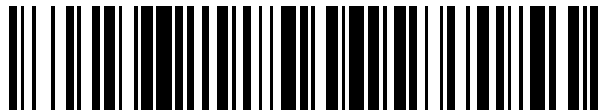


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 482 490**

21 Número de solicitud: 201201266

51 Int. Cl.:

A24B 15/28 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

21.12.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.08.2014

Fecha de la concesión:

11.05.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

19.05.2015

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.0%)
Ctra S. Vicente del Raspeig s/n
03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**MARCILLA GOMIS, Antonio Francisco;
GÓMEZ DE SIRUANA, Amparo;
BELTRÁN RICO, María Isabel;
MARTÍNEZ CASTELLANOS, Isabel y
BERENGUER MUÑOZ, Deseada**

54 Título: **Aluminosilicato SAB-15 como aditivo para la reducción de los compuestos tóxicos y cancerígenos presentes en el humo del tabaco**

57 Resumen:

La presente invención se refiere al uso del aluminosilicato SAB-15, o sus formas ácidas, sódicas, intercambiadas con Fe, Na, K, Ca, Ce, Zr, sus óxidos de Fe, Na, K, Ca, Ce, Zr y mezclas de los mismos como aditivo para reducir las sustancias tóxicas y cancerígenas presentes en el humo del tabaco.

ES 2 482 490 B1

ALUMINOSILICATO SAB-15 COMO ADITIVO PARA LA REDUCCIÓN DE LOS COMPUESTOS TÓXICOS Y CANCERÍGENOS PRESENTES EN EL HUMO DEL TABACO

DESCRIPCIÓN

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al uso de aluminosilicatos en particular, SAB-15 como aditivo para la reducción de los compuestos tóxicos y cancerígenos presentes en el humo del tabaco.

Estado de la técnica

10 El hábito de fumar tabaco ha representado y representa un problema global con consecuencias muy negativas sobre la salud de los seres humanos. Su impacto sobre los departamentos o ministerios de salud pública resulta de gran importancia. En el tabaco y en el humo que se genera en su combustión se han identificado más de 4000 compuestos diferentes [R.R. Baker, *Progress in Energy and Combustion Science*, 32 (2006), 373], de
15 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 y se utiliza como un índice de referencia para medir el grado
20 de exposición al humo del tabaco.

El proceso de fumar un cigarrillo genera la aparición de dos tipos de corrientes de humo, la denominada corriente principal y la corriente secundaria. 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.

25 En la patente EP2092838 se describe el uso de ciertas zeolitas y otros aluminosilicatos y sólidos mesoporosos, en diferentes formas y con composiciones diversas, adicionándolos y mezclándolos directamente con el tabaco en forma de polvo, sin necesidad de usar ningún tipo de adhesivo o tecnología especial, como aditivos del tabaco para reducir drásticamente la cantidad de compuestos tóxicos y/o cancerígenos que se generan al fumar y que
30 aparecen en las corrientes principal y secundaria del humo del tabaco.

La solicitud de patente US2005133052, describe el uso de tamices moleculares de aluminosilicatos mesoporosos modificados con grupos aminoalquilsililo en filtros para

retener determinados compuestos.

La solicitud de patente US 20050133051 propone el uso de filtros que contienen materiales compuestos por una matriz de alúmina o aluminosilicato poroso que contiene partículas adsorbentes de carbón activado o zeolitas para eliminar de manera selectiva determinados compuestos del humo del tabaco.

La solicitud de patente WO 2004110183 A2 describe filtros que contienen un catalizador disperso en una matriz de aluminosilicato poroso, con el fin de transformar el CO del humo de los cigarrillos en CO₂.

En la solicitud de patente WO 2004086888 se describe un filtro que incluye por lo menos 2 segmentos de adsorbentes monolíticos porosos, que son capaces de eliminar selectivamente componentes de la corriente gaseosa de humo, y un segmento de mezcla entre ambos.

La solicitud de patente CN102242527 propone el uso de papel de cigarrillos que contiene un adsorbente microencapsulado que permite reducir el contenido de sustancias tóxicas en el humo del tabaco. Entre los distintos materiales adsorbentes utilizados se encuentran uno o más óxidos de Cu, Mn, Zn, Fe, Al, Ti, etc., así como materiales compuestos donde los óxidos están soportados por zeolitas, MCM-48, o SBA-15.

Zhu y col. [Zhou, F.N. Gu, L. Gao, J.Y. Yang, W.G. Lin, J., Yang, Y., Wang, J. H. Zhu, Catalysis Today, 166(1), (2011), 39 y Zhou, Gao, Gu, Yang, Yang, Wei, Wang y Zhu, Weinheiman der Bergstrasse, Germany, 15(27), (2009), 6748] han descrito el uso de SBA-15 para reducir selectivamente la concentración de nitrosaminas específicas del tabaco (TSNA) en el humo del tabaco, sin embargo, este artículo se centra en la síntesis, caracterización, adsorción y actividad catalítica del SBA-15 y se examina una nueva ruta que permite aumentar su eficiencia como adsorbentes/catalizadores con aplicaciones medioambientales a través del control de la morfología.

En la solicitud de patente WO 2011015861 se propone el uso de un filtro que contiene un material adsorbente que es capaz de eliminar el fenol del humo del tabaco. El material está compuesto por un sólido poroso (con micro o mesoporos) que contiene un promotor de la adsorción que es una sustancia orgánica hidrofílica, dadora o aceptora de protones.

En la solicitud de patente CN 101433818 se reivindica el uso de un material mesoporoso, consistente en SBA-15, para adsorber materia particulada, alquitrán, fenol y nitrosaminas de la corriente principal del humo del tabaco.

En las solicitudes de patente US2006130855-A1 y US2005133047-A1, se menciona explícitamente la posibilidad de utilizar sustratos a base SBA-15.

Los resultados descritos la patente EP0740907 para la generación de alquitranes (tar) o nicotina cuando se utilizan las formas ácida y sódica de la zeolita BETA ponen de manifiesto
5 diferencias mínimas con respecto al cigarrillo de referencia, fumado sin aditivo.

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
10 las fibras del tabaco.

Explicación de la invención

Así pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere al aluminosilicato SAB-15 o sus formas ácidas, sódicas, intercambiadas con Fe, Na, K, Ca, Ce, Zr, sus óxidos de Fe, Na, K, Ca, Ce, Zr y mezclas de los mismos como aditivo para reducir las sustancias tóxicas y cancerígenas presentes en el humo del tabaco, tanto en la corriente principal como en la corriente secundaria del humo del tabaco. En particular sustancias tóxicas como alquitranes,
15 monóxido de carbono y la nicotina, así como los componentes de los líquidos y gases generados en la combustión del tabaco en el proceso de fumado.

En un aspecto más en particular de la presente invención, el aluminosilicato SAB-15 tiene
20 forma morfológica esférica, tubular o en forma de bastoncillo, o cualquier otra forma obtenida por diversos procesos de síntesis y distintos grados de acidez obtenido por incorporación de aluminio en su estructura, tanto en autoclave a presión y con agitación o reposo y a reflujo a diversas temperaturas, y donde se ha intercambiado con los cationes de los metales: Fe, Na, K, Ca, Ce, Zr.

25 En un aspecto más en particular de la presente invención, el aluminosilicato SAB-15 tiene un tamaño de poro comprendido entre 4-10 nm y un volumen de mesoporos preferiblemente superior a 2.2 cm³/g, aunque el volumen de mesoporos puede ser menor.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una mezcla que comprende tabaco seco y aluminosilicato SAB-15, o sus formas ácidas, sódicas, intercambiadas con Fe,
30 Na, K, Ca, Ce, Zr, sus óxidos de Fe, Na, K, Ca, Ce, Zr y mezclas de los mismos como aditivo y no comprende agentes adhesivos. Por tabaco en seco nos referimos a tabaco rubio, negro, hoja picadura, tabaco de liar, tabaco de pipa y cualquier otro tipo de tabaco susceptible de ser fumado.

Por agente adhesivo en la presente invención nos referimos a compuestos con capacidad de unirse o adherirse al tabaco o sustancias incorporadas en él, por ejemplo , goma guar, alginatos u otros compuestos de similares características.

5 En un aspecto más en particular de la presente invención, el aditivo se encuentra en una concentración comprendida entre 0.5-10% en peso con respecto al tabaco seco, en otro aspecto más en particular, el aditivo se encuentra en una concentración comprendida entre 2-7% en peso con respecto al tabaco seco.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra la imagen de SEM de un SBA-15 fibroso (A) y un SBA-15 esférico (B).

10 La figura 2 muestra Isotermas de adsorción de N₂ obtenidas para materiales SBA-15 sintetizados de diferentes formas.

Exposición detallada de modos de realización y ejemplo

EJEMPLO 1: Procedimiento de síntesis de los distintos materiales.

15 El SBA-15 se sintetizó siguiendo el siguiente procedimiento: inicialmente se preparó una disolución de pluronic P 123 en medio ácido a la que se le adicionó una cantidad de tetraetilortosilicato (TEOS). La disolución resultante se envejeció bajo agitación a 38°C durante 20 h. Posteriormente se traspasó a un autoclave con camisa de teflón y se mantuvo a 100°C durante 24h. La suspensión resultante, se lavó con agua, se secó toda la noche a 100 °C y finalmente se calcinó a 550°C durante 5h (F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. 20 Yu, B. Tu, D. Zhao, Journal of Physical Chemistry B.109(18), (2005), 8723)

25 El SBA-15_{esférica} se obtuvo en las siguientes condiciones. Una cantidad de Pluronic P 123 se disolvió en HCl. Se preparó una segunda suspensión con CTABr y agua, y se adicionó a la primera. Posteriormente se añadió una pequeña cantidad de etanol, seguida de una adición de TEOS. La disolución resultante se envejeció a 35°C durante 45 min. Posteriormente se traspasó a un autoclave con camisa de teflón y a 75°C durante unas horas y finalmente se trató a 105°C. La suspensión resultante, se lavó con agua, se secó toda la noche a 100°C y finalmente se calcinó a 550 °C, (A. Katiyar, S. Yadav, PG. Smirniotis, NG. Pinto, Journal of Chromatography A, 1122(1-2), (2006), 13.)

30 El material SBA-15_{reflujo} se obtuvo en condiciones similares al SBA-15, pero en la etapa final se usó un matraz que contenía la suspensión obtenida conectada a un refrigerante de reflujo a 100°C. El sólido resultante se lavó con agua, se secó toda la noche a 100°C y finalmente se calcinó a 550°C.

El material SBA-15 a 125°C se preparó de igual forma que el SBA-15 pero modificando la temperatura a la que se mantiene durante la temperatura final del proceso, 125 °C en lugar de 100 °C.

5 El material AISBA-15 se preparó mediante un gel de composición molar: 1 TEOS: 0.02 Al₂O₃: 0.016 P123: 0.46 HCl: 190 H₂O, según el procedimiento descrito por Vinu A., Hartmann M., Devassy B.M., Halligudi S.B., Bohlmann W., Applied Catalysis A: General, 281, (2005), 207.

10 El material Na-AISBA-15 se preparó mediante intercambio iónico a partir del material AISBA-15, donde 1 gramo de material se agita 24 h con una disolución 1M de NaCl. El material resultante se filtra, se lava con agua y se seca en una estufa a 100 °C.

El material FeNa-AISBA-15 se preparó mediante el intercambio iónico del material Na-AISBA-15, donde en 1 litro de agua destilada con 1.26g de Fe(NO₃)₉H₂O y se añade 4.5g de Na-AISBA-15. La disolución resultante se agita durante 24 horas, y posteriormente se filtra, se lava con agua y se seca en una estufa a 100 °C..

15 En la Tabla 1 se muestran las características químicas y estructurales de algunos de los aditivos que se estudian en esta aplicación, como ejemplos representativos de este tipo de materiales, que corresponden a muestras de SBA-15 preparadas bajo con diferentes condiciones de síntesis o bien sometidos a modificaciones post-síntesis. La Figura 2 muestra las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K correspondientes.

PROPIEDAD	SBA	SBA_{estérica}	SBA_{reflujo}	Na-Al-SBA (autoclave)
Tamaño de poro (nm) ^a	6.12	6.07	6.39	6.14
Área BET (m ² /g) ^b	680.5	847.8	1066	915.9
Área superficial externa (m ² /g) ^c	536.3	847.8	668.2	915.9
Volumen de poros (cm ³ /g) ^d	0.91	1.06	1.24	0.84

20

Tabla 1. Propiedades texturales de algunos de los aditivos (^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). La nomenclatura hace referencia a materiales SBA-15 preparados con diferentes condiciones de síntesis o bien sometidos a modificaciones post-síntesis.

25

Con el fin de demostrar el papel de los aditivos propuestos en esta invención, se fumaron:

a) cigarrillos comerciales de referencia 3R4F procedentes de la Universidad de Kentucky 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:

Las condiciones de fumado de cigarrillos y el análisis de los productos generados se detallan a continuación:

- 5
- Se fumaron 15 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 acondicionaron a temperatura ambiente y 60% de humedad relativa, manteniéndolos en un desecador provisto de una disolución saturada de
- 10
- Durante el proceso de fumar, el humo, incluyendo CO, CO₂ y otros productos no condensables, atravesó el filtro del cigarrillo así como una trampa (filtro de fibra de vidrio) ubicada antes de la bolsa de recogida de gases. Los productos no condensables se recogieron en una bolsa Tedlar para gases, que se reservó para su
- 15
- posterior análisis por cromatografía de gases (GC) y los productos condensables se recogieron en el filtro del cigarrillo y en la trampa posterior, donde quedaron retenidos los productos condensables que fueron directamente inhalados por los fumadores.
- Los productos condensables retenidos en la trampa posterior al filtro se extrajeron
- 20
- 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 llevó a cabo por GC, utilizando un detector de conductividad térmica (GC-TCD) y una
- 25
- columna concéntrica CTRI, que también se utilizó para el análisis de O₂, N₂ y CH₄, en un equipo SHIMADZU GC-14A, utilizando un calibrado mediante patrones externos. La cuantificación se realizó calculando el factor de respuesta (gramos de compuesto/área de pico) de estos compuestos mediante la inyección de diferentes
- volúmenes (entre 0,5 y 2,5 mL) del patrón correspondiente (monóxido de carbono,
- 30
- dióxido de carbono, hidrógeno, metano y oxígeno).
- Las condiciones del análisis fueron:

Gas portador: He

Temperatura del inyector: 28 °C

Temperatura del detector: 110 °C

Volumen inyectado: 2.5 mL

Flujo de columna constante: 40 mL/min

5 Programa de temperatura del horno: isoterma a 110°C

Tiempo análisis 20 min

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

10 Temperatura del inyector: 150°C

Temperatura del detector: 210°C

Gas portador: Helio

Volumen de muestra inyectada: 150 µL

Flujo de columna constante: 2 mL/min

15 Programa de temperatura del horno:

Temperatura inicial de la columna 35°C durante 10 min

Calentamiento hasta 100 °C con una rampa de 5°C/min

Calentamiento hasta 200 °C con una rampa de 15°C/min

Tiempo final: 10 min

- 20
- Los compuestos condensables (extraídos con 2-propanol a partir de los filtros de los cigarrillos y de las trampas de humo) se analizaron por GC con detector por espectrometría de masas (GC-MS), utilizando una columna HP-5MS y las siguientes condiciones:

Temperatura del inyector: 250°C

25 Gas portador: Helio

Volumen de muestra inyectada: 1 µL

Flujo de columna constante: 2 mL/min

Programa de temperatura del horno:

Temperatura inicial de la columna 40°C durante 5 min

Calentamiento hasta 320°C con una rampa de 12°C/min

Tiempo final: 25 min

5 Para la cuantificación de los compuestos presentes en la fase condensada del humo del tabaco se prepararon patrones de nicotina de diferentes concentraciones (entre 5 y 300 ppm). Se inyectaron en el equipo y a partir de la pendiente de la recta obtenida de la representación gráfica de la cantidad de compuesto inyectado frente al área de pico se obtuvo el valor del factor de respuesta correspondiente. Se utilizó el factor de respuesta obtenido para la nicotina para el resto de compuestos analizados, puesto que la nicotina fue
10 el compuesto mayoritario. La cuantificación se llevó a cabo de forma análoga para los gases, donde se utilizó un factor de respuesta medio en los casos en los que no se disponía del factor de respuesta correspondiente.

Condiciones de preparación de los cigarrillos

15 Para llevar a cabo todos los ensayos se prepararon cigarrillos en los que las fibras de tabaco se mezclaban a mano 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 retenido por la muestra. Otros agentes alternativos al etanol que pueden servir para
20 ayudar en el proceso de mezcla tabaco-catalizados son el agua, la glicerina y otros compuestos similares, presentes habitualmente en las preparaciones de tabaco y que se evaporan con relativa facilidad. No obstante, las mezclas pueden realizarse también de manera satisfactoria sin necesidad de utilizar ninguna de estas sustancias.

25 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 el tabaco de referencia 3R4F, obtenido de la Universidad de Kentucky.

Mezclas tabaco-aditivo para los ensayos realizados

30 En todos los casos se utiliza un porcentaje nominal de un 4-6% 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. La tabla 2, muestra las mezclas llevadas a cabo en los diferentes ensayos realizados.

Mezclas
3R4F+SBA-15 (4%)
3R4F+SBA-15 (6%)
3R4F+SBA-15 (8%)
3R4F +SBA-15 _{esférica}
3R4F+Na-SBA-15
3R4F+FeNa-SBA
3R4F+ AISBA-15 (autoclave)
3R4F+ Na-AISBA-15 (autoclave)
3R4F+SBA-15 _{esférica} (125°C)
3R4F+SBA-15 (reflujo)

Tabla 2: mezclas de tabaco

En las tablas 3, 4, 5 y 6 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 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
- materia particulada total (TPM) en mg/cigarrillo, calculada como:

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

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 un número q de cigarrillos.

<i>Muestra</i>	<i>CO₂ (mg/cigarrillo)</i>	<i>CO (mg/cigarrillo)</i>
3R4F	40.63	11.22
3R4F+SBA-15	29.85	10.89
3R4F+SBA-15 _{esférica}	31.95	9.02
3R4F+FeNa-SBA-15	37.00	11.45
3R4F+AISBA-15 (autoclave)	39.69	10.11
3R4F+SBA-15 _{esférica} (125°C)	36.97	9.55

Tabla 3. Contenido en CO y CO₂ en el humo del tabaco generado bajo condiciones controladas.

<i>Muestra</i>	<i>% zeolita</i>	<i>Caladas</i>	<i>mg/cigarrillo</i>	<i>TPM (mg/cigarrillo)</i>
3R4F	0.0	9	0.76	6.79
3R4F+SBA-15	3.8	9	0.76	2.34
3R4F +SBA-15 _{esférica}	6.3	8.5	0.68	3.07
3R4F+FeNa-SBA-15	3.9	9	0.78	2.91
3R4F+ AISBA-15 (autoclave)	5.9	10	0.80	3.21
3R4F+SBA-15 _{esférica} (125°C)	5.8	8.5	0.77	2.44

Tabla 4. Número de caladas y TPM obtenidos al fumar tabaco bajo condiciones controladas

<i>Muestra</i>	<i>Propionaldehído</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Benceno</i>	<i>Acetaldehído</i>
3R4F	0.0208	0.0178	0.0849	0.4214
3R4F+SBA-15	0.0152	0.0135	0.0655	0.2908
3R4F+SBA-15 _{esférica}	0.0118	0.0148	0.1944	1.2061
3R4F+FeNa-SBA-15	0.0203	0.0183	0.0836	0.5511
3R4F+ AISBA-15 (autoclave)	0.0135	0.0101	0.0772	0.6541
3R4F+SBA-15 _{esférica} (125°C)	0.0128	0.0099	0.0874	0.4350

Tabla 5. Generación (mg compuesto/cigarrillo) de diferentes compuestos tóxicos presentes en los gases recogidos en la bolsa Tedlar tras fumar tabaco bajo condiciones controladas.

<i>Muestra</i>	<i>Nicotina</i>	<i>Benzaldehído</i>	<i>Fenol</i>	<i>p-Cresol</i>
3R4F	5.93E-01	2.93E-04	4.18E-03	5.55E-03
3R4F+SBA-15	3.59E-01	1.10E-04	1.98E-04	9.90E-04
3R4F+SBA-15 _{esférica}	2.33E-01	1.75E-04	3.80E-04	2.91E-04
3R4F+FeNa-SBA-15	1.98E-02	0.00E+00	3.00E-05	1.01E-04
3R4F+AISBA-15 (autoclave)	2.18E-02	0.00E+00	4.13E-05	1.13E-04
3R4F+SBA-15 _{esférica} (125°C)	2.38E-02	0.00E+00	5.40E-05	1.38E-04

Tabla 6. Generación (mg compuesto/cigarrillo) de diferentes compuestos tóxicos presentes en los productos condensables retenidos en la trampa posterior al filtro al fumar tabaco bajo condiciones controladas.

5

<i>Muestra</i>	<i>Hidroquinona</i>	<i>Miosmina</i>	<i>Cotinina</i>
3R4F	1.03E-02	4.01E-03	5.06E-03
3R4F+SBA-15	4.02E-03	8.90E-04	2.82E-03
3R4F+SBA-15 _{esférica}	5.25E-03	1.13E-03	1.56E-03
3R4F+FeNa-SBA-15	1.23E-04	1.16E-04	1.81E-04
3R4F+AISBA-15 (autoclave)	2.84E-04	1.43E-04	1.84E-04
3R4F+SBA-15 _{esférica} (125°C)	3.02E-04	1.43E-04	1.82E-04

Tabla 6. Continuación.

Las tablas 3 a 6 ponen de manifiesto que, en general, los aditivos propuestos, mezclados con el tabaco en las proporciones descritas, proporcionaron una reducción significativa de la cantidad de la mayor parte de los compuestos tóxicos que aparecen en el humo del tabaco. Esta reducción supuso 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 redujeron los compuestos tóxicos, sino que, en general, también disminuyó 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

aumentó el residuo sólido junto con las cenizas. Al finalizar el proceso de fumar el cigarrillo, los aditivos quedaron retenidos en las cenizas o en el tabaco que no ha sido fumado.

En la tabla 3 se presentan los rendimientos obtenidos para CO y CO₂ al fumar los cigarrillos preparados con las mezclas descritas. Como puede verse, en general, se obtienen reducciones para la cantidad de CO presente en la corriente principal del humo del tabaco como consecuencia de la presencia de casi todos los materiales estudiados. Como se verá más adelante, estas reducciones son especialmente interesantes para el aditivo denominado SBA-15 cuando se utiliza en proporciones nominales del 6 y 8%. Los materiales SBA-15_{esférica}, SBA-15_{esférica} y SBA-15 a 125°C también proporcionan reducciones apreciables para el CO. Esto es especialmente interesante ya que el CO es una de las sustancias reguladas por la normativa aplicable a los cigarrillos comerciales. El resto de aditivos también proporcionan una reducción del CO, aunque menor, con la única excepción de FeNa-SBA-15, que provocan un ligero aumento. Se observa también que en todos los casos estudiados se obtienen reducciones para el CO₂. Merece la pena hacer especial hincapie en los resultados que se presentan en la Tabla 4, que reflejan un notable descenso de la materia total particulada (TPM) como consecuencia del uso de los aditivos propuestos. Estas reducciones oscilan entre un valor máximo del 66%, en el caso del SBA-15 y una reducción mínima del 52% en el peor de los casos, que corresponde al AISBA-15 (autoclave). Esta es también una característica importante de estos materiales ya que la TPM está estrechamente relacionada con los alquitranes que se generan al fumar los cigarrillos, que es otra de las sustancias reguladas. De hecho, la cantidad de alquitranes se considera que proporcionan una buena medida de la cantidad de sustancias tóxicas y peligrosas que se generan al fumar, consideradas todas ellas de manera global. Por tanto, puede concluirse que la capacidad de estos aditivos para reducir la formación de dichas sustancias tóxicas es muy destacable.

En la Tabla 5 se presentan, a título de ejemplo, los resultados obtenidos para la producción de algunos compuestos tóxicos y cancerígenos que aparecen en el humo del tabaco. Como puede verse, todos los aditivos proporcionaron una reducción de la formación de propionaldehído con respecto al cigarrillo de referencia. En el caso del tolueno, también se apreciaron interesantes reducciones, con la única excepción del material NaFe-SBA-15, que provocó un ligero aumento. Similares consideraciones pueden hacerse para el benceno y el acetaldehído: se observan reducciones para el benceno en todos los casos, excepto para SBA-15_{esférica} y SBA-15_{esférica} a 125°C, que provocan un ligero aumento. En el caso del acetaldehído, el único aditivo que provoca reducciones con respecto al cigarrillo de referencia es el SBA-15. Puede concluirse, por tanto, que la muestra del material SBA-15

presenta un excelente comportamiento desde el punto de vista de su aplicación como aditivo para reducir la toxicidad de la corriente principal del humo del tabaco ya que, además de reducir la generación de CO y TPM, reduce de manera individual todos los compuestos tóxicos analizados.

- 5 En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos para otros compuestos presentes en el humo del tabaco en el caso del tabaco de referencia y con 4 de los aditivos estudiados. De nuevo puede comprobarse el excelente comportamiento que mostró la muestra SBA-15, con reducciones que oscilaban entre el 95% para el fenol y el 39% para la nicotina. El material SBA-15^{esférica} también provocó reducciones para los 7 compuestos estudiados, mientras que
10 FeNa-SBA-15 provocó un aumento de todos ellos, excepto benzaldehído.

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
15 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 producto susceptible de ser fumado. Este dispensador puede consistir en un
20 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
25 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 3 a 6.

Mezclas tabaco-aditivo con diferente concentración de aditivo

El aditivo utilizado en todos los casos fue SBA15. 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) de 4, 6 y 8 %.
30

Resultados obtenidos correspondientes a mezclas tabaco-aditivo con diferente concentración de aditivo.

Se estudió 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 4 y el 8%, utilizando el procedimiento descrito con anterioridad. A título de ejemplo, en las tablas 7 y 8 se muestran los resultados obtenidos cuando se utiliza SBA-15 como aditivo. Como puede verse, los mejores resultados se alcanzaron cuando se usó la máxima concentración de aditivo, aunque en las mezclas con concentraciones intermedias se obtuvieron también excelentes resultados, que pueden ajustarse en función de la reducción de los compuestos tóxicos deseada.

<i>Muestra</i>	<i>% zeolita</i>	<i>Caladas</i>	<i>mg/ tabaco cigarrillo</i>	<i>TPM (mg/cigarrillo)</i>
3R4F	0.0	9	0.76	6.79
3R4F+SBA15 (4%)	3.8	9	0.76	2.34
3R4F+SBA15 (6%)	5.6	9	0.76	1.31
3R4F+SBA15 (8%)	7.3	10	0.76	0.66

Tabla 7. Número de caladas y TPM obtenidos al fumar tabaco bajo condiciones controladas.

<i>Muestra</i>	<i>Hidroquinona</i>	<i>Miosmina</i>	<i>Cotinina</i>
3R4F	1.3E-02	4.2E-03	6.5E-03
3R4F+SBA15 (4%)	4.0E-03	8.9E-04	2.8E-03
3R4F+SBA15 (6%)	0.0E+00	9.5E-04	9.7E-04
3R4F+SBA15 (8%)	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00

Tabla 7. Continuación

<i>Muestra</i>	<i>CO₂</i>	<i>CO</i>	<i>Propionaldehído</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Benceno</i>	<i>Acetaldehído</i>
3R4F	40.63	11.220	0.0208	0.0178	0.0849	0.3061
3R4F+SBA15 (4%)	29.85	10.89	0.0152	0.0135	0.0655	0.2908
3R4F+SBA15 (6%)	24.27	7.59	0.0144	0.0088	0.0486	0.2125
3R4F+SBA15 (8%)	22.53	6.50	0.0101	0.0068	0.0356	0.1446

Tabla 8. Generación (mg compuesto/cigarrillo) de diferentes compuestos tóxicos presentes en los productos no-condensables retenidos la bolsa Tedlar al fumar tabaco bajo condiciones controladas.

<i>Muestra</i>	<i>Nicotina</i>	<i>Benzaldehído</i>	<i>Fenol</i>	<i>p-Cresol</i>
3R4F	0.593	2.9E-04	4.2E-03	5.6E-03
3R4F+SBA15 (4%)	0.359	1.1E-04	2.0E-04	9.9E-04
3R4F+SBA15 (6%)	0.233	5.7E-05	0.0E+00	3.8E-04
3R4F+SBA15 (8%)	0.101	9.8E-05	0.0E+00	0.0E+00

Tabla 8. Continuación

Destaca como especialmente interesante desde este punto de vista el uso de SBA-15 con una concentración nominal del 8%, que provocó las siguientes reducciones: 42% de CO, 90% de TPM, 51% de propionaldehído, 62% de tolueno, 58% de benceno, 53% de acetaldéhidó, 83% de nicotina, 66% de benzaldehído, y la práctica desaparición de los demás compuestos.

REIVINDICACIONES

1. Uso del aluminosilicato SAB-15, o sus formas ácidas, sódicas, intercambiadas con Fe, Na, K, Ca, Ce, Zr, sus óxidos de Fe, Na, K, Ca, Ce, Zr y mezclas de los mismos como aditivo para reducir las sustancias tóxicas y cancerígenas presentes en el humo del tabaco.
2. Uso según la reivindicación 1, donde el aluminosilicato SAB-15 tiene una forma morfológica esférica, tubular o en forma de bastoncillo.
3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el aluminosilicato SAB-15 tiene un tamaño de poro comprendido entre 4-10 nm y un volumen de mesoporos preferiblemente superior a 2.2 cm³/g.
4. Mezcla que comprende tabaco seco y aluminosilicato SAB-15, o sus formas ácidas, sódicas, intercambiadas con Fe, Na, K, Ca, Ce, Zr, sus óxidos de Fe, Na, K, Ca, Ce, Zr y mezclas de los mismos como aditivo y no contiene agentes adhesivos.
5. Mezcla según la reivindicación 4, caracterizado porque el aditivo se encuentra en una concentración comprendida entre 0.5-10% en peso con respecto al tabaco seco.
6. Mezcla según la reivindicación 5, caracterizado porque el aditivo se encuentra en una concentración comprendida entre 2-7% en peso con respecto al tabaco seco.

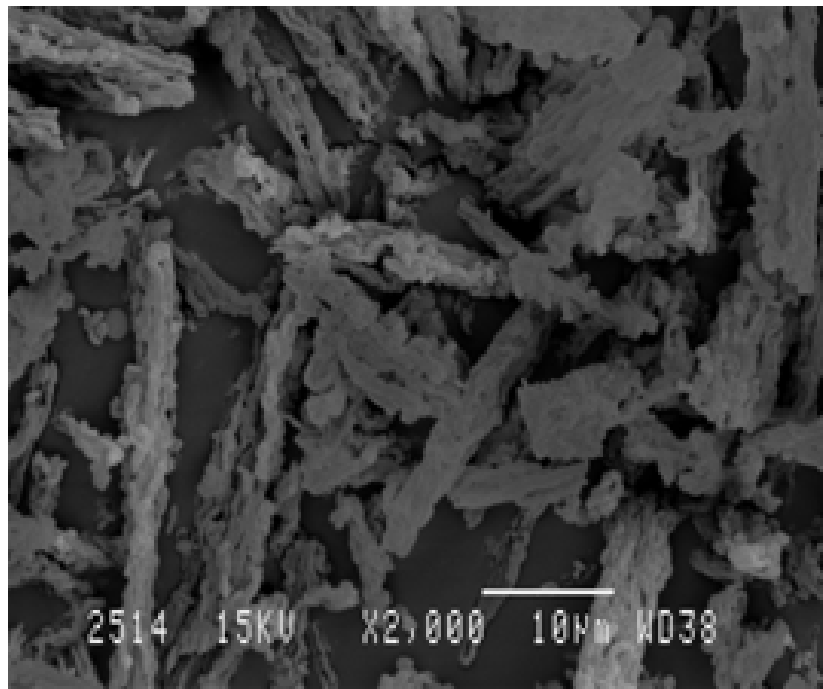


FIG 1-A

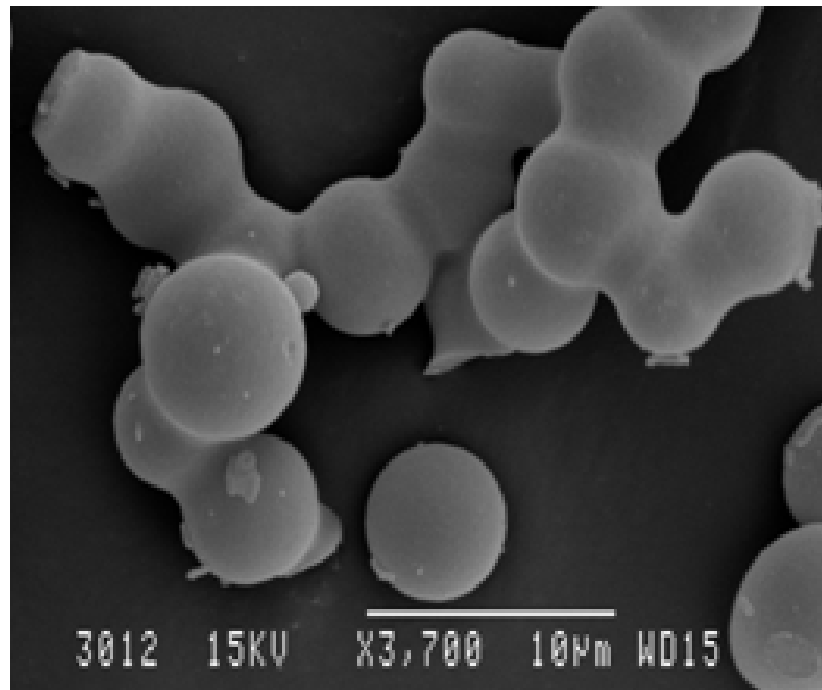


FIG 1-B

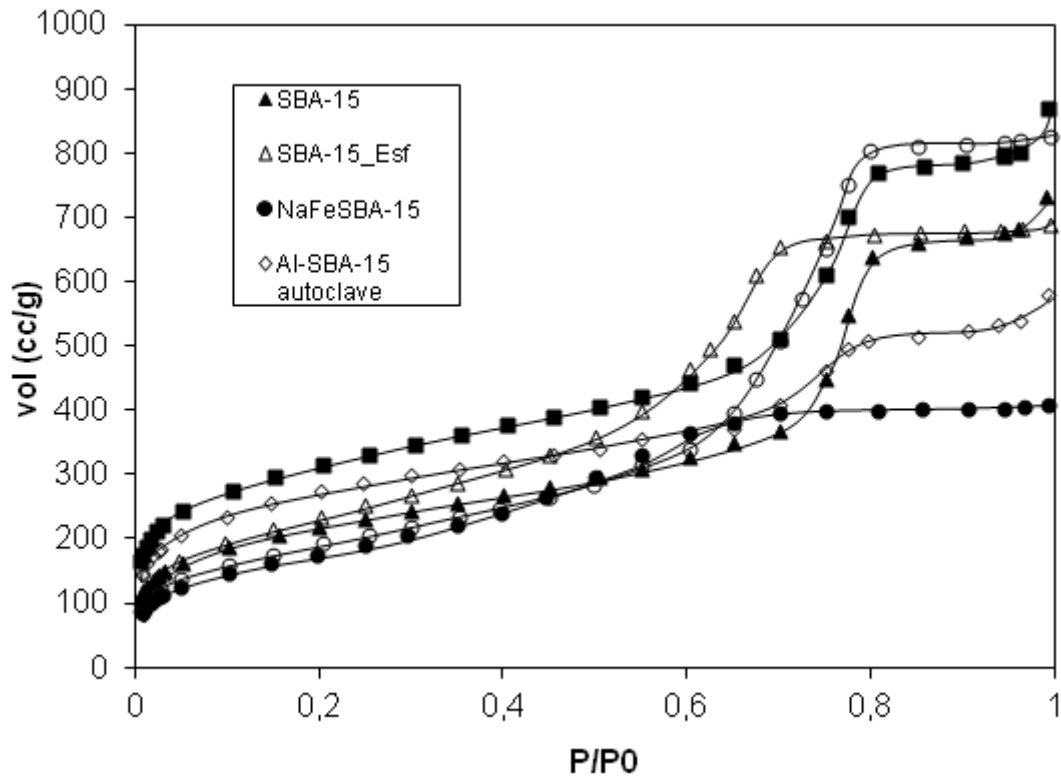


FIG 2



- ②① N.º solicitud: 201201266
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2012
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **A24B15/28** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2007204870 A1 (DEEVI SAROJINI et al.) 06.09.2007, resumen; página 2; reivindicaciones 1,4,5,6,8.	1-6
Y	ES 2301392 A1 (UNIV ALICANTE) 16.06.2008, resumen; reivindicaciones 6-13.	4-6
A	US 2005133052 A1 (FOURNIER JAY A et al.) 23.06.2005, todo el documento.	1-6

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:

<p>Fecha de realización del informe 27.06.2013</p>	<p>Examinador M. Ojanguren Fernández</p>	<p>Página 1/4</p>
---	---	------------------------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A24B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.06.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 4-6	SI
	Reivindicaciones 1-3	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-6	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2007204870 A1 (DEEVI SAROJINI et al.)	06.09.2007
D02	ES 2301392 A1 (UNIV ALICANTE)	16.06.2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es el uso de un aluminosilicato SBA-15, o sus formas ácidas, sódicas, intercambiadas con Fe, Na, K, Ca, Ce o Zr, sus óxidos o mezclas de los mismos como aditivo para reducir las sustancias tóxicas y cancerígenas presentes en el humo del tabaco. También se reivindican la mezcla de tabaco seco con dicho aluminosilicato.

El documento D1 divulga el uso un catalizador para la eliminación de monóxido de carbono, óxido nítrico y materia particulada total del humo del tabaco mediante su colocación en el filtro de los cigarrillos. Dicho catalizador está formado por partículas de metales nobles, óxidos de metales como circonio, cerio o hierro y un soporte mesoporoso que puede ser el SBA-15. Por lo tanto, a la vista de este documento, las reivindicaciones 1 a 3 de la presente solicitud no son nuevas ni tienen actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP).

En cuanto a las reivindicaciones 4 a 6, relativas a la mezcla del SBA-15 intercambiado con Fe, Na, K, Ca, Ce o Zr, sus óxidos o mezclas de los mismos con tabaco seco, si bien es posible reconocerlas novedad dado que el documento D1 no divulga la mezcla directa del catalizador con el tabaco seco, no sería posible reconocerles actividad inventiva puesto que ya es ampliamente conocido en el estado de la técnica la mezcla de otros aluminosilicatos mesoporosos intercambiados con Fe, Na, K, Ca, Ce o Zr con tabaco seco y su uso para eliminar compuestos tóxicos del humo del tabaco. (Ver documento D2). (Art. 8.1 LP).