

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 301 392**

21 Número de solicitud: 200602816

51 Int. Cl.:
A24B 15/28 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **07.11.2006**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2008**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.06.2008

71 Solicitante/s: **Universidad de Alicante
Ctra. San Vicente del Raspeig, s/n
03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, ES**

72 Inventor/es: **Marcilla Gomis, Antonio;
Beltrán Rico, María Isabel;
Gómez Siruana, Amparo;
Navarro Martínez, Rosa;
Berenguer Muñoz, Deseada y
Martínez Castellanos, Isabel**

74 Agente: **Temño Cenicerros, Ignacio**

54 Título: **Mezclas tabaco-catalizador para la reducción de los compuestos tóxicos presentes en el humo del tabaco.**

57 Resumen:

Mezclas tabaco-catalizador para la reducción de los compuestos tóxicos presentes en el humo del tabaco.

La invención se refiere al uso de ciertas zeolitas y otros aluminosilicatos y sólidos mesoporosos, en sus formas neutra, ácida o intercambiada con iones metálicos, así como de modificaciones y/o mezclas de estos materiales con iones metálicos no tóxicos o con óxidos de estos metales, como aditivos del tabaco para reducir drásticamente la cantidad de compuestos tóxicos y/o cancerígenos que se generan al fumar. Estos aditivos también reducen los productos condensables y no condensables que se generan en la combustión del tabaco sin alterar sus características organolépticas.

Estos aditivos, en forma de polvo, pueden mezclarse directamente con el tabaco en cualquier de sus diferentes formas de presentación sin usar ningún tipo de adhesivo o tecnología especial.

ES 2 301 392 A1

DESCRIPCIÓN

Mezclas tabaco-catalizador para la reducción de los compuestos tóxicos presentes en el humo del tabaco.

5 En esta patente se describe el uso de ciertas zeolitas y otros aluminosilicatos y sólidos mesoporosos, en sus formas neutra, ácida o intercambiada con iones metálicos, así como de modificaciones y/o mezclas de estos materiales con iones metálicos no tóxicos o con óxidos de estos metales, como aditivos del tabaco para reducir drásticamente la cantidad de compuestos tóxicos y/o cancerígenos que se generan al fumar y que aparecen en las corrientes principal y secundaria del humo del tabaco. Estos aditivos también reducen la fracción de productos condensables y no condensables que se generan en la combustión del tabaco sin alterar sustancialmente sus características organolépticas, mientras que la cantidad de residuo sólido (coque) en las cenizas aumenta.

10 Estos aditivos, en forma de polvo, pueden adicionarse y mezclarse directamente con el tabaco, sin necesidad de usar ningún tipo de adhesivo o tecnología especial. Éstos resultan válidos y pueden utilizarse para este fin para cualquier tipo de presentación del tabaco para fumar directamente (paquetes de cigarrillos convencionales, puros, cigarros, etc.), así como para aquellas formas que requieran una manipulación previa para obtener el artículo que puede ser fumado (MYO, RYO, tabaco de pipa, etc.).

20 **Introducción**

En la sociedad actual, el hábito de fumar tabaco representa un problema global con consecuencias muy negativas sobre la salud de los seres humanos, con un impacto muy significativo sobre los departamentos o ministerios de salud pública. El humo que se genera en la combustión del tabaco contiene una serie de compuestos tóxicos y cancerígenos que son inhalados por los fumadores, tanto activos como pasivos, y que hacen que el tabaco suponga una de las principales causas de mortandad a escala mundial.

25 En el tabaco y en el humo que se genera en su combustión se han identificado más de 4000 compuestos diferentes [R.R. Baker and L.J. Bishop, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 74 (2005), 145], de entre los cuales, por lo menos 60 se reconocen como tóxicos y cancerígenos. Entre estos compuestos se encuentran alquitranes, monóxido y dióxido de carbono, acetaldehído, fenoles, acetona, formaldehído, benceno, tolueno y nicotina. La nicotina es el principal componente adictivo presente en el tabaco y, en el cuerpo humano, se transforma en un metabolito denominado cotinina, que, dado que se ha encontrado únicamente en personas fumadoras y en fumadores pasivos, se utiliza como un índice de referencia para medir el grado de exposición al humo del tabaco.

35 El proceso de fumar un cigarrillo genera la aparición de dos tipos de corrientes de humo, la denominada “corriente principal”, consistente en el humo que inhala y exhala el fumador directamente del cigarrillo; y la corriente secundaria consistente en el humo que se elimina a través del cigarrillo encendido, que se diluye en el aire circundante y es inhalado por los fumadores pasivos. La corriente principal corresponde al humo que se genera en la combustión del tabaco y atraviesa el cigarrillo desde el extremo encendido, para salir por el extremo del filtro. Dado que es ésta la corriente que inhalan los fumadores, es de gran interés eliminar o reducir su contenido en sustancias tóxicas.

40 Se han propuesto distintos métodos y aditivos con el fin de reducir la toxicidad del humo del tabaco. En la mayoría de éstos se usan materiales diferentes de zeolitas o aluminosilicatos. Una de las primeras propuestas corresponde a Seeofer y col. [Seeofer, F., Kausch, E., “Removal of nitric oxide and carbon monoxide from tobacco smoke”, US patent 4,182,348, Jan 8, 1980], que utilizan un compuesto de fórmula $M_2M'RuO_6$, donde M es un metal divalente, M' es un metal trivalente lantanóide o actinoide, Ru actúa con valencia 5, y M y M' pueden formar una capa de perovskita con los iones de Ru. Este compuesto, una vez mezclado con el tabaco o incorporado al papel o al filtro, contribuye a la eliminación de NO y CO del humo del tabaco. En el mismo sentido, Rongved [Rongved, P., “Catalytic cigarette smoke cleaning devise and process”, US005671758A, Sept 30, 1997] también describe un tipo de relleno que permite reducir las sustancias tóxicas, como el CO, de los gases de combustión del tabaco, por adición de catalizadores sólidos, inertes, estables y no contaminantes, junto con o cerca del tabaco. Entre estos catalizadores, propone el uso de pentóxido de vanadio, trióxido de molibdeno y óxidos de rodio.

55 Entre las primeras patentes se encuentra también la de Rosen [Rosen, W.E., “Method of treating tobacco”, US patent 3,840,026, Oct 8, 1974], en la que se propone el uso de un material absorbente, con un contenido de humedad elevado, y en una proporción comprendida entre un 1 y un 50%, para reducir los productos no deseables generados en la combustión del tabaco. El tipo de material pertenece al grupo de tierra de infusorios, diatomeas y silicatos de calcio o magnesio.

60 Más recientemente, Li y col. [Li, P., Hajaligol, M., “Oxidant/catalyst nanoparticles to reduce carbon monoxide in the mainstream smoke of a cigarette”, US Patent Application 20030075193, Kind Code A1, April 24, 2003] han descrito el uso de nanopartículas de Fe_2O_3 , CuO , TiO_2 , CeO_2 , Ce_2O_3 , Al_2O_3 , Y_2O_3 dopado con Zr, Mn_2O_3 dopado con Pb, así como de mezclas de éstos materiales, para aumentar el grado de conversión de CO a CO_2 . En esta patente se describe también el procedimiento para la preparación de los cigarrillos, que incluye a) la adición del aditivo a base de nanopartículas a la picadura de tabaco, b) la introducción de la mezcla de picadura de tabaco más aditivo en una máquina de fabricación de cigarrillos para formar un cigarrillo y c) la colocación del envoltorio de papel alrededor del tabaco para dar forma al cigarrillo final. En una continuación de esta patente [Li, P., Hajaligol, M., “Oxidant/catalyst nanopar-

ticles to reduce tobacco smoke constituents such as carbon monoxide”, US Patent Application 2003/013118759, Kind Code A1, Jul. 17, 2003], los mismos autores ponen de manifiesto la capacidad de los aditivos descritos para reducir la cantidad generada de otros constituyentes del tabaco como por ejemplo, aldehídos, 1,3-butadieno, isopreno, acroleína, acrilonitrilo, HCN, o-toluidina, 2-naftilamina, óxidos de nitrógeno, benceno, N-nitrososnicotina, fenol, catecol or benzantraceno). En otra patente, Li y col. [Li, P., Rasouli, F., Hajaligol, M., “Manganese oxide mixtures in nanoparticle form to lower the amount of carbon monoxide and/or nitric oxide in the mainstream smoke of a cigarette”, US Patent Application 6,782,892, August 31, 2004] han demostrado que la coprecipitación de óxido de manganeso con alguna de las nanopartículas previamente estudiadas también contribuye a aumentar el grado de conversión de óxido nítrico a nitrógeno. En la misma línea que las patentes anteriores, Li y col. [Li, P., Rasouli, F., Hajaligol, M., “Catalysts to reduce carbon monoxide and nitric oxide from the mainstream smoke of cigarette”, PCT WO 2004/110184 A2, 23 Dec 2004] también describen un aditivo consistente en un catalizador que contiene nanopartículas de un metal y/o un óxido metálico soportadas sobre un material fibroso, que aumenta la conversión de monóxido de carbono en dióxido de carbono y de óxido nítrico en nitrógeno, mientras que en otra patente diferente [Rasouli, F., Li, P., Zhang, W.-J., Gedevanishvili, S., “Use of oxyhydroxide compounds in cigarette paper for reducing carbon monoxide in the mainstream smoke of a cigarette”, PCT WO 2005/039326 A2, 6 May 2005], se propone el uso, con la misma finalidad, de aditivos a base de hidroperóxidos de metales de transición o de tierras raras o meclas de estos materiales. En todas estas patentes también se describe el papel y los métodos utilizados para la preparación de los cigarrillos, así como las condiciones en que éstos fueron fumados.

En 2004, Li y col. [Li, P., Rasouli, F., Hajaligol, M., “Application of nanoparticle iron oxide in cigarette for simultaneous CO and NO removal in the mainstream smoke”, *Beitraege zur Tabkforschubg International* 21 (1) (2004), 1] describieron el uso de un aditivo formado por nanopartículas de óxido de hierro, que se genera *in situ* mientras se está quemando el cigarrillo, y que es capaz de aumentar el grado de conversión de CO y NO a CO₂ y N₂, respectivamente. Por otro lado, también pueden utilizarse como aditivos sales orgánicas de potasio, que permiten reducir el rendimiento de CO, nicotina y materia particulada seca libre de nicotina (NFDPM) [Li, C., Parry, A., “Potassium organic salts as burn additives in cigarettes”, *Beitraege zur Tabkforschubg International* 20 (5) (2003), 341].

Se ha encontrado otras patentes o publicaciones científicas en las que se describe el uso de zeolitas como aditivos del tabaco. Así, Cvetkovic y col. [Cvetkovic, N, Adnadjevich, B., Nikolic, M, “Catalytic reduction of NO and NO_x content in tobacco smoke”, *Beitraege zur Tabkforschubg International* 20 (1) (2002), 43] utilizan un catalizador basado en zeolita Cu-ZSM-5 con el fin de disminuir la cantidad de NO y NO_x en la corriente principal del humo del tabaco. Este aditivo puede incorporarse al filtro o mezclarse directamente con el tabaco y, de acuerdo con el mecanismo propuesto por estos autores, son las propiedades de adsorción del aditivo y la difusividad en el mismo las que determinan su actividad. Hay también otros autores que proponen el uso de ciertos aditivos, basándose en su capacidad de adsorción. Por ejemplo, Jianhua y col. [Jianhua, Z., Ying, W., Yilun, W, “Mesopore solid alkali, mesopore functional material, its preparation method and application”, CN 1460641, 2003-12-10] describen el uso de un catalizador sólido alcalino y de un material funcional basado en un tamiz molecular mesoporoso a base de silicio (por ejemplo MCM-41 o zeolitas NaA, NaY y ZSM-5), que contiene un lantanoide, actinoide o metal de transición, para la reducción de nitrosaminas por adsorción selectiva. El uso de zeolitas para la reducción de NFDMP e hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH) ha sido puesto de manifiesto también por Radojicic *et al.* [Radojicic, V., Nikolic, M., Adnadevic, B., Jovanovic, A., “Selective reduction of PAH content in cigarette tobacco smoke by catalytic cracking process”, *Physical Chemistry*, 2004].

Otros inventos también relacionados con los anteriores son, por ejemplo, el Shahtyar y col. [Shahryar R. R., Firooz Rasouli M., Hajaligol R.M., “Tobacco cut filler including metal oxide supported particles”, US 2005/0126583 A1, 15 June 2005], que describe el procedimiento para preparar aditivos a base de partículas que incluyen óxidos metálicos soportados. En dicho estudio, el aditivo se forma por combinación de las partículas y una disolución del precursor del óxido metálico con la composición del artículo para fumar. Otras patentes, como la de Stanbridge [Stanbridge K.A., “Incorporating additives into cigarette rods”, UK Patent Application GB 2229079 A, 19 September 1990], centran su objetivo en el procedimiento utilizado para incorporar los aditivos al tabaco. En este caso, el aditivo se deposita en la corriente de tabaco durante el proceso de elaboración del cigarrillo, utilizando un dispositivo que permite depositar el material, en forma de polvo o en forma líquida, en suspensión o como espuma. Por otro lado, cualquiera de los aditivos mencionados puede añadirse también directamente al tabaco utilizando las máquinas de liar cigarrillos descritas por Pascual [Pascual U.A., “Máquinas de liar cigarrillos y liar tabaco”, U 200202253, 18 September, 2002]. Resulta evidente que estos últimos ejemplos podrían estar parcialmente relacionados con algunas de las reivindicaciones de la presente patente, pero se refieren a aspectos y/o a materiales totalmente diferentes.

Quizá una de las patentes más relacionadas con el presente invento es la de Meier y col. [Meier M. W., Jost, W., Scanlan, F., EP 0 740 907 A1, 03.05.1995], que describe el uso de materiales zeolíticos, naturales y sintéticos, como aditivos para reducir los compuestos tóxicos en el humo del tabaco. En esta invención, se reivindica un artículo para fumar que está compuesto por un filtro, el tabaco y un envoltorio. Los aditivos, con características diferentes según sea el destino del aditivo, se incorporan tanto al filtro como al tabaco. Así, mientras que el aditivo que se introduce en el filtro es hidrofóbico, para mezclar con el tabaco se prefieren materiales hidrofílicos. Estos aditivos hidrofílicos se utilizan saturados de agua y consisten en zeolitas X, Y, L, mordenita y BETA, y se añaden al tabaco, utilizando o no agentes de adhesión, como por ejemplo gel de sílice. A temperaturas elevadas, estos materiales actúan como catalizadores y tienen efectos positivos de cara a la reducción de los compuestos tóxicos generados en la combustión del tabaco, sin afectar al sabor del mismo. Otra patente similar [Meier, M.W., “Process for treating tobacco with catalitically active material for reducing toxic components in tobacco smoke”, European Patent Application EP 1 234 511 A1,

26.02.2001] se centra en el proceso de preparación de los cigarrillos utilizando los aditivos previamente citados, sin necesidad de utilizar agentes adherentes. El procedimiento consiste en 1) distribuir el material catalíticamente activo en el tabaco y 2) presionar dicho material sobre el tabaco.

5 Dentro de este contexto, en el presente invento se describe el uso de un aditivo perteneciente al grupo formado por los siguientes materiales, para reducir la presencia de compuestos tóxicos y cancerígenos en el humo del tabaco: diferentes formas de zeolita BETA (H-BETA, Na-BETA, Na-Fe-BETA, Na-Ce-BETA, Na-Zr-BETA), diferentes formas de zeolita ZSM-5 (H-ZSM-5, Na-ZSM-5, Na-Fe-ZSM-5, Na-Ce-ZSM-5, Na-Zr-ZSM-5), diferentes formas de zeolita USY (H-USY, Na-USY, Na-Fe-USY, Na-Ce-USY, Na-Zr-USY), diferentes formas de aluminosilicato mesoporoso
10 MCM-41 (Na-MCM-41, Na-Fe-MCM-41, Na-Ce-MCM-41, Na-Zr-MCM-41), diferentes formas de aluminosilicato MCM-22 (Na-MCM-22, Na-Fe-MCM-22, Na-Ce-MCM-22, Na-Zr-MCM-22), óxidos de Fe, Ce o Zr y mezclas de éstos materiales. Como ya se ha dicho, a diferencia de otras aplicaciones en las que también se utilizan zeolitas o materiales relacionados con éstas, en la presente patente, los aditivos considerados, en forma de polvo, se añaden y se mezclan directamente con la picadura de tabaco, sin necesidad de usar ningún tipo de agente adhesivo o cualquier otro tipo de tecnología específica para la preparación de las mezclas. Hay que destacar que, mientras que en otras patentes se hace referencia a materiales muy concretos, como es el caso de la zeolita Cu-ZSM-5 en la patente de Cvetkovic y col. [Cvetkovic, N, Adnadjevich, B., Nikolic, M., "Catalytic reduction of NO and NO_x content in tobacco smoke", Beitrage zur Tabkforschung International 20 (1) (2002), 43], o de preparaciones de MCM-41 y diversas zeolitas con metales de transición o tierras raras en la patente de Jianhua y col. [Jianhua, Z., Ying, W., Yilun, W., "Mesopore solid alkali, mesopore functional material, its preparation method and application", CN 1460641, 2003-12-10], en la presente patente se describe el uso de un grupo considerablemente más amplio de materiales, entre los que se incluyen otras zeolitas además de la ZSM-5, tanto en sus formas ácida, neutra o intercambiadas con iones metálicos. No incluye ningún componente tóxico, ni materiales fibrosos. Por otro lado, el uso de los aditivos pertenecientes al grupo de materiales previamente citado permite obtener reducciones importantes en la generación de un número considerablemente
15 elevado de compuestos tóxicos y cancerígenos generados al fumar tabaco (CO, nicotina, alquitranes, aldehídos, etc.), a diferencia de lo que se reivindica en las patentes mencionadas, donde se refiere únicamente la reducción de unos pocos compuestos (NO y NO_x, en el caso de Cvetkovic y col., nitrosaminas en el caso de Jianhua y col. o NFDMP e hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH) en el caso de Radojicic y col.). Por otro lado, como ya se ha dicho, los materiales propuestos en la presente patente provocan una reducción muy importante de la cantidad de compuestos tóxicos y cancerígenos presentes en el humo del tabaco, debido a su papel como catalizadores de craqueo en los procesos de pirólisis y combustión del tabaco, más que a sus propiedades adsorbentes, que es la base del mecanismo propuesto por algunos de los autores anteriores [Cvetkovic y col. y Jianhua y col.].
20
25
30

Hay que hacer notar que el uso de los aditivos y de la metodología propuestos en la presente patente conduce a resultados sensiblemente superiores a los que se recogen en algunas de las patentes consultadas, donde también se propone el uso de algún material incluido en el grupo anteriormente citado. Así, por ejemplo, los resultados descritos por Meier y col. [Meier M. W., Jost, W., Scanlan, F., EP 0 740 907 A1, 03.05.1995] para la generación de alquitranes (tar) o nicotina cuando se utilizan las formas ácida y sódica de la zeolita BETA ponen de manifiesto diferencias mínimas con respecto al cigarrillo de referencia, fumado sin aditivo, mientras que los resultados observados al utilizar el procedimiento descrito en la presente patente suponen una reducción muy importante de dichas sustancias. Este hecho supone uno de los objetivos -y reivindicaciones- principales de la presente invención. Esta mejora es todavía más notable cuando se comparan los resultados de Meier y col. con los obtenidos con otros de los materiales aquí propuestos, por ejemplo con MCM-41. Por otro lado, en la presente patente se describe y se hace especial hincapié en la reducción drástica de ciertas sustancias tóxicas muy importantes, como por ejemplo el CO, a las que no se hace referencia en ninguna de las patentes revisadas que utilizan materiales relacionados con los propuestos en el presente trabajo.
35
40
45

El procedimiento propuesto es muy sencillo y puede utilizarse de manera altamente satisfactoria con cualquier tipo de preparación de tabaco (rubio, negro, hoja, picadura, tabaco de liar, tabaco de pipa y cualquier otro artículo susceptible de ser fumado). No obstante lo anterior, la aplicación de unas gotas de etanol o cualquier otro agente humectante puede facilitar el proceso de manufactura. Además, como ya se ha dicho, mediante el procedimiento descrito, se obtienen reducciones de los compuestos tóxicos que son sensiblemente superiores que los descritos en otras patentes relacionadas con ésta. Merece la pena resaltar que, incluso en aquellas patentes en que se propone la posibilidad de utilizar los aditivos con o sin agentes de adhesión [Meier M. W., Jost, W., Scanlan, F., EP 0 740 907 A1, 03.05.1995], al describir los diferentes ejemplos, éstos se mezclan con el tabaco vaporizándolos en forma de suspensión de la zeolita con C-Gel y LC-674, mientras que en el presente invento, las zeolitas se mezclan directamente con la picadura de tabaco y, a lo sumo, se añaden unas gotas de etanol para favorecer la humectación del catalizador. Por otro lado, en las reivindicaciones de la patente de Meier y col. se reconoce explícitamente que en el artículo para fumar, el catalizador se incorpora al tabaco utilizando un adhesivo. Este hecho es muy importante, ya que la presencia del adhesivo o la mezcla del elemento activo con otros componentes pueden provocar efectos indeseables de difusión interparticular o incluso bloqueo parcial o total de los poros del catalizador con la consiguiente pérdida de efectividad.
50
55
60

Independientemente de todo lo anterior, para la preparación de los cigarrillos se pueden utilizar diferentes tipos de equipos que facilitan y pueden llegar a mejorar la incorporación del aditivo a la picadura de tabaco, como por ejemplo mezcladores rápidos u orbitales, lechos fluidizados y lechos arrastrados, entre otros, así como tamices para separar y recircular el aditivo que no se hubiese fijado sobre las fibras del tabaco. Por otro lado, para otras preparaciones diferentes de los cigarrillos convencionales, donde la preparación de las mezclas tabaco-aditivo deba realizarse de manera manual por parte del propio fumador, puede utilizarse un dispensador que proporcione la cantidad adecuada
65

de catalizador para la preparación de tabaco rubio, negro, hoja, picadura, tabaco de liar, tabaco de pipa y cualquier otro artículo susceptible de ser fumado. Este dispensador puede consistir en un blister, donde cada cavidad contenga la cantidad seleccionada (entre 5 y 70 mg, de forma que se obtenga una dosificación entre 0.5 y 7% de aditivo con respecto al tabaco, que habitualmente se consumirá en porciones de alrededor de 1 g de tabaco), cápsulas individuales que contengan dichas cantidades, un recipiente que incluya una cucharilla calibrada o graduada o cualquier otro dispensador calibrado.

Otro aspecto importante es el tamaño y forma de las partículas del catalizador. Tamaños de partícula pequeños mejoran el contacto con el sólido y los gases desprendidos, pero pueden atravesar más fácilmente los filtros o el lecho de tabaco y pasar a los pulmones, por lo que es preciso tener en cuenta este aspecto y reducir o eliminar esta posibilidad. En todo caso resulta muy importante que este tipo de aditivos no contengan compuestos o elementos tóxicos ni que presenten una morfología fibrosa que podría resultar lesiva para la salud. En la presente invención se describe el uso de unos catalizadores que reúnen unas características adecuadas desde este punto de vista ya que poseen una morfología no fibrosa, aproximadamente esférica y un tamaño de partícula o agregados tal que, en las proporciones descritas en los ejemplos, no se observan en los filtros secundarios utilizados, lo que constituye una garantía de que no atraviesan el filtro convencional. Para otro tipo de aplicaciones puede resultar necesario ajustar el tamaño de partícula para garantizar este comportamiento.

Descripción

Tal y como se ha puesto de manifiesto en la sección anterior, se han descrito diferentes métodos para reducir la cantidad de sustancias tóxicas y cancerígenas procedentes de la combustión del tabaco, que se encuentran presentes en las corrientes principal y secundaria del humo que se genera al fumar tabaco. La presente invención se refiere al uso de aditivos para la eliminación directa de gran parte de estos compuestos no deseables de los gases y productos condensables que forman parte del humo del tabaco en productos directamente consumibles (paquetes de cigarrillos convencionales, puros, cigarros, etc.), así como de un dispensador para aquellas formas que requieran una manipulación previa para obtener el artículo que puede ser fumado (tabaco de liar-RYO-, tabaco para rellenar tubo-MYO-, tabaco de pipa, etc.).

Los aditivos cubiertos en esta patente, que permiten obtener resultados excelentes, se seleccionan del siguiente grupo: diferentes formas de zeolita BETA (H-BETA, Na-BETA, Na-Fe-BETA, Na-Ce-BETA, Na-Zr-BETA) diferentes formas de zeolita ZSM-5 (H-ZSM-5, Na-ZSM-5, Na-Fe-ZSM-5, Na-Ce-ZSM-5, Na-Zr-ZSM-5), diferentes formas de zeolita USY (H-USY, Na-USY, Na-Fe-USY, Na-Ce-USY, Na-Zr-USY), diferentes formas de aluminosilicato mesoporoso MCM-41 (Na-MCM-41, Na-Fe-MCM-41, Na-Ce-MCM-41, Na-Zr-MCM-41), diferentes formas de aluminosilicato MCM-22 (Na-MCM-22, Na-Fe-MCM-22, Na-Ce-MCM-22, Na-Zr-MCM-22), óxidos de Fe, Ce o Zr y mezclas de éstos materiales.

Estos aditivos presentan las características morfológicas y estructurales típicas de los tamices moleculares. Así pues, la zeolita USY presenta relaciones Si/Al menores y tamaño de poro mayor que la zeolita ZSM-5, y una estructura caracterizada por cavidades internas voluminosas, esencialmente esféricas ("supercages") unidas tetraédricamente a través de las aberturas de los poros, definidas por anillos de 12 átomos de oxígeno (anillos de 12 miembros o 12MR) [Boxiong S., Chunfei W., Rui W., Binbin G. and Cai L., "Pyrolysis of scrap tyres with zeolite USY", *Journal of Hazardous Materials*, in Press (2006)]. La zeolita ZSM-5 presenta un sistema de anillos de 10 miembros (10MR), con una red tridimensional de canales sinusoidales y circulares interconectados, con tamaños de poro de 5.3x5.6 Å y 5.1x5.5 Å e intersecciones entre los canales de 0.9 nm [N. Kumar, "Synthesis, modification and application of high silica catalysts in the transformation of light hydrocarbons to aromatic hydrocarbons", N. Kumar, Ph.D. thesis, Åbo Akademi University, Åbo/Turku, Finland, 1996]. La zeolita BETA presenta una estructura con orificios del tipo 12MR [J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 420 (1988), 375]. Esta zeolita presenta una estructura altamente desordenada, consistente en el crecimiento aleatorio de polimorfos A y B, con simetrías tetragonal y monoclinica, respectivamente, habitualmente en una proporción aproximada de 60:40 [Q. Li, A. Navrotsky, F. Rey, A. Corma, *Micropor. Mater.*, 59 (2003), 177]. Presenta dos tipos de canales rectos, en las direcciones /a/ y /b/ con diámetros de 7.3 x 6.8 Å para el sistema tetragonal y de 7.3 x 6.0 Å para el sistema monoclinico, y un canal sinusoidal en la dirección /c/, de 5.5 x 5.5 Å. La intersección de estos canales forma un sistema de poros de gran accesibilidad [J.C. Jansen, E.J. Creighton, S.L. Njo, H. Koningsveld and H. Bekkum, *Catal. Today*, 38 (1997), 205].

El material MCM-22 [M.K. Rubin, P. Chu, US patent 4954325, 1990] es un aluminosilicato, de preparación relativamente reciente, que fue obtenido por vez primera por Rubin y col. en 1990. La estructura del MCM-22 consiste en dos sistemas independientes de poros, uno de ellos compuesto por canales bidimensionales con aberturas de poro de 10 miembros (10MR) y el otro consiste en un sistema de supercajas con aberturas de 12 miembros (12MR). Debido a esta estructura porosa, el MCM-22 combina el comportamiento de ambos sistemas, 10MR y 12MR, que le confieren algunas propiedades catalíticas poco habituales. El material MCM-41 es también un aluminosilicato mesoporoso, que fue sintetizado por primera vez por Beck y col. en 1992 [J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy and C. T. Kresge, S. E. Schramm, *Chem. Mater.*, 6 (1994), 1816]. El MCM-41 presenta una disposición hexagonal de mesoporos, con un sistema de poros altamente regular, de tamaño variable entre 1.5 y 10 nm, que le confiere un área superficial considerablemente elevada. Esta propiedad es de gran importancia de cara a la reducción de los efectos nocivos del tabaco.

ES 2 301 392 A1

Todos estos materiales se encuentran ampliamente descritos en la bibliografía, como se ha ido poniendo de manifiesto en los párrafos precedentes, tanto en lo que se refiere a los procedimientos de obtención, como a sus características fisicoquímicas y estructurales.

5 Dentro del grupo de materiales al que se refiere esta patente, las formas no ácidas, cuando se utilizan como aditivos del tabaco de la manera descrita en esta aplicación, proporcionan excelentes resultados desde el punto de vista de la reducción de los productos tóxicos y peligrosos presentes en el humo del tabaco, ya que evitan los efectos negativos asociados a la posible hidrólisis de los materiales lignocelulósicos presentes en el tabaco, que puede producirse cuando se utilizan las formas ácidas en ambientes con un grado de humedad elevado.

10 En la Tabla 1 se muestran las características químicas y estructurales de algunos de los aditivos que se estudian en esta aplicación, como ejemplo representativo de este tipo de materiales. Para todos ellos, la relación Si/Al, la superficie externa y otras características pueden modificarse dentro de unos intervalos relativamente amplios con diferentes finalidades, sin que con ello se modifique sustancialmente el comportamiento y las propiedades generales del material.

15 Los materiales utilizados presentan tamaños de partícula del orden de 0.1-2 μm que, en muchos casos, se encuentran formando agregados de 20-30 μm . En las condiciones experimentales utilizadas en los ejemplos descritos en esta patente, los materiales descritos, con estas dimensiones de partículas, permiten conseguir resultados altamente satisfactorios desde el punto de vista de la reducción de compuestos tóxicos presentes en el humo del tabaco, sin que se observe una presencia significativa de partículas capaces de atravesar los filtros del cigarrillo. No obstante, para otras formas de tabaco susceptibles de ser fumadas, será preciso optimizar el tamaño de partícula de los aditivos de forma que éstos se encuentren presentes con un tamaño lo suficientemente pequeño como para producir buenos resultados, pero no tanto como para atravesar los filtros del cigarrillo o el lecho de tabaco.

25 Con el fin de demostrar el papel de los aditivos propuestos en esta patente, se fumaron: a) cigarrillos comerciales de referencia y b) cigarrillos a los que se incorporaron los aditivos, utilizando una máquina de fumar que funcionaba de acuerdo con las siguientes variables de operación:

30 *Condiciones de fumado de cigarrillos y de análisis de los productos generados*

- Se fuman simultáneamente 5 cigarrillos, siguiendo las especificaciones de la norma ISO 3308 (caladas de 2 s de duración, volumen aspirado 35 mL, frecuencia de caladas 60 s y pérdida de presión en la calada menor de 300 Pa).
- Los cigarrillos se acondicionan a temperatura ambiente y 60% de humedad relativa, manteniéndolos en un desecador provisto de una disolución saturada de nitrito sódico, al menos durante 48 h antes de ser fumados.
- Durante el proceso de fumar, el humo, incluyendo CO, CO₂ y otros productos no condensables, atraviesa el filtro del cigarrillo así como una trampa ubicada inmediatamente detrás de éste. Los productos no condensables se recogen en una bolsa Tediard para gases, que se reserva para su posterior análisis por cromatografía de gases (GC) y los productos condensables se recogen en el filtro del cigarrillo y en la trampa posterior. En ésta quedan retenidos los productos condensables que serían directamente inhalados por los fumadores.
- La presión de aspiración de la máquina de fumar es del orden de 150 cm de H₂O.
- Los productos condensables retenidos en la trampa posterior al filtro se extraen con 2-propanol, asegurándose que se recuperan todos los compuestos retenidos en la trampa. A continuación el extracto se seca con sulfato sódico y se reserva para su posterior análisis por GC.
- La determinación del contenido en CO y CO₂ en la fracción no condensable se lleva a cabo por GC, utilizando un detector de conductividad térmica (GC-TCD) y una columna Porapak Q, en un equipo SHIMADZU GC-14A, utilizando un calibrado mediante patrones externos. Las condiciones del análisis son:

55 Gas portador: He

Temperatura del inyector: 100°C

Temperatura del detector: 110°C

60 Volumen inyectado: 250 μL

- El resto de componentes no condensables se analizan por GC con detector de ionización de llama (GC-FID), utilizando una columna a GAS-PRO y las siguientes condiciones:

65 Gas portador: He

Temperatura del inyector: 150°C

ES 2 301 392 A1

Temperatura del detector: 230°C

Volumen inyectado: 150 μ L

- 5
- Los compuestos condensables (extraídos con 2-propanol) se analizan por GC con detector por espectrometría de masas (GC-MS), utilizando una columna HP-5MS y las siguientes condiciones:

Gas portador: He

10 Temperatura del inyector: 50°C

Temperatura del detector: 230°C

15 Volumen inyectado: 1 μ L

- Para la determinación de las cantidades obtenidas de cada compuesto, se lleva a cabo la integración del área bajo los picos cromatográficos y se utilizan los factores de respuesta correspondientes.

Condiciones de preparación de los cigarrillos

20

Para llevar a cabo todos los ensayos se prepararon cigarrillos en los que la fibra de tabaco se mezclaba manualmente con el catalizador, ayudándose con unas gotas de etanol. Esta operación se realizaba sobre un tamiz que permitía separar el catalizador que no quedaba adherido al tabaco, de forma que se obtenía un porcentaje de catalizador en las mezclas nominal, que correspondía a la cantidad de catalizador inicialmente pesada, y otro real, que era el finalmente retenido por la muestra. Otros agentes alternativos al etanol que pueden servir para ayudar en el proceso de mezcla tabaco-catalizador son el agua, la glicerina y otros disolventes similares, que no afectan a las propiedades del tabaco y que se evaporan con relativa facilidad. No obstante lo anterior, las mezclas pueden realizarse también de manera satisfactoria sin necesidad de utilizar ninguna de estas sustancias.

25

30 Ejemplos

A continuación se presentan las características correspondientes a algunos ejemplos que permiten ilustrar los resultados que se puede conseguir con la utilización de los aditivos propuestos. Se indica el porcentaje nominal de cada tipo de aditivo. El tabaco utilizado, tanto en los cigarrillos de referencia como en las diferentes mezclas con los aditivos, fue siempre un tabaco rubio comercial de la misma marca.

35

a) Ejemplos correspondientes a diferentes mezclas tabaco-aditivo

En todos los casos se utiliza un porcentaje nominal de un 10% en peso de aditivo. Los cigarrillos se prepararon utilizando el procedimiento descrito en “condiciones de preparación de los cigarrillos” y utilizando los aditivos que se indica a continuación:

40

45

50

55

60

65

| Mezclas |
|---|
| Tabaco |
| Tabaco + H-MCM-22 10% |
| Tabaco + Na-MCM-22 10% |
| Tabaco + Na-Fe-MCM-22 10% |
| Tabaco + H-MCM-41 10% |
| Tabaco + Na-MCM41 10% |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% |
| Tabaco + Na-Fe-MCM-41 +CeO ₂ 10% |
| Tabaco + H-USY 10% |
| Tabaco + H-ZSM-5 10% |
| Tabaco + Beta 10% |
| Tabaco + Na-Beta 10% |

ES 2 301 392 A1

b) Ejemplos correspondientes a mezclas tabaco-aditivo con diferente concentración de aditivo

El aditivo utilizado es en todos los casos Na-Fe-MCM-41. Se indican los porcentajes en peso de catalizador. Los cigarrillos se prepararon utilizando el procedimiento descrito en “condiciones de preparación de los cigarrillos” y utilizando las concentraciones nominales (porcentaje en peso) que se indica a continuación:

| Mezclas | % aditivo |
|------------------|-----------|
| Na-Fe-MCM-41 1% | 1 |
| Na-Fe-MCM-41 4% | 4 |
| Na-Fe-MCM-41 7% | 7 |
| Na-Fe-MCM-41 10% | 10 |

Resultados obtenidos: a) Ejemplos correspondientes a diferentes mezclas tabaco-aditivo

En las tablas 2, 3 y 4 se presentan los resultados obtenidos al fumar los cigarrillos utilizando las condiciones de preparación de los cigarrillos, las condiciones de fumado y de análisis de los productos generados y los ejemplos del grupo a), correspondientes a diferentes mezclas tabaco-aditivo. Se muestran los valores obtenidos para:

- CO y CO₂, en mg de compuesto/cigarrillo
- cantidad de algunos productos tóxicos, en mg de compuesto/cigarrillo
- porcentaje de líquidos, gases y cenizas generados
- materia particulada total (TPM) en mg/cigarrillo, calculada como:

$$m_{\text{TPM}} = \frac{m_1 - m_0}{q}$$

donde

m_0 es la masa de la trampa posterior al filtro, en mg, antes de fumar

m_1 es la masa de la trampa posterior al filtro, en mg, después de fumar q cigarrillos

q es el número de cigarrillos fumados

Las tablas 2 a 4 ponen de manifiesto que los aditivos propuestos, en sus formas ácida, sódica e intercambiada con hierro, así como sus mezclas con óxidos de Ce y Zr, cuando se mezclan con el tabaco en las proporciones descritas, proporcionan una reducción significativa de la cantidad de compuestos tóxicos que aparecen en el humo del tabaco. Esta reducción supone a su vez una disminución de los potenciales efectos negativos que causa el humo del tabaco en los fumadores y en los fumadores pasivos, sin provocar cambios apreciables en las propiedades organolépticas y en el sabor y en la consistencia del tabaco, y sin la generación aparente de otros compuestos no deseables. Por otro lado, no sólo se reducen los compuestos tóxicos, sino que, en general, también disminuye de manera apreciable la cantidad total de gases y de líquidos que se forman al fumar el cigarrillo (materia total particulada, TPM, más los líquidos retenidos en el filtro), mientras que aumenta el residuo sólido junto con las cenizas. Al finalizar el proceso de fumar el cigarrillo, los aditivos quedan retenidos en las cenizas o en el tabaco que no ha sido fumado.

Tal y como se ha puesto de manifiesto con anterioridad, el uso de estos aditivos provoca una reducción importante de las sustancias tóxicas presentes en el humo del tabaco, como por ejemplo CO, CO₂, nicotina, etc., así como de la cantidad total de productos líquidos y gaseosos. Por ejemplo, en la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para la producción de CO y CO₂, expresada como mg de compuesto/cigarrillo, para un cigarrillo de referencia y para mezclas con algunos de los aditivos, que pueden considerarse representativos del resto. Como puede verse, cuando se utilizaron los aditivos propuestos, se obtuvieron reducciones del orden del 24-88% en la cantidad de CO generada, con respecto al cigarrillo de referencia, mientras que la reducción en la formación de CO₂ puede llegar a alcanzar el 0-84%. Por otro lado, de acuerdo con los datos que se presentan en la tabla 3, y tal y como ya se ha puesto de manifiesto, los materiales estudiados también reducen la cantidad total de productos líquidos y gaseosos generados, de forma que, por ejemplo, se observan reducciones del orden del 37- 97% en la TPM, mientras que el residuo sólido generado aumenta. En la tabla 4 se presentan, a título de ejemplo, los resultados obtenidos para la producción de algunos compuestos

ES 2 301 392 A1

tóxicos y cancerígenos que aparecen en el humo del tabaco. Como puede verse, en la mayoría de los casos, el uso de los aditivos propuestos proporciona una reducción de más del 50% para la mayoría de los compuestos. Por ejemplo, cuando se utiliza Na-MCM-41 como aditivo, se observaron las siguientes reducciones con respecto al cigarrillo de referencia: CO₂, 81.4%; CO, 84.4%; TPM, 97.1%; glicerina, 32.5%; neofitadieno, 72.1%; nicotina, 79.1%; acetona, 57.5%; acetaldehído, 70.3%; hidroquinona, 79.7%, propionaldehído, 49.3%; acroleína, 69.1%; crotonaldehído, 62.2%; isobutiraldehído, 66.7%, furano, 63.8% y benceno, 62.2%.

Todas las mezclas descritas pueden prepararse también mediante el uso de mezcladores rápidos, lechos fluidizados o arrastrados y cualquier otro tipo de equipos que favorezcan la mezcla entre la fibra de tabaco y el aditivo. También pueden utilizarse tamices para separar y recircular el aditivo que no se hubiese fijado sobre las fibras del tabaco. Por otro lado, para otras preparaciones diferentes de los cigarrillos convencionales, donde la preparación de las mezclas tabaco-aditivo deba realizarse de manera manual por parte del propio fumador, puede utilizarse un dispensador que proporcione la cantidad adecuada de catalizador para la preparación de tabaco rubio, negro, hoja, picadura, tabaco de liar, tabaco de pipa y cualquier otro artículo susceptible de ser fumado. Este dispensador puede consistir en un blister, donde cada cavidad contenga la cantidad seleccionada (entre 5 y 70 mg, de forma que se obtenga entre 0.5 y 7% con respecto al tabaco, que habitualmente se consumirá en porciones de alrededor de 1 g de tabaco), cápsulas individuales que contengan dichas cantidades, un recipiente que incluya una cucharilla calibrada o graduada o cualquier otro dispensador calibrado. Para preparar el producto listo para fumar (MYO, RYO, pipa u otras formas), el contenido del dispensador calibrado se vierte sobre la fibra de tabaco y se mezcla cuidadosamente con la mano. Este procedimiento garantiza excelentes resultados, tan buenos como los que se presentan en las tablas 2 a 4.

Resultados obtenidos: b) Ejemplos correspondientes a mezclas tabaco-aditivo con diferente concentración de aditivo

Se ha estudiado también la influencia de la concentración del aditivo en las mezclas aditivo-tabaco. Para ello se prepararon mezclas con un porcentaje nominal de catalizador comprendido entre el 1 y el 10%, utilizando el procedimiento descrito con anterioridad. A título de ejemplo, en las tablas 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos cuando se utiliza Na-Fe- MCM-41 como aditivo. Como puede verse, los mejores resultados se alcanzan cuando se usa la máxima concentración de aditivo, aunque en las mezclas con un 3-7% se obtienen también excelentes resultados, que pueden ajustarse en función de la reducción de los compuestos tóxicos deseada.

TABLA 1

Valores típicos de diferentes propiedades de algunos de los aditivos estudiados en esta patente (^aBJH; ^bmétodo BET, isotermas de adsorción de N₂; ^cmétodo t, isotermas de adsorción de N₂; ^dmedido a P/P₀=0.995, isotermas de adsorción de N₂; ^eXRF, ^fTPD de NH₃, ^gNMR)

| PROPIEDAD | BETA | H-ZSM-5 | H-USY |
|---|------------------------|---------|-------|
| Tamaño de poro (nm) ^a | 0.66x0.67 0.56x0.56 | 0.55 | 0.74 |
| Área BET (m ² /g) ^b | 510 | 341 | 614 |
| Área superficial externa (m ² /g) ^c | 183 | 38 | 28 |
| Volumen de poros (cm ³ /g) ^d | 0.17 | 0.18 | 0.35 |
| Relación Si/Al ^e | 25 | 22 | 4.8 |
| Acidez (mmol/g) ^f | 2.1 | 2.0 | 2.1 |
| Acidez asociada a centros débiles ^f | 1.1 | 1.2 | 2.1 |
| Acidez asociada a centros fuertes ^f | 0.97 | 0.88 | - |
| T _{desorción} NH ₃ (°C) ^f centros ácidos débiles | 190 | 166 | 154 |
| T _{desorción} NH ₃ (°C) ^f centros ácidos fuertes | 370 | 416 | - |

ES 2 301 392 A1

TABLA 1 (continuación)

| PROPIEDAD | H-MCM-41 | Na-MCM-41 | Na-Fe-MCM-41 |
|---|-----------------|------------------|---------------------|
| Tamaño de poro (nm) ^a | 1.9 | 1.9 | 1.8 |
| Área BET (m ² /g) ^b | 956 | 1174 | 1142 |
| Área superficial externa (m ² /g) ^c | 115 | 120 | 234 |
| Volumen de poros (cm ³ /g) ^d | 0.62 | 0.78 | 0.70 |
| Relación Si/Al ^e | 18 | 21 | 88 |
| Acidez (mmol/g) ^f | 0.75 | 0.43 | 0.40 |
| Acidez asociada a centros débiles ^f | 0.75 | 0.43 | 0.25 |
| Acidez asociada a centros fuertes ^f | - | - | 0.15 |
| T _{desorción} NH ₃ (°C) ^f centros ácidos débiles | 380 | 380 | 251 |
| T _{desorción} NH ₃ (°C) ^f centros ácidos fuertes | - | - | 490 |

TABLA 1 (continuación)

| PROPIEDAD | H-MCM-22 | Na-MCM-22 | Na-Fe-MCM-22 |
|---|-----------------|------------------|---------------------|
| Tamaño de poro (nm) ^a | 0.71x0.71x1.81 | 0.71x0.71x1.81 | 0.71x0.71x1.81 |
| Área BET (m ² /g) ^b | 410 | 440 | 400 |
| Área superficial externa (m ² /g) ^c | 75 | 79 | 76 |
| Volumen de poros (cm ³ /g) ^d | 0.34 | 0.37 | 0.33 |
| Relación Si/Al ^e | 18 | 18 | 18 |
| Acidez (mmol/g) ^f | 1.2 | 0.95 | 1.2 |
| Acidez asociada a centros débiles ^f | 0.82 | 0.79 | 0.82 |
| Acidez asociada a centros fuertes ^f | 0.38 | 0.16 | 0.41 |
| T _{desorción} NH ₃ (°C) ^f centros ácidos débiles | 300 | 300 | 300 |
| T _{desorción} NH ₃ (°C) ^f centros ácidos fuertes | 500 | 500 | 500 |

ES 2 301 392 A1

TABLA 2

Contenido en CO₂ y CO en el humo del tabaco generado bajo condiciones controladas

| Muestra | CO₂ (mg/cigarrillo) | CO (mg/cigarrillo) |
|---|---------------------------------------|---------------------------|
| Tabaco | 29.08 | 4.74 |
| Tabaco + H-MCM-22 10% | 9.79 | 1.49 |
| Tabaco + H-MCM-41 10% | 4.74 | 0.57 |
| Tabaco + Na-MCM41 10% | 5.41 | 0.74 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% | 7.02 | 1.10 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM-41 +CeO ₂ | 19.55 | 3.62 |
| Tabaco + H-USY 10% | 19.24 | 1.90 |
| Tabaco + H-ZSM-5 10% | 30.00 | 2.99 |
| Tabaco + H-Beta 10% | 10.0 | 1.0 |
| Tabaco + Na-Beta 10% | 20.25 | 2.52 |

TABLA 3

TPM obtenido al fumar tabaco bajo condiciones controladas

| Muestra | TPM (mg/cigarrillo) |
|---|--------------------------------|
| Tabaco | 6.88 |
| Tabaco + H-MCM-22 10% | 0.40 |
| Tabaco + H-MCM-41 10% | 0.82 |
| Tabaco + Na-MCM41 10% | 0.20 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% | 1.12 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM-41 +CeO ₂ | 3.75 |
| Tabaco + H-USY 10% | 3.00 |
| Tabaco + H-ZSM-5 10% | 3.95 |
| Tabaco + H-Beta 10% | 4.31 |
| Tabaco + Na-Beta 10% | 3.30 |

ES 2 301 392 A1

TABLA 4

Generación (mg compuesto/cigarrillo) de diferentes compuestos tóxicos presentes en los gases y en los productos condensables retenidos en la trampa posterior al filtro al fumar tabaco bajo condiciones controladas

| <i>Muestra</i> | <i>Fenol</i> | <i>Glicerina</i> | <i>p-Cresol</i> |
|---|--------------|------------------|-----------------|
| Tabaco | 0.0026 | 0.0120 | 0.0029 |
| Tabaco + H-MCM-22 10% | --- | --- | --- |
| Tabaco + H-MCM-41 10% | 0.0001 | 0.0010 | 0.0004 |
| Tabaco + Na-MCM41 10% | --- | 0.0081 | <0.0001 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% | --- | --- | --- |
| Tabaco + Na-Fe-MCM-41 +CeO ₂ | 0.0013 | 0.0020 | 0.0014 |
| Tabaco + H-USY 10% | --- | 0.0251 | 0.0010 |
| Tabaco + H-ZSM-5 10% | 0.0024 | 0.0347 | 0.0019 |
| Tabaco + Beta 10% | 0.0026 | 0.0402 | 0.0014 |
| Tabaco + Na-Beta | --- | 0.0299 | 0.0003 |

TABLA 4 (continuación)

| <i>Muestra</i> | <i>Hidroquinona</i> | <i>Nicotina</i> | <i>Neofitadieno</i> |
|---|---------------------|-----------------|---------------------|
| Tabaco | 0.0158 | 0.3979 | 0.0280 |
| Tabaco + H-MCM-22 10% | --- | 0.0238 | 0.0014 |
| Tabaco + H-MCM-41 10% | 0.0007 | 0.0316 | 0.0018 |
| Tabaco + Na-MCM41 10% | 0.0032 | 0.0814 | 0.0078 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% | 0.0019 | 0.0583 | 0.0038 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM-41 +CeO ₂ | 0.0077 | 0.2270 | 0.0164 |
| Tabaco + H-USY 10% | 0.0057 | 0.1460 | 0.0188 |
| Tabaco + H-ZSM-5 10% | 0.0110 | 0.3059 | 0.0244 |
| Tabaco + Beta 10% | 0.0108 | 0.2324 | 0.0173 |
| Tabaco + Na-Beta | 0.0046 | 0.1453 | 0.0107 |

ES 2 301 392 A1

TABLA 4 (continuación)

| <i>Muestra</i> | <i>Acetona</i> | <i>Propionaldehído</i> | <i>Acroleína</i> |
|---|----------------|------------------------|------------------|
| Tabaco | 0.0920 | 0.0144 | 0.0136 |
| Tabaco + H-MCM-22 10% | 0.0075 | --- | --- |
| Tabaco + H-MCM-41 10% | 0.0029 | --- | --- |
| Tabaco + Na-MCM41 10% | 0.0391 | 0.0073 | 0.0042 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% | 0.0457 | 0.0077 | 0.0070 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM-41 +CeO ₂ | 0.0491 | 0.0075 | 0.0073 |
| Tabaco + H-USY 10% | 0.0587 | 0.0123 | 0.0079 |
| Tabaco + H-ZSM-5 10% | 0.0968 | 0.0336 | 0.0191 |
| Tabaco + Beta 10% | 0.0419 | 0.0097 | 0.0090 |
| Tabaco + Na-Beta | 0.0295 | 0.0057 | 0.0059 |

TABLA 4 (continuación)

| <i>Muestra</i> | <i>Croton- aldehído</i> | <i>Isobutir- aldehído</i> | <i>Tolueno</i> | <i>Benceno</i> |
|---|-----------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|
| Tabaco | 0.0045 | 0.0060 | 0.0013 | 0.0037 |
| Tabaco + H-MCM-22 10% | 0.0012 | --- | <0.0001 | 0.0002 |
| Tabaco + H-MCM-41 10% | --- | --- | --- | 0.0026 |
| Tabaco + Na-MCM41 10% | 0.0017 | 0.0020 | 0.0002 | 0.0014 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% | 0.0027 | 0.0025 | 0.0004 | 0.0018 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM-41 +CeO ₂ | 0.0019 | 0.0025 | 0.0004 | 0.0017 |
| Tabaco + H-USY 10% | 0.0017 | 0.0030 | 0.0005 | 0.0024 |
| Tabaco + H-ZSM-5 10% | 0.0045 | 0.0068 | 0.0013 | 0.0047 |
| Tabaco + Beta 10% | 0.0029 | 0.0039 | 0.0006 | 0.0024 |
| Tabaco + Na-Beta | 0.0018 | 0.0018 | 0.0005 | 0.0024 |

ES 2 301 392 A1

TABLA 4 (continuación)

| <i>Muestra</i> | <i>Acetonitrilo</i> | <i>Acetaldehido</i> | <i>Furano</i> |
|---|---------------------|---------------------|---------------|
| Tabaco | 0.0156 | 0.1225 | 0.0116 |
| Tabaco + H-MCM-22 10% | --- | 0.0107 | 0.0040 |
| Tabaco + H-MCM-41 10% | --- | 0.0069 | 0.0048 |
| Tabaco + Na-MCM41 10% | --- | 0.0364 | 0.0042 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% | 0.0023 | 0.0436 | 0.0052 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM-41 +CeO ₂ | 0.0056 | 0.0478 | 0.0053 |
| Tabaco + H-USY 10% | 0.0041 | 0.0578 | 0.0086 |
| Tabaco + H-ZSM-5 10% | 0.0175 | 0.1237 | 0.0124 |
| Tabaco + Beta 10% | 0.0067 | 0.0764 | 0.0082 |
| Tabaco + Na-Beta | 0.0050 | 0.0621 | 0.0099 |

TABLA 5

TPM obtenido al fumar tabaco bajo condiciones controladas

| <i>Muestra</i> | <i>TPM (mg/cigarrillo)</i> |
|-------------------------|--------------------------------|
| Tabaco | 6.88 |
| Tabaco+Na-Fe-MCM-41 1% | 6.39 |
| Tabaco+Na-Fe-MCM-41 4% | 4.75 |
| Tabaco+Na-Fe-MCM-41 7% | 1.57 |
| Tabaco+Na-Fe-MCM-41 10% | 1.12 |

TABLA 6

Generación (mg compuesto/cigarrillo) de diferentes compuestos tóxicos presentes en los gases y en los productos condensables retenidos en la trampa posterior al filtro al fumar tabaco bajo condiciones controladas

| <i>Muestra</i> | <i>Fenol</i> | <i>Glicerina</i> | <i>p-Cresol</i> |
|--------------------------|--------------|------------------|-----------------|
| Tabaco | 0.0026 | 0.0120 | 0.0029 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 1% | 0.0025 | 0.0083 | 0.0046 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 4% | 0.0021 | 0.0047 | 0.0024 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 7% | 0.0008 | 0.0031 | 0.0004 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% | --- | --- | --- |

ES 2 301 392 A1

TABLA 6 (continuación)

| <i>Muestra</i> | <i>Hidroquinona</i> | <i>Nicotina</i> | <i>Neofitadieno</i> |
|--------------------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| Tabaco | 0.0158 | 0.3979 | 0.0280 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 1% | 0.0140 | 0.3900 | 0.0280 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 4% | 0.0103 | 0.3000 | 0.0217 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 7% | 0.0040 | 0.0905 | 0.0078 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% | 0.0019 | 0.0583 | 0.0038 |

TABLA 6 (continuación)

| <i>Muestra</i> | <i>Acetona</i> | <i>Propionaldehído</i> | <i>Acroleína</i> |
|--------------------------|----------------|------------------------|------------------|
| Tabaco | 0.0920 | 0.0144 | 0.0136 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 1% | 0.0900 | 0.0085 | 0.0072 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 4% | 0.0588 | 0.0077 | 0.0067 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 7% | 0.0260 | 0.0050 | 0.0045 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% | 0.0257 | 0.0057 | 0.0040 |

TABLA 6 (continuación)

| <i>Muestra</i> | <i>Croton- aldehído</i> | <i>Isobutir- aldehído</i> | <i>Tolueno</i> | <i>Benceno</i> |
|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|
| Tabaco | 0.0045 | 0.0060 | 0.0013 | 0.0037 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 1% | 0.0028 | 0.0039 | 0.0006 | 0.0019 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 4% | 0.0018 | 0.0032 | 0.0007 | 0.0019 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 7% | 0.0013 | 0.0024 | 0.0006 | 0.0012 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% | 0.0010 | 0.0020 | 0.0004 | 0.0012 |

TABLA 6 (continuación)

| <i>Muestra</i> | <i>Acetonitrilo</i> | <i>Acetaldehído</i> | <i>Furano</i> |
|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------|
| Tabaco | 0.0156 | 0.1225 | 0.0116 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 1% | 0.0153 | 0.0718 | 0.0073 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 4% | 0.0115 | 0.0528 | 0.0063 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 7% | 0.0083 | 0.0287 | 0.0036 |
| Tabaco + Na-Fe-MCM41 10% | 0.0023 | 0.0300 | 0.0032 |

ES 2 301 392 A1

REIVINDICACIONES

1. Uso de un aditivo para su mezcla con el tabaco, **caracterizado** porque dicho aditivo se selecciona entre el grupo formado por:

- a) zeolitas del tipo ZSM-5 o USY en sus formas ácidas, sódicas o intercambiadas con hierro, cerio o zirconio;
- b) aluminosilicatos mesoporosos en sus formas ácidas, sódicas o intercambiadas con hierro;
- c) mezclas de los anteriores materiales con óxidos de hierro, cerio o circonio; y
- d) mezclas de los anteriores materiales

para reducir la cantidad de sustancias tóxicas y cancerígenas presentes en el humo del tabaco.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado** porque el aditivo se selecciona entre el grupo formado por H-ZSM-5, Na-ZSM-5, Na-Fe-ZSM-5, Na-Ce-ZSM-5, Na-Zr-ZSM-5, H-USY, Na-USY, Na-Fe-USY, Na-Ce-USY, Na-Zr-USY, Na-MCM-41, Na-Fe-MCM-41, Na-Ce-MCM-41, Na-Zr-MCM-41, Na-MCM-22, Na-Fe-MCM-22, Na-Ce-MCM-22, Na-Zr-MCM-22, mezclas de las anteriores con óxidos de Fe, Ce o Zr; y mezclas de éstos materiales.

3. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 2, **caracterizado** porque el aditivo se selecciona entre el grupo formado por las formas sódica e intercambiada con hierro de las zeolitas o aluminosilicatos, mezclas de óxidos de Fe, Ce o Zr con alguno de los anteriores materiales, y mezclas de los anteriores.

4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, **caracterizado** porque el aditivo se selecciona entre el grupo formado por Na-MCM-41, Na-Fe-MCM-41, Na-Ce-MCM-41, Na-Zr-MCM-41, sus mezclas con óxidos de Fe, Ce o Zr; y mezclas de éstos materiales.

5. Uso del aditivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, **caracterizado** porque se reducen los compuestos tóxicos y cancerígenos en la corriente principal y en la corriente secundaria del humo del tabaco.

6. Composición que comprende cualquier forma de tabaco rubio, negro, hoja, picadura, tabaco de liar (RYO), tabaco para rellenar tubos (MYO), tabaco de pipa o cualquier otro artículo susceptible de ser fumado, con al menos un aditivo seleccionado de entre el grupo formado por:

- a) zeolitas del tipo ZSM-5 o USY en sus formas ácidas, sódicas o intercambiadas con hierro, cerio o zirconio;
- b) aluminosilicatos mesoporosos en sus formas ácidas, sódicas o intercambiadas con hierro;
- c) mezclas de los anteriores materiales con óxidos de hierro, cerio o circonio; y
- d) mezclas de los anteriores materiales.

7. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada** porque el aditivo se selecciona entre el grupo formado por H-ZSM-5, Na-ZSM-5, Na-Fe-ZSM-5, Na-Ce-ZSM-5, Na-Zr-ZSM-5, H-USY, Na-USY, Na-Fe-USY, Na-Ce-USY, Na-Zr-USY, Na-MCM-41, Na-Fe-MCM-41, Na-Ce-MCM-41, Na-Zr-MCM-41, Na-MCM-22, Na-Fe-MCM-22, Na-Ce-MCM-22, Na-Zr-MCM-22, mezclas de las anteriores con óxidos de Fe, Ce o Zr; y mezclas de éstos materiales.

8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 7, **caracterizada** porque el aditivo se selecciona entre el grupo formado por las formas sódica e intercambiada con hierro de las zeolitas o aluminosilicatos, mezclas de óxidos de Fe, Ce o Zr con alguno de los anteriores materiales, y mezclas de los anteriores.

9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 8, **caracterizada** porque el aditivo se selecciona entre el grupo formado por Na-MCM-41, Na-Fe-MCM-41, Na-Ce-MCM-41, Na-Zr-MCM-41, sus mezclas con óxidos de Fe, Ce o Zr; y mezclas de éstos materiales.

10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 9, **caracterizada** porque el aditivo se encuentra en concentraciones comprendidas entre el 1 y el 10% en peso con respecto al tabaco.

11. La composición de acuerdo con la reivindicación anterior 10, **caracterizada** porque el aditivo se encuentra en concentraciones comprendidas entre el 3 y el 7% en peso con respecto al tabaco.

12. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 11, **caracterizado** porque el aditivo tiene un tamaño de partícula comprendido entre 0.1-2 μm .

ES 2 301 392 A1

13. Procedimiento de preparación de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 12, **caracterizado** porque comprende poner en contacto el tabaco con la cantidad adecuada de aditivo, y mezclar ambos componentes.

5 14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior 13, **caracterizado** porque además se añade agua, etanol, glicerina o mezcla de los mismos.

10 15. Kit para la preparación de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 6 a 14, **caracterizado** porque comprende compartimentos separados para tabaco y aditivo, en las proporciones adecuadas, e instrucciones para su preparación.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 301 392

② Nº de solicitud: 200602816

③ Fecha de presentación de la solicitud: 07.11.2006

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **A24B 15/28** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| A | EP 740907 A1 (F.J. BURRUS, SA) 06.11.1996, página 11, línea 11 - página 12, línea 25; tablas XI,XII. | 1-15 |
| A | US 2005133054 A (FOURNIER et al.) 23.06.2005, todo el documento. | 1-15 |
| A | US 3572348 A (NORMAN, VELLO et al.) 23.03.1971, todo el documento. | 1-15 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

23.01.2008

Examinador

N. Vera Gutiérrez

Página

1/1