



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

631 330

⑯1 Gesuchsnummer: 12753/77

⑯3 Inhaber:  
Philip Morris Incorporated, New York/NY (US)

⑯2 Anmeldungsdatum: 19.10.1977

⑯2 Erfinder:  
Norman B. Rainer, Richmond/VA (US)  
Theodore E. Majewski, Bon Air/VA (US)

⑯4 Patent erteilt: 13.08.1982

⑯4 Vertreter:  
Bovard & Cie., Bern

⑯5 Patentschrift  
veröffentlicht: 13.08.1982

⑯4 Verfahren zur Herstellung von synthetischen Rauchmaterialien.

⑯7 Cellulosematerial wird in einer ersten Stufe bei 150-400°C solcherart pyrolysiert, bis der Gewichtsverlust 8 - 40 % beträgt. Das pyrolysierte Cellulosematerial wird in einer zweiten Stufe mit einer basischen Flüssigkeit bei 0-150°C und 0,07 - 7 bar so lange extrahiert, bis der Gewichtsverlust 15 - 40 %, bezogen auf das Ausgangsgewicht des pyrolysierten Materials, beträgt. Die Behandlung in beiden Stufen wird solcherart ausgeführt, dass ein Gesamtgewichtsverlust von 25 - 65 %, bezogen auf das Trockengewicht des Ausgangs-Cellulosematerials, erzielt ist. Das erhaltene synthetische Rauchmaterial zeigt tabakähnliche braune Färbung, ist nicht spröde und weist verbesserte Rauchegenschaften auf.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischen Rauchmaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man
    1. ein Cellulosematerial bei einer Temperatur von 150 bis 400 °C unter solchen Bedingungen pyrolysiert, dass das Cellulosematerial einen Gewichtsverlust von 8 bis 40% erfährt, und
    2. das erhaltene pyrolysierte Cellulosematerial anschliessend mit einer basischen Flüssigkeit bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C und einem Druck von 0,07 bis 7 bar genügend lange extrahiert, dass 15 bis 40 Gew.-% des pyrolysierten Produkts während der Extraktion entfernt werden, wobei man beide Stufen in solcher Weise vornimmt, dass ein Gesamtgewichtsverlust des Ausgangs-Cellulosematerials im Bereich von 25 bis 65% erzielt wird.
  2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Stufe 2 als basische Flüssigkeit ein wasserlösliches Amin, eine quaternäre Ammoniumbase, flüssiges Ammoniak, Ammoniumhydroxid oder eine wässrige Lösung von basischen anorganischen Verbindungen einsetzt.
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das nach der Stufe 2) erhaltene pyrolysierte und extrahierte Cellulosematerial neutralisiert.
  4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Cellulosematerial in Form von Papier einsetzt.
  5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Papier in Form von Streifen mit einer Länge von mehr als 1 cm und einem Querschnittsdurchmesser von mehr als 0,5 mm einsetzt.
  6. Nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 hergestelltes synthetisches Rauchmaterial.
- 

Es wurden bereits zahlreiche synthetische Rauchmaterialien beschrieben, die als Ersatz für einen Teil oder die Gesamtheit des üblicherweise in Raucherzeugnissen eingesetzten Tabaks verwendet werden.

Es wurden bereits zahlreiche Versuche unternommen, Cellulosematerialien (wie  $\alpha$ -Cellulose) als Tabakersatzstoffe oder -streckmittel zu verwenden.  $\alpha$ -Cellulose und entsprechende Materialien stellen jedoch in ihrer unbehandelten Form nicht völlig befriedigende Materialien dar, und zwar entweder hinsichtlich ihres Brennverhaltens oder bezüglich ihrer Rauchegenschaften. Es wurde bereits versucht, Cellulose oxidativ, thermisch oder mit Hilfe verschiedener, die Eigenschaften der Cellulose verändernder Zusätze zu modifizieren. Auch durch diese zahlreichen Behandlungsmethoden konnte Cellulose jedoch nicht in ein völlig zufriedenstellendes Rauchmaterial übergeführt werden.

Es ist bekannt, Cellulose mit Stickstoffdioxid und ähnlichen Substanzen zu oxidieren. In der US-PS 3 461 879 sind z. B. Tabakersatzstoffe beschrieben, bei denen der verbrennbare Anteil aus oxidiertem Cellulose oder einem oxidierten Material besteht, welches einen beträchtlichen Prozentanteil an  $\alpha$ -Cellulose enthält. In theoretischer Hinsicht wird angenommen, dass bei derartigen Behandlungen eine Oxidation der primären Hydroxylgruppen des Cellulosemoleküls zu Carboxylgruppen erfolgt. Die Oxidation der Cellulose wirkt sich vermutlich dahingehend aus, dass die Abgabe (delivery) oder der TPM-Wert der Cellulose vermindert und außerdem ein vorteilhafterer Geschmack des Rauchs erzeugt werden. Eine derartige Oxidation, beispielsweise mit Stickstoffdioxid, erfordert jedoch einen relativ grossen apparativen

Aufwand und hohe Verfahrenskosten und ergibt außerdem kein völlig befriedigendes Produkt.

Außerdem wurde versucht, die Brenneigenschaften von Cellulose durch verschiedene Hitzebehandlungen zu verbessern. Die US-PS 3 705 589 und 3 545 448 befassen sich beispielsweise mit thermisch behandelten Cellulosematerialien für Raucherzeugnisse. Die durch solche Hitzebehandlungen erzeugten Materialien haben sich jedoch ebenfalls nicht als völlig zufriedenstellend erwiesen.

Bei einigen der synthetischen Produkte dient Cellulose als Ausgangsmaterial, die durch Zugabe bestimmter Substanzen (vgl. z. B. die GB-PS 1 113 979) modifiziert wird.

Zusammensetzungen, welche bestimmte Arten von unbehandelter Cellulose in Kombination mit anderen Substanzen enthalten (vgl. z. B. die US-PS 3 807 414) haben ebenfalls nicht sämtliche gewünschten Wirkungen gezeigt.

Bei anderen bekannten Methoden werden die Cellulosematerialien in Gegenwart eines Zersetzungskatalysators erhitzt, wobei ein schwarzes, brüchiges Material erhalten wird.

Solche schwarze Materialien, die in gepulverter Form zur Herstellung von Folien eingesetzt werden, können ferner chemische Bindemittel enthalten (vgl. z. B. die südafrikanischen Patentschriften 73/5352 und 73/5353).

Die durch Zusatz verschiedener Substanzen zu nicht-thermisch behandelten Cellulose erhaltenen Produkte haben sich hinsichtlich ihrer Brenneigenschaften und bezüglich des bei ihrer Verbrennung gebildeten Rauchs als nicht völlig befriedigend erwiesen.

Dasselbe gilt für die unter Erhitzen in Gegenwart eines Zersetzungskatalysators erzeugten Produkte.

Jene Materialien, bei denen ein Oxidation von Cellulose zur Bildung oxidierter Cellulose durchgeführt wird, sind teuer und ergeben Produkte, die Tabak nicht ähnlich sind und keine völlig befriedigenden Brenn- und Rauchmerkmale aufweisen.

Bei weiteren bekannten Methoden werden Cellulosematerialien unter Luftausschluss auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt. Auch diese Verfahren liefern jedoch keinen gänzlich zufriedenstellenden Tabakersatz.

Weiterhin ist es bekannt, dass Raucherzeugnisse aus den verschiedensten verbrennbaren oder brennbaren Materialien erhalten werden können. Zahlreiche Materialien wurden als Tabakersatz- oder -zusatzstoffe vorgeschlagen. Auch diese Materialien befriedigen jedoch nicht völlig.

Viele bisher vorgeschlagene Tabakersatzstoffe werden dadurch hergestellt, dass man aus Aufschlämmungen von inerten und/oder verbrennbaren Materialien sowie synthetischen film- bzw. folienbildenden Mitteln Filme bzw. Folien erzeugt und diese anschliessend zu einem Rauchmaterial zerschneidet oder zerfasert. Als Film- bzw. Folienbildner wurden verschiedene Cellulosederivate, z. B. Celluloseäther, wie Carboxymethylcellulose, vorgeschlagen. Es wurde festgestellt, dass sich diese Cellulosederivate von Cellulose sowie von Pektinen oder Zuckern, die von Natur aus im Tabak enthalten sind, unterscheiden. So wurde gefunden, dass solche Cellulosederivate neue Verbrennungsprodukte in den Rauch einführen, welche im herkömmlichen Tabakrauch nicht im selben Anteil vorhanden sind.

Cellulose selbst ist ein natürlicher Tabakbestandteil und stellt selbstverständlich die hautsächliche oder einzige Komponente der verbrennbaren Papierhülle von Zigaretten dar. Die verschiedenen Massnahmen, mit deren Hilfe Cellulose als Rauchmaterial verwertet werden sollte, waren jedoch nicht besonders erfolgreich, da sich die erzielte Rauchqualität nur dann als annehmbar erweist, wenn die Cellulose einschneidenden chemischen Umwandlungen unterworfen oder zu Mischungen mit beträchtlichen Anteilen an nicht-celluloseartigem Material formuliert wird. Wenn die Cellulo-

se in bekannter Weise einer pyrolytischen Umwandlung unterworfen wird, erhält man Produkte mit unbefriedigender Struktur und z.B. zu hoher Sprödigkeit, um in geeigneter Weise mit Tabak vermischt oder zu Raucherzeugnissen verarbeitet werden zu können. Ferner weist diese durch pyrolytische Umwandlung erzeugte Cellulose häufig nicht die richtigen, für ein Rauchmaterial angestrebten Rauch- und Brenneigenschaften auf.

Da somit kein völlig zufriedenstellender Tabakersatzstoff bekannt ist, besteht die Aufgabe der Erfindung darin, ein verbessertes Rauchmaterial und ein verbessertes Verfahren zu seiner Herstellung zu schaffen.

Nachstehend wird der Stand der Technik anhand einiger einschlägiger Patentschriften näher erläutert.

Gemäß US-PS 12 417 wird aus gekochten Maisstengeln ein Sirup hergestellt, der auf Maisblätter als Tabakersatzstoff aufgebracht wird.

Gemäß US-PS 97 962 werden Eukalyptusblätter einer Trocknung, Heisswasser- oder Dampfbehandlung, neuerlichen Trocknung und Druckbehandlung zur Zerkleinerung der Fasern unterworfen und danach als Tabakersatzstoff in eine Hülle gegeben.

In der US-PS 1 334 752 ist eine Flüssigkeit zur Behandlung von Tabakblättern oder ähnlichen Pflanzenmaterialien beschrieben. Die Flüssigkeit wird durch Kochen von Harz in Natriumchloridlösung sowie durch Kochen des Materials in Natriumbicarbonatlösung und einer Lösung eines organischen Eisensalzes erhalten.

Die US-PS 1 680 860 beschreibt einen für Rauchzwecke geeigneten Tabakersatzstoff und ein Verfahren zu seiner Herstellung, bei dem man Eukalyptus mit Glycerin, Honig oder Melasse als hygroskopisches Mittel zur Verhinderung der Austrocknung des Endprodukts verwendet. Die Blätter werden zur Erhöhung der Brennbarkeit des Endprodukts mit wässriger Kaliumnitratlösung behandelt; das Produkt eignet sich als Rauchmaterial für Zigaretten und Pfeifen. Die Blätter werden luftgetrocknet, zwischen Walzen zerkleinert, 3 Stunden lang in Kaliumnitratlösung eingeweicht (mazeriert), entwässert und 3 Stunden lang in eine Druckgefäß bei 37,8 bis 93,3 °C gegeben. Anschliessend werden die Blätter gepresst, auf 100 °C erhitzt und zu einem als Füllstoff geeigneten Material zerfasert.

Aus der US-PS 2 576 021 ist es bekannt, durch Tränken von aus Holzzellstoff hergestellten Papierblättern mit Tabakextrakt einen Tabakersatzstoff herzustellen. Die Patentschrift betrifft ein verbessertes Verfahren, bei dem Baggasfasern (insbesondere aus Rohrzuckerbagasse) Fasern aus Holzzellstoff, Baumwolle, Leinen, Ramie, Sisal sowie anderen ähnlichen Fasern vorgezogen werden, da sie hinsichtlich Cellulose, Gummen, Fetten und Wachsen eine ähnliche Zusammensetzung wie Tabak aufweisen. Bei diesem Verfahren werden die Papierblätter gewaschen und mit NaOH oder einem anderen Alkali behandelt, und es wird eine Bahn mit Hilfe einer Fourdrinier-Vorrichtung erzeugt. Zur Erzielung des gewünschten Geschmacks, Aromas und der gewünschten Farbe können bestimmte Zusätze beigelegt werden.

Gemäß der einen Tabakersatzstoff betreffenden US-PS 2 907 686 wird ein länglicher Zylinder durch Verkohlen eines Holzstückes (wobei Holzkohle entsteht) erzeugt. Die Holzverkohlung wird während 4 bis 6 Stunden bei 250 bis 800 °C unter Luftausschluss durchgeführt. Das Produkt kann einen Träger für Aromastoffe, ein rauchbildendes Mittel, ein aschenbildendes Mittel, Überzugsmittel und andere Substanzen enthalten.

Aus der US-PS 2 943 958 sind Tabakersatzstoffe bekannt, die aus Maisfasern (Fadenschopf am Kolben) und Luzernen hergestellt werden. Bei dem betreffenden Verfah-

ren werden die Maisfasern oder Luzernen gewaschen und zur Herauslaugung der löslichen Bestandteile gedämpft (vorzugsweise unter Druck). Die Fasern werden mit Aldose behandelt und anschliessend angefeuchtet. Hierauf können die Fasern zur Bräunung bei 93,3 bis 121,1 °C geröstet werden.

Die US-PS 2 943 959 betrifft einen ähnlichen Gegenstand wie die US-PS 2 943 958, jedoch werden in diesem Falle die gedämpften Mais- und Luzernenfasern mit Coffein imprägniert. Bei diesem bekannten Verfahren führt man eine Wäsche mit Wasser, das ein oberflächenaktives Mittel (z. B. Natriumlaurylsulfat oder ein Nonylphenoxypropoxyalkylen-glykol) enthalten kann, und vorzugsweise eine Druckdampfbehandlung durch. Die Materialien können Feuchthaltemittel, wie Sorbit, Diäthylen glykol, Triäthylen glykol oder Propylenglykol, enthalten. Auch Aromastoffe, wie Vanillin, Rum, Lakritze oder Menthol, können hinzugefügt werden.

Die US-PS 3 034 931 betrifft die Verwendung einer nordamerikanischen Beifussart (*Artemisia; sagebrush*) als Tabakersatzstoff. Das Ausgangsmaterial wird getrocknet, bis zu einer einheitlichen dunklen Farbe geröstet und zwischen Walzen flachgedrückt. Das Material wird ferner mit die Farbe, das Geschmacksaroma und die Brennqualitäten verbessern den Substanzen, wie Paprika, Turmerikwurzel (Curkuma), Ahornzucker, Glycerin, Diäthylen glykol, Lorbeerblättern oder Senf (bzw. Senfblättern), vermischt.

Die US-PS 3 106 209 betrifft einen Tabakersatzstoff, zu dessen Herstellung Blätter von Gemüsearten und anderen Pflanzen, wie von Lattich, Mais, Kartoffeln, Erdnusspflanzen oder Spinat, bei geregelter Feuchtigkeit mit Enzymen behandelt werden. Die Blätter werden bei 26,7 bis 32,2 °C mit SO<sub>2</sub> oder NH<sub>3</sub> behandelt, auf 121,1 °C erhitzt, zerkleinert und mit Methylparaben (p-Hydroxybenzoësäuremethylester) und Papain behandelt.

Zur Herstellung des aus der US-PS 3 112 754 bekannten Tabakersatzstoffs können verschiedene Substanzen auf ein faseriges Substrat, wie Papier oder Tabakblätter, abgeschieden werden. Beispiele für die in Wasser (das vorzugsweise als Lösungsmittel fungiert) zusetzbaren Substanzen sind Fruchtsäfte, wie Apfelsaft, karamellisierter Rohrzucker, Zimt, Vanille, Gewürznelken, Tamarindpulver (tamar), Kaliumnitrat zur Förderung und Aufrechterhaltung des Brennens und Calciumcarbonat als Träger. Das Fasermaterial kann ein Naturprodukt, wie Tabak oder Reispapier (relativ reine, geruchsfreie Cellulose) sein. Zur Durchführung des Verfahrens vermischt man die Substanzen bei 60 bis 100 °C, erzeugt eine Suspension und taucht das Fasermaterial bei 20 bis 30 °C in die Suspension.

In der US-PS 3 255 760 ist ebenfalls ein Tabakersatzstoff beschrieben, zu dessen Herstellung ein Tabakextrakt auf ein aus nicht-brennbaren Fasern (z. B. Glasfasern) hergestelltes Papier aufgebracht wird. Einige natürliche Cellulosefasern (z. B. gemahlener Holzzellstoff) oder sogar einige Tabakblätter können hinzugefügt werden.

Die US-PS 3 323 524 beschreibt ein Verfahren, bei dem zahlreiche Blätterarten zur Entfernung bestimmter Substanzen behandelt werden. Die Blätter werden bei 40 bis 60 °C mit Wasser extrahiert. Es folgt eine Bleichspülung und Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel, z. B. Aceton, bei 40 bis 65 °C.

Aus der US-PS 3 369 551 ist eine Tabakersatzbasis bekannt, die durch Extraktion von Pflanzenblättern mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel gewonnen wird. In der Patentschrift werden zahlreiche Zusätze angeführt. Die getrockneten Materialien werden bis zu einer goldbraunen Farbe geröstet und mit geeigneten Zusätzen versehen.

Aus der US-PS 3 447 539 ist ein Rauchmaterial auf Basis von oxidierten Cellulose bekannt.

In der US-PS 3 461 879 ist ein Tabakersatzstoff beschrieben, der aus oxidiertem Cellulose in Kombination mit einer hydratisierten Metallverbindung (z. B. Magnesiumcitrat, Aluminiumoxidhydrat, Calciumtartrat oder Magnesiumsulfat) besteht.

Aus der US-PS 3 478 751 ist ein aus oxidiertem Cellulose erzeugtes und mit Borhydrid nachbehandeltes Rauchmaterial bekannt.

In der US-PS 3 478 752 ist ein Verfahren zur Oxidation von Cellulose beschrieben. Als Beispiele für Cellulosematerialien werden  $\alpha$ -Cellulose, Reispapier, Gummien und Pflanzenblätter angegeben.

Aus der US-PS 3 482 578 ist ein Rauchmaterial aus oxidiertem Cellulose bekannt, das durch Behandlung mit flüssigem NO<sub>2</sub> und anschliessende Behandlung mit Borhydrid erzeugt wird.

In den US-PS 3 491 776 und 3 512 536 ist die selektive Oxidation von Cellulosematerial mit NO<sub>2</sub> beschrieben.

Aus der US-PS 3 529 602 ist ein Tabakersatzstoff bekannt, bei dessen Herstellung Tabakpektine als filmbildende Verbindungen eingesetzt werden.

Aus der US-PS 3 545 448 ist ein Rauchmaterial bekannt, das ein Kohlenhydrat (wie Cellulose) enthält, welches bei 100 bis 250 °C bis zu einem Gewichtsverlust von mindestens 10% thermisch abgebaut wird. Der Hitzeabbau wird in Gegenwart einer starken Mineralsäure als Katalysator oder in Gegenwart eines Salzes einer solchen starken Säure mit einer schwachen Base durchgeführt. In der Patentschrift werden als besonders gut geeignete Kohlenhydrate  $\alpha$ -Cellulose, Celulosederivate, wie Methylcellulose, verschiedene Polysaccharide und verschiedene Gummien angegeben.

Aus den US-PS 3 556 109, 3 556 110 und 3 559 655 sind Rauchmaterialien bekannt, die aus oxidiertem Cellulose unter Verwendung verschiedener Salze erzeugt werden.

In der US-PS 3 575 117 ist ein Rauchmaterial beschrieben, das durch Oxidation eines Cellulosematerials mit Stickstoffdioxid und Behandlung des Produkts mit einem Peroxid hergestellt wird.

Auch die US-PS 3 577 994 beschreibt durch selektive Oxidation von Cellulose hergestellte Rauchmaterialien.

Aus der US-PS 3 608 560 ist ein aus oxidiertem Cellulose erzeugtes, mit Kohleteilchen vermengtes Rauchmaterial bekannt.

In der US-PS 3 612 063 ist ein Rauchmaterial beschrieben, das aus oxidiertem Cellulose erzeugt und mit organischen Salzen von Kalium, Lithium und Kupfer (wie den Oxal-, Milch-, Glykol-, Diglykol-, Pivalin- oder Gerbsäuresalzen) sowie mit Titandioxid kombiniert wird.

In der US-PS 3 631 865 ist ein Tabak und bestimmte Ammoniumsalze enthaltendes Rauchmaterial beschrieben.

Aus der US-PS 3 638 660 ist ein Tabakersatzmaterial bekannt, das aus mindestens 90%  $\alpha$ -Cellulose enthaltendem, faserigem Holzzellstoff hergestellt wird. Der Zellstoff wird zur Erfüllung bestimmter Normen leicht gemahlen und dann zu einem Blatt verarbeitet. Verschiedene Ammoniumverbindungen und andere Substanzen, wie Magnesium- oder Kaliumsalze, können dem Blatt einverlebt werden.

In der US-PS 3 643 668 ist ein oxidierte Cellulose und bestimmte Aldehyde enthaltendes Rauchmaterial beschrieben.

Aus der US-PS 3 702 615 ist ein Rauchmaterial bekannt, das aus Blättern bestimmter Pflanzen (wie Lattich, Spinat oder Kohl) erzeugt wird. Die Blätter werden zur Verbesserung ihrer Brenneigenschaften mehreren Behandlungsstufen unterworfen.

Die US-PS 3 720 660 beschreibt oxidierte Cellulose und andere Polysaccharide, wobei die Cellulose mit z. B. starken Säuren, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, oder Nitrosylchlorid umgesetzt wird.

Aus der US-PS 3 738 374 ist ein Tabakersatzstoff be-

kannt, bei dessen Herstellung Kohlefasern und ein Oxydationsmittel verwendet werden.

In der US-PS 3 796 222 ist ein Rauchmaterial beschrieben, das durch Behandlung einer Aufschämmung von Kaffeebohnenhülsenteilen mit einem die darin enthaltenen Pektine herauslösenden Reagens (wie Diammoniumphosphat) erhalten wird.

Aus der US-PS 3 818 915 ist ein Rauchmaterial bekannt, das aus einem thermisch abgebauten Kohlenhydratmaterial hergestellt wird und Phenylessigsäure oder 2-Phenyläthanol zur Überdeckung der auf die Bräunung des Kohlenhydrats zurückzuführenden Fehltönungen enthält.

In der US-PS 3 874 390 ist ein Rauchmaterial beschrieben, zu dessen Herstellung man Cellulose auf 150 bis 300 °C bis zur Erzielung eines Abbaugrades von 5 bis 30 Gew.-% erhitzt und die erhaltene abgebaute oder verkohlte Cellulose mit einem anorganischen Füllstoff (z. B. einem Hydroxid, Oxid oder Oxidhydrat von Aluminium, Eisen oder Silicium) zu einer Aufschämmung kombiniert, die dann zu einem für den Endgebrauch als Rauchmaterial dienenden Ballt vergossen werden kann.

Durch die Erfindung wird ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von synthetischen Rauchmaterialien geschaffen. Das Verfahren besteht darin, dass man

1. ein Cellulosematerial bei einer Temperatur von 150 bis 400 °C (vorzugsweise von 175 bis 275 °C) unter solchen Bedingungen pyrolysiert, dass 8 bis 40 Gew.-% (vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%) des Cellulosematerials entfernt werden, und  
2. anschliessend das erhaltene pyrolysierte Cellulosematerial bei 0 bis 150 °C und 0,07 bis 7 bar mit einer basischen Flüssigkeit (z. B. flüssigem Ammoniak, einem Amin oder wässrigen Basen) extrahiert, vorzugsweise unter den Bedingungen, wobei 15 bis 40 Gew.-% (vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%) des pyrolysierten Produkts während der Extraktion entfernt werden.

Beide Verfahrensstufen werden so durchgeführt, dass der Gesamt-Gewichtsverlust des Ausgangs-Cellulosematerials im Bereich von 25 bis 65% (insbesondere 30 bis 50%) liegt, wodurch ein nichtsprödes Produkt mit tabakartiger, brauner Farbe und verbesserten Rauchegenschaften erhalten wird.

Im Verfahren der Erfindung wird ein Cellulosematerial zunächst einer thermischen Behandlung unterworfen.

Beispiele für im erfundungsgemäßen Verfahren einsetzbare Cellulosematerialien sind Cellulosematerialien natürlicher, pflanzlicher Herkunft, die hauptsächlich, jedoch nicht unbedingt zur Gänze aus Cellulose bestehen. Spezielle Beispiele für diese Materialien sind Holz, vorzugsweise in zerkleinerter bzw. zerfaselter Form (wie Holzwolle), sowie Baumwolle, Jute, Ramie, Sisal, Hanf und Baumrinde. Diese Materialien schliessen die Stengel, Stamm- und Wurzelstrukturen verschiedener Pflanzen ein, die hauptsächlich aus Cellulose bestehen. Ein besonders bevorzugtes Material ist aus Holzzellstoff erhaltenes Papier. Papier beinhaltet Strukturen, die durch Suspendieren einzelner Faserteilchen aus Cellulose in einer Aufschämmung und Ablagerung dieser Teilchen unter Erzeugung eines flächigen bzw. blattförmigen Gebildes erhalten werden, welches nach dem Trocknen eine auf die physikalische Verflechtung der zuvor suspendierten Fasermaterialien zurückzuführende Kohäsionsfestigkeit aufweist und nach der Abscheidung und Trocknung die funktionelle Beschaffenheit von Papier besitzt. Man kann solche Papiere in Form von Blättern der thermischen Behandlung unterwerfen oder sie zerkleinern bzw. zerfasern, beispielsweise bis auf zur Einverleibung in ein Rauchmaterialgemisch geeignete und den Dimensionen von zerfasertem Tabak ähnliche Abmessungen. Die Dicke des verwendeten Blatts aus Cellulosepapier vor der Hitzebehandlung kann im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm liegen.

Es wurde festgestellt, dass das die Hitzebehandlungs- und Extraktionsstufe einschliessende erfundungsgemässen Verfahren zu einer Dimensionsschrumpfung von Cellulosestreifen um 20 bis 60% führen kann. Wenn Schnitzel oder Streifen als Ausgangsmaterial verwendet werden, sollen sie vorzugsweise solche Abmessungen besitzen, dass sie am Ende des Verfahrens eine Breite von 0,3 bis 2 mm und eine Länge von 6 bis 25 mm aufweisen. Bei Verwendung von  $\alpha$ -Cellulosepapier geht man z.B. vorzugsweise von einem Papier mit folgenden durchschnittlichen Abmessungen aus: Länge 2 bis 15 cm, Breite 0,5 bis 2 mm, Dicke 0,5 bis 2 mm.

Die Hitzebehandlung wird bei einer Temperatur von 150 bis 400 °C (insbesondere 175 bis 275 °C) durchgeführt. Sie wird genügend lange vorgenommen, dass ein Gewichtsverlust des Cellulosematerials im Bereich von etwa 8 bis 40% (vorzugsweise von 10 bis 25%) erzielt wird. Die Hitzebehandlung wird vorzugsweise bei etwa Atmosphärendruck vorgenommen, kann jedoch auch bei Über- oder Unterdruck erfolgen. Die Zeit, welche die Hitzebehandlung normalerweise zur Erzielung des gewünschten Gewichtsverlusts benötigt, beträgt im allgemeinen einige Minuten bis einige Stunden; sie hängt von der speziellen Art des Erhitzens und der angewendeten Temperatur ab.

Die Hitzebehandlung (insbesondere bei Temperaturen oberhalb 240 °C) wird vorzugsweise in einer praktisch von Oxidationsmitteln freien Atmosphäre durchgeführt, damit die Verbrennung vermieden wird. Man kann die Behandlung z.B. in einer Stickstoffatmosphäre oder in Kohlendioxid, Helium, Argon oder einem beliebigen anderen, geeigneten Inertgas durchführen. Auch die bei der Hitzebehandlung des Cellulosematerials gebildeten Gase können für diesen Zweck herangezogen werden. Bei Temperaturen unterhalb 240 °C (jedoch innerhalb des vorgenannten Bereichs) können gerinige Mengen oxidierender Gase zugegen sein; bei diesen Temperaturen kann man sogar an der Luft arbeiten, obwohl festgestellt wurde, dass bei Verwendung von Luft (im Gegensatz zu Stickstoff und anderen Inertgasen) eine Verbrennung erfolgen kann.

Die Hitzebehandlung wird nicht oberhalb 400 °C durchgeführt, da sie sich in diesem Falle nur unter Schwierigkeiten exakt so regeln lässt, dass der gewünschte Gewichtsverlust erzielt wird.

Der Pyrolyseprozess wird, wie erwähnt, vorzugsweise unter Bedingungen durchgeführt, die eine relativ geringfügige Oxidation ergeben. Wenn die Pyrolyse in Luft vorgenommen wird, kann man Temperaturen bis 240 °C anwenden, ohne dass die Probe einer oxidativen Verbrennung unterworfen wird. Bei diesen Temperaturen kann es jedoch notwendig sein, das Cellulose-Ausgangsmaterial mehrere Stunden lang zu erhitzten, um einen befriedigenden Gewichtsverlust durch Pyrolyse zu erzielen. Eine raschere pyrolytische Zersetzung wird bei Temperaturen oberhalb 240 °C erreicht; bei derart hohen Temperaturen müssen jedoch die die Fasern umgebenden Gase praktisch nicht-oxidierend sein. Man erreicht dies durch Verwendung von Stickstoff oder anderen Inertgasen als Schutzgas für die der Pyrolyse unterworfenen Cellulose. Bei Temperaturen nahe 400 °C und in Gegenwart von Inertgasen erfährt die Cellulose innerhalb von Minuten pyrolytische Gewichtsverluste von mehr als 15%. Die kristalline oder  $\alpha$ -Form der Cellulose ist gegenüber dem pyrolytischen Abbau beständiger und erfordert daher höhere Temperaturen oder längere Behandlungszeiten als Cellulosematerialien mit geringem  $\alpha$ -Anteil.

Wenn der durch die Pyrolyse erreichte Gewichtsverlust nicht mindestens 8% beträgt, lassen sich die Vorteile der Erfindung nicht verwirklichen. Es wird vielmehr ein unbefriedigendes Produkt erhalten, da kein genügender molekularer Abbau der Cellulose erreicht wird, um eine Verbesserung der

Rauchegenschaften zu erzielen. Für den erfundungsgemässen Zweck kann der prozentuale Gewichtsverlust als der Gewichtsverlust ausschliesslich des Gleichgewichts-Feuchtigkeitsgehalts der Ausgangscellulose definiert werden. Die Gleichgewichtsfeuchtigkeit kann 11 bis 13% ausmachen und ist durch eine relativ milde Hitzebehandlung (z. B. bei 100 °C) entfernbare. Bei den im vorliegenden Rahmen angeführten Gewichtsverlusten handelt es sich um Werte, die nach Beseitigung der Gleichgewichtsfeuchtigkeit erhalten werden.

Wenn der pyrolytische Gewichtsverlust 40% übersteigt, weist das erhaltene Produkt eine Sprödigkeit auf, die seine zufriedenstellende Vermischung mit Tabakstreifen bzw. -schnitzeln zu einem kombinierten Streifenmaterial verhindert. Der bei der Pyrolyse erfolgende Gewichtsverlust setzt sich aus den gasförmigen Pyrolyseprodukten und aerosolierten Pyrolyseprodukten oder flüchtigen Teersubstanzen zusammen. Diese Gase und Teersubstanzen können gewonnen und als Brennstoff zum Unterhalten der Pyrolyse eingesetzt werden; man kann auch wertvolle chemische Nebenprodukte aus den Pyrolyseprodukten isolieren.

Es wurde ferner gefunden, dass die Geschwindigkeit der pyrolytischen Zersetzung der Cellulose stark erhöht werden kann, wenn man die Cellulose vor der Pyrolyse einer chemischen Oxidation unterwirft. Zu diesem Zweck kann man die Cellulose bei Zimmertemperatur oder erhöhten Temperaturen während Zeitspannen bis zu 20 Stunden mit NO<sub>2</sub>-Gas in Berührung bringen. Vor der Pyrolyse wird die Cellulose vorzugsweise von überschüssigem NO<sub>2</sub> befreit. Beispiele für weitere geeignete Oxidationsmittel sind Ozon, Wasserstoffperoxid, Perjodsäure, Permanganate und Perchlorate. Als Vorbehandlung können z. B. die in den US-PS 2 472 590, 3 715 268, 3 575 117 und 2 232 900 beschriebenen Methoden angewendet werden.

Die Pyrolyse kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Heizvorrichtung weist vorzugsweise Einrichtungen zur Entfernung flüchtiger Substanzen sowie Einrichtungen zur Fernhaltung von Luft oder Zufuhr eines Inertgases auf.

Das thermisch behandelte Cellulosematerial wird in der zweiten Stufe des erfundungsgemässen Verfahrens mit einer basischen Flüssigkeit extrahiert.

Die zur Extraktion des pyrolysierten Celluloseprodukts verwendete basische Flüssigkeit kann eine basische Verbindung enthalten. Die basische Verbindung wird in flüssiger Form oder in wässriger Lösung eingesetzt. Die nachstehenden Verbindungen sind typische Beispiele für geeignete basische Lösungsmittel: NH<sub>4</sub>OH, NR<sub>3</sub> (R = H oder Nieder-alkyl), C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NR, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>RN, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> und (HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind flüssiges Ammoniak, Amine, vorzugsweise wasserlösliche Amine, wie Äthanolamin, Diäthylamin oder Morphin, quaternäre Ammoniumverbindungen oder Ammoniumhydroxide, eine wässrige Lösung einer oder mehrerer alkalischer Substanz(en) oder ein Gemisch von zwei oder mehr solcher Materialien. Die basische Flüssigkeit kann z. B. eine wässrige Lösung einer Alkalimetallverbindung, wie von NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder der entsprechenden Kaliumverbindungen, sein. Einige besonders gut geeignete basische Verbindungen sind NH<sub>4</sub>OH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, NaOH und KOH. NaHCO<sub>3</sub> und KHCO<sub>3</sub> sind ebenfalls brauchbar. Die basische Flüssigkeit soll vorzugsweise eine dafür ausreichende Konzentration aufweisen, dass sie eine gewisse Quellung des pyrolysierten Cellulosematerials herbeiführt. Eine solche Konzentration liegt für die vorgenannten verschiedenen Materialien im allgemeinen im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%. Es wurde gefunden, dass die Ge-

schwindigkeit der extraktiven Entfernung nicht-flüchtiger, teerartiger Verbindungen aus dem pyrolysierten Cellulosematerial durch die Quellung erhöht wird. Der bevorzugte Quellungsgrad soll im Bereich von 30 bis 400 Vol.-% liegen.

Der Quellungsgrad kann durch Messung einer der Querschnittsdimensionen eines Streifens des Materials bei etwa 100facher Vergrösserung bestimmt werden. Ein Quellungsgrad von mehr als etwa 400% ist nachteilig, da dann die Tendenz besteht, dass die Cellulosestruktur geschwächt wird. Im Falle von Lösungsmitteln, wie wässriger Natron- oder Kalilauge, sind Konzentrationen von 1 bis 10 Gew.-% geeignet. Konzentrationen von mehr als 10 Gew.-% neigen dazu, eine zu starke Quellung der Cellulosestruktur und damit einen Festigkeitsverlust des Cellulosesubstrats herbeizuführen. Durch die Extraktion werden dunkelgefärbte teerartige Substanzen entfernt, die als nichtflüchtige Zersetzungspprodukte der Pyrolyse entstehen und dem Material während des Rauchens ein unerwünschtes Aroma verleihen.

Die Extraktion kann in einer Kolonne oder nach einer Tauchmethode kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Das Cellulosesubstrat wird vorzugsweise in ruhigem Zustand gehalten, damit der physikalische Abbau des Substrats während der Extraktion vermieden oder auf ein Minimum herabgesetzt wird.

Nach der Extraktion kann man das Material einer Neutralisationsbehandlung mit einer Säure unterwerfen. Eine solche Neutralisation hat die Wirkung, dass die Quellung des extrahierten Materials zurückgeht und dem Material in seiner nassen Form eine höhere Festigkeit verliehen wird. Spezielle Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel sind HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und CH<sub>3</sub>COOH. Ein bevorzugtes Neutralisationsmittel ist HCl. Die Neutralisation soll zweckmässig bis zu einem pH-Wert von 3 bis 7 erfolgen.

Das Produkt kann anschliessend getrocknet werden. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise unter Bedingungen, bei denen die Materialien möglichst wenig gehandhabt werden, damit der physikalische Abbau auf ein Minimum herabgesetzt wird. Das säurebehandelte Material weist gewöhnlich eine hellere Farbe als das nicht säurebehandelte Material auf. Das Kation des Lösungsmittels wird zuweilen durch eine Salzbildung mit den Carboxylgruppen, die im Produkt durch die pyrolytische Behandlung der Cellulose gebildet wurden, an das Cellulosesubstrat gebunden. Wenn man z. B. Ammoniumhydroxid als Base verwendet, können Ammoniumcarboxylatgruppen entstehen und durch das von Cellulose abgeleitete Rauchmaterial zurückgehalten werden. Analog können bei Verwendung von Kalium- oder Natriumbasen die entsprechenden Kalium- oder Natriumcarboxylat-Salzgruppen im Rauchmaterial entstehen.

Farbe, Flexibilität, Raucharoma und Brenneigenschaften des Produkts werden durch die Art des verwendeten Lösungsmittels und insbesondere die in dem Material auf Cellulosebasis verbleibenden, restlichen Kationen beeinflusst. Amin-Lösungsmittel erzeugen z. B. hellgefärbte, biegsame Produkte, während flüssiges Ammoniak ein flexibles Material mit verbessertem Raucharoma bildet und Kaliumverbindungen dem Material eine geregelte Brenngeschwindigkeit ohne Flammbildung verleihen. Andere Kationen, wie Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup> oder Al<sup>+++</sup>, können dem Rauchmaterial entweder durch Ionenaustausch (wodurch das Kation des Lösungsmittels entzogen wird) oder Aufsprühen einverlebt werden. Die Metallkationen beeinflussen die Beschaffenheit der Asche des Rauchmaterials und dessen Raucharoma. Calcium- und Magnesiumreste im Rauchmaterial sorgen beispielsweise für eine vorteilhafte, weisse, flockige Asche. Kaliumionen führen zu einem gleichmässigen Brennen.

Das erfundungsgemäss erhaltene Produkt kann zur Abwandlung seiner Eigenschaften weiteren chemischen Be-

handlungen, insbesondere einer Oxidation oder Reduktion, unterworfen werden. Eine besonders vorteilhafte modifizierende Behandlung besteht im geregelten Abbau des Polysaccharidmolekulargewichts durch oxidative und/oder hydrolytische Reaktionen.

Man kann dem zerkleinerten bzw. zu Streifen verarbeiteten Material oder dem Material vor der Zerkleinerung verschiedene Zusätze einverleiben, um die gewünschten physikalischen Eigenschaften oder Brennmerkmale zu erzielen. Beispiele für solche Zusätze sind Feuchthaltemittel, Aromastoffe und Verbindungen, welche die Brenngeschwindigkeit oder die Art der aus dem Material gebildeten Asche beeinflussen. Man kann auch Zusätze beigeben, welche die chemische Zusammensetzung des beim Verbrennen des Materials in einer Zigarette gebildeten Rauchs regeln. Durch Behandlung des Materials mit Wasserstoffperoxid kann dessen Farbe aufgehellt werden. Zahlreiche, für Rauchtabak gebräuchliche Zusätze eignen sich auch für die erfundungsgemäss hergestellten Materialien.

Das bevorzugte erfundungsgemäss hergestellte Produkt ist ein braungefärbtes pyrolytisches Cellulosederivat in Form von Streifen mit ähnlichen Abmessungen wie Tabakstreifen. Das Material weist z. B. einen Gehalt an pyrolytisch gebildeten Carboxylgruppen von 0,1 bis 1,0 Milliäquivalent/g und eine spezifische Oberfläche von mehr als 0,5 m<sup>2</sup>/g auf. Die Streifen weisen selbst ohne Zusatz spezieller Flexibilisierungsmittel eine höhere Flexibilität als vollständig verkohlte Streifen mit denselben Abmessungen und physikalischen Eigenschaften auf. Die Feuchtigkeits-Wiederaufnahme des Materials bei 24 °C und 65% relativer Feuchte beträgt im allgemeinen weniger als 10 Gew.-%. Bei einer bevorzugten Ausführungsform weist das Produkt die innere geometrische Konfiguration einer aus Zellstoff erhaltenen Papierstruktur auf. Für einige Anwendungen kann es zweckmässig sein, das erfundungsgemäss erhaltene Produkt als Beschickung für einen Stofflöser oder eine andere Vorrichtung für die Zubereitung eines gemischten Rauchmaterials einzusetzen.

Der Carboxylgruppengehalt des behandelten Tabaks kann für die erfundungsgemässen Zwecke nach der Titrationsmethode von Unruh und Kenyon (H. Am. Chem. Soc. 64 (1942), Seite 127) bestimmt werden. Bei dieser Methode behandelt man die Probe mit Calciumacetatlösung und titriert anschliessend die freigesetzte Essigsäure. Um bei der Carboxylgruppenanalyse aussagefähige Werte zu erzielen, muss man das Rauchmaterial zuerst gründlich nach dem erfundungsgemässen Verfahren extrahieren, da die extrahierbaren Teersubstanzen selbst sauer sind. Das Material muss ferner in der sauren Form vorliegen und gründlich zur Besitzigung jeglicher freien Säure, gewaschen werden. Der Carboxylgruppengehalt kann auch durch Analyse der Kationen an einer ionenaustauschbehandelten und gründlich gewaschenen Probe des Rauchmaterials bestimmt werden. Im Falle der Ammoniumsalzform des Materials ist somit z. B. eine Stickstoffanalyse geeignet.

Das zerkleinerte bzw. zu Streifen verarbeitete Rauchmaterial weist vorzugsweise eine höhere Steifheit als Tabakstreifen auf und besitzt eine das Füllvermögen von Mischungen mit Tabak erhöhende Tendenz. Das Füllvermögen bzw. die Fähigkeit des zerkleinerten Materials zum Füllen einer Zigarettenhülle kann dadurch gemessen werden, dass man eine abgewogene Menge des zerkleinerten Materials in einen Glasmesszylinder gibt und das Material mit Hilfe eines eng anliegenden Kolbens verdichtet. Der Verdichtungsgrad des Materials ist ein Mass für das Füllvermögen der Probe. Das erfundungsgemäss hergestellte Produkt erhöht das Füllvermögen in einer 20%igen Mischung mit zerkleinertem Tabak bzw. Tabakstreifen um mindestens 5%.

Durch die Erfindung wird ein Rauchmaterial geschaffen,

das sich praktisch vollständig von Cellulose ableitet. Ferner stellt die Erfindung ein Verfahren zur Umwandlung eines Cellulosepapiers in ein Rauchmaterial zur Verfügung, welches in befriedigender Weise mit Tabak vermischt werden kann und brauchbare Zigaretten ergibt. Ferner wird ein durch Pyrolyse aus Cellulose erhaltenes Rauchmaterial geschaffen, das kein Bindemittel für den physikalischen Zusammensetzungshalt benötigt.

Durch Differentialthermoanalyse wurde festgestellt, dass zwischen reiner Cellulose und dem erfundungsgemäß erhaltenen Produkt ein relevanter Unterschied besteht. Im Temperaturbereich von 350 bis 360 °C zeigt nämlich letzteres eine Exothermie, während Cellulose eine Endothermie aufweist.

Die nachstehende Beispiele erläutern die Erfindung.

### Beispiel 1

Ein aus Flachzellstoff hergestelltes Papier mit einer Dicke von etwa 1 mm wird zu Streifen mit einer durchschnittlichen Breite von 1 mm und einer durchschnittlichen Länge von 120 mm geschnitten. Das zerkleinerte Material wird in einen bei 225 °C gehaltenen Umluftofen gegeben. Nach 15 h beträgt der Gewichtsverlust der Streifen 13,5%, und das Material weist eine hellbraune Farbe auf.

Das hitzebehandelte Material wird in eine Glassäule gegeben und mit Hilfe eines nach unten fließenden Stroms von konzentriertem NH<sub>4</sub>OH bei Zimmertemperatur extrahiert. Die Extraktion wird so lange durchgeführt, bis der Ausfluss praktisch farblos ist. Anschließend trocknet man das extrahierte Material bei 80 °C im Vakuumofen. Der Gewichtsverlust des Materials aufgrund der Ammoniakextraktion beträgt 27,3% des pyrolysierten, jedoch nicht extrahierten Materials. Der Gesamtgewichtsverlust des Produkts (bezogen auf das Trockengewicht des Ausgangspapiers) beträgt 37,1%. Das Produkt enthält 0,6 mäq/g Carboxylgruppen.

Das Material wird 12 h lang in 15%ige wässrige Calciumacetatlösung eingetaucht. Anschließend dekantiert man die Lösung und wäscht das Produkt gründlich mit destilliertem Wasser. Das Ziel dieser Behandlung besteht in der Überführung der Carboxylgruppen des Produkts in die Calciumsalzform. Anschließend trocknet man das Material und verwendet es zur Herstellung von Zigaretten mit 100% des Materials sowie Zigaretten, bei denen das Material mit 50 Gew.-% eines gewöhnlichen, handelsüblichen Tabaks vermischt wird.

Die aus 100% des Materials dieses Beispiels erzeugten Zigaretten sind vergleichbaren Zigaretten, die aus dem unbehandelten Cellulose-Ausgangsmaterial hergestellt werden, deutlich überlegen. Im Falle der die 50 Gew.-%-Mischung enthaltenden Zigaretten ist es schwierig, diese Zigaretten von Vergleichszigaretten zu unterscheiden, die 100% des für die 50%-Mischung verwendeten Tabaks enthalten.

### Beispiel 2

153 g in Streifen (1 × 120 mm) geschnittenes α-Cellulosepapier (Buckeye Cellulose Corp., Memphis, Tenn; Typ V-90 N) werden auf ein Aluminiumtablett gegeben und in einem Umluftofen bis zur Erzielung eines Gewichtsverlusts von 37 g (24,2%) auf etwa 240 °C erhitzt.

50 g des hitzebehandelten Materials werden dann in eine Säule gegeben, die am Boden eine gefrittete Glasscheibe aufweist und mit einem Sperrhahn ausgestattet ist. Das Material wird mit konzentriertem NH<sub>4</sub>OH überschichtet und bis zur Dunkelfärbung des NH<sub>4</sub>OH bei Zimmertemperatur steingelassen. Dann lässt man die Lösung ablaufen und gibt frisches konzentriertes NH<sub>4</sub>OH auf die Säule. Diese Austauschmassnahmen werden so lange fortgesetzt, bis ein Gewichtsverlust von etwa 18,6% (9,3 g) erzielt wird. Der Gesamtgewichtsverlust (bezogen auf die eingesetzte α-Cellulo-

se) beträgt 40,7%. Das extrahierte Material wird zur Beseitigung von jeglichem restlichem NH<sub>4</sub>OH gut mit Wasser gewaschen; das Wasser wird anschließend mit Aceton ausgewaschen. Danach trocknet man das Material bei Zimmertemperatur im Vakuumofen. Das extrahierte Material enthält 0,7 mäq/g Carboxylgruppen.

Streifen mit der ungefähren Größe von gewöhnlichem streifenförmigem Tabak aus unbehandeltem Cellulose, hitzebehandelter Cellulose (24,2% Gewichtsverlust) und hitzebehandelter, mit konzentriertem NH<sub>4</sub>OH extrahierter Cellulose (40,7% Gewichtsverlust) werden jeweils in einem Anteil von 20 Gew.-% mit gewöhnlichem Tabakfüllmaterial vermischt.

Aus den drei Füllmaterialien werden jeweils mit Hilfe des R. Y. O. «Filtermatic»-Zigarettenherstellers (hergestellt von Sutliff Tobacco Co., Richmond, Va.) Zigaretten erzeugt. Die jeweils 1 g Füllmaterial enthaltenden Zigaretten sind 85 mm lang und werden mit einem 20 mm-Celluloseacetatfilter ausgerüstet.

Eine Testgruppe von fünf in der Erkennung von Unterschieden der qualitativen Merkmale von Zigarettenrauch geübten Personen stellt fest, dass sich die die hitzebehandelte, mit NH<sub>4</sub>OH extrahierte α-Cellulose enthaltenden Zigaretten in subjektiver Hinsicht nicht von herkömmlichen Zigaretten unterscheiden. Demgegenüber ergeben die α-Cellulose enthaltenden Zigaretten einen holzartigen und die die hitzebehandelte α-Cellulose enthaltenden Zigaretten einen stechenden Beigeschmack. Diese subjektiven Eindrücke werden bei den die hitzebehandelte, mit NH<sub>4</sub>OH extrahierte α-Cellulose enthaltenden Zigaretten nicht gewonnen.

### Beispiel 3

Einige 1 mm dicke Blätter aus Cellulosepapier mit einem α-Cellulosegehalt von 85 Gew.-% (Buckeye Cellulose Corp., Memphis, Tenn., Typ P-13) werden in einen 0,1016 mm Polyäthylenbeutel gegeben. Der Beutel wird anschließend mit NO<sub>2</sub>-Gas gefüllt. Nach 24 h bei Zimmertemperatur öffnet man den Beutel und lässt das NO<sub>2</sub> entweichen. Die behandelten Blätter werden dann in einen bei 225 °C gehaltenen Umluftofen gegeben. Nach 1 h verlieren die Blätter 19% ihres Ausgangsgewichts. Man erhöht die Ofentemperatur dann auf 233 °C. Nach 1 1/2 h bei dieser Temperatur wird an den Blättern ein Gesamtgewichtsverlust von 27% festgestellt. Die Blätter weisen eine braune Farbe auf, die etwas dunkler als jene von Tabak ist.

Die braunen Blätter werden zu Streifen mit einer durchschnittlichen Breite von 1 mm und einer durchschnittlichen Länge von 75 mm zerkleinert. Das Streifenmaterial wird in eine vertikale Glassäule gegeben. Man gibt 3%ige wässrige Kalilauge auf die Säule auf und belässt die Streifen 24 h lang bei Zimmertemperatur mit der alkalischen Lösung in Berührung. Dann lässt man die Lösung ablaufen. Man wiederholt die Extraktionsbehandlung, wäscht die Streifen dann mit einem Strom von destilliertem Wasser und trocknet sie. Der Gewichtsverlust aufgrund der Extraktion beträgt 28% des Gewichts des ursprünglich zur Extraktion auf die Säule aufgegebenen Materials. Die Feuchtigkeits-Wiederaufnahme dieses Materials beträgt 8% bei 24 °C und 65% relative Feuchte. Das Material weist eine Azidität von 0,6 mäq/g auf.

Das Produkt besitzt eine dunkelbraune Farbe und zeigt eine zufriedenstellende Brenngeschwindigkeit ohne Flammbildung. Der vom Material gebildete Rauch weist ein wesentlich weniger stechendes Aroma als der von dem unbehandelten Ausgangsmaterial erzeugte Rauch auf.

Auf das Rauchmaterial dieses Beispiels wird eine Glycerin und Aromastoffe enthaltende wässrige Lösung aufgesprührt, wobei eine Substanzaufnahme von 5 Gew.-% erzielt

wird. Dann wird das Material mit der gleichen Gewichtsmenge Tabakstreifen vermischt. Die Vermischung wird dadurch erzielt, dass man das Gemisch in einem Kunststoffbeutel kräftig schüttelt. Wenn man das feine Material am Boden des Beutels untersucht, stellt man etwa gleiche Anteile von Tabak und Tabakersatzmaterial fest. Daraus geht hervor, dass das Ersatz-Rauchmaterial nicht nur suspendiert im Tabak zurückbleibt, sondern auch gegenüber dem Reibungsabbau durch physikalische Handhabung bzw. Verarbeitung resistent ist.

Handgefertigte Zigaretten aus der Mischung weisen ein zufriedenstellendes Aroma auf. Ferner wird festgestellt, dass der Rauch um etwa 10% weniger Teer als der Rauch von in der gleichen Weise gerauchten, ausschliesslich Tabak enthaltenden Vergleichszigaretten abgibt.

#### Beispiel 4

**Streifen aus  $\alpha$ -Cellulose-Papier (Buckeye Cellulose Corp., Memphis, Tenn., Typ V-90N)** werden im Stickstoffstrom bis zu einem Gewichtsverlust von 24,2% auf 390 °C erhitzt. Die hitzebehandelten Streifen werden dann in eine Glassäule gegeben und mit einem abwärts fliessenden Strom von 7%iger wässriger Kalilauge extrahiert. Der anfängliche Säulenausfluss ist schwarzgefärbt. Man setzt die Extraktion fort, bis das Eluat nahezu farblos ist.

Anschliessend wäscht man die Streifen in der Säule mit destilliertem Wasser, trocknet sie und lässt sie wieder die normale Gleichgewichts-Feuchtigkeit annehmen. Dann werden die Streifen gewogen. Das Gewicht des extrahierten Materials beträgt 35% des Gewichts der in die Säule gegebenen Streifen. Der Gesamtgewichtsverlust der eingesetzten Cellulose beträgt somit 50,8%.

Die extrahierten Streifen werden mit einem gleichen Anteil von Tabakstreifen vermischt. Aus der Mischung werden maschinell Zigaretten hergestellt. Wenn den Zigaretten eine übliche annehmbare Festigkeit bzw. Dichtigkeit verliehen wird, benötigt man bei Verwendung der Mischung dieses Beispiels um 12% weniger Füllmaterial als im Falle von Zigaretten, die unter Verwendung von Tabak allein (bei derselben Festigkeit) erzeugt werden. Ursache hierfür ist das erhöhte Füllvermögen des erfundungsgemäss hergestellten Rauchmaterials.

#### Beispiel 5

Eine Probe von Holzwolle feiner Qualität (aus Virginia Loblolly-Kiefern) wird 12 h lang bei 25 °C mit NO<sub>2</sub>-Gas behandelt. Anschliessend erhitzt man die Holzwolle bis zu einem Gewichtsverlust von 8,5% auf 170 °C.

Die hitzebehandelte Holzwolle wird dann mit 8%iger wässriger Kaliumcarbonatlösung extrahiert, bis ein Gewichtsverlust von 21% erzielt wird. Anschliessend wird das Material mit Wasser gewaschen, mit 5%iger HCl behandelt und neuerlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Das erhaltene, getrocknete Material weist 0,4 mäq/g Carboxylgruppen auf. Es wird dann zur Überführung der Carboxylgruppen in die Calciumsalzform in wässrige Calciumhydroxidlösung eingetaucht. Danach wird das Material neuerlich zur Entfernung jeglicher überschüssiger Calciumhydroxidlösung mit destilliertem Wasser gewaschen.

Anschliessend besprüht man das Rauchmaterial mit einer wässrigen, 3 Gew.-% Glycerin, 3 Gew.-% Aromastoffe und 1 Gew.-% Kaliumphosphat enthaltenden Lösung bis zu einem Auftrag von 100 Gew.-% und trocknet es danach auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 15 Gew.-%. Das erhaltene

Material wird sodann mit Tabakstreifen zu einer stabilen Mischung mit einem Gehalt von 30 Gew.-% des Tabakersatzes vermischt. Aus der Mischung werden maschinell Zigaretten hergestellt.

Die Rauchqualitäten der das erfundungsgemäss hergestellte Rauchmaterial enthaltenden Zigaretten werden von einer Testgruppe von zehn erfahrenen Rauchern beurteilt; sie erweisen sich als ebenbürtig mit jenen von Zigaretten, die ausschliesslich Tabak enthalten.

10

#### Beispiel 6

**Cellulosepapierstreifen mit einem Gehalt von 85 Gew.-%  $\alpha$ -Cellulose** werden 15 h lang in einem Umluftofen auf 240 °C erhitzt, wobei ein Gewichtsverlust von 34% erzielt wird.

Anschliessend extrahiert man das Material mit flüssigem Ammoniak, der eine Quellung der Streifen auf die etwa 2,7-fache Ausgangsbreite bewirkt. Etwa 16 Gew.-% werden durch das flüssige Ammoniak aus den Streifen extrahiert.

Das erhaltene Material ist elastischer und neigt in geringerer Masse zur Staubentwicklung als in entsprechender Weise pyrolysierte Materialien, die mit anderen Lösungsmitteln extrahiert werden. Dies ist vermutlich auf eine Wiederablagerung eines bestimmten Anteils des löslichen Teers an der Peripherie der Streifen, wo der Teer als Bindemittel wirkt, zurückzuführen.

Die Streifen besitzen ein ausserordentlich zufriedenstellendes Raucharoma. Ein Anteil des Streifenmaterials wird neuerlich in flüssiges Ammoniak mit einem Gehalt von 5 Gew.-% gelöstem Benzaldehyd eingetaucht und nach 3 min aus dem Tauchbad entnommen. Es wird festgestellt, dass die Streifen 2 Gew.-% beständig eingeschlossenen Benzaldehyd enthalten. Der Benzaldehyd wird freigesetzt, wenn die Streifen mit Wasser befeuchtet oder verbrannt werden.

Aus einer 50/50-Mischung des Rauchmaterials dieses Beispiels und Tabakstreifen werden Zigaretten hergestellt. Beim Rauchen entwickeln die Zigaretten eine annehmbare Rauchqualität. Das den Benzaldehyd enthaltende Material verleiht dem Raucharoma einen angenehmen, kirschenartigen Beigeschmack.

#### Beispiel 7

Zu Streifen verarbeitetes Flachspapier wird 12 h lang bei 22 °C mit NO<sub>2</sub>-Gas behandelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei 400 °C der Pyrolyse in einer Stickstoffatmosphäre unterworfen. Nach etwa 3 min wird ein Gewichtsverlust von 25% erzielt.

Anschliessend gibt man das Material in eine Mono- $\alpha$ thanolamin enthaltende, vertikale Säule. Man belässt die Streifen 14 h lang in Kontakt mit dem Mono- $\alpha$ thanolamin, wobei sie sich auf das etwa 2,2fache ihrer Ausgangsgrösse ausdehnen. Anschliessend werden die Streifen mit einem kontinuierlichen, durch das stationäre Bett des Streifenmaterials fliessenden Strom des Amins extrahiert. Danach werden die Streifen gewaschen und getrocknet. Man stellt fest, dass sie durch die Extraktion etwa 24% ihres Ausgangsgewichts verlieren.

Das steifenförmige bzw. zerkleinerte Rauchmaterial weist eine sehr helle, braune Farbe auf und ist sehr flexibel. Aus dem Material werden stabile Mischungen mit Tabak erhalten, aus welchen Zigaretten mit annehmbaren Rauch-eigenschaften erzeugt werden können.