

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 484 208**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 13449**

- 
- (54) Procédé pour le dépôt de palladium métallique catalytiquement actif sur du tabac à fumer, et composition de tabac obtenue.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). 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 O. Pullman et Peter F. Collins.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,  
20, av. de Friedland, 75008 Paris.
-

La présente invention se rapporte à des compositions à fumer comprenant du tabac auquel est associé du palladium comme agent catalytique. Plus particulièrement, la présente invention concerne des compositions de tabac 5 contenant du palladium comme agent catalytique, où le palladium est sous une forme très active. La présente invention concerne également un procédé pour mélanger du tabac à fumer et du palladium, où le palladium est déposé sous une forme catalytique très active.

10 L'objet de la présente invention est en rapport avec l'objet du brevet U.S. No. 4 055 191 accordé le 25 Octobre 1977 à V. Norman et H. G. Bryant, Jr et intitulé "Tobacco Composition", et de la demande de brevet U.S. No. 344 589 déposée le 26 Mars 1973 par 15 H.G. Bryant, Jr, T.B. Williams et V. Norman et intitulée "Smoking Composition".

Comme cela est résumé dans le brevet U.S. No. 4 055 191, la proportion des hydrocarbures polycycliques aromatiques (PCAH) dans la fumée du tabac peut être 20 matériellement réduite en incorporant du palladium au tabac. Il est de plus révélé que le palladium en combinaison avec un sel de nitrate, de préférence du nitrate de magnésium, est encore plus efficace pour réduire les PCAH. Par ailleurs, des essais sur des souris 25 ont montré que la combinaison de palladium et de nitrate réduisait matériellement l'activité biologique du condensat de la fumée du tabac.

Dans des travaux entrepris pour évaluer l'effet du palladium et du nitrate sur l'activité biologique 30 de la fumée du tabac, certains résultats anormaux ont été observés. Une évaluation subséquente des données obtenues au cours de ces travaux ont indiqué que l'activité du palladium dépendait de la forme du palladium déposé sur le tabac, ce qui, à son tour, dépend fortement du 35 processus employé. Plus particulièrement, on a trouvé selon cette invention, que l'efficacité du palladium pour réduire l'activité biologique de la fumée du tabac

dépendait de la quantité de "palladium ne pouvant être extrait", comme on le définira ici, qui est déposé sur le tabac. La quantité de "palladium ne pouvant être extrait" dépend à son tour du dépôt du palladium d'une 5 composition aqueuse contenant du "palladium insoluble" comme on le décrira ci-après.

En conséquence, la présente invention a pour objet un tabac à fumer contenant du palladium sous une forme très active.

10 La présente invention a pour autre objet des articles à fumer traités au palladium, où le palladium est sous une forme qui diminue fortement l'activité biologique de la fumée.

15 La présente invention a pour autre objet un procédé pour déposer du palladium sur du tabac sous une forme plus active.

20 Plus particulièrement, la présente invention a pour objet un procédé pour déposer du palladium sur du tabac à fumer, rendant maximale la proportion de palladium ne pouvant être extrait, sur le tabac.

La présente invention a pour autre objet une méthode analytique pour déterminer la proportion de palladium qui est sous une forme capable de réduire l'activité biologique de la fumée du tabac.

25 Selon le brevet U.S. No. 4 055 191, du palladium est incorporé dans une composition de tabac soit sous forme métallique finement subdivisée et/ou sous forme d'un sel de palladium qui est décomposable, sur place, par la chaleur, en palladium métallique. Un processus 30 préféré qui est révélé est le dépôt de palladium, initialement sous forme d'un sel de chloropalladate d'ammonium, en combinaison avec un composé de nitrate, d'une solution de ces additifs dans une solution traditionnelle de casing contenant de la glycérine, du propylène glycol 35 et des sucres.

On a découvert, selon la présente invention, que l'activité catalytique du palladium dépendait fortement de

la proportion du palladium sous forme de "palladium ne pouvant être extrait", qui à son tour dépend fortement des conditions dans lesquelles le palladium est appliqué au tabac.

- 5 Dans le cas présent, le terme "palladium pouvant être extrait" est le palladium déposé sur le tabac qui peut être extrait du tabac traité par de l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) aqueux et alcalin. La forme chimique de ce "palladium pouvant être extrait" n'est pas connue; cela peut être une forme de palladium métallique étant donné l'évidence que le milieu d'extraction peut dissoudre des petites particules de palladium métallique, ou ce peut être du palladium ionique ou un mélange de palladium métallique et ionique. Le terme 10 "palladium ne pouvant être extrait" employé ici est le palladium déposé sur le tabac qui n'est pas extrait du tabac traité par EDTA alcalin et aqueux. On pense que la forme de ce palladium "ne pouvant être extrait" est du palladium métallique sur la base de l'évidence 15 dont on dispose. La valeur spécifique du palladium pouvant être extrait que l'on obtient dépendra, entre autres de la composition de l'EDTA réactif et des conditions du traitement du casing ou du tabac. Cependant, pour chaque groupe de conditions, on obtient des résultats en rapport, 20 et on pense qu'une simple détermination du palladium pouvant être extrait présente une déviation standard de 0,001% de palladium, qui correspond à environ 1 à environ 10% du palladium total de préférence employé selon le brevet U.S. No. 4 055 191.
- 25 Dans la mise en pratique de l'invention, on forme une solution aqueuse contenant un composé de palladium dissous et un composé qui sert d'agent réducteur du palladium ionique. La solution est chauffée à une température pouvant atteindre environ 80°C pendant une 30 période de temps suffisante pour former du "palladium insoluble", et le mélange résultant est mélangé au tabac pour déposer le palladium sur le tabac.

Dans le cas présent le "palladium soluble" est le palladium en mélange aqueux, qui, quand le mélange est dilué avec de l'eau et filtré à travers un filtre à membrane ayant des pores de  $0,45 \mu$ , apparaît dans 5 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 totalement, du palladium métallique. 10 La forme chimique du "palladium soluble" est considérée comme étant essentiellement toute ionique, en se basant sur l'évidence dont on dispose. Bien que les formes précises du palladium soluble et du palladium insoluble n'aient pas été établies de façon définitive, la présente invention est destinée à s'étendre au "palladium insoluble" 15 formé à la façon décrite, quelle que soit la forme précise chimique et physique du palladium.

Le composé de palladium que l'on emploie peut être tout composé soluble dans l'eau contenant du palladium qui est capable de donner du palladium ionique, comme 20 les sels révélés dans le brevet U.S. No. 4 055 191. De tels composés comprennent de simples sels comme du nitrate de palladium, des halogénures de palladium comme du chlorure de palladium, des complexes de diammine comme de la dichlorodiammine palladéuse ( $Pd(NH_3)_2Cl_2$ ), et des 25 sels de palladate et en particulier des sels d'ammonium comme du tétrachloropalladate d'ammonium et de l'hexa-chloropalladate d'ammonium.

La quantité du composé de palladium dans la solution n'est pas critique, à condition que la concentration soit 30 appropriée pour déposer suffisamment de palladium sur le tabac pour obtenir l'effet catalytique souhaité. Comme cela est enseigné par le brevet U.S. No. 4 055 191, le palladium peut être présent dans le tabac en quantités comprises entre environ 0,001 et environ 1% en poids, 35 et de préférence entre environ 0,01 et environ 0,1% en poids. On a trouvé que le taux de réduction du palladium soluble en palladium insoluble augmentait avec la diminution de

la concentration en palladium. Par ailleurs, si la solution est trop diluée, il peut falloir des quantités excessives de la solution pour déposer une quantité catalytiquement efficace de palladium. En général, des concentrations en palladium de l'ordre de 0,1 à environ 2% en poids de palladium sont utiles, en préférant celles de 0,2 à environ 0,5% en poids de palladium.

Un second composant requis dans la solution (autre que l'eau) est un agent réducteur capable de réduire le palladium ionique dissous en palladium métallique. Comme les sels de palladium sont bien connus comme agents oxydants, tout agent réducteur doux peut être utilisé. Bien que tout composé capable de réduire le palladium ionique puisse être employé, dans la pratique, l'agent réducteur doit être non toxique et ne doit pas former des sous-produits toxiques lors de sa pyrolyse pendant que l'on fume. De plus, l'agent réducteur doit être soluble dans l'eau. Les agents réducteurs préférés sont les aldéhydes organiques, y compris des aldéhydes contenant un hydroxyle comme les sucres, comme le glucose, le mannose, le galactose, le xylose, le ribose, l'arabinose. D'autres sucres contenant des groupes hémiacétal ou céto peuvent être employés comme du maltose, du sucre, du lactose, du fructose et du sorbose. Des sucres purs peuvent être employés, mais les sucres bruts et les sirops comme le miel, le sirop de maïs, le sirop inverti et analogues peuvent également être employés. D'autres agents réducteurs, bien que moins efficaces, comprennent les alcools, de préférence les alcools polyhydriques, comme le glycérol, le sorbitol, les glycols et en particulier l'éthylène glycol et le propylène glycol, et les polyglycols comme les polyéthylène et polypropylène glycols. D'autres agents réducteurs moins efficaces peuvent également être utilisés comme l'oxyde de carbone, l'hydrogène, l'éthylène et des sels titaneux.

La solution peut contenir encore d'autres additifs n'interférant pas avec l'interaction du composé de palladium

et de l'agent réducteur. Ainsi, la solution peut contenir un sel de nitrate du type révélé dans le brevet U.S.

No. 4 055 191.

Ceux qui sont compétents en la matière noteront que les agents réducteurs indiqués ci-dessus sont des composants couramment employés dans des solutions de casing employées jusqu'à maintenant pour la fabrication du tabac à fumer, et en réalité l'addition d'un sel de palladium soluble dans l'eau à une solution traditionnelle de casing est un procédé pratique et préféré de mise en pratique de la présente invention. Bien que l'utilisation de telles solutions de casing ait été décrite dans le brevet U.S. No. 4 055 191, il n'est pas reconnu dans ce brevet qu'une étape de chauffage, comme on le décrira ci-après, est requise dans la pratique pour former un palladium insoluble.

L'insolubilisation du palladium se produira très lentement à la température ambiante, et il faut des temps excessivement longs pour obtenir des conversions pratiques du palladium soluble en palladium insoluble. En conséquence, pour obtenir des vitesses pratiques de conversion, la solution est chauffée à des températures élevées, la vitesse de formation du palladium insoluble augmentant avec l'augmentation de la température. Cependant, tandis que la température augmente, le palladium insoluble a tendance à former des agglomérats de palladium insoluble qui présentent des difficultés pour obtenir une distribution uniforme du métal. La formation de tels agglomérats peut être inhibée par l'inclusion de colloïdes protecteurs comme de la gélatine, des gommes comme de la gomme adragante, et analogues, en quantités pouvant atteindre 1% en poids, et de préférence de l'ordre de 0,2 à environ 0,6% en poids comme cela est décrit dans la demande de brevet déposée en France sous le No. 80 13 451 à la même date que la présente demande. Cependant, aux températures supérieures à environ 90°C, la formation des agglomérats de palladium devient excessive.

Par ailleurs, un chauffage étendu à des températures élevées peut provoquer une rupture des sucres ou autres composés présents dans la solution aqueuse, formant des produits de décomposition ayant un effet néfaste sur  
5 le goût de la fumée du tabac. En général, on emploie des températures de l'ordre de 50 à environ 90°C et de préférence de l'ordre de 70 à environ 80°C.

Le chauffage est effectué pendant un temps suffisant pour effectuer le degré souhaité de conversion du  
10 palladium soluble en palladium insoluble. Il est préférable qu'il y ait une conversion sensiblement totale du palladium soluble en palladium insoluble, afin d'obtenir ainsi l'activité catalytique maximum possible. Une conversion complète n'est pas essentielle cependant, et  
15 l'on obtient des résultats utiles si la proportion du palladium soluble est réduite à moins d'environ 50% du palladium total dans la solution. Il est cependant préférable que le palladium soluble dans la solution soit réduit à pas plus de 5% du palladium total. En général,  
20 cela nécessitera un chauffage pendant au moins environ 4 heures à 75-80°C et un temps plus long de façon correspondante à des températures plus basses. Un chauffage pendant des temps plus longs peut être employé, si on le souhaite, mais il est habituellement inutile. Des  
25 périodes étendues de chauffage, par exemple pendant 24 heures ou plus, en particulier à des températures de l'ordre de 80°C ou plus, ne sont pas souhaitables du fait du risque accru d'agglomération ou de la formation de produits non souhaitables de dégradation.

30 Après formation du palladium insoluble, le mélange aqueux résultant est alors appliqué au tabac par toute technique appropriée, telle que celles couramment employées pour appliquer des solutions de casing à du tabac. Par exemple, le mélange peut être pulvérisé sur le tabac.  
35 Le tabac ainsi traité est alors formé en articles à fumer comme des cigares ou cigarettes ou emballé comme tabac à pipes.

Le produit de tabac résultant contiendra du palladium ne pouvant être extrait en une quantité proportionnelle à la quantité de palladium insoluble dans la solution utilisée pour traiter le tabac. Cependant, la 5 proportion relative du palladium ne pouvant être extrait au palladium total dans le tabac sera quelque peu inférieure à la proportion du palladium insoluble au palladium total dans la solution de traitement. Si l'on obtient les niveaux préférés du palladium soluble (5% 10 ou moins du palladium total) dans le milieu aqueux, le palladium pouvant être extrait ne forme habituellement pas plus d'environ 10% du palladium total dans le tabac.

Cette différence peut être due à l'utilisation de EDTA alcalin comme milieu d'extraction. On a également 15 observé que la base spécifique employée pour la préparation du milieu d'extraction de EDTA alcalin affectait la valeur absolue du palladium pouvant être extrait trouvé. En conséquence, en analysant le palladium pouvant être extrait, il est important d'employer le même milieu 20 d'extraction. Les hydroxydes de métaux alcalin, comme l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium, et l'hydroxyde d'ammonium sont les matériaux alcalins préférés pour former le milieu d'extraction. L'hydroxyde d'ammonium est particulièrement préféré. Le pH du milieu 25 d'extraction n'est pas très critique, ni la concentration en EDTA. Il est cependant préférable que le pH soit de l'ordre de 10 (c'est-à-dire de l'ordre de 9,5 à environ 10,5) et que la concentration en EDTA soit de l'ordre de 0,1 molaire (c'est-à-dire de l'ordre de 0,09 à environ 30 0,11 molaire). Tant que la composition du milieu d'extraction est maintenue constante, on obtient des résultats fiables permettant un contrôle précis du procédé.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention, et ils comprennent la préparation de casings 35 contenant du palladium insoluble, la formation de compositions de tabac contenant du palladium ne pouvant être extrait, et les essais de ces compositions de tabac. Dans

les exemples, les échantillons de tabac et les échantillons de casing ont été analysés à la recherche du palladium ne pouvant être extrait et insoluble, respectivement, par les processus qui suivent :

5        I. Analyse à la recherche du palladium ne pouvant être extrait dans le tabac.

Le palladium "ne pouvant être extrait" est le palladium dans le tabac qui n'est pas extrait par l'acide éthylènediamine tétra acétique ammoniacal et il est 10 déterminé en soustrayant le palladium pouvant être extrait du palladium total. Le palladium total et le palladium pouvant être extrait sont déterminés par le processus qui suit :

15        Détermination du "palladium total" dans le tabac.

Un échantillon pesé avec précision de l'ordre de 1 g de tabac est placé dans un bêcher de 100 ml, on ajoute 5 à 10 ml d'acide nitrique de qualité réactif et d'acide perchlorique de qualité réactif à 1:1, le bêcher est couvert d'un couvercle en verre et chauffé sur une 20 plaque chaude électrique à une allure modérée pendant au moins 2 heures. Le couvercle est alors retiré, et on continue à chauffer pour évaporer l'échantillon jusqu'à siccité. Le bêcher est alors refroidi à la température ambiante, on ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique concentré 25 de qualité réactif, et le couvercle est remis en place. Le mélange est chauffé momentanément à l'ébullition, on ajoute 10 ml d'acide nitrique à 0,1 N, et on fait digérer la solution par chauffage à proximité de l'ébullition (80-100°C) pendant 10 minutes. La solution est 30 refroidie à la température ambiante et diluée avec de l'acide nitrique à 0,1 N à 25 ml pour former un échantillon analytique.

35        Détermination du "palladium pouvant être extrait" du tabac.

Un échantillon de tabac pesé avec précision, pesant de l'ordre de 1 à environ 2 g, est mélangé à 50 ml d'une solution ammoniacale d'acide éthylènediamine

tétracétique (EDTA) (0,1 M dans EDTA et 1 M dans  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ayant un pH de l'ordre de 10. On agite continuellement le mélange résultant pendant 30 minutes, et il est immédiatement filtré à travers un filtre à membrane

5 ayant une dimension des pores ne dépassant pas 0,45  $\mu$ . Une portion de 10,0 ml du filtrat est évaporée à siccité dans un bêcher de 100 ml et on ajoute, au résidu, 5 à 10 ml d'acide nitrique de qualité réactif et d'acide perchlorique de qualité réactif à 1:1. Le bêcher est

10 couvert d'un couvercle en verre et chauffé sur une plaque chaude électrique à une allure modérée pendant au moins 2 heures après apparition de fumée de  $\text{HClO}_4$ , le couvercle est alors retiré et on continue à chauffer pour évaporer l'échantillon jusqu'à siccité. Le bêcher est refroidi

15 à la température ambiante, on ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique concentré de qualité réactif, le couvercle est remis en place et le mélange est chauffé à l'ébullition. Alors, on ajoute 10 ml d'eau au résidu et le mélange est digéré par chauffage à proximité de l'ébullition

20 (80-100°C) pendant 10 minutes. La solution est alors refroidie à la température ambiante et diluée à 25 ml avec de l'eau pour former un échantillon à soumettre à l'analyse du palladium.

#### II. Analyse du palladium insoluble dans le casing.

25 Le palladium insoluble dans le casing est le palladium dans le casing qui n'est pas soluble dans l'eau, et il est déterminé en soustrayant le palladium soluble du palladium total. Le palladium total et le palladium soluble sont déterminés par le processus qui suit :

#### 30 Détermination du "palladium total" dans le casing.

Un échantillon pesé avec précision de l'ordre de 0,3 g de casing bien mélangé est placé dans un bêcher de 100 ml, et on ajoute 5 à 10 ml d'acide nitrique et d'acide perchlorique à 1:1. Le mélange résultant

35 est alors travaillé en suivant le processus décrit pour déterminer le palladium total dans le tabac.

Détermination du "palladium soluble" dans le casing.

Une portion de 0,3 à 3,0 ml du casing est pesée avec précision dans un ballon volumétrique de 10 ml, et est diluée à 10 ml avec de l'eau. La solution résultante est totalement mélangée et est immédiatement filtrée à travers un filtre à membrane ayant une dimension des pores ne dépassant pas  $0,45 \mu$ . Une portion de 2 à 5 ml du filtrat est mélangée à 5 à 10 ml d'acide nitrique et d'acide perchlorique à 1:1, et la solution résultante est traitée comme on l'a décrit ci-dessus pour obtenir un échantillon pour l'analyse du "palladium soluble". En effectuant ce processus, il est souhaitable de choisir des dimensions de l'échantillon et de la portion de façon qu'il y ait au moins 15 microgrammes, et de préférence 50 à 200 microgrammes de palladium dans l'échantillon pour l'analyse.

III. Analyse du palladium.

Tout processus permettant de déterminer avec précision la quantité de palladium dans les échantillons ainsi obtenus des palladium "total", "pouvant être extrait", et "soluble" peut être employé. Quand on analyse le palladium total, une spectroscopie par absorption atomique s'est révélée suffisante. Quand on analyse le palladium "pouvant être extrait" ou "soluble", cependant, un processus plus sensible est souhaitable. On a trouvé que le processus de O. Menis et T.C. Rains, dans "Colorimetric Determination of Palladium With Alpha-Furildioxime", Anal. Chem. 27, 1932-34 (1955) était approprié dans ce but. Dans les exemples qui suivent, le palladium "pouvant être extrait" ou "soluble" a été déterminé en adaptant le processus de Menis et autres à l'analyse automatique avec un auto-analyseur Technicon I.

Exemple 1.

On prépara une formulation de casing selon le tableau qui suit :

	<u>Composant</u>	<u>% en poids</u>
	Sucre inverti	23,56
	Glycérine	3,84
5	Sirop de maïs	6,12
	Arome (flavor)	3,87
	Gomme adragante	0,25
10	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O * 5% Aq(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Pd(Cl <sub>4</sub> ) (pH = 1,5)	34,30 10,30
	Eau	17,76
15		100,00

\* aqueux

20 La solution résultante fut chauffée à 77°C et elle fut périodiquement analysée à la recherche du palladium soluble et du palladium total. Les résultats de ces analyses sont résumés comme suit :

		<u>Palladium présent dans le casing en % du palladium total</u>	
	<u>Temps, h</u>	<u>Soluble</u>	<u>Insoluble</u>
25	1	27,5	72,5
	2	15	85
	3	10	90
30	4	7	93
	5	3	97
	20	1	99

35 La formation de palladium soluble se révéla se produire en deux stades : le premier, par une réaction rapide essentiellement complétée en environ 1 heure,

et le second par une réaction plus lente semblant obéir à une cinétique de premier ordre.

Exemple 2.

On a entrepris une série d'expériences pour évaluer  
5 l'effet de la température sur le taux de la formation du palladium insoluble dans une formulation de casing contenant :

	<u>Composant</u>	<u>% en poids</u>
10	Sucre inverti	15,4
	Arome (flavor)	4,4
	Propylène glycol	2,2
	Glycérine	6,5
15	Sirope de maïs	4,9
	Acide lactique	0,5
	$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$	1,2
20	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	31,7
	Eau	<u>33,2</u>
		100,0

Trois mélanges séparés ont été préparés, maintenus à 23°C, 60°C ou 70°C, et on les analyse périodiquement pour déterminer le palladium soluble. Le palladium insoluble formé au bout d'une heure fut déterminé, et on l'utilise comme mesure du taux de la réaction du premier stade. De plus, la constante de taux de premier ordre, k a été calculée à partir d'un diagramme du logarithme du palladium soluble en fonction du temps.  
25  
30 Les données sont résumées comme suit :

Température °C	Palladium insoluble formé en 1 heure, en % du palladium total	Constante de taux ,k, h <sup>-1</sup>
5 23	0	0,00
60	36	0,03
70	41	0,19

10

Exemple 3.

En employant des processus et matériaux semblables à ceux décrits à l'exemple 2, sauf que la solution de casing contenait 1,5% de  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$  plutôt que 1,2% de  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ , et que les quantités de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de glycérine et d'eau étaient réduites de 0,1%, on prépara une solution de casing ayant un pH de 2,5, contrairement à un pH de 0,8 pour les solutions de l'exemple 2. La solution fut chauffée à 70°C et périodiquement analysée à la recherche du palladium soluble. Le palladium insoluble formé à la première heure représentait 59% du palladium total, et la constante de taux de premier ordre, k était de 0,25 h<sup>-1</sup>.

Exemple 4.

Les expériences décrites à l'exemple 2 suggèrent que le pH affecte le taux de formation du palladium insoluble ; cependant, le niveau du palladium total dans cette expérience était supérieur à celui des expériences décrites à l'exemple 2. En conséquence, deux nouvelles expériences ont été accomplies à une teneur constante en palladium total pour évaluer les effets du pH seul. Les compositions de la solution de casing et les résultats d'analyse après chauffage à 70°C sont comme suit :

	Composants, % en poids	Solution	
		A	B
5	Sucre inverti	10,2	10,1
	Arome (flavor)	2,9	2,8
	Propylène glycol	1,4	1,4
	Glycérine	4,3	4,3
10	Sirop de maïs	3,2	3,2
	Acide lactique	0,3	0,3
	$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$	0,80	--
	$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$	--	0,6
15	(Pd total)	(0,22)	(0,22)
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18,7	18,6
	Eau	<u>58,2</u>	<u>58,7</u>
20	Total	100,00	100,00
	pH	0,8	2,5
	Pd insoluble en % du palladium total 1 h.	56	83
25	Constante de réaction $k, \text{h}^{-1}$	0,25	0,61

Exemple 5.

Plusieurs solutions de casing contenant diverses quantités de palladium soluble ont été préparées et employées pour traiter des échantillons de tabac qui furent alors analysés à la recherche du palladium pouvant être extrait. Les données de ces essais sont résumées comme suit :

Echantillon	% du palladium total	
	Pd soluble dans casing	Pd pouvant être extrait, dans le tabac
5		
1	74,7	87,1
2	67,0	80,4
3	61,4	68,3
10		
4	46,9	63,3
5	32,8	49,7
6	25,8	42,7

15

Comme cela est évident à la lecture de ce qui précède, la proportion de palladium pouvant être extrait, dans le tabac est proportionnelle mais supérieure à la proportion de palladium soluble dans la solution de casing. En conséquence, même si la quantité de palladium soluble dans le casing est réduite à 0, le tabac résultant contient néanmoins du palladium pouvant être extrait, peut être atteignant 10% ou moins du palladium total.

#### Exemple 6.

25 En employant des processus semblables à ceux décrits dans l'essai biologique décrit dans le brevet U.S. No. 4 055 191, du tabac de cigarette a été traité avec des casings contenant du palladium. Les tabacs employés avaient des teneurs variables en nitrate naturel, et 30 dans certains cas les casings contenaient également du nitrate de magnésium ajouté. Les échantillons de tabac furent alors employés pour préparer des échantillons de cigarettes qui furent alors fumés sur un moyen pour fumer à roues, pour recueillir le condensat de fumée 35 utilisé pour des essais de peinture de souris. Pour chaque échantillon de tabac, l'incidence des souris ayant une tumeur, en pourcentage des souris totales au risque, fut

déterminée au bout de 80 semaines. De plus, la teneur en nitrate (nitrate d'origine et nitrate ajouté) et la teneur en palladium (total et ne pouvant être extrait) ont été déterminées. Enfin, le rendement en hydrocarbures polycycliques aromatiques dans la fumée sèche a été déterminé. Les données sont résumées aux tableaux I et II.

Tableau I.  
Résumé de la teneur des échantillons de tabac

<u>Série</u>	<u>Échantillon</u>	<u>Teneur en nitrate, %</u>		<u>Teneur en palladium, ppm</u>	
		<u>origine</u>	<u>total</u>	<u>total</u>	<u>ne pouvant être extrait</u>
<u>A</u>	1*	0,22	0,22	0	--
	2*	0,22	0,22	470	300
	3*	0,30	0,74	550	360
<u>B</u>	1	0,22	0,22	0	--
	2	0,47	0,47	580	80
	3	0,59	0,59	580	140
<u>C</u>	1	0,17	0,17	0	--
	2	0,55	0,55	0	--
	3	0,28	0,75	0	--
	4	0,29	0,73	440	260
<u>D</u>	1	0,23	0,23	0	--
	2	0,31	0,77	550	160
	3**	0,69	0,69	660	180
	4	0,80	0,80	820	210

\*Ces échantillons sont les témoins et les échantillons A et B employés dans l'essai biologique" du brevet U.S. No. 4 055 191.

\*\*0,42% en poids de Mg<sup>++</sup> ajouté au tabac sous forme d'un mélange à 1/1 de maléate de magnésium et d'acétate de magnésium.

Tableau II.  
Résumé de l'évaluation de la fumée du tabac et du condensat

Série	Echantillon	Production de PCAH actif, mg par gramme de fumée séchée	% d'animaux avec tumeurs
A	1	2,258	42,0
	2	2,073	39,6
	3	1,412	2,3
B	1	2,329	47,9
	2	1,551	32,6
	3	1,538	43,8 (22,5)*
C	1	2,245	41,9
	2	1,948	41,3
	3	1,895	27,1
	4	1,537	8,3
D	1	2,148	55,3
	2	1,272	17,0
	3	1,419	21,7
	4	1,258	25,0

\*Dans cette expérience, il y eut une augmentation brusque et anormale du nombre de souris ayant des tumeurs suivant la 74e semaine. La valeur entre parenthèses est estimée à partir de l'incidence des tumeurs observée pendant la 74e semaine (20%).

Dans les quatre séries d'essais, les échantillons A-1, B-1, C-1 et D-1 ont servi de témoins. Pour évaluer l'effet de changements de la teneur en nitrate et en palladium et de la quantité du palladium ne pouvant être extrait sur l'activité biologique, on a effectué la moyenne des valeurs individuelles pour le pourcentage d'incidence de tumeurs et le rendement de PCAH.

5

10

15

20

Echantillon	Production de PCAH	% d'incidence de tumeurs
A-1	2,258	42,0
B-1	2,329	47,9
C-1	2,245	41,9
<u>D-1</u>	<u>2,148</u>	<u>55,3</u>
moyenne	2,245	46,8

Pour chaque essai expérimental, les rapports du rendement observé de PCAH et de l'incidence des tumeurs à la moyenne des valeurs témoins ont été calculés. Les résultats sont résumés au tableau III.

Tableau III.  
Production de PCAH et incidence des tumeurs pour les échantillons  
essayés en comparaison avec les témoins

Echantillon	azote total sous forme de nitrate %	Azote ajouté sous forme de nitrate %*	Pd (ppm) total	ne pouvant être extrait	Réponse biologique en % de témoins en moyenne	
					% de concen- tration moyenne	Production de PCAH en % de concen- tration moyenne
A-2	0,22	-	470	300	92,3	84,6
C-2	0,55	-	0	-	88,4	88,2
B-2	0,47	-	580	80	69,1	69,7
B-3	0,59	-	580	140	68,5	(56)**
D-4	0,80	-	820	210	56,0	53,4
D-3*	0,69	-	660	180	63,2	46,4
C-3	0,75	0,47	0	-	84,4	57,9
D-2	0,77	0,46	550	160	56,7	36,3
C-4	0,73	0,44	440	260	68,5	17,7
A-3	0,74	0,44	550	360	62,9	4,9

\* ajouté sous forme de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

\*\* extrapolé à partir de la courbe de données des résultats de la 74e semaine à la 80e semaine.

Comme cela est évident à la lecture de ce qui précède, la production en hydrocarbures aromatiques polycycliques et l'incidence de tumeurs chez les souris diminuent avec l'augmentation de la quantité de palladium ne pouvant être extrait. En général, on obtient des réductions sensibles de l'incidence des tumeurs si la quantité en nitrate au total est supérieure à environ 0,4% en poids et si la quantité en palladium ne pouvant être extrait est supérieure à environ 100 ppm.

Il est cependant préférable de les employer à raison d'au moins environ 0,7% en poids d'azote sous forme de nitrate au total et d'au moins environ 250 ppm de palladium ne pouvant être extrait. De préférence, on peut les employer à raison d'au moins environ 0,7% en poids d'azote au total et d'au moins environ 450 ppm de palladium ne pouvant être extrait.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés 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 sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

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

1. Procédé pour le dépôt de palladium métallique catalytiquement actif sur du tabac à fumer caractérisé en ce qu'il consiste à :

5 (a) former une solution aqueuse contenant un composé de palladium soluble, et un composé capable de réduire les cations de palladium ionique en palladium métallique, ladite solution ayant un pH pas supérieur à 3 ;

10 (b) chauffer ladite solution à une température élevée pendant un temps suffisant pour convertir au moins environ 50% du palladium en palladium insoluble ; et

15 (c) mélanger la solution de casing au tabac pour y déposer ledit palladium insoluble.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réducteur précité est un aldéhyde contenant un hydroxyle.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent réducteur précité est un sucre.

20 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse précitée contenant du palladium est une solution de casing contenant au moins un sucre et au moins un composé polyhydroxy.

25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé de palladium soluble précité 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 5, caractérisé en ce que le sel de palladium précité est du tétra-chloropalladate d'ammonium.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chauffage est effectué à une température de l'ordre de 50 à environ 90°C.

8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le chauffage est effectué à une température de l'ordre de 50 à environ 90°C pendant un temps suffisant pour convertir au moins 95% de palladium soluble en palladium insoluble.

9. Composition de tabac à fumer contenant du palladium comme agent catalytique caractérisée en ce qu'au moins environ 60% dudit palladium a la forme de palladium ne pouvant être extrait.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'au moins environ 90% du palladium a la forme de palladium ne pouvant être extrait.

11. Composition de tabac à fumer caractérisée en ce qu'elle est produite par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1,4 ou 8.

12. Composition de tabac à fumer contenant du palladium comme agent catalytique caractérisée en ce qu'il y a au moins environ 100 ppm de palladium ne pouvant être extrait et au moins environ 0,4% en poids d'azote sous forme de nitrate au total.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'il y a au moins 250 ppm de palladium ne pouvant être extrait et au moins environ 0,7% en poids d'azote sous forme de nitrate au total.