

309329

25 MAY. 1965

P.- 28.598

582-447-Spain



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 13 de febrero de 1965 con el núm. 309.329

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILIP MORRIS INCORPORATED, entidad norteamericana, establecida en 100 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América.

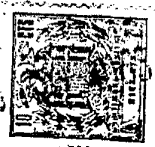
por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE TABACO"

La presente invención se refiere a composiciones para fumar. Más en particular, la presente invención se refiere a un método y composición para incorporar aromas pre-determinados en el tabaco, los cuales aromas se pueden mantener y preservar durante la posterior elaboración y almacenamiento del tabaco.

Un objeto de la presente invención es permitir la incorporación de un aroma en un producto de tabaco, aroma que no se perderá o alterará durante las etapas posteriores de manufactura ni durante el almacenamiento del producto de

**POOR
QUALITY**



tabaco.

Otro objeto de la presente invención es permitir la incorporación de un material en el tabaco, material que desprenderá uno o más aromatizantes en el humo del tabaco que se produce cuando se fuma el tabaco que contiene dicho material.

Otro objeto de la presente invención es controlar la cantidad de aroma o aromas desprendidos cuando se fuma un producto de tabaco, para asegurar la uniformidad del aroma durante toda la operación de fumar.

Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición aromatizante que es adecuada como ninguna otra para su uso en productos de tabaco.

Uno de los objetos más específicos de la presente invención es incorporar mentol en un producto de tabaco, de tal forma que no se desprenderá antes del momento en que se fume el producto de tabaco, pero que se desprenderá fácilmente y con eficacia cuando se fume el producto de tabaco.

Otro de los objetos más específicos de la presente invención es incorporar en el tabaco un aditivo, el cual, cuando se fuma el tabaco, no solo desprenderá mentol, sino que también desprenderá uno o más aromatizantes adicionales.

Se conocen numerosos métodos para añadir aromatizantes al humo del tabaco. Sin embargo, ninguno de los métodos conocidos ha resultado ser completamente satisfactorio, particularmente cuando el aromatizante es mentol.

Cuando se añade mentol por sí mismo al tabaco, la pérdida de mentol durante el procedimiento de manufactura y durante el almacenamiento es muy grande, debido a la naturaleza muy volátil del mentol. Además de la pérdida inconveniente de mentol, a menudo se encuentran vapores de mentol, objetablemente fuertes e irritantes, en el verdadero

3 0 9 3 2 9



procedimiento de manufactura en el que se incorpora el mentol en cigarrillos.

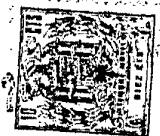
5 Cuando el mentol se adsorbe en un adsorbente, tal como carbón activado o tierra de batán, y se aplica al tabaco, el rendimiento en mentol cuando se fuma tal tabaco ha resultado ser muy bajo. Además, tal procedimiento tiene como resultado la incorporación de un material extraño al tabaco, que puede dar al tabaco un aspecto inconveniente, y que puede tener como resultado la combustión desigual del tabaco.

10 También se ha incorporado mentol en el tabaco en forma de un clatrato. Sin embargo, tal método de incorporar mentol en el tabaco ha sido no solo caro, sino también ineficaz, puesto que el rendimiento en mentol, cuando se quema el tabaco que contiene tales clatratos, ha resultado ser muy bajo.

15 También se han preparado y añadido al tabaco ésteres del mentol, tales como succinato de mentol y borato de mentol. Sin embargo, el rendimiento en mentol cuando se fuma el producto de tabaco que contiene tales succinatos o boratos, ha resultado ser también muy bajo. Además, tal método tiene como resultado la adición de productos
20 inconvenientes de combustión al humo.

La presente invención supera los inconvenientes de los métodos anteriormente conocidos y proporciona un método para incorporar un aromatizante, y particularmente mentol, en el tabaco, de forma tal que el aromatizante no se pierde durante la manufactura y almacenamiento y, sin embargo, se desprende fácilmente cuando se fuma el tabaco. Si se desea, según la presente invención se pueden incorporar simultáneamente en el tabaco más de un aromatizante.

Los aditivos que se emplean según la presente invención son relativamente no volátiles. Como resultado, es posible prevenir la pérdida de aromatizante durante las operaciones de manufactura,
30



o durante el almacenamiento del producto. Por ejemplo, el clorocarbonato de mentilo, cuando se aplica al tabaco, es estable y no se pierde debido a volatilización, bajo condiciones de humedad tanto alta como baja. Además, puesto que el aromatizante no está presente en forma libre sobre la
5 carga, es posible evitar la transferencia de aromatizante de un cigarrillo a otro, o de un paquete de cigarrillos a otro.

La presente invención produce también como resultado un producto de tabaco con el cual se puede conseguir un elevado desprendimiento de aromatizantes al humo, sin producción de productos inconvenientes de pirólisis, y sin adición de materiales extraños inconvenientes al tabaco.
10

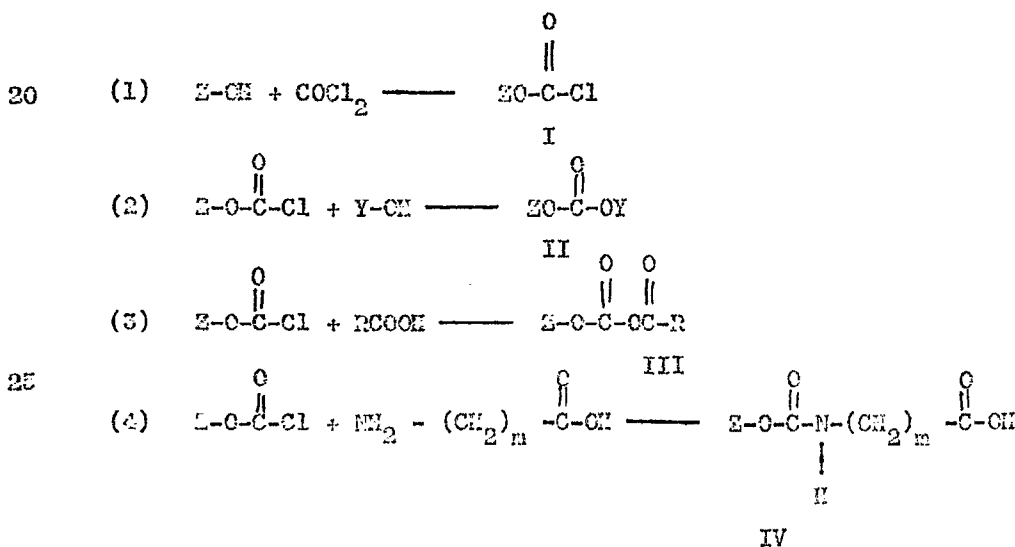
Según la presente invención, se incorpora un carbonato que contiene aroma en un producto de tabaco, y particularmente en la carga de cigarrillos.

13 El carbonato, que contiene aroma, de la presente invención puede ser cualquier carbonato orgánico que: (1) contenga por lo menos una unidad de aroma, es decir, la parte de un aromatizante que comunica aroma, la cual parte, cuando está presente en el tabaco en combustión, se convierte en producto aromatizante; (2) sea sustancialmente
20 no volátil bajo las condiciones atmosféricas normales, por ejemplo temperaturas de 20 a 30°C y presiones atmosféricas; (3) sea capaz de destruirse produciendo una unidad de aroma, cuando esté incorporado en el tabaco y sometido a las temperaturas del tabaco en combustión, que generalmente serán temperaturas de aproximadamente 100 a aproximadamente 1200°C. El
25 carbonato orgánico puede ser, por ejemplo, un dicarbonato o un halocarbonato. Los carbonatos se pueden preparar fácilmente por reacción de alcoholes adecuados con cloruro de carbonilo, lo que tiene como resultado la producción de ésteres clorocarbónicos, cuando la reacción se efectúa a
30 temperaturas bajas. A mayores temperaturas, y en presencia de un exceso de alcohol, se produce un diéster del ácido carbónico.

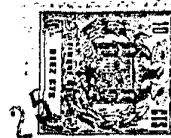
3 0 9 3 2 9



Las siguientes ecuaciones son ilustrativas de la preparación de ciertos dicarbonatos y halocarbonatos que se pueden emplear según la presente invención. En las ecuaciones, Z es la unidad de aroma de un alcohol Z-OH que tiene aroma, por ejemplo mentol, e Y es un radical derivado de un alcohol que puede ser, por ejemplo, un alcohol sencillo tal como un alcohol alcohílico inferior. Sin embargo, preferiblemente, Y es la unidad de aroma de un alcohol Y-OH que tiene aroma, que puede ser idéntico al Z-OH, o puede ser un alcohol distinto que tiene aroma. Así, tal como se usa en la presente Memoria descriptiva, Z representará siempre una unidad que tiene aroma, pero Y puede representar tanto una unidad que tiene aroma como una unidad que no tiene aroma. Además, tal como aquí se usa, "alcohol que tiene aroma" significa un alcohol que contiene una unidad de aroma, siendo él mismo un aromatizante, o bien desprendiendo un aromatizante cuando se incorpora en el tabaco, y se somete a las temperaturas del tabaco en combustión. Los alcoholes que tienen aroma se pueden sustituir por alcóxidos metálicos, en los que el hidrógeno alcohólico está reemplazado por un metal monovalente, tal como sodio o potasio.



La ecuación (1) ilustra la preparación de un halocarbonato que se puede emplear según la presente invención. El pro-



ducto de esta ecuación, fórmula I, se puede emplear como carbonato que contiene aroma, o se puede hacer reaccionar con un alcohol que tenga aroma, como se ilustra en la ecuación (2), para producir un dicarbonato. Cuando el alcohol que tiene aroma es el mismo que el alcohol que tiene aroma empleado para producir el clorocarbonato, solo habrá una unidad que tiene aroma presente en el dicarbonato resultante. Sin embargo, cuando se emplea un alcohol distinto que tiene aroma, el dicarbonato resultante tendrá dos unidades de aroma.

El halocarbonato que contiene aroma, producido según la ecuación (1), se puede hacer reaccionar también con un ácido carboxílico que contenga aroma, como en la ecuación (3), o con un aminoácido que contenga aroma, como en la ecuación (4). El carbonato/acilo (fórmula III) producido según la ecuación (3), y el derivado de aciloxi aminoácido (fórmula IV) producido según la ecuación (4), son también útiles como carbonatos que contienen aroma, según la presente invención.

En las ecuaciones (1) a (4), Z e Y son, como se ha expuesto anteriormente, unidades de aroma, y pueden ser un radical orgánico, por ejemplo un grupo aromático o alifático, que contengan de 1 a aproximadamente 100 átomos de carbono; R es un radical, por ejemplo un grupo aromático, alifático o cicloalifático, que contenga de 1 a aproximadamente 100 átomos de carbono; y m es un número entero que tiene un valor comprendido entre aproximadamente 1 y 10. En la ecuación (4), la parte $(CH_2)_m$ de la molécula puede ser exactamente como se muestra, o uno o ambos hidrógenos en una o más posiciones a lo largo de la cadena pueden estar reemplazados por un radical orgánico, por ejemplo un radical alifático de cadena rectilínea o ramificada, que tenga de 1 a 8 átomos de carbono, o más.

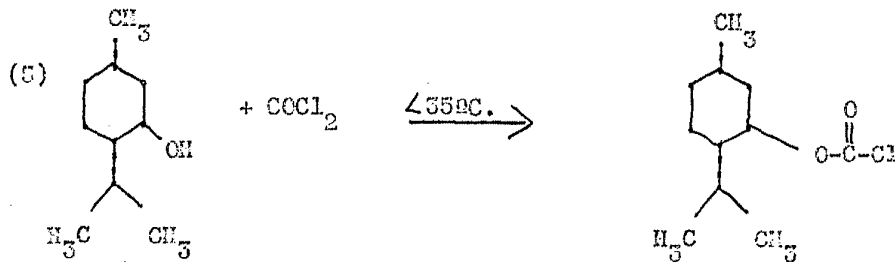
Como ilustración específica de las reacciones (1) y (2), el tratamiento de l-mentol con cloruro de carbonilo conduce a la formación de clorocarbonato de l-mentilo. Cuando el clorocarbo

3 09329



nato de l-mentilo se pone en contacto con un exceso de l-mentol, a temperaturas mayores, se forma carbonato de di-l-mentilo, como se muestra por las siguientes ecuaciones:

5



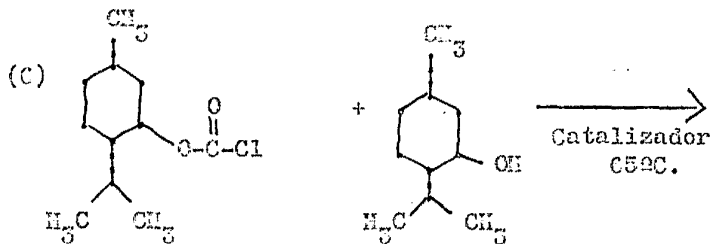
10

l-Mentol

Cloruro de carbonilo

Clorocarbonato de l-mentilo

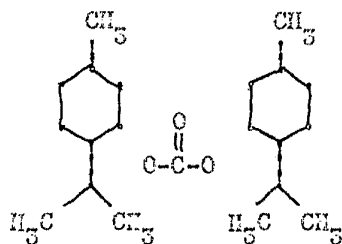
15



Clorocarbonato de l-mentilo

l-Mentol

20



Carbonato de di-l-mentilo

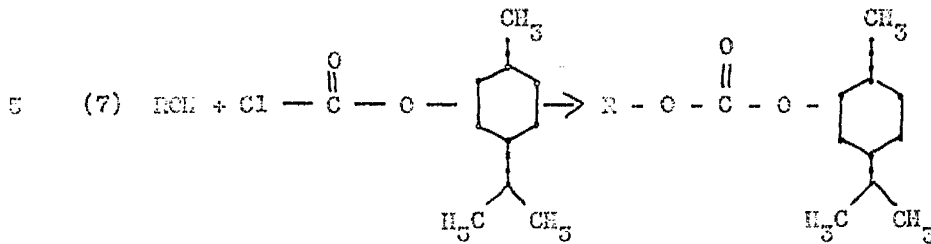
25

Se pueden emplear otros alcoholes de aroma en lugar del mentol de las ecuaciones (1) y (2). Además, se pueden hacer reaccionar con el clorocarbonato de l-mentilo alcoholes que sean aromatizantes y/o alcoholes que se deshidraten produciendo aromatizantes. Los compuestos resultantes se pueden descomponer en alcohol original (que es aromatizante por sí mismo) y l-mentol, o se pueden reagrupar, dando una

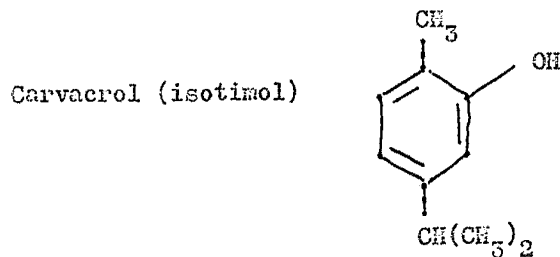
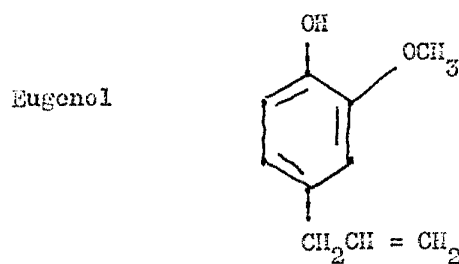
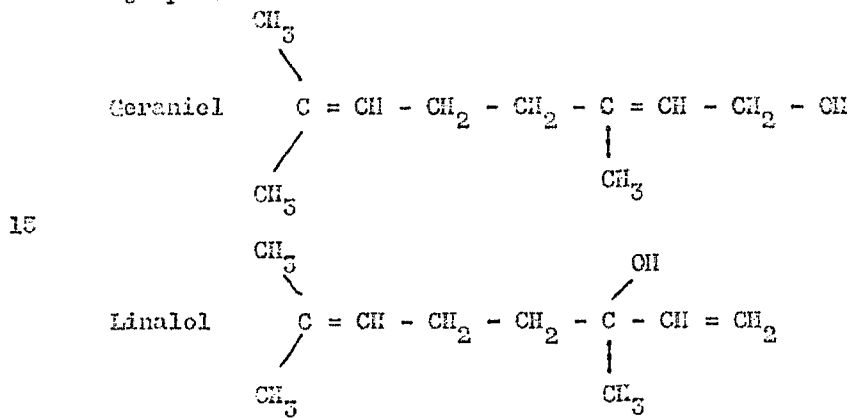
30



segunda nota de aroma más mentol. A continuación se expone una ecuación general para la reacción de alcoholes con clorocarbonato de L-mentilo:



Los glicoles, glicerina, alcoholes terpénicos, azúcares y similares son ilustrativos de los alcoholes de aroma que se pueden emplear según la presente invención. Entre estos se incluyen, por ejemplo:



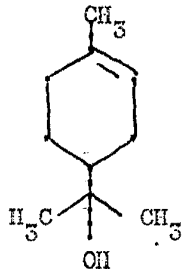
50

3 0 9 3 2 9



Alcohol feniletílico $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - OH$

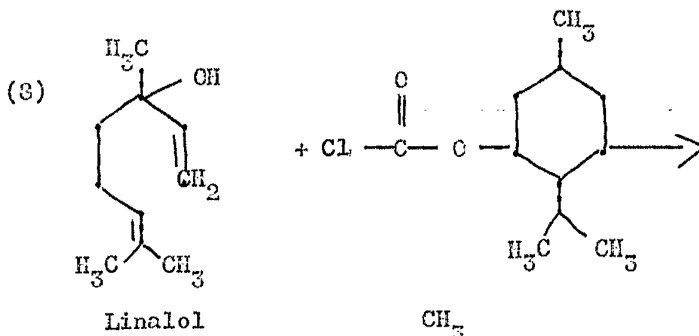
Terpineol



5

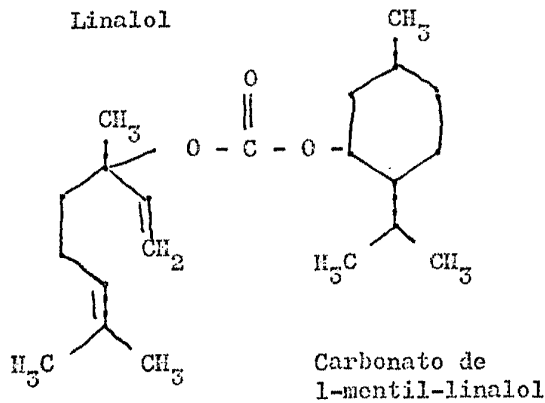
Como ilustración de la forma en que se pueden emplear estos compuestos, cuando se hace reaccionar el linalol con clorocarbonato de l-mentilo se forma un compuesto que sufre una reagrupación cuando se quema el tabaco, dando mentol y dipenteno en el humo. Estas reacciones se muestran a continuación:

15



Linalol

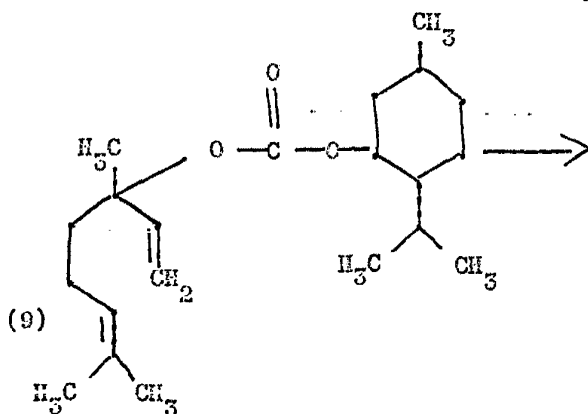
20



Carbonato de l-mentil-linalol

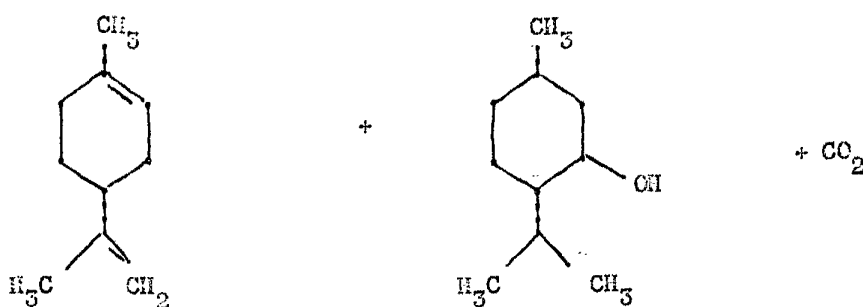
25

30



Carbonato de
l-mentil-linalol

10



15

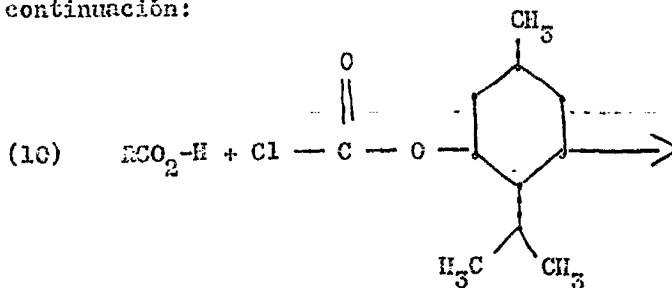
Dipenteno

Mentol

Los carbonatos de terpineol-, geraniol- y nerol-l-mentilo se degradan también, dando dipenteno y l-mentol.

20

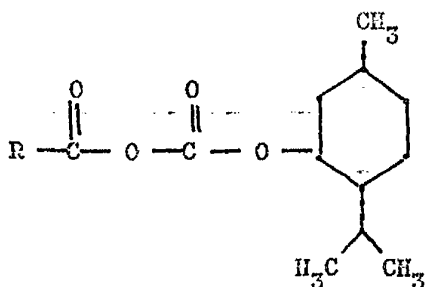
Los ácidos carboxílicos que tienen aroma, tales como los ácidos lácticos, pirúvico, cítrico y tartárico, reaccionarán de esta forma con el clorocarbonato de l-mentilo, y se destruirán, dando en el humo el ácido que tiene aroma y mentol. Esto se ilustra a continuación:



Acido carboxilico

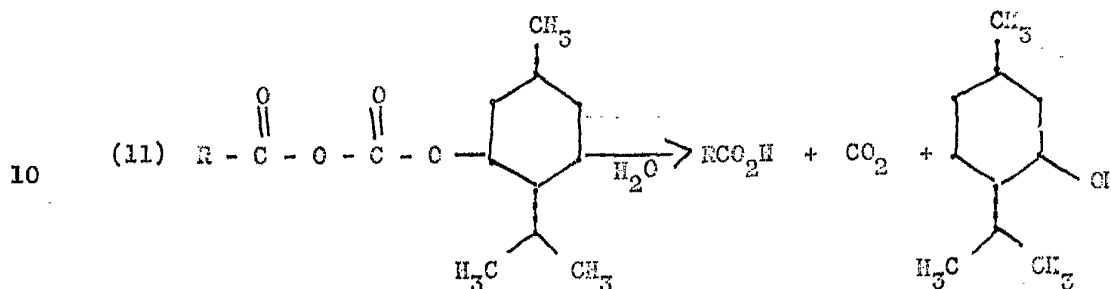
Clorocarbonato de l-mentilo

30



5

Carbonato de alcoholo/ácido



10

Carbonato de alcoholo/ácido

Acido
carboxílico

Mentol

15

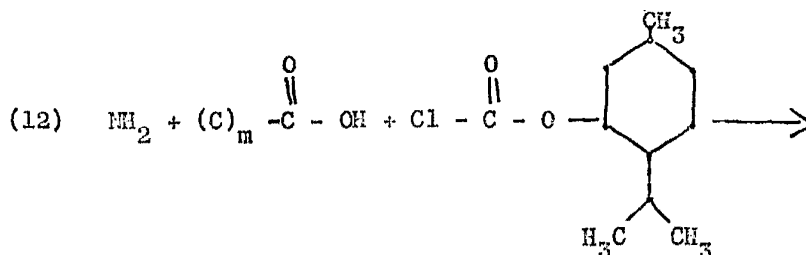
De forma análoga reaccionarán los ácidos de azúcares, tales como el ácido glicólico, ácido levulínico y ácido glucónico, y las aminas tales como difenilamina y antranilato de metilo (que proporcionarán, respectivamente, una nota floral y de rosas), y el producto formado se descompondrá dando en el humo sustancias aromáticas y que contienen aroma.

20

Los aminoácidos, particularmente la lisina, glicina, prolina y asparraguina, reaccionarán también con clorocarbonato de l-mentilo, dando compuestos que se descompondrán durante la pirólisis del producto de tabaco en el que se han incorporado, produciendo en el humo mentol y otros materiales que tienen aroma y que producen aroma.

25

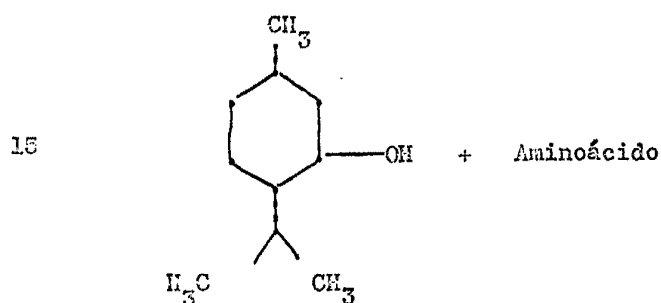
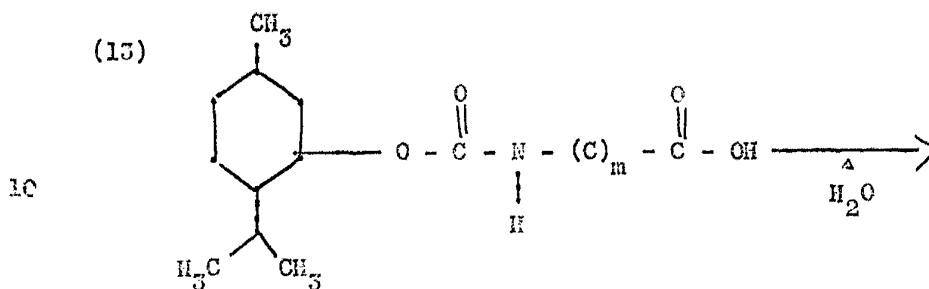
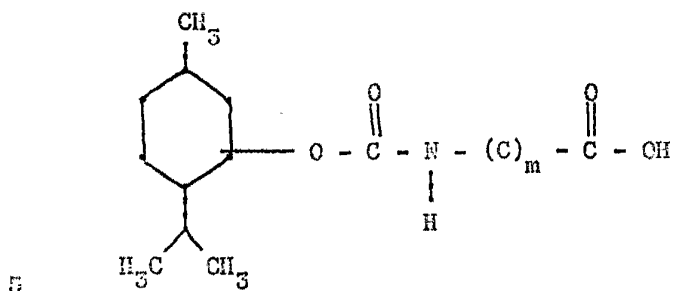
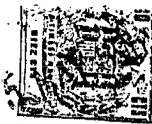
Esto se ilustra mediante las siguientes ecuaciones:



50

Aminoácido

Clorocarbonato de l-mentilo



20 donde m es un número entero que tiene un valor aproximadamente comprendido entre 1 y 10. De forma análoga, se pueden hacer reaccionar los alcaloides del tabaco con clorocarbonato de 1-mentilo, y añadirlos al tabaco.

25 Las reacciones anteriormente descritas se pueden hacer transcurrir bajo las condiciones usuales que se emplean para la preparación de tales carbonatos. Más específicamente, la reacción de la ecuación (1) se puede efectuar a temperaturas comprendidas entre aproximadamente -60°C y aproximadamente $+60^{\circ}\text{C}$, durante un periodo comprendido entre aproximadamente 15 min y aproximadamente 24 horas. En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores. Si se desea, se puede emplear un di-

30 solvente o codisolvente, tal como benceno, cloroformo, dioxano y tolueno.

3 09329



Si se desea, se puede emplear durante la reacción de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de un catalizador, tal como piridina o antipirina.

La reacción de la ecuación (2) se puede efectuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente -60°C y aproximadamente +35°C, durante un periodo de aproximadamente 30 min a aproximadamente 24 horas. En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores. Si se desea, se puede emplear un disolvente o codisolvente, tal como benceno o dioxano. Si se desea, se puede emplear durante la reacción de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de un catalizador, tal como piridina o antipirina.

La reacción de la ecuación (3) se puede efectuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente -60°C y aproximadamente +100°C, durante un periodo comprendido entre aproximadamente 30 min y aproximadamente 24 horas. En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores. Si se desea, se puede emplear un disolvente o codisolvente, tal como benceno, tetrahidrofurano o tolueno. Si se desea, durante la reacción se puede emplear de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de un catalizador, tal como piridina o trietilamina.

La reacción de la ecuación (4) se puede efectuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente -20°C y aproximadamente +60°C, durante un periodo comprendido entre aproximadamente 10 min y aproximadamente 30 horas. En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores. Si se desea, se puede emplear un disolvente o codisolvente, tal como benceno, xileno, tolueno, cloroformo o dioxano. Si se desea, durante la reacción se puede emplear de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de un catalizador, tal como piridina o antipirina.

La reacción de la ecuación (5) se puede efectuar



tuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente -60°C y aproximadamente $+60^{\circ}\text{C}$, durante un periodo de aproximadamente 15 min a aproximadamente 24 horas. En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores. Si se desea, se puede emplear un disolvente o codisolvente, tal como benceno, tolueno, xileno o dioxano. Si se desea, durante la reacción se pueden emplear de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de un catalizador, tal como piridina o antipirina.

La reacción de la ecuación (6) se puede efectuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 150°C , durante un periodo comprendido entre aproximadamente 1 hora y aproximadamente 24 horas. En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores. Si se desea, se puede emplear un disolvente o codisolvente, tal como benceno, xileno tolueno o dioxano. Si se desea, durante la reacción se puede emplear de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de un catalizador, tal como piridina o antipirina.

La reacción de la ecuación (7) se puede efectuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente -60°C y aproximadamente $+150^{\circ}\text{C}$, durante un periodo comprendido entre aproximadamente 30 min y aproximadamente 24 horas. En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores. Si se desea, se puede emplear un disolvente o codisolvente, tal como benceno, tolueno o xileno. Si se desea, durante la reacción se puede emplear de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de un catalizador, tal como piridina o antipirina.

La reacción de la ecuación (8) se puede efectuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente -60°C y aproximadamente $+60^{\circ}\text{C}$, durante un periodo comprendido entre aproximadamente 15 min y aproximadamente 24 horas. En general, la reacción se efectúa a :

3 0 9 3 2 9



5 presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores. Si se desea, se puede emplear un disolvente o codisolvente, tal como benceno, tolueno o xileno. Si se desea, durante la reacción se puede emplear de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de un catalizador, tal como piridina o antipirina.

La reacción de la ecuación (9) se puede efectuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 1200°C, durante un periodo comprendido entre aproximadamente 0,1 seg y aproximadamente 24 horas. En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores.

10 La reacción de la ecuación (10) se puede efectuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente -60°C y aproximadamente +100°C, durante un periodo comprendido entre aproximadamente 30 min y aproximadamente 2 horas. En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores. Si se desea, se puede emplear un disolvente o codisolvente, tal como benceno, tolueno o xileno. Si se desea, durante la reacción se puede emplear de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de un catalizador, tal como piridina o antipirina.

20 La reacción de la ecuación (11) se puede efectuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 1200°C, durante un periodo comprendido entre aproximadamente 0,1 seg y aproximadamente 24 horas. En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores. Si se desea, se puede emplear un disolvente o codisolvente, tal como benceno, tolueno o xileno. Si se desea, durante la reacción se puede emplear de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de un catalizador, tal como piridina o antipirina.

25 La reacción de la ecuación (12) se puede efectuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente -20°C y aproxi-

30



madamente +60°C, durante un periodo comprendido entre aproximadamente 10 min y aproximadamente 30 horas. En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores. Si se desea, se puede emplear un disolvente o codisolvente, tal como benceno, xileno, tolueno y cloroformo o dioxano. Si se desea, durante la reacción se puede emplear de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de un catalizador, tal como piridina.

La reacción de la ecuación (13) se puede efectuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 1200°C, durante un periodo de aproximadamente 0,1 seg a aproximadamente 24 horas. En general, la reacción se efectúa a presión atmosférica, aunque se pueden emplear presiones mayores o menores. Si se desea, se puede emplear un disolvente o codisolvente, tal como benceno, tolueno o xileno. Si se desea, durante la reacción se puede emplear un catalizador, tal como piridina.

Una vez producidos, los materiales producidos según las anteriores reacciones se pueden purificar de la forma usual, por ejemplo por destilación, cristalización y similar.

Los carbonatos, que contienen aroma, de la presente invención se pueden aplicar al tabaco, cuando son líquidos, pulverizándolos directamente sobre el tabaco. También se pueden aplicar dispersándolos o disolviéndolos en un vehículo adecuado, por ejemplo agua, disolventes orgánicos y otros vehículos conocidos en el ramo, o se pueden mezclar directamente, o cambiar de otra forma, con el tabaco, por métodos que son conocidos en el ramo.

Cuando se emplea un vehículo líquido, preferentemente se seca la mezcla con aire, o se trata de otra forma, para eliminar el vehículo después de que el carbonato que desprende aroma se haya mezclado íntimamente con el tabaco.

Si se desea, los carbonatos, que contienen

3 09329



aroma, de la presente invención se pueden incorporar en papel de cigarrillos o en envolturas de puros o similares. Sin embargo, generalmente será más conveniente incorporar estos materiales en el propio tabaco.

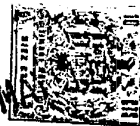
Siempre que los carbonatos que contienen aroma se dispongan en un producto de tabaco de tal forma que estén en contacto con el tabaco cuando se
5 quema, desprenderán sus aromas al fumar el producto de tabaco.

Aunque la cantidad de carbonato que contiene aroma que se ha de añadir al producto de tabaco variará según la cantidad de aroma que se desee en el humo, los carbonatos que contienen aroma se
10 añadirán al tabaco, generalmente, en cantidad comprendida aproximadamente entre 0,1 y 10% en peso de la composición total de tabaco.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos.

EJEMPLO 1

Se hicieron reaccionar aproximadamente 312
15 g de l-mentol brasileño, a una temperatura de 10-20°C, con 198 g de cloruro de carbonilo, en presencia de 150 ml de benceno como codisolvente, y una cantidad catalítica (5 g) de piridina. Esta mezcla se agitó durante un total de 3 horas, y se dejó reposar durante la noche. Al final de este periodo, se terminó la reacción y se recuperó clorocarbonato de
20 l-mentilo, en forma de líquido móvil, ligeramente amarillo. La rectificación del material recuperado, por destilación al vacío, produjo un destilado que era un líquido blanco como el agua, que tenía un punto de ebullición de 105 a 106°C a 12 mm Hg. Se obtuvieron aproximadamente 194 g (rendimiento global del 97%) de clorocarbonato de l-mentilo. Este material
25 fué estable frente al agua en ebullición, ácidos acuosos y bases, y resultó ser soluble en una variedad de disolventes orgánicos, incluyendo clases tales como alcoholes, éteres, hidrocarburos, ésteres e hidrocarburos halogenados. Fué estable al calor, por lo menos hasta una temperatura de 150°C. Se descubrió que reaccionaba lentamente con los
30 alcoholes inferiores (por ejemplo etanol), y que reaccionaba enérgica-



mente con bases orgánicas, formando un complejo. Este complejo se descomponía fácilmente con agua temperaturas elevadas, produciendo l-mentol.

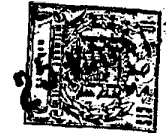
EJEMPLO 2

Se dispuso en un tambor rotatorio un tabaco
5 de hebra (2,5 kg) que no contenía mentol (pero que, por lo demás, se había preparado para la manufactura de cigarrillos mentolados de los que se dispone en el comercio), y se pulverizó sobre él una solución consistente en 11,1 g de clorocarbonato de l-mentilo en 200 ml de etanol absoluto. El tabaco que había sido pulverizado se almacenó después durante
10 3 días en bolsas de polietileno, para dejar que el aditivo penetrara en las hebras de tabaco. El material se secó con aire sobre tamices, a una humedad relativa del 60% y temperatura de 24°C, hasta que se perdió el alcohol disolvente. No se observó olor apreciable a mentol en el tabaco. Se hicieron cigarrillos con el tabaco, usando una máquina normal que añadía a la sección de tabaco de hebra de los cigarrillos un fil-
15 tro de 15 mm (de longitud). Se prepararon cigarrillos de control, de forma similar salvo en que se añadieron a cada cigarrillo 3,2 mg de l-mentol brasileño, en lugar del clorocarbonato de l-mentilo. Las dos tandas de cigarrillos se almacenaron por separado, en tarros de vidrio,
20 a 3,5°C.

Los cigarrillos de ensayo y de control se fumaron en una máquina normalizada de fumar. El humo se recogió sobre masas de filtro Cambridge y se extrajo con etanol. A continuación se exponen los detalles de los ensayos:

25 Unas boquillas de Lucite se rellenaron de masas de filtro Cambridge, y se pesaron individualmente en una balanza Gram-atic. Las boquillas se insertaron en los orificios correctos de una máquina de fumar normalizada, de 20 orificios, seleccionándose los orificios al azar, o por distribución según un modelo de las muestras
30 a ensayar, y comprobando si había fugas.

3 09329



Después se insertaron los cigarrillos, hasta una profundidad de 5 mm, en el agujero de la cubierta de vidrio dental de las boquillas de Lucite, se encendieron con un encendedor eléctrico o llama de alcohol, y se fumaron hasta una longitud de la colilla de 25 mm. Se fumaron 4 muestras de comparación junto con los cigarrillos a ensayar, en cada experimento de fumar.

A medida que la línea de combustión de un cigarrillo llegaba a la marca de 25 mm, se cortaba la lumbre con unas tijeras de cirugía. Antes de insertar otro cigarrillo, la colilla apagada se dejaba en el cemento dental hasta que se producía una chupada de purga o limpieza. Cuando se había terminado de fumar el cuarto cigarrillo en cada orificio, y se había producido una chupada de purga o limpieza se quitaban de la máquina las boquillas de Lucite.

Después de haber fumado todos los cigarrillos, se volvían a pesar inmediatamente las boquillas individuales de Lucite. Después se separaron de las boquillas las masas de filtro Cambridge, con unas piezas, y se doblaron cuidadosamente sin tocar con las manos el material en partículas total depositado. La masa se dobló de tal forma que el material en partículas total quedó en el interior, y se enjugó la boquilla de Lucite, usando pinzas para sujetar la masa. Las masas de filtro Cambridge separadas se sometieron a extracción, en todos los casos, con 100 ml de etanol.

El mentol se identificó, y el material suministrado se determinó por cromatografía de gases. El suministro de mentol de los cigarrillos a ensayar fué de 420 microgramos/cigarrillo. Esto representó un suministro de aproximadamente 13%, puesto que los 11,1 g de aditivo eran aproximadamente equivalentes a 3 g de mentol.

Los ensayos físicos no revelaron ninguna diferencia significativa de suministro de nicotina, suministro de material en partículas total y "pH del humo" entre los cigarrillos a ensayar y



los cigarrillos de control.

El análisis químico del humo y materia en partículas correspondió al de los de control, salvo en lo que se ha observado anteriormente.

5 Algunos cigarrillos que contenían clorocarbonato de L-mentilo se dispusieron en tarros abiertos de vidrio, y se sometieron a las siguientes condiciones cíclicas: (1) 43,3°C y humedad relativa del 25%, durante 8 horas; (2) 43,3°C y humedad relativa del 85%, durante 10 horas; y este ciclo se repitió durante el número de días que se muestra en la Tabla I, y después se almacenaron los cigarrillos a 23,9°C y humedad relativa del 65% durante aproximadamente 2 días, hasta que se fumaron. La cantidad de mentol presente en el humo se midió como antes.

Los resultados se compararon con unos cigarrillos mentolados de producción sometidos, como control, a idénticas condiciones. Los resultados se exponen a continuación, en la Tabla I.

TABLA I

SUMINISTROS DE MENTOL AL FUMAR

CIGARRILLOS DE CONTROL FRENTE A CIGARRILLOS DE PRUEBA, EN TARROS

ABIERTOS

20	Tiempo (días)	Cigarrillos de control mg de mentol/cigarrillo	cigarrillos de prueba
	0	0,54	0,40
	1	0,39	0,37
	2	0,39	0,32
	3	0,33	0,28
25	4	0,32	0,31
	5	0,33	0,31

% de pérdida de mentol después de 5 días:

$$\text{Cigarrillos de control: } \frac{0,54 - 0,33}{0,54} \times 100 = \frac{21}{0,54} = 39\%$$

$$30 \text{ Cigarrillos de prueba: } \frac{0,40 - 0,31}{0,40} \times 100 = \frac{9}{0,40} = 22,5\%$$

3 09329



Se obtuvieron unos cigarrillos mentolados de producción que tenían la misma fecha de producción. Estos cigarrillos contenían 3,2 mg de mentol/cigarrillos se quitaron de sus paquetes, y se sustituyeron por cigarrillos a ensayar, que contenían 3,6 mg de clorocarbonato de l-mentilo por cigarrillo. Ambos conjuntos o grupos de cigarrillos se sometieron a las siguientes condiciones cíclicas:

1. 45,30C; humedad relativa del 35%; 4,5 días
2. 23,00C; humedad relativa del 65%; 2,5 días
3. 45,30C; humedad relativa del 35%; 4,5 días
4. 23,00C; humedad relativa del 65%; 2,5 días
5. 45,30C; humedad relativa del 35%; 4,5 días

10

La Tabla II resume los datos obtenidos:

TABLA II

SUMINISTRO DE MENTOL AL FUMAR

CIGARRILLOS DE PRODUCCION FRENTE A CIGARRILLOS DE PRUEBA

Tiempo (semanas)	Cigarrillos de producción cigarrillos de prueba		
	mg de mentol/cigarrillo		
15	0	0,54	0,40
	1	0,49	0,37
	2	0,47	0,36
	3	0,44	0,36
20	4	0,46	0,36
	5	0,35	0,36
	6	0,42	0,40
	7	0,37	0,36
25	8	0,39	0,37
	9	0,38	0,37
	10	0,38	0,37

EjemPlo 3

Dos grupos de fumadores, consistente el uno en 34 miembros y el segundo en 31 miembros, fumaron cigarrillos a ensayar que contenían 3,6 mg de clorocarbonato de l-mentilo por cigarrillo

30



, en comparación con dos cigarrillos mentolados disponibles en el comercio (cigarrillos de marca Alpine y cigarrillos de marca Salem). Los resultados de estos ensayos muestran que el grupo de 34 miembros tenía una preferencia de 20 a 14 por los cigarrillos a ensayar, frente a los cigarrillos de marca Alpine. El conjunto de 31 miembros halló también que los cigarrillos a ensayar tenían más aroma a tabaco y menos aspereza que los cigarrillos de marca Salem, como lo muestra una preferencia de 21 a 10.

EJEMPLO 4

10 Se hizo reaccionar cloruro de carbonilo (108 g) con 512 g de l-mentol, de la misma forma que en el Ejemplo 1, produciendo clorocarbonato de l-mentilo. Se pulverizaron, de forma similar a la descrita en el Ejemplo 1, 25,0 g de clorocarbonato de l-mentilo, disueltos en 200 ml de alcohol absoluto, sobre 2,3 kg de una carga
15 comercial de tabaco de hebra que no contenía mentol (carga Alpine, salvo en que no se había añadido el mentol que normalmente se añade al tabaco de hebra). Después se almacenó el producto que se había sometido a pulverización, durante 3 días, en bolsas de polietileno, para dejar que el clorocarbonato de l-mentilo penetrara en las hebras de tabaco. Después
20 se secó el material con aire, sobre tamices, a humedad relativa del 60% y temperatura de 23,9°C, hasta que se evaporó todo el etanol absoluto. Se prepararon cigarrillos para ensayo, y se fumaron en comparación con cigarrillos de control, de la misma forma expuesta en el Ejemplo 1. Se obtuvieron resultados similares, salvo en que el suministro
25 de mentol al humo de los cigarrillos a ensayar resultó ser de 620 microgramos por cigarrillos. La evaluación subjetiva de los cigarrillos mostró que el mentol se detectaba fácilmente en el humo, y se había transferido bien al humo.

EJEMPLO 5

30 Se hizo reaccionar linalol (11 g) con 7,7 g

3 09329



de clorocarbonato de l-mentilo, a una temperatura de 35°C y presión atmosférica de 1 atm, durante un periodo de 18 horas, formando carbonato de l-mentilo/linalol, que resultó ser un material sólido que tenía un punto de fusión de 41,4°C, que era soluble en disolventes orgánicos tales como etanol, benceno, acetato de etilo, y que era estable frente al agua a ebullición.

El carbonato de l-mentilo/linalol (1 g) se disolvió en 35 ml de etanol, y la solución resultante se pulverizó sobre una carga de tabaco comercial que no contenía mentol, de tal forma que se incorporaron en cada cigarrillo (carga Alpine que no se había tratado con mentol) 3,2 mg de mentol del carbonato de l-mentilo/linalol. El tabaco sometido a pulverización se almacenó durante 3 días en bolsas de polietileno, para dejar que el carbonato de l-mentilo/linalol penetrase en las hebras de tabaco. El tabaco tratado resultante se secó después con aire, sobre tamices, a humedad relativa del 60% y temperatura de 23,9°C, hasta que se evaporó el etanol absoluto. Se hicieron cigarrillos con la carga tratada, en una máquina normal que incorporaba un filtro de 15 mm en cada cigarrillo. Se prepararon cigarrillos de control de forma análoga, salvo en que se emplearon en cada cigarrillo 3,2 mg de mentol brasileño, en lugar del carbonato de l-mentilo/linalol.

Los cigarrillos de ensayo y de control se fumaron en una máquina de fumar normalizada, y el humo se recogió de la misma forma descrita en el Ejemplo 1. El mentol se extrajo de las masas de material en partículas total con etanol y se identificó por cromatografía de gases. Se empleó la destilación a vacío seguida por cromatografía de gases, con objeto de caracterizar los aromatizantes presentes en el humo. Por espectrometría infrarroja, ultravioleta y de masas, se identificó el dipenteno como segundo aromatizante que se había desprendido por pirólisis del cigarrillo que contenía carbonato de l-mentilo/linalol.



La evaluación subjetiva de los cigarrillos de ensayo mostró que estos cigarrillos tenían el aroma característico del mentol y de las cáscaras de cítricos, aroma que está caracterizado por el dipenteno. Así, la evaluación muestra que el carbonato de l-mentilo/limonol se desdobló, por pirólisis del tabaco, en dos aromatizantes: mentol y dipenteno, habiéndose transferido bien ambos a la fase de humo desde los cigarrillos de ensayo.

EJEMPLO C

Se dispuso en un tambor rotatorio un tabaco de hebra (130 kg) que no contenía mentol (pero que por lo demás se había preparado para la manufactura de cigarrillos mentolados disponibles en el comercio), y se pulverizó sobre él una solución consistente en 640 g de clorocarbonato de l-mentilo en 6 litros de etanol absoluto. Después se almacenó durante 3 días el tabaco sometido a pulverización, en bolsas de polietileno, para dejar que el aditivo penetrara en las hebras de tabaco. El material se secó con aire, sobre tamices, a humedad relativa del 30% y temperatura de 25,92C, hasta que se perdió el alcohol disolvente. No se observó olor apreciable a mentol en el tabaco. Se hicieron cigarrillos con el tabaco, usando una máquina normal que añadía a la sección de tabaco de hebra del cigarrillo un filtro de 15 mm (de longitud). Se prepararon cigarrillos de control de forma análoga, salvo en que se añadieron a cada cigarrillo 3,2 mg de l-mentol brasileño, en lugar del clorocarbonato de l-mentilo. Las dos tandas de cigarrillos se enpaquetaron en paquetes de plástico.

Los cigarrillos de ensayo y de control se fumaron en una máquina de fumar normalizada. El humo se recogió sobre masas de filtro Cambridge y se extrajo con etanol. Los datos físicos y químicos obtenidos fueron los siguientes:

<u>Humo</u>	<u>Experimental</u>	<u>Control</u>
Material en partículas total		
mg por cigarrillo	26,4	26,7
Nicotina, mg por cigarrillo	1,27	1,20
Mentol, mg por cigarrillo	0,47	0,48

3 09329



Esta solicitud, que correspondió a la presentada en Estados Unidos de América el 26 de febrero de 1904 bajo el número 547.331, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

H O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, con los siguientes:

1. - Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de tabaco para fumar caracterizadas porque las mismas comprenden tabaco para fumar y un carbonato no volátil que contiene aroma.

2. - Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de tabaco para fumar, caracterizadas porque las mismas comprenden tabaco y un carbonato no volátil que contiene aroma, el cual se descompone para producir un aromatizante al fumar el tabaco.

3. - Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de tabaco para fumar caracterizadas porque las mismas comprenden tabaco para fumar y un carbonato de alcohol/acilo.

4. - Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de tabaco para fumar, caracterizadas porque las mismas comprenden tabaco para fumar y clorocarbonato de l-mentilo.

5. - Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de tabaco para fumar, caracterizadas porque las mismas comprenden tabaco para fumar y carbonato de l-mentil linalol.

6. - El método de incorporar un aroma al humo de tabaco para fumar, que comprende incorporar a dicho tabaco para



25 MAY

fumar un carbonato no volátil que contiene aroma.

7.- El método de incorporar un aroma de mentol al humo de tabaco para fumar, que comprende incorporar a dicho tabaco para fumar clorocarbonato de l-mentilo.

5 8.- El método de incorporar un aroma de mentol de humo de tabaco para fumar, que comprende incorporar a dicho tabaco para fumar carbonato de l-mentil linalol.

9.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE TABACO.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 MAY. 1965

15

P. A. Alberto de Echevarria
P. A. [Signature]