipos individuais de PVC.

Um plastificante isento de ftalato é constituído à base de ácido cítrico, à
25 base de ácido adipímico e/ou à base de éster de benzoato. O plastificante isento de ftalato é, por exemplo, citrato de acetil tributila, citrato de actila-tri-(2-etil-hexila), citrato de trioctila, citrato de tridecila, citrato de tributila, citrato de trihexila, citrato de trietila, adipato de dioctila, adipato de diisodecila, adipato de diisononila, adipato de bis (2-etil-hexila), éster diisononílico de ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico, ésteres de ácido acético
30 de monoglicerídeos, benzoatos ou então uma mistura de, pelo menos, duas destas

substâncias. Além disso, o plastificante pode pertencer ao grupo dos benzoatos ou éster de benzoatos. Por exemplo, o seu denominado dibenzoato de 2,2,4-trietil-1,3-pentanodiila e derivados do mesmo, o dibenzoato de trietilenoglicol, o dibenzoato de dietileno glicol, o monobenzoato de dietileno glicol e/ou dibenzoato de propileno glicol.

5 Quaisquer misturas de todos os plastificantes acima mencionados são possíveis.

A massa apresenta 5 - 30 % de plastificante isento de ftalato, de preferência, de 10 a 28 % de plastificante isento de ftalato, especialmente preferencial, de 15 a 42 % de plastificante isento de ftalato.

10 Uma forma de incorporação especialmente vantajosa da invenção é uma massa, a qual seja isenta de plastificantes que contém ftalato.

Um estabilizante melhora a estabilidade do PVC, isto é, o mesmo impede, entre outros, a separação do cloreto de hidrogênio. Para isso são utilizados, sobretudo, sais inorgânicos e orgânicos dos metais de cálcio, zinco, estanho, magnésio, sódio e
15 potássio, por exemplo, estearato de cálcio, estearato de sódio, estearato de zinco, estearato de magnésio, estearato de estanho e/ou misturas destes sais de metais.

Além disso, são ainda adicionados co-estabilizantes à massa. Em um dos co-estabilizantes utilizados na massa trata-se de um éster de ácido graxo, de preferência, éster de ácido graxo de cadeia longa, com um comprimento de cadeia maior C12. O éster
20 de ácido graxo consiste, de preferência, de um ácido graxo de cadeia linear e um álcool. O álcool é preferencialmente um álcool ramificado. Como exemplo, é mencionado o éster de ácido octadecanóico. O co-estabilizante melhora a estabilidade de conservação do agutinante. Assim podem ser evitados sintomas de envelhecimento da massa.

Comprovou-se como vantajoso, para a melhora da estabilidade de
25 conservação, quando o co-estabilizante contido, conforme o caso, esteja isento de derivados de 2-etilhexil.

Como exemplos adicionais são mencionados o óleo de soja epoxidizado, o éster metílico de ácido oléico epoxidizado, éster metílico de ácido linolênico epoxidizado, éster propílico de ácido linolênico epoxidizado, éster metílico do ácido do óleo de colza
30 epoxidizado, éster metílico do ácido do óleo de soja epoxidizado, éster metílico do ácido

do óleo de linhaça ou uma mistura dos mencionados.

Como material de enchimento são utilizados, principalmente, materiais de enchimento inorgânicos e orgânicos, por ex.: caulim, giz, talco, hidróxido de alumínio e/ou farinha de argila, as quais apresentam um tamanho de partícula de $< 250 \mu\text{m}$, de preferência inferior a $100 \mu\text{m}$ e especialmente preferencial $< 63 \mu\text{m}$.

Como outros materiais de enchimento podem ser utilizados os chamados materiais de enchimento leve ou então podem ser adicionados outros materiais de enchimento mencionados. Exemplos de materiais de enchimento leve são esferas ocas, especialmente micro-esferas de vidro, por ex: da empresa 3M ou Osthoff Petrasch.

Dependendo do conteúdo de materiais de enchimento leve pode ser ajustada uma densidade apropriada, a qual, de preferência, está situada na faixa de 0,3 até 1,1 g/ml. Além disso, o tamanho também dos materiais de enchimento leve pode ser livremente selecionado, no qual o seu tamanho, preferencialmente, está situado na faixa de 10 até $400 \mu\text{m}$.

Além disso, podem ser utilizados materiais de enchimento à base de polímeros. Por exemplo, para este grupo podem ser indicados PAMA, PMMA, e/ou polietileno.

Como agente colorante podem estar presentes pigmentos em forma pura, como pigmentos em pó, como preparações de pigmentos aquosos, preferencialmente, como pigmentos colorantes não azóicos, pigmento de efeito de cor e/ou corantes envernizados não azóicos. Como seleção de uma multiplicidade de possíveis pigmentos colorantes são mencionados o pigmento amarelo 14 (C.I. 21095), pigmento vermelho 254 (C.I. 56110), pigmento laranja 34 (C.I. 21110), pigmento vermelho 122 (C.I. 73915), pigmento verde 7 (C.I. 74260), pigmento branco 6 (C.I. 77891), pigmento preto 7 (C.I. 77266), pigmento vermelho 101 (C.I. 77491), pigmento violeta 23 (C.I. 51319), pigmento azul 29 (C.I. 77007), pigmento amarelo 185 (C.I. 56290), pigmento amarelo 1 (C.I. 11680), pigmento vermelho 48:2 (C.I. 15865:2), pigmento vermelho 53:1 (C.I. 15585:1), pigmento laranja 34 (C.I. 21115), pigmento amarelo 83 (C.I. 21108) e pigmento azul 15 (C.I. 74160).

Através da adição destes agentes colorantes a massa obtém uma aparência

brilhante.

Como agentes colorantes adicionais podem ser indicados pigmentos perolados, pigmentos de lustro de metal de ferro mica, pigmentos brilhantes de poliéster e pigmentos luminescentes.

- 5 Por meio disso pode ser constatado que massas de modelar diferentemente tingidas, além disso, podem ser mescladas, misturadas ou amassadas entre si, por meio do qual pode ser previsto um efeito de marmorização.

Convenientemente, os próprios agentes colorantes utilizados na massa de modelar não devem mais ser solúveis na água.

- 10 Por meio de um exemplo básico, bem como alguns exemplos de fórmulas, invenção será apresentada com mais pormenores.

Exemplo básico

5 a 95 % por peso, de PVC

5 a 30 % por peso, de plastificante, isento de ftalato

- 15 0 a 10 % por peso, de estabilizante

0 a 10 % por peso, de co-estabilizante

0 a 75 % por peso, de material de enchimento

0 a 5 % por peso, de agente colorante

0 a 5 % por peso, de demais aditivos

- 20 Os estabilizantes, co-estabilizantes, agentes colorantes e materiais de enchimento são exemplos para os materiais aditivos a serem, conforme o caso, utilizados.

Aqui é essencial observar que quantidades de até 5 % por peso, de plastificantes como aditivos também podem estar contidos.

Exemplo de fórmula 1 a massa não submetida à coloração

- 25 65 % por peso, de PVC ou copolimerizado de PVC

19 % por peso, de plastificante à base de ácido adipínico

7 % por peso, de estabilizante

19 % por peso, de talco

Exemplo de fórmula 2 a massa vermelha

- 30 63 % por peso, de PVC

24 % por peso, de plastificante à base de ácido cítrico

1 % por peso, de estabilizante

7 % por peso, de co-estabilizante

4 % por peso, material de enchimento

5 1 % por peso, de pigmento vermelho 254

Exemplo de fórmula 3 a massa amarela

65 % por peso, de PVC

21,5 % por peso, de plastificante à base de ácido cítrico

1,5 % por peso, de co-estabilizante

10 5,5 % por peso, de estabilizante

6,0 % por peso, material de enchimento (giz, ácido silícico)

0,5 % por peso, de pigmento amarelo 83

Nível da técnica a fórmula comparativa de coloração ocre

15 kg de emulsões de PVC

15 17 kg de suspensões de PVC

2,5 kg de estearato de cálcio

13,5 kg de di-n-octilftalato (plastificante)

1 kg de éster de ácido graxo de octila

14 kg de silicato de alumínio

20 0,5 kg de pigmento (mistura de ocre)

Em uma forma de incorporação preferencial, o teor de plastificante situa-se entre 10 e 28 % por peso e, em uma forma de incorporação especialmente preferencial, entre 15 e 24 % por peso.

25 O plastificante utilizado, isento de ftalato, está constituído sob uma base de ácido cítrico e/ou sob uma base de ácido adipínico.

Uma consistência requerida da massa pode ser ajustada sem problemas por meio da variação do teor do aglutinante e/ou teor de plastificante.

A massa de acordo com a invenção, em relação ao nível da técnica, apresenta a seguinte vantagem:

30 Em temperaturas iguais de endurecimento de 130°C, o tempo de

endurecimento é nitidamente reduzido. O mesmo é de somente 15 minutos ao invés dos até então 30 minutos.

Em uma duração igual de endurecimento de 30 minutos, a massa já endurece em temperatura nitidamente inferior de 110°C. Além disso, a massa já pode ser endurecida abaixo de 100°C. Em 93°C e uma duração de endurecimento de 40 minutos a massa já está endurecida.

Na tabela a seguir está apresentado o tempo de endurecimento da massa de acordo com a invenção em comparação com o tempo de endurecimento de uma massa de acordo com o nível da técnica, dependendo da temperatura. Nitidamente, pode-se visualizar que o tempo de endurecimento da massa de acordo com a invenção é reduzido em 50%, quando comparada com a massa de acordo com o nível da técnica.

	Tempo de endurecimento em 130°C	Tempo de endurecimento em 110°C
Massa de acordo com a invenção Exemplo de fórmula 2	15 min.	30 min.
Massa de acordo com o nível da técnica Exemplo comparativo	30 min.	55 min.

Tabela 1: Tempo de endurecimento dependendo da temperatura

Revelou-se que a massa endurecida no forno de acordo com os documentos do pedido em relação ao nível da técnica, apresenta uma resistência à ruptura consideravelmente superior, conforme pode ser visualizado a partir da tabela 2.

Estas resistências superiores puderam ser verificadas e comprovadas tanto com um “Analisador de textura” bem como de acordo com o processo “Three Point Bending Rig” (Estrutura de três pontos de flexão).

Temperatura no processo de endurecimento, duração do endurecimento: 30 min.	Resistência à ruptura / massa de acordo com a invenção [g]	Resistência à ruptura / massa de acordo com o nível da técnica [g]
93 °C	1,071	- não endurecida -
104 °C	3,097	2,333
116 °C	4,706	3,714
130 °C	4,183	4,181

Tabela 2: Resistência à ruptura das massa endurecida

Além disso, com o Analisador de textura pode ser medida uma elasticidade nitidamente superior da massa endurecida de acordo com os documentos de pedido em relação à massa de acordo com o nível da técnica.

5 A fabricação da massa de acordo com a invenção é efetuada, por exemplo, de acordo com a DE 25 15 757 C3, através da qual o pó seco de PVC é misturado com o material de enchimento e depois disso são adicionados o plastificante e o co-estabilizante. A massa assim produzida, conforme o caso, é processada mantendo uma temperatura fria, por meio de modelagem por amassamento.

10 A massa de acordo com a invenção encontra aplicação na fabricação de massas plásticas, manualmente moldadas e endurecidas por meio de aquecimento, como massas de modelagem para utilização por crianças e para a fabricação de objetos comerciais de arte e/ou industriais e os produtos fabricados a partir destes, por exemplo, luminárias, selos de estampagem e peças de bijuterias.

15 A massa ou a massa de modelagem encontra aplicações adicionais para fins terapêuticos na área da medicina, para o treinamento de capacidades de aptidão e para a reabilitação.

Os utensílios e objetos fabricados com uma massa de acordo com a invenção são, após a moldagem para a formação de utensílios e objetos, endurecidos pelo
20 efeito do aquecimento.

REIVINDICAÇÕES

1. Massa de modelagem composta de um aglutinante que está presente como Plastisol e, conforme o caso, outros aditivos, no qual o Plastisol é composto essencialmente de PVC e plastificante, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a massa apresenta, pelo menos, um plastificante isento de ftalato.
2. Massa, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a massa apresenta 5 a 30 % de plastificante isento de ftalato, de preferência, de 10 a 28 % de plastificante isento de ftalato, especialmente preferencial, de 15 a 42 % de plastificante isento de ftalato.
3. Massa, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o plastificante isento de ftalato é constituído à base de ácido cítrico, à base de ácido adipímico e/ou à base de éster de benzoato.
4. Massa, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o plastificante isento de ftalato utilizado é, de preferência, citrato de acetil tributíla, citrato de actíla-tri-(2-etíla-hexíla), citrato de trioctíla, citrato de tridecíla, citrato de tributíla, citrato de trihexíla, citrato de trietíla, adipato de dioctíla, adipato de diisodecíla, adipato de diisononíla, adipato de bis (2-etíla-hexíla), éster diisononílico de ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico, ésteres de ácido acético de monoglicerídeos, benzoatos ou uma mistura de, pelo menos, duas destas substâncias.
5. Massa, de acordo com uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a massa é composta de
 - 5 a 95 % por peso, de PVC
 - 5 a 30 % por peso, de plastificante, isento de ftalato
 - 0 a 10 % por peso, de estabilizante
 - 0 a 10 % por peso, de co-estabilizante
 - 0 a 75% por peso, de material de enchimento
 - 0 a 5 % por peso, de agente colorante
 - 0 a 5 % por peso, de demais aditivos
6. Massa, de acordo com uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o co-estabilizante consiste de um éster de ácido

graxo, de preferência, éster de ácido graxo de cadeia longa, com um comprimento de cadeia maior C12, no qual o éster de ácido graxo consiste, de preferência, de um ácido graxo de cadeia linear e um álcool.

7. Massa, de acordo com uma das reivindicações precedentes,
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o co-estabilizante é um óleo de soja epoxidizado, um éster metílico de ácido oléico epoxidizado, um éster metílico de ácido linolênico epoxidizado, um éster propílico de ácido linolênico epoxidizado, um éster metílico do ácido do óleo de colza epoxidizado, um éster metílico do ácido do óleo de soja epoxidizado, um éster metílico do ácido do óleo de linhaça ou uma mistura de, pelo
10 menos, duas destas substâncias mencionadas.

8. Massa, de acordo com uma das reivindicações precedentes,
CARACTERIZADO pelo fato de que o material de enchimento é inorgânico.

9. Massa, de acordo com uma das reivindicações precedentes,
CARACTERIZADO pelo fato de que o material de enchimento é caulim, talco, giz,
15 ácido silícico, farinha de argila e/ou material de enchimento leve.

10. Massa, de acordo com uma das reivindicações precedentes,
CARACTERIZADO pelo fato de que o agente colorante está presente como pigmento, de preferência, como pigmento colorante não azóico, pigmento de efeito de cor e/ou corante envernizado não azóico.

20 11. Massa, de acordo com uma das reivindicações precedentes,
CARACTERIZADO pelo fato de que a massa esteja isenta de plastificantes com teor de ftalato.

12. Massa, de acordo com uma das reivindicações precedentes,
CARACTERIZADO pelo fato de que o co-estabilizante contido, conforme o caso, para a
25 melhora da estabilidade de conservação da massa seja isento de derivados de 2-etilhexil.

13. Utilização de massa plástica que pode ser endurecida por aquecimento e
CARACTERIZADA pelo fato de que pode ser modelada manualmente, de acordo com uma das reivindicações precedentes, como massas de modelagem para a utilização por crianças e para a fabricação de objetos comerciais de arte e/ou industriais e os produtos
30 fabricados a partir destes, por exemplo, luminárias, selos de estampagem e peças de

bijutérias.

14. Utilização de uma massa de modelagem, de acordo com uma das reivindicações precedentes, **CARACTERIZADA** pelo fato de ser para fins terapêuticos na área médica, para o treinamento de capacidades de aptidão e para a reabilitação.

- 5 15. Utensílios e objetos fabricados a partir de uma massa de modelagem, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADOS** pelo fato de que a massa após a moldagem, para a formação de utensílios e objetos, é endurecida pelo efeito do aquecimento.

RESUMO

“MASSA DE MODELAGEM COMPOSTA DE UM AGLUTINANTE QUE ESTÁ PRESENTE COMO PLASTISOL E CONFORME O CASO OUTROS ADITIVOS, SENDO QUE O PLASTISOL É COMPOSTO ESSENCIALMENTE DE PVC E PLASTIFICANTE; UTILIZAÇÃO DE MASSA PLÁSTICA QUE PODE SER ENDURECIDA POR AQUECIMENTO; E UTENSÍLIOS E OBJETOS FABRICADOS A PARTIR DE UMA MASSA DE MODELAGEM”.

Trata-se de uma massa de modelagem composta de um aglutinante que está presente como Plastisol e, conforme o caso, outros aditivos, sendo que o Plastisol é composto essencialmente de plastificante e em que a massa apresenta, pelo menos, um plastificante isento de ftalatos.