

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 13451

(54) Procédé de dépôt de palladium sur du tabac à fumer.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **A 24 B 15/28.**

(22) Date de dépôt..... 17 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 51 du 18-12-1981.

(71) Déposant : Société dite : LIGGETT GROUP INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Herman G. Bryant Jr, James F. Bullock et Robert G. Honeycutt.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé pour préparer des compositions à fumer, comprenant du tabac et auxquelles est associé du palladium comme agent catalytique. Plus particulièrement, la présente invention concerne
5 l'utilisation d'un colloïde protecteur pour améliorer la stabilité des dispersions de palladium dans des systèmes de casing utilisés pour soumettre au casing, aromatiser et déposer du palladium sur le tabac.

L'objet de la présente invention est en rapport avec
10 l'objet du brevet U.S. n° 4.055.191 accordé le 25 Octobre 1977 ; de la demande de brevet U.S. n° 763.267 déposée le 27 Janvier 1977 ; et de la demande de brevet en France n° 8013449 déposée le même jour que la présente demande.

Comme cela est résumé dans le brevet U.S. n° 4.055.191,
15 la proportion d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PCH) dans la fumée de la combustion d'un tabac naturel en feuille peut être matériellement réduite par incorporation de palladium dans la composition de tabac à fumer. Il est de plus révélé que le palladium en combinaison avec un sel
20 de nitrate, de préférence un nitrate de magnésium, est encore plus efficace pour réduire les PCH. Par ailleurs, le condensat de fumée recueillie de la fumée de cigarette composée de tabac traité avec du palladium et un sel de nitrate présente une activité biologique sensiblement
25 réduite lors d'une évaluation sur des animaux expérimentaux selon un protocole traditionnel.

Dans la fabrication des cigarettes composées de tabac traité avec du palladium, on a trouvé que le moyen
le plus efficace et le plus pratique d'application du
30 palladium au tabac consistait à prémélanger le palladium à la solution de casing et à appliquer ce mélange au tabac selon des méthodes traditionnelles. La facilité de la production commerciale de cigarettes à partir de tabacs soumis au casing, nécessite souvent le stockage de la
35 solution de casing pendant de longues périodes de temps à des températures relativement élevées, avant son applica-

tion au tabac. Etant donné le prix élevé du palladium sur le marché mondial actuel, la nécessité de maintenir le palladium efficacement dispersé pendant toutes ses périodes d'applications et de stockage a une importance extrême.

5 Dans la mise en pratique de la présente invention, la stabilité du "palladium insoluble" dans des solutions traditionnelles de casing a été améliorée par incorporation d'un colloïde protecteur de la famille des polysaccharides dans le système de casing. Plus particulièrement, on a
10 trouvé selon l'invention, que les pertes par décantation du palladium dans des systèmes aqueux de casing étaient diminuées dans des récipients et tubes pendant le stockage et les arrêts de production par addition, au système du casing, d'un matériau de polysaccharide choisi dans le
15 groupe consistant en gommes naturelles et les dérivés alkyl, hydroxy alkyl éthers dérivés et esters de cellulose et leurs sels de métaux alcalins.

En conséquence, la présente invention a pour objet un procédé perfectionné de fabrication de compositions de
20 tabac à fumer contenant du palladium.

La présente invention a pour autre objet un procédé plus efficace pour déposer du palladium sur un tabac à fumer.

La présente invention a pour autre objet un procédé
25 pour améliorer la stabilité des dispersions aqueuses, parmi lesquelles, sans limitation, des systèmes de casing de tabac, du palladium et de ses divers sels.

Plus particulièrement, la présente invention a pour objet un procédé pour améliorer la stabilité de dispersions
30 de palladium métallique dans des systèmes traditionnels de casing de tabac.

Les gommes de polysaccharide appropriées pour une utilisation dans la mise en pratique de la présente invention sont les corps naturels, translucides, amorphes,
35 exsudés par les arbres et autres plantes. On peut citer, parmi ces gommes naturelles, la gomme guar, agar, algine, karaya, guaiac, ghatti, adragante et arabique et

leurs mélanges. Les autres matériaux de polysaccharides appropriés comprennent les dérivés d'alkyl et hydroxy-alkyl inférieurs éthers et esters de cellulose et leurs sels de métaux alcalins, comme la méthyl cellulose, 5 l'hydroxy alkyl cellulose et la sodium carboxyméthyl cellulose. De préférence, le matériau de polysaccharide est une gomme naturelle et mieux de la gomme adragante.

Les polysaccharides envisagés pour une utilisation dans la présente invention sont utilisés à des concentra- 10 tions de l'ordre de 0,10 à environ 1,0% en poids, de préférence de l'ordre de 0,2 à environ 0,6% du poids du casing appliqué au tabac. Cela est équivalent à une concentration de l'ordre de 0,005 à environ 0,1% en poids du polysaccharide sur le tabac soumis au casing.

15 Bien que la présente invention puisse être utilisée pour la fabrication de toute composition de tabac ou est déposé de l'ordre de 0,001% à environ 1% en poids de palladium, elle s'est révélée particulièrement utile lors d'une utilisation pour la préparation des compositions 20 de tabac et procédés décrits dans le brevet U.S. n°4.055.191 au nom de Vello Norman et Herman G. Bryant et dans la demande de brevet en France n° 80 13 449 déposée le même jour que la présente demande.

La présente invention s'applique à tout système 25 aqueux traditionnel de casing utilisé pour appliquer des agents humectants, des liants, des agents aromatisants et tous autres additifs au tabac. Le système de casing avec ses divers additifs est normalement appliqué au tabac dans un cylindre de mélange à des températures élevées. 30 Le mélange du tabac et du matériau de casing est alors entassé, comprimé, coupé puis séché à la teneur souhaitée en humidité. Le tabac final produit à un niveau équilibré d'humidité est ce qui est appelé "tabac soumis au casing" dans la présente description. De préférence, le système de 35 casing ne doit contenir aucun additif interférant avec l'interaction du composé de palladium et de l'agent réducteur utilisé pour former le "palladium insoluble"

défini ci-après. La présente invention s'est révélée particulièrement utile dans les cas où la quantité de "palladium insoluble" dans le casing est supérieure à 50% en poids du palladium total dans le casing. Bien que toute
5 méthode précise pour déterminer la quantité de palladium puisse être utilisée, le processus de O. Menis et T. C. Rains, dans "Colorimetric Determination of Palladium With Alpha-Furildioxime", Anal. Chem., 27, 1932-34 (1955) s'est
révélé approprié à la détermination du palladium "total"
10 et "insoluble".

Le palladium peut être incorporé aux systèmes aqueux de casing pour application sur le tabac sous une forme métallique finement subdivisée, par exemple du noir de palladium et/ou sous forme d'un sel décomposable sur place,
15 de préférence par la chaleur, en palladium métallique. Des sels de palladium solubles dans l'eau sont préférés parce qu'ils sont facilement solubles dans le système du casing et s'incorporent plus régulièrement dans la composition de tabac où ils sont totalement distribués. On peut citer
20 comme exemples de sels appropriés de palladium, des sels simples comme du nitrate de palladium, des halogénures de palladium comme du chlorure de palladium, des complexes de diammine comme de la dichlorodiammine palladeuse ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$), et des sels de palladate, en particulier
25 des sels d'ammonium comme du tétrachloropalladate d'ammonium et de l'hexachloropalladate d'ammonium. Une forme de palladium qui s'est révélée particulièrement efficace en combinaison avec le tabac pour donner la composition à fumer selon l'invention est l'hexachloropalladate d'ammonium
30 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ (Research Organic-Inorganic Chemicals Corp.), pur à 99,5%.

Le palladium ajouté au système du casing est un quantités suffisantes pour donner, sur le tabac final soumis au casing, une concentration en palladium métallique
35 comprise entre 0,001% et environ 1%, et de préférence entre 0,01% et 0,1% en poids du tabac soumis au casing.

Dans un autre mode de réalisation de la présente

invention, on envisage le dépôt, sur le tabac, de palladium en combinaison avec un composé générateur d'oxyde nitrique inorganique. On peut citer comme composés d'oxyde nitrique ajoutés au système du casing avec le palladium selon la
5 présente invention, les sels de nitrate des métaux des Groupes Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb et les métaux de transition de la Table Périodique. Le sel de nitrate particulier choisi pour une utilisation dans la mise en pratique de l'invention est celui qui est supposé
10 être non toxique quand il est présent dans les compositions à fumer selon l'invention.

On peut citer comme divers sels de nitrate pouvant être utilisés, d'un point de vue toxicité, dans la mise en pratique de la présente invention, les nitrates de
15 lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, magnésium, calcium, strontium, yttrium, lanthanum, cerium, néodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, erbium, scandium, manganèse, fer, rhodium, palladium, cuivre, zinc, aluminium, gallium, étain, bismuth, leurs
20 hydrates et leurs mélanges. De préférence, le sel de nitrate est un nitrate d'un métal alcalin ou alcalino-terreux. De préférence, encore, le nitrate est choisi dans le groupe consistant en calcium, magnésium et zinc en préférant le nitrate de magnésium. Un nitrate de magnésium qui
25 est particulièrement efficace en combinaison avec le palladium et le tabac pour former la composition à fumer selon l'invention est $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de qualité A.C.S. qui contient (sur une base pondérale) moins d'environ 0,0005% d'ion de chlore, 0,005% d'ion et 0,0004% de métaux
30 lourds (en calculant sous forme de plomb).

La concentration souhaitée du nitrate dans la composition du tabac peut également être obtenue en utilisant des tabacs à fumer qui contiennent naturellement des concentrations relativement élevées en nitrate dans le
35 tabac. On peut citer comme tabacs possédant une forte concentration en nitrate d'origine et qui sont utiles dans la mise en pratique de la présente invention, les

divers tabacs provenant d'Allemagne, Japon et Etats-Unis d'Amérique, certains tabacs turcs tels que ceux provenant d'U.R.S.S. et de Bulgarie ; les tabacs Maryland ; et leurs mélanges avec ou sans les diverses qualités des tabacs clairs.

Un autre moyen pour augmenter la teneur en nitrate d'origine dans le mélange de tabac consiste à utiliser des parties inférieures traitées des queues du plant de tabac. Par exemple, l'augmentation de la teneur en tiges de tabac dans le mélange final a pour résultat une augmentation de la teneur en nitrate d'origine dans le mélange.

On peut trouver une liste des divers tabacs et de leur teneur en nitrate d'origine dans Tobacco and Tobacco Smoke Studies in Experimental Carcinogenesis, de Ernest L. Wynder et Dietrich Hoffman, Academic Press 1967, aux pages 453-458.

Dans la mise en pratique de la présente invention, la proportion du nitrate ajouté au système du casing ou se trouvant naturellement dans le tabac est en une quantité suffisante pour donner une concentration inférieure à 0,8% et de préférence entre environ 0,25 et 0,75% en poids, en calculant sous forme d'azote, sous forme de nitrate d'origine ou ajouté, du tabac total ou du mélange de tabac. Il est préférable d'opérer entre environ 0,50 et environ 0,80% de nitrate d'azote au total que ce soit sous forme de sel de nitrate ajouté ou d'origine dans le tabac. Les mêmes concentrations s'appliquent si le composé générateur d'oxyde nitrique inorganique est un sel de nitrite inorganique.

De plus, on envisage dans la présente invention, l'utilisation d'un nitrate inorganique ou sel de nitrite ajouté, ou nitrate d'origine se trouvant naturellement, ou leurs mélanges en combinaison avec du palladium dans une composition de tabac.

Dans le cas où la portion totale ou prédominante du nitrate dans les compositions de tabac selon la présente

invention se trouve naturellement dans le tabac, c'est-à-dire du nitrate d'origine, on a trouvé que l'addition d'un sel de magnésium soluble dans l'eau pouvait être souhaitable. Le sel de magnésium peut être inorganique ou organique
5 à condition qu'il soit non toxique. On peut citer, parmi ces sels, l'oxalate de magnésium, le citrate de magnésium, le chlorure de magnésium et autres. Le magnésium est ajouté en quantité suffisante pour ajuster la concentration du magnésium dans le mélange du tabac final entre environ 0,5
10 et environ 1,0% en poids.

Dans le cas où le palladium de départ est un sel de palladium soluble dans l'eau, on a trouvé qu'il était souhaitable d'appliquer le palladium et son support après que le "palladium soluble" dans le support ait été réduit
15 à pas plus de 5% du palladium total. Le support dans la plupart des cas sera le mélange du casing. L'insolubilisation du palladium dans un milieu aqueux est obtenue par addition d'un agent réducteur capable de réduire les ions de palladium soluble en "palladium insoluble". Cette insolubilisation
20 du palladium est mieux obtenue à des températures de l'ordre de 50 à environ 90°C dans une solution ayant un pH ne dépassant pas 3 et en utilisant un composé de sucre et/ou polyhydroxy comme agent réducteur comme cela est décrit dans la demande de brevet en France déposée le même jour
25 que la présente demande et ci-dessus mentionnée.

Dans le cas présent, "palladium soluble" peut être défini comme du palladium dans un mélange aqueux qui, quand le mélange est dilué avec de l'eau et filtré à travers un filtre à membrane ayant des pores de 0,45 μ ,
30 apparaît dans le filtrat. Le palladium qui est retenu sur le filtre est défini comme "palladium insoluble". La forme chimique de ce "palladium insoluble" s'est révélée être de façon prédominante, sinon complètement, du palladium métallique. La forme chimique du "palladium soluble" est
35 considérée comme étant essentiellement totalement ionique, en se basant sur l'évidence disponible. Bien que les formes précises du palladium soluble et du palladium insoluble

n'aient pas été établies définitivement, la présente invention est destinée à s'étendre au "palladium insoluble" formé à la façon décrite, quelle que soit la forme chimique et physique précise du palladium.

5 La présente invention est particulièrement utilisée dans des systèmes de casing où l'on souhaite avoir de fortes concentrations en palladium insoluble. L'insolubilisation du palladium se produit très lentement à la température ambiante, et il faut des périodes excessivement longues
10 pour obtenir des conversions pratiques du palladium soluble en palladium insoluble. En conséquence, pour obtenir des allures pratiques de conversion, la solution est chauffée à des températures élevées, le taux de formation du palladium insoluble augmentant avec l'augmentation
15 de la température. Cependant, avec l'augmentation de la température, le palladium insoluble a tendance à former des agglomérats de palladium insoluble qui présentent des difficultés pour obtenir une distribution uniforme du métal. L'utilisation des polysaccharides selon la
20 présente invention inhibe la formation des agglomérats de palladium, donnant ainsi une distribution plus uniforme du palladium dans le mélange de casing.

Les exemples qui suivent sont donnés pour illustrer certains modes de réalisation préférés de la présente
25 invention sans en aucun cas la limiter.

Les formules de casing des exemples indiqués dans le tableau qui suit ont été préparées en prémélangeant le polysaccharide avec la glycérine puis en ajoutant les autres ingrédients du casing sous une agitation constante.
30 Le nitrate de magnésium doit être ajouté avant à la solution aqueuse du sel de palladium qui est le dernier ingrédient à ajouter au système de casing. Le mélange de casing a été agité et chauffé à 77°C pendant 5 heures. Le mélange de casing a alors été retiré de la source de
35 chaleur et laissé non perturbé sauf pour le retrait périodique d'échantillons de 0,2 cm³ à des profondeurs de 12,7 mm en dessous de la surface du mélange de casing.

Ces échantillons enlevés ont alors été analysés à la recherche du palladium total. Les échantillons ont été analysés à la recherche du palladium total en pesant l'échantillon enlevé et en ajoutant 5 à 10 ml d'un mélange volumique à 1:1 d'acide nitrique et d'acide perchlorique et en analysant le palladium par spectroscopie d'absorption atomique, les résultats étant indiqués au tableau qui suit. Tout processus pour mesurer avec précision la quantité de palladium dans les échantillons obtenus peut être utilisé.

Tableau

| <u>Exemple</u> | <u>1</u> | <u>2</u> | <u>Témoin</u> |
|--|----------|----------|---------------|
| Formule de casing % en poids | | | |
| Glycérine | 5,03 | 5,03 | 5,03 |
| Sucre inverti | 25,53 | 25,53 | 25,53 |
| Sirof de maïs | 6,91 | 6,91 | 6,91 |
| Arôme (flavor) | 5,32 | 5,32 | 5,32 |
| Gomme aragante | 0,20 | - | - |
| Sodium carboxy méthyl cellulose | - | 0,20 | - |
| Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 31,86 | 31,86 | 31,86 |
| 5% en poids de solution de | | | |
| (NH ₄) ₂ PdCl ₄ | 0,94 | 0,94 | 0,94 |
| H ₂ O | 24,21 | 24,21 | 24,21 |
| Stabilité du Pd % en poids dans l'échantillon | | | |
| 0 heure | 0,424 | 0,420 | 0,428 |
| 0,5 heure | 0,445 | 0,408 | 0,405 |
| 1,0 heure | 0,432 | 0,370 | 0,382 |
| 17 heures | 0,430 | 0,165 | 0,042 |
| 72 heures | 0,431 | 0,159 | 0,039 |

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée au mode de réalisation décrit qui n'a été donné qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits, ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci
5 sont exécutées suivant son esprit et mises en œuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de dépôt de palladium sur du tabac à fumer caractérisé en ce qu'il consiste à :

- 5 (a) ajouter du palladium à un système aqueux de casing qui contient de l'ordre de 0,25 à environ 1,0% en poids d'au moins un polysaccharide choisi dans le groupe consistant en gommes naturelles et alkyl inférieur, hydroxy-alkyl, inférieur et alcoxy inférieur ethers et esters de cellulose, et
- 10 (b) mélanger le système de casing contenant du palladium avec du tabac pour y déposer le palladium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le palladium est présent dans le système de casing précité en quantité suffisante pour donner, sur le tabac soumis au casing, une concentration de l'ordre de 0,001 à environ 1% en poids de palladium.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le palladium précité est présent sur le tabac soumis au casing précité en une quantité de l'ordre de 0,01 à environ 0,10% en poids.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le palladium est ajouté au système de casing aqueux sous forme d'un composé soluble dans l'eau.

25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé de palladium soluble est choisi dans le groupe consistant en nitrate de palladium, chlorure de palladium, dichlorodiamine palladeuse, tétrachloropalladate d'ammonium et hexachloropalladate d'ammonium.

30 6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le système de casing précité contient un sel de nitrate inorganique soluble dans l'eau à une concentration suffisante pour donner, sur le tabac soumis au casing, de

l'ordre de 0,25 à environ 0,75% en poids d'azote sous forme de nitrate.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le sel de nitrate est du nitrate de magnésium.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 6 caractérisé en ce que le système de casing est mélangé au tabac après que le "palladium soluble" a été réduit à pas plus de 5% en poids du palladium total dans le système de casing.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4, 6 ou 8, caractérisé en ce que le polysaccharide précité est une gomme naturelle choisie dans le groupe consistant en guar, agar agar, algine, karaya, guaiac, ghatti, adragante et arabe.

15 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la gomme naturelle précitée est de la gomme adragante.

20 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le polysaccharide précité est un alkyl inférieur ou hydro-alkyl inférieur éther de cellulose et leurs sels de métaux alcalins.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le polysaccharide est une sodium carboxyméthyl cellulose.