

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2011.05.19	(73) Titular(es): PAPETERIES DU LEMAN 1080 RUE DES VIGNES ROUGES 74500 AMPHION-LES-BAINS FR
(30) Prioridade(s): 2010.05.20 FR 1053934	
(43) Data de publicação do pedido: 2013.03.27	
(45) Data e BPI da concessão: 2015.04.15 167/2015	(72) Inventor(es): JOCELYNE DUMAS JOËL MALACHIE ARNAUD RUFFIN JULIE JEANROT FR FR FR FR
	(74) Mandatário: ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA PT

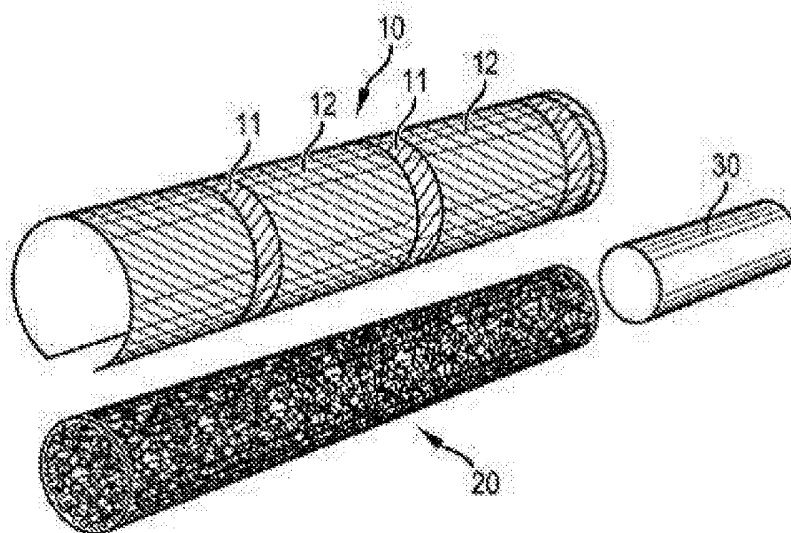
(54) Epígrafe: **PAPEL PARA UM ARTIGO PARA FUMAR, APRESENTANDO PROPRIEDADES DE REDUÇÃO DO POTENCIAL INCENDIÁRIO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM PAPEL (10) PARA UM ARTIGO PARA FUMAR (1), NOMEADAMENTE PARA UM CIGARRO, COMPREENDENDO ZONAS TRATADAS (11) COM UMA FORMULAÇÃO DE REVESTIMENTO (13) ADAPTADA PARA REDUZIR O POTENCIAL INCENDIÁRIO DA DITA ZONA TRATADA, NO QUAL A FORMULAÇÃO (13) COMPREENDE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE QUE APRESENTA UMA DIMENSÃO MEDIANA (D50) INFERIOR OU IGUAL CINCO MICRÓMETROS.

RESUMO**"PAPEL PARA UM ARTIGO PARA FUMAR, APRESENTANDO PROPRIEDADES
DE REDUÇÃO DO POTENCIAL INCENDIÁRIO"**

A presente invenção refere-se a um papel (10) para um artigo para fumar (1), nomeadamente para um cigarro, compreendendo zonas tratadas (11) com uma formulação de revestimento (13) adaptada para reduzir o potencial incendiário da dita zona tratada, no qual a formulação (13) compreende nanopartículas de celulose que apresenta uma dimensão mediana (d50) inferior ou igual cinco micrómetros.

FIG. 2

DESCRIÇÃO**"PAPEL PARA UM ARTIGO PARA FUMAR, APRESENTANDO PROPRIEDADES
DE REDUÇÃO DO POTENCIAL INCENDIÁRIO"**

A presente invenção refere-se a um papel para um artigo para fumar apresentando propriedades de redução do potencial incendiário.

Um exemplo de tal papel está descrito no documento WO2008/081342 A2.

Convencionalmente, os papéis com cigarros destinados à constituição de cigarros industriais são elaborados a partir de fibras celulósicas (fibras provenientes de madeira ou/e de fibras vegetais têxteis, com acréscimo na suspensão fibrosa de carbonato de cálcio, como pigmento convencional).

Sais retardadores ou aceleradores de combustão são convencionalmente aplicados sobre toda a superfície, quando de sua fabricação, a fim de controlar determinados parâmetros de combustão do cigarro constituído. Trata-se geralmente de sais de sódio, de sais de potássio, de sais de magnésio, etc. Eles conferem, além disso, ao cigarro melhor combustibilidade.

As normas atuais impõem aos fabricantes de cigarros respeitarem uma taxa de alcatrão, de nicotina e de monóxido de carbono (CO) por cigarros inferiores a limites determinados. Por exemplo, a regulamentação europeia impõe limites de 10 mg por cigarro para o alcatrão, 1 mg por cigarro para a nicotina e 10 mg por cigarro para o monóxido de carbono.

Foi constatado que a redução dos condensados da fase particular (alcatrões e nicotina) e monóxido de carbono da fumaça do cigarro era proporcional ao aumento da porosidade natural do papel. Por exemplo, a utilização de um papel com permeabilidade inicial elevada entre 10 e 200 Coresta (CU, ou mL/min/cm²) permite atingir uma redução de 28 % de alcatrão, de 20 % aproximadamente de nicotina e de 45 % de monóxido de carbono.

A maior parte do ganho é adquirida a partir do nível 70 Coresta, com uma redução suplementar no intervalo 100 - 200 CU.

Os fabricantes de papel foram, por outro lado, levados a propor papéis tendo um potencial de inflamação reduzido, a fim de limitar os riscos de autocombustão do cigarro. O objetivo desses papéis é de apagar o cigarro, caso a combustão não seja mantida por um fornecimento de oxigénio, isto é, se o fumador não "absorve" o cigarro. Esses papéis são atualmente conhecidos pelo nome de papel "LIP", para Low Inflammation Proclivity (baixo potencial

incendiário) e compreendem tiras tratadas LIP com uma formulação filmogénica adaptada para obstruir os poros do papel e reduzir assim a permeabilidade nessas zonas. A alternância das zonas tratadas com a formulação filmogénica com zonas não tratadas permite reduzir o potencial de inflamação do pape, privando parcialmente de oxigénio o cone de combustão do cigarro, quando este atinge as zons de baixa permeabilidade (fechada).

As zonas LIP têm, todavia, um efeito nefasto sobre as taxas de alcatrão, de nicotina e de monóxido de carbono por cigarro, já que elas reduzem a porosidade natural do papel. Foi, portanto, proposto aumentar de maneira significativa sua porosidade inicial, aplicando sobre o papel dos saís de combustão, antes do tratamento das zonas pela formulação filmogénica.

Propôs-se também revestir todo o papel ou parte dele com saís retardadores de combustão que provocam reações endotérmicas, quando da combustão do papel. Sua combustão gera, pelo contrário, dióxido de carbono (CO₂), diazoto (N₂) e água.

As zonas tratadas são geralmente anéis transversos realizados no total do cigarro ou parte dele. Todavia, o tratamento discreto da folha de papel em tiras sucessivas e separadas por zonas não tratadas pela formulação cria tensões na folha de papel que geram frequentemente problemas, quando da transformação do papel,

em particular, quando da colocação em taramela do papel tratado. O papel tem, com efeito, tendência, a se arquear no nível de zonas localizadas.

No caso, a propensão dos cigarros a causar fogos foi avaliada, de acordo com o método ASTM E 2187-04. Esse método de teste mede a probabilidade de um cigarro colocado sobre um substrato produza suficientemente calor para manter a combustão do cilindro de tabaco independentemente da composição do tabaco utilizado. Cada determinação consiste em colocar um cigarro aceso sobre uma superfície horizontal que se compõe de um número determinado de camadas de papel filtro (dez espessuras).

Determina-se então se o cigarro continua a ser consumido até o início do papel da extremidade.

Quarenta determinações (que constituem um teste) são realizadas para se obter a probabilidade relativa que o cigarro continuará a ser consumido apesar da absorção de calor do substrato.

Além do teste de avaliação do potencial incendiário, segundo o método de teste ASTM E 2187-04, é também possível avaliar a percentagem de cigarro que se apagam em combustão livre (FASE, para Free Air Self Extinguishment). A combustão livre é caracterizada no caso pela capacidade do cone de fogo do cigarro a percorrer a totalidade do cigarro, apesar da presença das zonas tratadas, o cigarro não sendo solicitado por nenhuma aspiração.

Enfim, aplicou-se também um teste de difusividade, permitindo predizer mais rapidamente e mais facilmente o caráter LIP de um papel. Esse teste é realizado sobre as zonas tratadas LIP, medindo a capacidade do papel a difundir o dióxido de carbono. A predição dá bons resultados, quando a difusividade do dióxido de carbono é inferior a 0,3 cm/s, e mais preferencialmente inferiores a 0,2 cm/s.

O aparelho que serviu à medida de difusividade é o aparelho da sociedade SODIM medidor de difusão D-95.

As formulações à base de compostos filmogénicos são geralmente aplicadas por impressão, tipicamente por heliográfica, serigrafia, ou ainda flexografia e devem, portanto, apresentar características de extrato seco e de viscosidade particulares.

Observou-se, todavia, que a utilização dos papéis LIP afetava os aspectos funcionais do cigarro, em particular seu gosto, a integridade de suas cinzas, a taxa efetiva de monóxido de carbono, etc. Por outro lado, foi constatado que, quando um fumador acende o cigarro no nível das zonas tratadas LIP, o gosto e a taxa de monóxido de carbono são modificados.

Um objetivo do pedido é de propor um novo papel LIP capaz de preservar os aspectos funcionais do cigarro,

sem para tanto gerar efeito secundário agravante sobre a taxa de monóxido de carbono, de nicotina e de alcatrões, mesmo após acendimento do cigarro. Por exemplo, procura-se obter um papel que apresenta um nível de FASE inferior ou igual a 50 % para o conforto dos fumadores, assim como uma percentagem de cigarros consumidos, segundo o teste ASTM inferior ou igual a 25 %.

De maneira secundária, um outro objetivo do pedido é de propor um papel LIP que seja mais fácil de transformar.

Para isso, a invenção propõe um papel para um artigo para fumar, nomeadamente para um cigarro, compreendendo zonas tratadas com uma formulação de revestimento adaptada para reduzir o potencial incendiário dessa zona tratada, no qual a formulação compreende nanopartículas de celulose, apresentando uma dimensão mediana (d50) inferior ou igual a cinco micrómetros.

A celulose é, na realidade, constituída de um homopolisacarídeo linear composto de β D-glicopiranoses ligados conjuntos em β 1-4. A estrutura química da celulose é, portanto, composta de motivos de celulose que se repetem, cada monómero portando três grupos hidroxilo. A capacidade de formar ligações por ponte de hidrogénio exerce, portanto, um papel direto sobre as propriedades físicas da celulose.

De maneira geral, o comprimento da cadeia de polímeros varia segundo a fonte de celulose e a parte da planta referida. Por exemplo, a celulose nativa da madeira tem um grau de polimerização (DP) de aproximadamente 10000 grupos glicopirranose, enquanto que a celulose nativa do algodão tem um DP de aproximadamente 15000.

A microfibrila de celulose é a base estrutural da celulose, formada durante a biossíntese. Ela compreende a hemicelulose, a celulose paracristalina e a celulose.

A nanofibra de celulose é elaborada a partir de celulose nativa que sofreu tratamentos específicos tradicionais, a fim de livrá-la da lignina.

Ela é, em seguida, embranquecida.

Podem-se distinguir globalmente duas famílias de partículas de celulose na escala nanométrica, a primeira compreendendo nanocristais de celulose (NC - também conhecidos pelo nome inglês de "whiskers"), a segunda sendo constituída de celulose microfibrilada (NFC).

Os termos de celulose microfibrilada, microcristalita e microcristal são também utilizados apesar de suas dimensões na escala nanométrica (microfibrilas de celulose e nanofibrilas de celulose).

Os nanocristais de celulose podem ser preparados

a partir de diversas fontes de celulose (linho, cânhamo, plantas anuais, palha de arroz, algodão, *feuillus*, resinosos, sisal, etc) por hidrólise ácida após tratamento tradicionais de cozimento e de embranquecimento.

A análise por microscopia de varrimento permite caracterizar a forma das nanofibras, cuja dimensões e formas de nanocristais dependem da natureza da fonte celulósica, assim como condições de hidrólise, de temperatura, de tempo e da pureza do material de base (percentagem de celulose e de hemicelulose na composição ligno-celulósica da fibra).

As dimensões típicas dos nanocristais de celulose variam de 5 a 10 nm em diâmetro e de 100 a 500 nm em comprimento. A sua forma assemelha-se a nanotubos (nanobastonetes).

A celulose nanofibrilada é extraída de um processo de desintegração mecânica da fibra de madeira, em seguida aos tratamentos químicos tradicionais de cozimento e de embranquecimento.

A celulose nanofibrilada pode ser vista como um composto celulósico moderadamente degradado com uma elevada superfície específico. Ela é composta de nanofibras individualizadas, apresentando dimensões laterais da ordem de 10 a 100 nm e de um comprimento que pode ir até o micron, e consiste em uma alternância de zonas cristalinas e amorfas.

Essas nanopartículas de celulose (NC e NFC) podem combustão; ser utilizadas como um pigmento e aumentar as propriedades de barreira dos biocompósitos.

Determinado aspectos preferidos, mas não limitativos são as seguintes:

- as nanopartículas compreendem nanofibras, nanotubos, nano-filamentos e/ou nanobastonetes;
- as nanopartículas têm pelo menos uma dimensão inferior ou igual a 100 nm, quando elas são consideradas individualmente;
- as nanopartículas são de celulose nanodispersa (NDC);
- as zonas são, além disso, tratadas com uma formulação que compreende um composto filmogénico, tal como o amido, a carboximetilcelulose, e/ou a metilcelulose;
- a formulação compreende, além disso, um composto filmogénico, tal como o amido, a carboximetilcelulose, e/ou a metilcelulose;
- as zonas tratadas são separadas entre elas por zonas não tratadas pela formulação de revestimento, e pelo facto de essas zonas não tratadas pela formulação de revestimento serem tratadas com sais aceleradores de

- s saís aceleradores de combustão são exclusivamente aplicados nas zonas não tratadas;
- ~ as zonas tratadas são tiras que se estendem transversalmente, tendo uma largura compreendida entre quatro e oito milímetros, e espaçadas duas a duas de uma distância compreendida entre quinze e vinte milímetros;
- e a formulação compreende, além disso, pigmentos, nomeadamente o hidróxido de alumínio.

De acordo com um segundo aspecto, a invenção refere-se a um artigo para fumar, compreendendo um papel, de acordo com a invenção.

De acordo com um último aspecto, a invenção refere-se a um processo de fabricação de um papel, de acordo com a invenção, e compreendendo as seguintes etapas;

- fornecer um papel para artigo para fumar; e
- aplicar em zonas discretas papel pelo menos uma camada de uma formulação de revestimento adaptada para reduzir o potencial incendiário dessas zonas discretas, essa formulação compreendendo nanopartículas de celulose.

Determinados aspectos preferidos, mas não limi-

tativos do processo de fabricações, de acordo com a invenção, são os seguintes:

- o processo compreende, além disso, uma etapa de aplicação de pelo menos uma camada de sais aceleradores de combustão em zonas não tratadas com a formulação de revestimento;
- o processo compreende, além disso, uma etapa de aproximadamente de uma camada de amido nas zonas tratadas;
- a formulação que compreende nanopartículas de celulose compreende, além disso, amido, e o processo é caracterizado por compreender, além disso, uma etapa no decorrer da qual se mistura a formulação à base de nanopartículas de celulose com o amido previamente à aplicação dessa formulação sobre o papel;
- as nanopartículas são aplicadas sob a forma hidratada numa solução aquosa que compreende entre 5 e 15 % de extratos seco de nanopartículas; e
- as camadas são aplicadas por heliografia, serigrafia ou flexografia.

Outras características, finalidades e vantagens da presente invenção aparecerão melhor com a leitura da descrição detalhada que vai ser feita a seguir, e com

relação aos desenhos anexados dados a título de exemplos não limitativos e nos quais:

A figura 1 é um exemplo de artigo para fumar;

A figura 2 representa uma vista explodida de um artigo para fumar do tipo da figura 1; e

A figura 3 representa uma vista em corte de uma forma de realização de um papel, conforme a invenção (não à escala).

Representou-se na figura 1 um exemplo de artigo para fumar para o qual a invenção pode ser aplicada. Trata-se no caso de um cigarro que compreende um toro de tabaco 20 contida num papel 10 e um filtro 30.

As figuras 2 e 3 representam papéis para artigo para fumar 1, de acordo com a presente invenção.

O papel 10 utilizado aqui tem uma permeabilidade natural inicial (isto é, antes de qualquer tratamento) compreendida entre 10 Coresta e a proximadamente 200 Coresta, de preferência da ordem de 10 a 80 Coresta, de preferência ainda de 60 a 80 Coresta. Pode tratar-se de qualquer papel para artigo comercial para fumar.

A fim de tornar esse papel 10 LIP, este é tratado, a fim de formar uma série de zonas 11, tendo

propriedades que têm um baixo potencial incendiário (zons LIP).

Para isto, no decorrer de uma primeira etapa, aplica-se sobre o papel uma formulação de revestimento 13 adaptada para reduzir-lhe a porosidade, bloqueando pelo menos parcialmente o total ou partes dos poros. No caso, a formulação 13 é aplicada, de preferência, de maneira discreta. Por exemplo, formam-se tiras 11 tratadas que se estendem transversalmente sobre o papel, de uma largura compreendida entre aproximadamente cinco milímetros e oito milímetros e separadas umas das outras de uma distância compreendida entre quinze e vinte milímetros aproximadamente.

De acordo com a invenção, a formulação de revestimento 13 compreende nomeadamente nanopartículas de celulose 13a.

Por nanopartículas de celulose 13, compreender-se-á caso a celulose, cujas partículas têm uma dimensão mediana d50 inferior ou igual a cinco micrómetros e/ou cujas fibras consideradas individualmente têm pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm.

Essa dimensão mediana d50 é uma dimensão mediana das nanopartículas que tendem a se ligar sob a forma de agregados (ou amontoado) e representa a repartição granulométrica acumulada em diâmetro equivalente das

partículas consideradas no ponto 50 %. Por exemplo, uma nanofibra de celulose primária conveniente na aplicação da invenção pode ter uma espessura da ordem de vinte nanómetros para um comprimento de uma centena de nanómetros, enquanto que 50 % dos amontoados formados pelas nanofibras terão um diâmetro equivalente inferior ao d50 da nanofibra, tipicamente aproximadamente três a quatro micrómetros.

A utilização dessas partículas apresenta uma dupla vantagem: por um lado, o material de base da formulação, isto é, a celulose, apresenta uma grande compatibilidade com o material utilizado na fabricação do papel 20, que é também fabricado a partir de celulose. Por outro lado, o revestimento do papel com nanopartículas de celulose permite reduzir a porosidade natural do papel. Com efeito, as nanopartículas enchem parcialmente os poros naturais do papel e criam uma sub-rede de poros artificiais no meio de poros naturais iniciais (aumento do número de poros do papel e redução de sua dimensão respectiva).

As zonas tratadas 11 do papel têm, portanto, uma permeabilidade menor que as zonas não tratadas 12 pela formulação, e permitem obter taxa de alcatrão, nicotina e monóxido de carbono sensivelmente similares à taxa do papel não tratado de mesma permeabilidade natural que as zonas tratadas 11, conferindo ao papel 10 um carácter LIP. Pode-se, portanto, conservar naturalmente o aspecto ligeiramente tóxico do papel 10 para artigo para fumar 1, reduzindo sua permeabilidade em zonas discretas 11.

Foi, por outro lado, observado que os papéis 10 que compreendem a formulação 13 contendo nanopartículas de celulose nas zonas discretas 11 apresentavam uma difusividade similar até mesmo idêntica à difusividade dos papéis que têm naturalmente a mesma porosidade inicial.

Por conseguinte, a utilização de nanopartículas de celulose permite reduzir artificialmente a permeabilidade do papel em zonas delimitadas, de maneira a se obter um papel que tem um baixo potencial incendiário, preservando sua difusividade, o que confirma que o papel assim obtido permite realizar artigos para fumar, que apresentem uma toxicidade (taxa de nicotina, alcatrão e monóxido de carbono) sensivelmente similar àquela de um papel não tratado "LIP". Com efeito, a microcapilaridade ou a microtortuosidade obtida, graças às partículas de nanocelulose, permite uma melhor troca de gás em comparação com as formulações filmogénicas convencionais, que se contentam de bloquear os poros por ocultação (a fim de reduzir a porosidade natural do papel) e formam um obstáculo à difusão dos gases através do papel.

A formulação de revestimento 13 compreende também elementos, tais como ligantes, aditivos, pigmentos (por exemplo, hidróxido de alumínio) etc. em proporções de acordo com as formulações LIP convencionais.

A celulose é, de preferência, de origem vegetal.

Trata-se, por exemplo, de nanocristais de celulose (NC) ou de celulose microfibrilada (NFC).

Por outro lado, as nanopartículas podem ser nanofibras, nanotubos, nanofilamentos ou ainda nanobastonetes.

De preferência, as nanopartículas são nanofibras, que podem ser fibriladas e não fibriladas.

Nos exemplos que vão ser apresentados a seguir, descobriremos, por exemplo, a utilização de partículas de celulose nanodispersa (ou NDC), sozinha ou em mistura com outros compostos de tamanho equivalente ou na escala micro-métrica. A celulose nanodispersa é uma nanofibra insolúvel na água que apresenta grandes capacidades de retenção de água, mesmo à elevadas temperaturas e sob importantes forças de cisalhamento. Tipicamente, uma solução aquosa que compreende 10 % de celulose nano dispersada em extratos eco se apresenta sob a forma de gel, enquanto que com um extrato seco de 40 % em celulose nanodispersa, a solução se comporta com um pó seco, sendo totalmente vegetal.

No caso, as nanopartículas são aplicadas sob a forma hidratada em uma solução aquosa compreendendo entre 5 e 15 % de extrato seco de nanopartículas, de preferência aproximadamente 10 %. Pode tratar-se, por exemplo, da celulose nanodispersa Arbocel MF 40-100 Ultrafina comercializada pela sociedade JRS PHARMA.

De acordo com uma forma de realização preferida, a dimensão mediana d50 das nanofibras de celulose nanodispersa é aplicada, de preferência, sob a forma de gel, a fim que ela apresente melhor retenção de água.

Desse modo, a celulose nanodispersa só penetra nos poros na superfície do papel (em uma espessura de aproximadamente 4 a 6 micrómetros para uma espessura total de papel de trinta micrómetros, por exemplo), recriando ligações de hidrogénio, de maneira a bloquear parcialmente os poros na superfície e criar uma estrutura de poros mais densa na escala nanométrica.

A camada de celulose nanodispersa 13 é, portanto, aplicada em zonas discretas sobre o papel 10, de preferência fora da máquina de papel. Em particular, ela pode ser aplicada sobre uma máquina de impressão, tipicamente por flexografia, heliografia ou ainda serigrafia.

Para isto, é possível, por exemplo, aplicar uma máscara adaptada às dimensões das zonas não tratadas 12 sobre o papel de maneira a imprimir as tiras LIP 11 com precisão. Essa técnica de impressão local de zonas discretas sobre papel sendo conhecida do técnico especializado na impressão, ela não será mais detalhada nessa descrição.

A utilização de máquinas de impressão é, com efeito, mais flexível que aquela de uma máquina de papel e permite integrar mais facilmente os diferentes esforços mecânicos que podem variar de um artigo para fumar ao outro

(formulação de revestimento utilizada variável em função da qualidade do tabaco utilizado para o artigo para fumar, pressão aplicada sobre papel, viscosidade da formulação, etc.).

Por outro lado, a formulação 13 pode ser aplicada em uma ou várias passagens, compreender cargas diferentes (percentagem de extrato seco, pigmentos, etc.) e/ou ser composto de materiais diferentes a cada passagem.

Por exemplo, a fim de aumentar ainda o efeito LIP das zonas tratadas 11, é possível aplicar duas formulações de revestimento diferentes 13a, 13b, conforme ilustrado na figura 3, em pelo menos duas passagens consecutivas, a primeira passagem compreendendo uma formulação de revestimento 13a à base de celulose nanodispersa, a segunda passagem compreendendo uma formulação de revestimento 13b à base de um composto filmogénico convencional, tal como o amido, o álcool polivinílico, a metilcelulose, a hidróxi metilcelulose, etc. A Requerente percebeu, com efeito, que a celulose nanodispersa 13a permitia aos ligantes e aditivos (e nomeadamente ao composto filmogénico 13b) presentes na formulação 13 ser melhor mantidos na superfície, melhorando assim seus desempenhos respectivos.

Como variante, a formulação de revestimento 13 compreende, ao mesmo tempo a celulose nanodispersa e o composto filmogénico, por exemplo, o amido, de modo que a celulose nanodispersa e o amido sejam aplicados simultaneamente sobre o papel.

Embora a celulose nanodispersa e o amido sejam aplicados separada ou simultaneamente sobre o papel, observa-se que o efeito LIP obtido (isto é, a redução potencial incendiário) é o resultado de uma sinergia entre a celulose nanodispersa e o amido. Com efeito, não somente se obtém um papel 10 que apresenta um baixo potencial incendiário, mas, além disso, esse potencial é mais baixo de que aquele que se teria obtido, aplicando-se unicamente a celulose nanodispersa ou o amido em proporções similares.

Por outro lado, a difusividade do papel 10 nas zonas tratadas 11 é importante, de modo que a toxicidade (taxa de nicotina, alcatrão e monóxido de carbono por cigarro) do papel 10 obtido permanece conforme as normas geralmente impostas (10 mg por cigarro para o alcatrão, 1 mg por cigarro para a nicotina e 10 mg por cigarro para o monóxido de carbono).

Enfim, a percentagem FASE é também melhor que no caso da utilização só do amido.

A tabela abaixo retoma exemplos de formulações, compreendendo ao mesmo tempo a celulose nanodispersa e do amido aplicados em zonas discretas sobre um papel para artigo para fumar.

Em todos os casos, quer se trate de revestimentos realizados num posto de revestimento ou em vários, para esse plano de testes, só uma fração da superfície do papel

foi revestida em tiras transversais 11 de 7 mm de largura espaçadas a cada 18 a 20 mm.

Industrialmente, esse tipo de plano de teste é acessível sobre máquina de impressão por heliografia, flexografia ou serigrafia, e mais particularmente sobre uma máquina de flexografia que comporta de 1 a 8 postos de impressão.

Os testes ASTM e FASE foram realizados sobre cigarros 1 confeccionados industrialmente a partir dos papéis obtidos de acordo com o tratamento indicado. Os papéis 10 que serviram foram tratados uniformemente com sas aceleradores de combustão (citrato de potássio).

No teste N°. 1, a formulação de revestimento 13 compreende um volume de $69 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ de celulose nanodispersa tendo um extrato seco de 10% (correspondente a uma deposição teórica de $6,9 \text{ g}/\text{m}^2$).

No teste N°. 2, a formulação de revestimento 13 compreende um volume de $55 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ de amido (Perfectafilm 150 - amido de milho modificado) tendo um extrato seco de 10 % (correspondente a uma deposição teórica de $5,1 \text{ g}/\text{m}^2$).

No teste N°. 3, a formulação de revestimento 13 compreende uma mistura igual (50/50) de amido e de celulose nanodispersa numa solução que apresenta um extrato seco de 10 %, com um volume de $55 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ (correspondente a uma deposição teórica de $5,5 \text{ g}/\text{m}^2$).

Nos testes No 4, 5 e 6, duas formulações diferentes 13a, 13b foram aplicadas sucessivamente sobre o papel. A primeira formulação 13a é a base de celulose nanodispersa, enquanto que a segunda formulação 13b é à base de amido.

Os volumes dos cilindros de transferências são escolhidos, a fim de poder veicular em teoria 2,1 g/m² seco de celulose nanodispersa, quantidade constante para os três testes, e transportes teóricos diferentes em amido, a saber 1,0 g/m² de amido para E4, 2,0 g/m² de amido para E5, 2,6 g/m² de amido para E6.

	NDC	Amido	Mistura NDC+amido	NDC + Amido (em deposição individual)		
	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6
Deposição teórica (g/cm ²)	1,5	5,1	5,5	NDC: 2.1 Amido:1.0	NDC: 2.1 Amido:2.0	NDC: 2.1 Amido:2.6
Deposição avaliada após descanso (g/m ²)	1,3	3,5	4	2,7	3,3	3,2
Transferência média (%)	87	69	73	87	73	68
Permeabilidade do suporte de base citratado (CU)	40	40	40	40	40	40
Permeabilidade das zonas LIP (CU) (média em 40 medidas)	14,7	5,4	6,0	5,4	6,0	5,0
Efeito LIP: teste ASTM E218704 (% de cigarros inteiramente consumidos) LIP se < 25	100	50	21	50	22	17
% de cigarros apagados em combustão livre FASE	0	70	30	55	45	60
Difusividade zona LIP - Aparelho Sódio (cm/s)	0,838	0,075	0,187	0,143	0,108	0,087

Obtém-se, portanto, um melhor compromisso entre a porosidade do papel 10, o efeito LIP obtido e a difusividade do papel (toxicidade do artigo).

O processo pode, além disso, compreender uma etapa no decorrer da qual se reveste o total ou parte da superfície do papel 10 com sais aceleradores de combustão 14, a fim de reduzir as taxas de nicotina, alcatrão e monóxido de carbono por cigarro.

Segundo uma forma de realização preferida, o revestimento 14 é realizado em zonas discretas, e, de preferência, ainda no total ou parte das zonas não tratadas 12 pela formulação de revestimento 13. De preferência, os sais são aplicados sobre o conjunto das zonas 12 do papel que não recebeu tratamento LIP.

Com efeito, a Requerente percebeu, devido a revestimento das zonas LIP com os sais aceleradores, de acordo com as técnicas da técnica anterior, apresentava numerosos inconvenientes.

Inicialmente, os sais aceleradores 14 têm por objetivo acelerar a combustão do cigarro, enquanto que a formulação de revestimento 13 tem por objetivo limitar o fornecimento em dióxigênio para reduzir a combustão do cigarro. Os efeitos respectivos dos sais aceleradores 14 e da formulação são, portanto, opostos, e o revestimento total do papel 10 com os sais aceleradores implica a utili-

zação de uma formulação reduzindo ainda mais a permeabilidade do papel, afim de se opor ao efeito dos sais.

Por outro lado, o revestimento da totalidade do papel 10 cria zonas que apresentam um tratamento de superfície menos importante, a saber as tiras não tratadas 12 pela formulação, que geram tensões de superfície na origem de muitos problemas, quando da transformação do papel 10. Aplicando os sais aceleradores 14 apenas no nível das zonas não tratadas 12 pela formulação, pode-se assim reequilibrar as tensões na superfície do papel 10. O papel 10 é, portanto, mais facilmente transformável, o que reduz, além disso, o estrago.

Enfim, o revestimento local de sais redutores 14 permite reduzir a quantidade total de sais aplicados sobre o papel 10, e permite, portanto, fazer substanciais economias em matéria de quantidade de produto utilizado. Todavia, essa etapa implica também dificuldades suplementares em sua utilização em relação ao revestimento total do papel, á medida que os sais 14 devem ser aplicados seletivamente sobre o papel 10. Isto é, todavia, facilitado pelo revestimento do papel 20 com os sais 14 sobre máquinas de im pressão.

Os sais aceleradores 14 são convencionais e podem, por exemplo, ser escolhidos dentre o citrato de potássio ou o citrato de sódio.

Por outro lado, as tiras 12 de sais aceleradores

e as tiras 11 tratadas LIP não são necessariamente aplicadas sobre uma mesma face do papel 10.. Por exemplo, é possível aplicar as tiras LIP 11 sobre uma face do papel 10, e as tiras de sais aceleradores 12 sobre a outra face do papel 10, entre as tiras LIP 11. Como variante, as tiras LIP 11 e as tiras 12 de sais aceleradores são aplicadas, ao mesmo tempo sobre as duas faces do papel.

A superfície revestida pela formulação LIP 13 está, de preferência, compreendida entre 10 % e 45 %, de preferência entre 15 % e 35 % e, mais preferencialmente, entre 20 % e 33 % da superfície total equivalente a uma face.

Por outro lado, a superfície revestida de sais aceleradores 14 está compreendida entre 90 e 55 %, de preferência entre 85 e 60 % e mais preferencialmente entre 80 e 67 % da superfície total equivalente a uma face.

De acordo com esse modo de realização da invenção, o aumento de gramagem é, portanto, realizado sobre o conjunto da superfície, e não está limitado a tiras localizadas correspondentes às tiras tratadas LIP 11.

A variação de gramagem levada ao metro quadrado de papel fino que é gerada pelo tratamento acelerador de combustão varia de 0,5 a 5 % da gramagem inicial do papel para cigarro de base, de preferência de 1 a 4 % e mais preferencialmente de 1,5 a 3,5 %.

A variação de gramagem levada ao metro quadrado de papel fino que é gerada pelo tratamento LIP varia de 1 a 10 % da gramagem inicial do papel para cigarro de base, de preferência de 3 a 6 %, de tal modo que a variação global ao metro quadrado em relação ao papel não tratado está compreendida entre 1.5 e 15 %.

Vamos descrever alguns exemplos de papéis 10 para o artigo para fumar, de acordo com a invenção, assim como resultados de testes feitos sobre esses papéis, nomeadamente testes de difusividade, FASE, ASTM E2177-04, ou ainda a medida da permeabilidade das zonas LIP, etc.

Esses exemplos foram realizados em linha, graças a um processo de impressão por flexografia.

No decorrer desses testes, a "face tela", que corresponde convencionalmente à face do papel que está em contacto com a tela de formação e de drenagem da máquina para papel com mesa plana dita de Foudrinier, foi tratada com a formulação de revestimento. Com efeito, essa face do papel é mais macroporosa que a "face antitela" ou face "feltro" que corresponde à face oposta, em razão de sua proximidade com os elementos de drenagem sobre a máquina. Todavia, o tratamento da face feltro é também considerável.

É importante anotar que é possível aplicar a face tratada com a formulação de revestimento LIP 13 em contacto com o toro de tabaco 20 ou dispô-la sobre o exterior do artigo para fumar, sem que isto afete significativamente de

modo estatístico os resultados dos testes ASTM e FASE. Nos exemplos que se seguem, a face tratada pela formulação de revestimento foi colocada em contacto com o toro de tabaco.

Industrialmente, esse tipo de plano de teste é acessível sobre máquina de impressão heliográfica ou flexográfica. Por exemplo, uma máquina de impressão flexográfica, comportando de um a oito postos de impressão convém à aplicação da invenção.

Dois tipos de papéis de base foram testados.

O primeiro teste de papel 10 apresenta uma gramagem inicial de 25,5 g/m² e uma permeabilidade de 70 Coresta. Ele comporta, além disso, 27 % de carbonato de cálcio e é tratado uniformemente com 1,3 % de citrato tri-potássico como sal acelerador de combustão (o nível de tratamento sendo expresso em percentagem de ácido cítrico anidro em relação ao peso do papel). O segundo tipo de papel 10 apresenta também uma gramagem inicial de 25,5 g/m², uma permeabilidade de 70 Coresta, e 27 % de carbonato de cálcio, mas não é uniformemente citratado.

Os dois tipos de papel 10 são tratados com a formulação de revestimento LIP 13 de acordo com uma forma de realização da invenção, por revestimento sobre tiras 11 de sete milímetros espaçados todos a cada vinte milímetros, utilizando quatros postos de revestimento sucessivos.

O segundo tipo de papel é revestido nas zonas não tratadas LIP 12 com citrato tripotássico 14 como sal acelerador de combustão sobre os outros postos disponíveis da máquina de impressão. As concentrações em extrato seco de sal cítrico testadas em E-10 e E-11 são respectivamente de 7 e 3 %. Essas concentrações permitiram aproximar a taxa final visada de 1,3 % em citrato tripotássico expresso em ácido cítrico anidro no papel acabado (obtido por tratamento sobre as zonas não LIP unicamente).

Configuração dos testes (g/m ²)	Primeiro tipo de papel			Segundo tipo de papel	
	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11
	NDC:1,1 Amido:2,6	NDC:2,1 Amido:2,6	NDC: 3,0 Amido: 2,0	NDC:2,1 Amido:2,0	NDC:2,1 Amido:2,0
Deposição LIP teórica sobre tiras (g/m ²)	3,7	4,1	5,0	3,7	4,1
Deposição LIP avaliada após descanso sobre as tiras (g/m ²)	2,8	3,1	3,6	2,8	3,3
Deposição teórica em citrato de tri-potássio /gramagem suporte (g/m ²)	----	----	----	0.54	0.56
Gramagem papel final (g/m ²)	26.3	26.4	26.5	26.3	26.9
Ácido cítrico anidro/ papel acabado (%)	1.3	1.3	1.3	1.25	1.31
Permeabilidade do suporte de base citratado em CU	70	70	70	70	70
Permeabilidade das zonas LIP (média em 40 medidas) (CU)	19	11	9	17	10
Efeito LIP teste ASTM E2187-04 (% de cigarros consumidos) LIP se < 25 %	90	57	22	62	10
% cigarros apagados em combustão Livre FASE	0	0	40	0	30
Difusividade zona LIP aparelho Sodim (cm/s)	0.216	0.198	0.120	0.215	0.177

O plano de experiência é realizado com um aumento progressivo de celulose nanodispersa 13 sobre os primeiros postos de flexografia, a fim de reestruturar natural e significativamente o suporte cuja permeabilidade Sodim é de 70 Coresta.

Nos testes N°. 7 a 11, duas formulações 13a, 13b diferentes são aplicadas sucessivamente sobre as zonas a tratar LIP do papel. A primeira formulação 13a é à base de celulose nanodispersa, enquanto que a segunda formulação 13b é à base de amido.

Os volumes dos cilindros de transferência são escolhidos, a fim de poder veicular em teoria:

- para os testes N°. 7 e 10: 1,1 g/m² seco de celulose nanodispersa 13a ($V = 11 \text{ cm}^3/\text{m}^2$) e 2,6 g/m² de amido 13b ($V = 26 \text{ cm}^3/\text{m}^2$);
- para os testes N°. 8 e 11: 2,1 g/m² seco de celulose nanodispersa 13a ($V = 21 \text{ cm}^3/\text{m}^2$) e 2,0 g/m² de amido 13b ($V = 20 \text{ cm}^3/\text{m}^2$); e
- para o teste No 9: 3,0 g/m² seco de celulose nanodispersa 13a ($V = 30 \text{ cm}^3/\text{m}^2$) e 2,0 g/m² de amido 13b ($V = 20 \text{ cm}^3/\text{m}^2$);

Os testes N°. 7 e 8 referem-se ao primeiro tipo de papel 10 e os testes N°. 10 e 11 referem-se ao segundo tipo de papel 10 e compreendem além do citrato tripotássico 14 aplicado discretamente sobre o papel 10 à razão de uma

deposição teórica de $0,98 \text{ g/m}^2$ ($V = 14 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ obtido com $2 \times 7 \text{ cm}^3$ e 3% de extrato seco) para o teste No 10 e $1,08 \text{ g/m}^2$ ($V = 36 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ com $3 \times V = 12 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ e 7% de extrato seco) para o teste N°. 11.

No teste N°. 10, aproximadamente 70 % da solução 14 de sais redutores migra sobre o papel, daí uma transferência teórica de $0,69 \text{ g/m}^2$ em sal por zona(s) localizada(s), o que corresponde, no caso de uma superfície tratada 12 de 70 % em relação à superfície inicial, a um aumento da gramagem global do papel acabado 10 com o metro quadrado de $0,48 \text{ g/m}^2$ devido aos sais.

Aplicando-se o mesmo raciocínio para as tirs LIP 11, mas desta vez para os 30 % de superfície restante, obtemos um aumento teórico de gramagem de $0,78 \text{ g/m}^2$.

O aumento de deposição real sobre as tiras LIP11 é de $2,8 \text{ g/m}^2$, seja um aumento global de gramagem de $0,84 \text{ g/m}^2$. A gramagem final é de $26,8 \text{ g/m}^2$, seja um tratamento em sal expresso em ácido cítrico anidro teórico 1,1 % teórico.

No teste 11, reduziu-se a concentração de sais aceleradores na solução 14 e aumentou o volume de solução 14 revestida sobre o papel 10, a fim de "remolhar" mais o papel 10 e estendê-lo. Com efeito, o revestimento das zonas tratadas LIP 11 é realizado por passagens sucessivas com secagem entre cada passagem o que, conforme se viu, cria

tensões na superfície do papel 10 que tendem a ondulá-lo. Fazendo-se sofrer um tratamento similar em termos de retomada úmida à integralidade do papel 12, implicando umedecimentos e secagens sucessivas das zonas não tratada LIP 12, mas tratadas pelos sais aceleradores 14, pode-se ainda equilibrar melhor as diferenças de tensões entre as zonas que recebem o tratamento LIP 11 e as zonas sadias 12. NO caso, foram feitos três tratamentos salinos sucessivos.

Caso se aplique o mesmo raciocínio que acima, o aumento de gramagem teórica papel acabado ligado ao sal é de $0,53 \text{ g/m}^2$, aquela ligada ao tratamento LIP é de $0,86 \text{ g/m}^2$, seja uma gramagem final de $26,9 \text{ g/m}^2$.

A percentagem teórica expressa em ácido cítrico anidro é próxima de $1,2 \%$ em relação ao papel acabado.

A evolução entre os testes E7 e E9 mostra de novo uma melhor eficácia da celulose nanodispersa sobre a capacidade de reduzir localmente a porosidade do papel 10 para cigarro.

Os testes ASTM, feitos com cigarros confeccionados industrialmente a partir dos papéis do primeiro tipo, integralmente citratados, mostram que o potencial incendiário do papel diminui, já que o número de cigarros consumidos diminui entre E-7 e E-9. Da mesma forma, a percentagem FSE, que é ligada ao prazer do fumador, demonstra um comportamento inteiramente aceitável, já que ele passa de 0 a 40% para o papel o mais LIP.

A combinação E14 é um compromisso muito bom entre o teste LIP, segundo a norma ASTM e o teste FASE para os papéis integralmente citratados.

Enfim, os valores da difusividade diminuem com o potencial incendiário dos papéis testados, mas a toxicidade dos cigarros obtidos permanece inferior à dos cigarros LIP convencionais.

A comparação dos testes realizados, por um lado, sobre papéis integralmente citratados (primeiro tipo de papel) com os testes realizados sobre papéis revestidos discretamente com a solução salina aceleradora de combustão (segundo tipo de papel) mostram que esse tipo de revestimento 14 teve apenas pouco impacto sobre a permeabilidade das tiras LIP 11 (ver nomeadamente E-7 e E-10 e E-8 e E-11). Por conseguinte, o acréscimo de sais aceleradores em zonas discretas 12 sobre o papel 10 permite obter melhores resultados em termos de toxicidade (maior difusividade), conservando as propriedades de redução do potencial de inflamabilidade (LIP) do papel 10.

Todavia, o efeito LIP, segundo a norma ASTM, é superior no caso dos papéis revestidos discretamente com a solução salina 14.

Por conseguinte, com permeabilidade equivalente, a aplicação de sais aceleradores 14 entre as tiras tratadas

LIP 11 unicamente permite aumentar significativamente o efeito LIP do papel 10, segundo a norma ASTM. Por outro lado, essa via é muito promissora em termos de impacto sobre os aspectos taxas de monóxido de carbono, de nicotina e alcatrões, já que a difusividade e a permeabilidade mostram que essa nova pista de tratamento tem poucos efeitos sobre a toxicidade do papel 10, enquanto que o ganho em potencial de auto extinção é significativo.

Lisboa, 9 de julho de 2015

REIVINDICAÇÕES

1. Papel (10) para um artigo para fumar (1), nomeadamente para um cigarro, compreendendo zonas tratadas (11) com uma formulação de revestimento (13) adaptada para reduzir o potencial incendiário da dita zona tratada, **caracterizado por** a formulação (13, 13a) compreender nanopartículas de celulose que apresentam uma dimensão mediana (d50) inferior ou igual com cinco micrómetros.

2. Papel (10), de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** as nanopartículas (13, 13a) compreenderem nanofibras, nanotubos, nanofilamentos e/ou nanobastonetes.

3. Papel (10), de acordo com uma das reivindicações 1 e 2, **caracterizado por** as nanopartículas (13, 13a) terem pelo menos uma dimensão inferior ou igual a 100 nm, quando elas são consideradas individualmente.

4. Papel (10), de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** as nanopartículas (13) serem de celulose nanodispersa (NDC).

5. Papel (10), de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado por** as zonas (11) serem, além disso, tratadas com uma formulação compreendendo um composto filmogénico (13b), tal com o amido, a carboximetilcelulose, e/ou a metilcelulose (13b).

6. Papel (10), de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado por** a formulação (13) compreender, além disso, um composto filmogénico (13b), tal como o amido, a carboximetilcelulose, e/ou a metilcelulose.

7. Papel (10), de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado por** as zonas tratadas (11) serem separadas entre elas por zonas não tratadas (12) pela formulação de revestimento (13) e **por** essas zonas não tratadas (12) pela formulação de revestimento (13) serem tratadas com sais aceleradores de combustão (14).

8. Papel (10), de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado por** os sais de aceleradores de combustão (14) serem exclusivamente aplicados nas zonas não tratadas (12)

9. Papel (10), de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado por** as zonas tratadas (11) serem tiras que se estendem transversalmente, tendo uma largura compreendida entre quatro e oito milímetros, e espaçadas duas a duas de uma distância compreendida entre quinze e vinte milímetros.

10. Papel (10), de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado por** a formulação (13) compreender, além disso, pigmentos, nomeadamente o hidróxido de alumínio.

11. Artigo para fumar (1), **caracterizado por** compreender um papel (10), como definido em uma das reivindicações 1 a 10.

12. Processo de fabricação de um papel (10), como definido em uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado por** compreender as seguintes etapas:

- fornecer um papel (10) para artigo para fumar; e
- aplicar em zonas discretas (11) do papel (10), pelo menos uma camada de uma formulação de revestimento (13) adaptada para reduzir o potencial incendiário dessas zonas discretas (11), compreendendo essa formulação (13) nanopartículas de celulose.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado por** compreender, além disso, uma etapa de aplicação de pelo menos uma camada de sais aceleradores de combustão (14) em zonas (12) não tratadas com a formulação de revestimento (13).

14. Processo, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado por** compreender, além disso, uma etapa de aplicação de uma camada de um composto filmogénico (13a), tal como o amido, a carboximetilcelulose, e/ou a metilcelulose, nas zonas tratadas (11).

15. Processo, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, no qual a formulação (13) que compreende nanopar-

tículas de celulose compreender, além disso, um composto filmogénico (13a), tal como o amido, a carboximetilcelulose, e/ou a metilcelulose, e o processo ser **caracterizado por** compreender, além disso, uma etapa no decorrer da qual se mistura a formulação (13) à base de nanopartículas de celulose com o composto filmogénico previamente à aplicação dessa formulação (13) sobre o papel (10).

16. Processo, de acordo com uma das reivindicações 12 a 15, **caracterizado por** as nanopartículas serem aplicadas sob a forma hidratada em uma solução aquosa, compreendendo entre 5 e 15 % de extrato seco de nanopartículas.

17. Processo, de acordo com uma das reivindicações 12 a 16, **caracterizado por** as camadas (13, 13a, 14) serem aplicadas por heliografia, serigrafia ou flexografia.

Lisboa, 9 de julho de 2015

FIG. 1

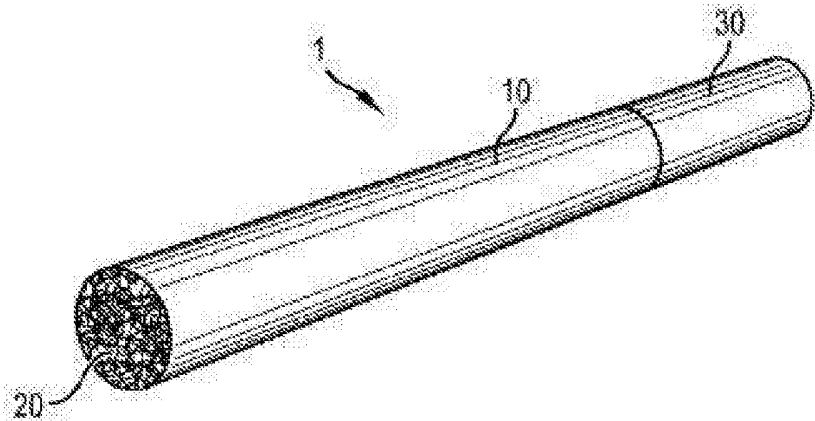


FIG. 2

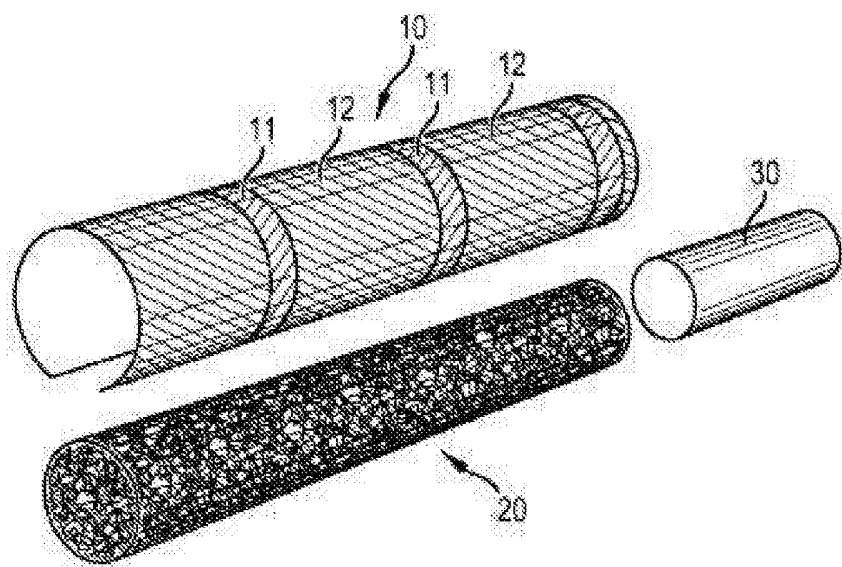
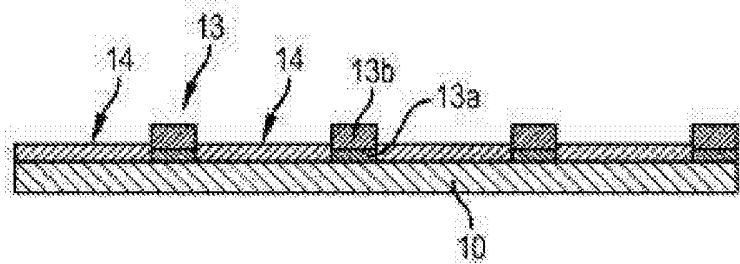


FIG. 3



REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.

Documentos de patentes citadas na Descrição

• WO 2008081342 A2