

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 147252 B



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 5764/72

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>: A 24 B 15/32

(22) Indleveringsdag: 17 nov 1972

(41) Alm. tilgængelig: 20 maj 1973

(44) Fremlagt: 28 maj 1984

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 nov 1971 DE 2157370 29 mar 1972 DE 2215412

(71) Ansøger: \*BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 5090 Leverkusen, DE.

(72) Opfinder: Theo \*Eicher; DE, Friedemann \*Mueller; DE, Klaus-Werner \*Krebs; DE.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

(54) Rygeligt produkt

LN 147252 B

Opfindelsen angår rygelige produkter indeholdende brændbare materialer på cellulosebasis med yderligere bestanddele, især med metalchelater.

I forbindelse med fremstilling af et rygeligt materiale, der ikke er naturlig tobak, er det kendt at gå ud fra såvel tobaksaffaldsprodukter eller blandinger af disse med andre plantematerialer som fra ikke naturligt i tobak forekommende naturlige eller syntetiske produkter, der forarbejdes til papiragtige baner, til folier eller til fibre. F.eks. kan man ifølge tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.900.941

fremstille rygelige materialer ud fra cellulose, cellulosederivater eller stivelse under anvendelse af visse uorganiske fyldstoffer, der opretholder forbrændingen ved deres glødevirkning. Endvidere kan man ifølge USA-patentskrift nr. 3.461.879 som forbrændingsunderstøttende forbindelser sætte hydratiseret magnesiumcitrat og calciumtartrat til visse cellulosederivater. Fra Schweizisk patentskrift nr. 150.286 kendes opløsninger af vinsyre, citronsyre og natriumchlorid, hvortil der er sat ferroammoniumsulfat og cumarin opløst i alkohol, hvilke opløsninger i et tobaksmateriale bevirker en slags filtervirkning, hvorved der ifølge patentskriftet opnås en adsorption af skadelige røgbestanddele, og formålet er således udelukkende at formindske tobaksrøgens giftvirkninger. Den foreliggende opfindelse går derimod ud på at opnå en homogen fordeling af specifikke chelatforbindelser på celluloseholdigt bæremateriale, hvorved der tydeligt opnås en forbrændingsstyrende virkning.

De ifølge kendte fremgangsmåder fremstillede, ikke naturligt i tobak forekommende rygelige produkter udviser ikke tilfredsstillende organoleptiske egenskaber, men udviser mere eller mindre ubehagelige organoleptiske egenskaber, såsom skarphed og dårlig aroma i både hoved- og sidestrømmen. F.eks. konstaterer man en ubehagelig sulfidsmag ved røgen fra tobakserstatningsprodukter, der kun udviser et ringe svovlindhold, f.eks. i form af sulfater. Tobakserstatningsprodukter med højt celluloseindhold, der på gængs måde indeholder i rygeprodukter anvendte alkalimetal-, jordalkalimetal- og jernsalte, giver ved glødning en skarp og bidende røg med cellulosesmag og efterlader en ufordelagtig adstringerende virkning i mundhulen. Desuden udviser de kendte, ikke naturligt i tobak forekommende rygelige produkter som regel utilfredsstillende organoleptiske egenskaber, når de blandes med en række tobakssorter.

F.eks. fører anvendelse af substanser, der på kendt måde kan tilsættes til forbedring af glødeegenskaberne, såsom magnesiumcitrat eller calciumtartrat, til rygeprodukter, hvis organoleptiske egenskaber er totalt utilfredsstillende. Der tilvejebringes en utilstrækkelig reduktion af skarpheden. Særlig forstyrrende er den ved forbrændingen af det celluloseholdige materiale i sådanne rygeprodukter forårsagede ubehagelige smag (cellulosesmag) samt lugten af brændt papir, der praktisk taget ikke er reduceret sammenlignet med lugt- og smageegenskaberne ved ren cellulose. Følgelig har sådanne produkter ingen økonomisk betydning som rygeprodukter eller som tilsætning til rygeprodukter.

De kendte, ikke naturligt i tobak forekommende rygelige produkter er endvidere behæftet med følgende ulemper: De har et dårligt fyldvolumen, en sædvanligvis utilfredsstillende modstandsdygtighed overfor fugtighed samt dårlig mekanisk styrke, der fører til dannelse af store støvmængder under forarbejdningen.

I modsætning til de tidligere anvendte brændbare materialer, der på kendt måde er iblandet forbrændingsmodificerende substanser, udviser de her omhandlede produkter ved rygningen organoleptisk en reduceret skarphed, en behagelig mild smag uden adstringerende virkning samt en forbedret lugt. Også f.eks. ved iblanding af de omhandlede rygelige produkter i tobak med cellulosesmag tilvejebringes en tydelig reduktion af skarpheden af aromaen af sådan tobak. De omhandlede rygelige produkter udmærker sig ved en særlig lav kondensatværdi og udviser desuden fremragende glødeegenskaber. De omhandlede rygelige produkter udmærker sig især ved en røg uden cellulosesmag og frembyder således ingen organoleptisk irriterende komponenter.

Der er nu tilvejebragt et rygeligt produkt indeholdende et brændbart materiale på cellulosebasis, hvilket produkt er ejendommeligt ved, at det indeholder en chelatforbindelse med den almene formel



hvor

K betyder magnesium, calcium eller mangan(II),

Me betyder trivalent jern eller aluminium,

R betyder en anion af en chelatdannende organisk carboxylsyre med 2-8 carbonatomer, hvilken carboxylsyre foruden carboxylgruppen indeholder mindst én hydroxyl- eller ketogruppe eller yderligere carboxylgrupper,

z betyder 1/2, 1, 3/2, 2 eller 3,

x betyder 1 eller 2 og

y betyder 1-4.

De i de her omhandlede produkter anvendte chelatforbindelser betegnes i det følgende som "chelater".

Med chelater forstås altså kompleksalte med chelatstruktur, der som kation indeholder magnesium-, calcium- eller mangan(II)-ioner, og som anion et chelatkompleks med ferri- eller aluminiumioner som centralatom og de i krav 1 omhandlede chelatdannende organiske carboxylsy-

rer som ligander (jfr. f.eks. A.E. Martell, M. Calvin, Die Chemie der Metall-Chelat-Verbindungen, side 204, Verlag Chemie, Weinheim 1958).

Som kationer til de i de omhandlede produkter indeholdte chelater anvender man som nævnt calcium-, magnesium- eller manganioner, fortrinsvis magnesium- eller manganioner.

Chelatdannende organiske carboxylsyrer, der i det følgende kaldes "chelatlannere" (jfr. A.E. Martell og M. Calvin: Die Chemie der Metallchelatlverbindungen (Side 462-517) Verlag Chemie, Weinheim 1958), er som anført ovenfor organiske carboxylsyrer med 2-8 carbonatomer, der foruden carboxylgruppen indeholder mindst én hydroxylgruppe, keto-gruppe eller andre carboxylgrupper.

Chelatdannere kan altså f.eks. være dicarboxylsyrer. Som eksempler på dicarboxylsyrer kan nævnes: oxalsyre, malonsyre, ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, maleinsyre, fumarsyre og itaconsyre. Særlig foretrukne dicarboxylsyrer er oxalsyre, malonsyre og ravsyre. Chelatdannere kan endvidere være hydroxysyrer, f.eks. hydroxymono-, hydroxydi- og hydroxytricarboxylsyrer. Som eksempel på hydroxymonocarboxylsyrer kan nævnes: mælkesyre, glycolsyre,  $\beta$ -hydroxypropionsyre, glycerolsyre og hydroxypivalinsyre. Særlig foretrukne hydroxymonocarboxylsyrer er: glycolsyre og glycerolsyre. Som hydroxydi- og hydroxytricarboxylsyrer kan eksempelvis nævnes: hydroxymalonsyre, æblesyre, vinsyre, 2-hydroxyglutarsyre, 3-hydroxyglutarsyre, 3-methylæblesyre, 2,5-dihydroxyadipinsyre, 2,4-dihydroxyadipinsyre og citronsyre, fortrinsvis æblesyre, vinsyre og citronsyre.

Chelatdannere kan endvidere f.eks. være de af pentoser og hexoser afledede mono- og dicarboxylsyrer. Som eksempler herpå kan man nævne de som "Uronsyrer" kendte isomere monocarboxylsyrer, såsom glucuronsyre, galacturonsyre og mannuronsyre, de som sukkersyre kendte forbindelser, såsom sukkersyre, mano- eller idosukkersyre, samt de isomere slimsyrer (galactarsyrer). Som eksempler på de af pentoser afledede pentarsyrer kan nævnes ribotrioxylglutarsyre og xylotrioxylglutarsyre. Som chelatdannere, der indeholder en keto-gruppe, kan man anvende ketocarboxylsyrer med 3-8 carbonatomer, såsom pyrodruesyre, aceteddikesyre, lævulinsyre og mesoxalsyre.

Som chelatdannere anvendes fortrinsvis dicarboxylsyrer og hydroxycarboxylsyrer, især oxalsyre, glycerolsyre, glycolsyre, æblesyre, vinsyre, galactarsyre, sukkersyre og citronsyre.

Eksempelvis har det vist sig særlig fordelagtigt at anvende chelater svarende til den almene formel (I) med følgende sammensætning: magnesium-ferri-glycolat, magnesium-ferri-oxalat, magnesium-ferri-citrat, magnesium-ferri-tartrat, magnesium-ferri-galactarat, magnesium-ferri-saccharat, magnesium-aluminium-glycolat, magnesium-aluminium-oxalat, magnesium-aluminium-citrat, magnesium-aluminium-tartrat, magnesium-aluminium-galactarat, magnesium-aluminium-saccharat, mangan-ferri-glycolat, mangan-ferri-oxalat, mangan-ferri-citrat, mangan-ferri-tartrat, mangan-ferri-galactarat, mangan-ferri-saccharat, mangan-aluminium-glycolat, mangan-aluminium-oxalat, mangan-aluminium-citrat, mangan-aluminium-tartrat, mangan-aluminium-galactarat og mangan-aluminium-saccharat.

De chelater, der finder anvendelse i de rygelige produkter ifølge opfindelsen, kan f.eks. have den i tabel I anførte sammensætning. De i tabel I anførte forbindelser svarer til den almene formel (I) ( $K_z/Me_x R_y$ ), hvor K betyder magnesium, calcium eller mangan(II), og Me betyder jern(III) eller aluminium, og R betyder den chelatdannede carboxylsyre. De angivne værdier på x, y og z indsættes i den almene formel (I) og giver således sumformlen for de som eksempler opsummerede chelater.

Tabel I

R	x	y	frie negative valenser	z
Citrat	1	2	3	3/2
Citrat	1	2	6	3
Citrat	1	3	6	3
Citrat	2	3	6	3
Tartrat	1	1	1	1/2
Tartrat	1	2	3	3/2
Tartrat	1	3	3	3/2
Tartrat	2	3	4	2
Oxalat	1	2	1	1/2
Oxalat	1	3	3	3/2
Oxalat	1	4	4	2
Glycolat	1	2	1	1/2
Glycolat	1	3	3	3/2
Galactarat	1	1	1	1/2
Galactarat	1	1	2	1
Galactarat	1	2	3	3/2
Galactarat	1	3	3	3/2

Særlig foretrukne chelatdannere er vinsyre, citronsyre og galactarsyre.

Særlig foretrukne chelater er magnesium-ferri-tartrat, magnesium-ferri-citrat, magnesium-aluminium-tartrat, magnesium-aluminium-citrat, mangan-ferri-galactarat og mangan-ferri-citrat.

De i de omhandlede rygelige produkter indeholdte chelater kan på kendt måde fremstilles i vandig opløsning, f.eks. ved omsætning af ferri- eller aluminiumsalte af de pågældende chelatdannende carboxylsyrer med calcium-, magnesium- eller mangansalte, idet de sidstnævnte tilsættes som hydroxider, carbonater eller salte af de tilsvarende chelatdannende carboxylsyrer (jfr. tysk patentskrift nr. 514.504, Hanus og Quadrat Z, Anorg. Chem. 63, S. 314 (1909) samt W. Franke, Liebig Ann. Chem. 486, side 248 (1931)).

Brændbare materialer på cellulosebasis er f.eks. celluloseholdigt plantemateriale, især tobak, tobaksaffaldsprodukter, f.eks. stængler, ribber eller smuld, løst celluloseholdigt plantemateriale, såsom hø, strå, lupiner eller bregner, samt cellulose eller cellestoffer eller cellulosederivater blandet eller ublandet. Som cellulosederivater kan man f.eks. anvende carboxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose eller methylcellulose.

Som brændbare materialer kan man endvidere anvende de fra cellulose ved termisk nedbrydning dannede polymerhomologe lavere molekylære brudstykker af cellulose samt de ved kemiske processer, især ved alkalisk eller sur oxidation, fremstillede cellulosederivater.

Særlig gode resultater fås ved anvendelse af tobak samt af papiragtige baner af tobaksaffaldsprodukter eller fra cellulose eller cellestoffer.

De rygelige produkter ifølge opfindelsen indeholder sædvanligvis fra 0,5 til 70 vægtprocent, fortrinsvis 5-50 vægtprocent, chelatforbindelse, beregnet på totalvægten af det i det rygelige produkt ifølge opfindelsen anvendte brændbare materiale. Det har vist sig fordelagtigt at afstemme chelatmængden til celluloseindholdet i det anvendte brændbare materiale. Ved en andel på ca. 10 vægtprocent cellulose i det brændbare materiale anvendes f.eks. fortrinsvis 1-15 vægtprocent chelat, beregnet på totalvægten, især 5-10 vægtprocent. Ved en andel på over 70 vægtprocent cellulose i det brændbare materiale, anvendes 10-70 vægtprocent chelat, beregnet på totalvægten, især 25-50 vægtprocent.

Ved en foretrukken udførelsesform for opfindelsen indeholder de rygelige produkter et fyldstof. Med fyldstoffer menes under rygebetingelserne smagsmæssigt indifferente mineralske materialer, uorganiske salte og oxider, såsom kiseljord, silicater, glimmer, lerjord, dolomit, magnesit og kridt, f.eks. carbonater, phosphater og oxider af aluminium, jern, magnesium og calcium. Der kan også anvendes indifferente fyldstoffer, der fraspalter vand under rygebetingelserne. Vandfraspaltningen kan enten ske på grund af et højt indhold af krystalvand i fyldstoffet, eller også på grund af kemisk afspaltning, f.eks. fra metalhydroxider. Særlig fordelagtige fyldstoffer er hydroxider og oxidhydrater af aluminium og jern, naturlige silicater, såsom vermiculit og kaolin, udfældede silicater, såsom kiselsyre, silicagel, silicasol, jordalkalimetall- og alkalimetalsilicater, især oxidhydrater af aluminium og/eller kiselsyre. Fyldstofferne anvendes sædvanligvis i mængder på 1-70 vægtprocent, beregnet på totalvægten af det rygelige produkt, fortrinsvis 15-50 vægtprocent. Det har vist sig særlig fordelagtigt at anvende fyldstofferne i et mængdeforhold på 9:1-1:9 til det anvendte chelat.

Ved en anden foretrukken udførelsesform for opfindelsen indeholder de rygelige produkter forbindelser, der fraspalter ammoniak under rygebetingelserne. Som sådanne forbindelser kan man især anvende ammoniumsalte af uorganiske syrer og organiske carboxylsyrer samt salte af aminosyrer og syreamider.

Særlig foretrukne forbindelser, der fraspalter ammoniak under rygebetingelserne, er sure og neutrale ammoniumsalte af uorganiske syrer, såsom carbonsyre, salpetersyre og phosphorsyre, især ammoniumsalte af phosphorsyre.

Der fås også gode resultater med sure og neutrale ammoniumsalte af organiske carboxylsyrer, der har et carbon/oxygen-forhold i sumformlen på fra 2:1 til 1:2, fortrinsvis fra 1:1 til 1:2. Som eksempler kan man nævne ammoniumsaltene af monocarboxylsyrer, såsom myresyre og eddikesyre, af dicarboxylsyrer, såsom oxalsyre, malonsyre og ravsyre, af hydroxymono-, hydroxydi- og hydroxytricarboxylsyrer, såsom glycolsyre, mælkesyre,  $\beta$ -hydroxypropionsyre, glycerolsyre, æblesyre, vinsyre og citronsyre, samt ammoniumsalte af de fra pentoser og hexoser afledede mono- og dicarboxylsyrer, såsom glucuronsyre, galacturonsyre, mannuronsyre, sukkersyre og de isomere slimsyrer. Der anvendes fortrinsvis ammoniumtartrat og ammoniumcitrat.

Med særlig fordel kan man som ammoniakfraspaltende forbindelser anvende de til de ifølge opfindelsen anvendte chelater svarende ammonium-



salte, hvor "K" i den almene formel (I) betyder ammonium. Der anvendes fortrinsvis følgende ammonium-chelat-forbindelser: ammonium-ferri-glycolat, ammonium-ferri-oxalat, ammonium-ferri-citrat, ammonium-ferri-tartrat, ammonium-ferri-galactarat og ammonium-ferri-saccharat samt ammonium-aluminium-glycolat, ammonium-aluminium-oxalat, ammonium-aluminium-citrat, ammonium-aluminium-tartrat, ammonium-aluminium-galactarat og ammonium-aluminium-saccharat.

Særlig foretrukket er ammonium-ferri-citrat, ammonium-ferri-tartrat og ammonium-ferri-galactarat samt ammonium-aluminium-citrat og ammonium-aluminium-tartrat.

Det har endvidere vist sig fordelagtigt at anvende syre-amider som ammoniakfraspaltende forbindelser. Som eksempler skal nævnes: Acetamid, propionamid, ravsyremonoamid og -diamid. Særlig foretrukket er urinstof.

Som ammoniakfraspaltende forbindelser kan man endvidere anvende ammonium-, magnesium- eller mangan(II)-salte af aminosyrer, idet der som aminosyre fortrinsvis anvendes glycin, serin, lysin, arginin, leucin, prolin, valin, asparaginsyre eller glutaminsyre. Særlig foretrukne er magnesium- og manganglutamat.

De ammoniakfraspaltende forbindelser anvendes f.eks. i mængder på fra ca. 1 til 25 vægtprocent, beregnet på det rygelige produkt, fortrinsvis 5-15 vægtprocent.

Det har vist sig hensigtsmæssigt at anvende de under rygebetingelserne ammoniakfraspaltende forbindelser i en sådan mængde, at de ved varmepåvirkning dannede syrer i røgen bliver neutraliseret, hvilket uden vanskelighed kan kontrolleres ved pH-målinger i hovedstrømsrøgen. De ammoniakfraspaltende forbindelser tilsættes fortrinsvis i sådanne mængder, at der indstilles en pH-værdi i hovedstrømsrøgen på fra ca. 5 til 8, fortrinsvis fra 6 til 7,5.

Ved en særlig foretrukken udførelsesform for opfindelsen indeholder de rygelige produkter et oxidationsmiddel i en mængde på 0,01-7, fortrinsvis 1-5 vægtprocent, beregnet på totalvægten af det rygelige produkt. Ved oxidationsmiddel forstås substanser, der forbedrer glødeforholdene for det rygelige produkt.

Som oxidationsmiddel kan man f.eks. anvende salte af salpetersyre, især alkalimetall- eller jordalkalimetallnitrater. Særlig foretrukne nitrater er kalium- og/eller natriumnitrat.

Det har vist sig særlig fordelagtigt at anvende forbindelser af heptavalent mangan, især alkalimetallpermanganater, såsom kaliumpermanganat, som oxidationsmiddel i de rygelige produkter ifølge opfindelsen.

Ved en anden særlig foretrukken udførelsesform indeholder de rygelige produkter 0,01-10 vægtprocent, fortrinsvis 0,1-5 vægtprocent (beregnet på det rygelige produkt) ammoniumsalte af polygalacturonsyrer, såsom pectin, alginsyre eller gummi arabicum og/eller ammoniumsalte af carboxymethylcellulose.

Der fås desuden også gode organoleptiske egenskaber ved anvendelse af 0,01-5 vægtprocent, fortrinsvis 0,1-3 vægtprocent, beregnet på det rygelige produkt, proteinstoffer med lavt svovlindhold, for eksempel zein, hordein eller gliadin samt ved fraktioneret ekstraktion med alkohol, f.eks. ved ekstraktion med ethanol, ud fra disse proteinstoffer udvundne ekstrakter. De omtalte forbindelser tilvejebringer foruden ammoniakfraspaltningen en behagelig planteagtig smag med en tobaksagtig karakter ved de rygelige produkter. De ved denne udførelsesform fremstillede rygelige produkter er i aromamæssig henseende acceptable i vilkårlige blandinger med tobak.

Ved en anden foretrukken udførelsesform indeholder de rygelige produkter 0,1-50 vægtprocent tobaksindholdsstoffer, beregnet på totalvægten af det rygelige produkt. Med tobaksindholdsstoffer menes stoffer eller stofgrupper, der på gængs måde kan udvindes af tobak. Tobaksindholdsstoffer kan f.eks. udvindes ved udpresning, destillation og ekstraktion. Der anvendes fortrinsvis tobaksindholdsstoffer, der udvindes ved ekstraktion, hvor ekstraktionen f.eks. foretages med vand eller organiske opløsningsmidler.

Det i de omhandlede rygelige produkter anvendte brændbare materiale kan foreligge i form af en papiragtig bane, en fiberbane, en folie, en tråd eller en streng, der kan være skåret eller uskåret. De papiragtige baner og fiberbaner kan fremstilles på kendt måde (jfr. Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 3. opl., bind 13, side 122-130 (1962), ibid bind 17, side 288-296 (1966)).

Det har vist sig særlig fordelagtigt at fremstille de omhandlede produkter i form af papiragtige baner med en fladevægt på 10-250 g/m<sup>2</sup>, fortrinsvis 15-60 g/m<sup>2</sup>, med bladtykkelser, der sædvanligvis ligger i området på fra ca. 10 til 120 µ, fortrinsvis 20-60 µ, særlig foretrukket 30-45 µ.

Fremstillingen af de omhandlede rygelige produkter kan f.eks. foregå således, at det brændbare materiale på cellulosebasis foreligger i form af en papiragtig bane, en fiberbane, en folie, en tråd eller en streng, der kan være skåret eller uskåret, på hvilken de ifølge op-

findelsen anvendte chelater, som foreligger i en opløsning, fortrinsvis en vandig opløsning, anbringes. Påføringen kan f.eks. ske ved neddykning af det brændbare materiale i et bad med opløsningen af chelatforbindelserne med påfølgende tørring, ved hvilken der hensigtsmæssigt anvendes temperaturer på fra ca. 50 til 120°C. Det brændbare materiale kan imidlertid også besprøjtes eller påstryges med opløsningen af chelaterne. Chelaterne kan også sættes direkte til den udgangsblanding, ud fra hvilken det brændbare materiale, f.eks. i form af papiragtige baner, en fiberbane, en folie, en tråd eller en streng, fremstilles.

Chelaterne kan f.eks. sættes direkte til en opløsning indeholdende det brændbare materiale. Sådanne opløsninger kan foruden eventuelt anvendte fyldstoffer, ammoniakfraspaltende forbindelser, oxidationsmidler og tobaksindholdsstoffer med fordel indeholde ca. 0,1 til 20 vægtprocent af et bindemiddel. Som bindemiddel kan man f.eks. anvende polysaccharider eller derivater af disse, gummi arabicum, stivelse, carboxymethylcellulose med lavt alkalimetallindhold og/eller ammoniumcarboxymethylcellulose. Såfremt bindemidlet er et brændbart materiale på cellulosebasis, kan bindemidlet naturligvis delvis overtage funktionen som brændbart materiale i de omhandlede produkter. De omhandlede produkter kan f.eks. fremstilles ved udhældning af opløsningen på et endeløst bånd med påfølgende tørring ved 50-120°C.

Der anvendes fortrinsvis papiragtige baner eller fiberbaner til de rygelige produkter ifølge opfindelsen.

Chelatoptagelsen gennem folien eller fiberbanen kan foruden via forarbejdningsparametre reguleres ved foliens struktur eller ved viskositeten og koncentrationen af opløsningen af det pågældende chelat. Indstillingen af viskositeten kan f.eks. tilvejebringes ved ændring af koncentrationen af chelatoopløsningen eller ved tilsætning af fortykningsmidler, f.eks. carboxymethylcellulose med lavt alkalimetallindhold, hydroxyethylcellulose, pectin, gummi arabicum, alginater, galactomanan, stivelse og derivater deraf. Koncentrerede højviskose opløsninger fører f.eks. til en stor optagelse af salte i det rygelige produkt.

De ved en foretrukken udførelsesform for opfindelsen anvendte fyldstoffer kan indarbejdes i det brændbare materiale samtidigt med chelaterne. Indarbejdningen af fyldstofferne kan imidlertid også helt eller delvis foregå i et særligt trin før eller efter behandlingen med chelaterne. Indarbejdningen af fyldstofferne kan ske under anvendelse af kendte teknologiske fremgangsmåder til fremstilling af fyldstofholdige papiragtige baner, fiberbaner eller folier.

De ved en foretrukken udførelsesform for opfindelsen anvendte ammoniakfraspaltende forbindelser kan påføres samtidig med chelaterne eller i et særligt trin før eller efter indarbejdningen af chelaterne i det brændbare materiale. Påføringen foregår f.eks. ved besprøjtning, neddykning eller bestrygning af det brændbare materiale med vandige opløsninger af de ammoniakfraspaltende forbindelser med påfølgende tørring.

De ved en foretrukken udførelsesform anvendte oxidationsmidler kan påføres samtidig med chelaterne, eller de kan påføres før eller efter indarbejdningen af chelaterne i det brændbare materiale. Påføringen foregår f.eks. ved besprøjtning, neddykning eller bestrygning af det brændbare materiale med en opløsning af oxidationsmidlet i vand, alkohol eller acetone.

De ved en foretrukken udførelsesform anvendte ammoniumsalte af polygalacturonsyrer samt de svovlfattige proteinstoffer eller de alkoholiske ekstrakter af disse samt de ovenfor omtalte tobaksindholdsstoffer kan påføres det brændbare materiale samtidig med chelaterne, eller de kan påføres før eller efter indarbejdningen af chelaterne. Disse stoffer indarbejdes fortrinsvis samtidig med eller efter indarbejdningen af chelaterne i det rygelige materiale.

Ved alle udførelsesformer kan man endvidere i samme eller i særskilte trin tilføje de ved tobaksforarbejdningen gængse tilsætningsstoffer, f.eks. midler til opretholdelse af fugtighed, "Flavor" og nicotin.

Naturligvis kan man ved fremstillingen af de rygelige produkter ifølge opfindelsen foretage vilkårlige kombinationer af de foretrukne udførelsesformer.

Røganalyser af de omhandlede rygelige produkter udviser sammenlignet med tobak en kendelig reduktion af visse fysiologisk skadelige substanser. Således konstateres et væsentligt lavere phenol- og hydrogencyanidsyreindhold pr. cigaret for cigaretter, der indeholder de her omhandlede produkter, sammenlignet med en cigaret med ubehandlet tobak. Desuden konstateres væsentligt lavere kondensatværdier. Ved anvendelse af fyldstofholdige cellulosefolier med chelater i modsætning til tobak opnås pr. cigaret en formindskelse af phenolindholdet på mere end 90%, en formindskelse af hydrogencyanidsyreindholdet på ca. 40% samt en formindskelse af benzpyrenindholdet på ca. 25%. Tørkondensatmængden kan formindskes 80-90% sammenlignet med tobak.

Iblandning af de omhandlede rygelige produkter i tobak har en fordelagtig indflydelse på tobakkens brændeegenskaber. Dette beror især på, at der tilvejebringes en større formindskelse af de fysiologisk skadelige substanser i røgen, end hvad der måtte forventes ud fra enkeltkomponenterne i disse iblandinger.

Ved variation af chelaterne samt de ved de foretrukne udførelsesformer yderligere anvendte komponenter, f.eks. ved afstemning af mængden af chelatforbindelser med de under rygebetingelserne ammoniakfraspaltende forbindelser, kan man variere lugt og smag for de rygelige produkter og f.eks. også indstille en smagsmæssig neutralitet. Endvidere kan der tilvejebringes en vidtgående tilpasning til i tobak naturligt forekommende samt kunstige aromakomponenter. Det er endvidere muligt at afstemme de rygelige produkter både til aromakomponenterne, hvadenten disse er syntetiske eller ved ekstraktion af tobak udvundne stoffer, og til forskellige tobakssorter, såsom Burley, Virginia og Orient. I hvert tilfælde kan man reproducerbart tilvejebringe et i henseende til tobaksaroma uforandret, harmonisk smagsindtryk.

Anvendelse af de i de omhandlede produkter indeholdte chelater viser sig særlig fordelagtig, da disse forbindelser sædvanligvis er særdeles godt opløselige i vand. Herved bliver det muligt at tilvejebringe en homogen fordeling af chelaterne i de rygelige produkter på simpel måde og i én arbejdsgang. På grund af den ringe krystallisationstilbøjelighed og den hygroskopiske opførsel er de fremstillede produkter smidige og elastiske, dvs. særdeles velforarbejdelige.

De har en tobaksagtig karakter og er sammenlignelige med naturlig tobak i henseende til deres forarbejdningsegenskaber, f.eks. opførsel ved skæring og blanding. Ved indstilling af bærerens fladevægt til f.eks. mellem 15 og 60 g/m<sup>2</sup> kan man forøge fyldvolumenet sammenlignet med en lige så stor mængde tobak for en given rygeartikel, f.eks. cigaret, cigar eller pibetobak, og således vil iblandinger med tobak opnå en ringere indvejning for rygeartiklen. Hermed forringes også den samlede substans, som skal rygges, og endelig også kondensatmængden ved rygningen.

De omhandlede rygelige produkter anvendes ublandet eller som blandingskomponenter i cigarettobak, cigartobak og pibetobak. De kan desuden hensigtsmæssigt anvendes som en cigars dækblad eller omblad som cigaretpapir.

### Eksempler

De ifølge nedenstående eksempler dannede rygelige produkter forarbejdes til filtercigaretter med celluloseacetatfilter. Filtercigaretterne har en længde på 82 mm, en diameter på 8 mm og en strenglængde på 67 mm. Cigaretterne ryges til en middel skodlængde på 23 mm.

Til karakterisering af cigaretternes fyldningstæthed angives trækmodstanden. Trækmodstanden bestemmes ved hjælp af et måleapparat for trækmodstand for enkeltcigaretter fra firmaet Filtrona, London, hvor trykfaldet måles i "mm H<sub>2</sub>O".

Sædvanligvis har de fremstillede filtercigaretter, der indeholder de rygelige produkter, trækmodstande mellem 100 og 125 mm H<sub>2</sub>O.

De i eksemplerne angivne kondensatmængder betyder tørkondensat i mg pr. cigaret. Kondensatet måles ifølge Coresta-standard nr. 10. Herved ryges prøvecigaretterne med et trækvolumen på 35 mm, en trækvarighed på 2 sekunder og en trækfrekvens på 60 sekunder. Det dannede kondensat kommer ud på et Cambridge-filter og udvejes. Vandandelen bestemmes titrimetrisk efter Karl-Fischer-metoden og subtraheres fra total-kondensatet.

De organoleptiske egenskaber ved de i eksemplerne fremstillede rygelige produkter bedømmes på følgende måde:

- a) skarphed: (++) gængs cellulose-skarphed,
  - (+) let skarphed, især ved lugt
  - (-) næsten ingen skarphed, svarende til tobaks-materiale
  - (--) helt uden skarphed
- b) røgsmag: (++) stærk, gængs cellulose-smag, brændt papir, stærkt adstringerende,
  - (+) let cellulose-smag, ikke adstringerende,
  - (-) ingen cellulose-smag, ringe smagsindflydelse,
  - (--) mild, ingen smagsindflydelse.

### Eksempel 1a

100 g af en papiragtig folie af bleget sulfatcellulose med en fladevægt på 58 g/m<sup>2</sup> og en tykkelse på 60 μ samt et askeindhold på 0,06% sprøjtes med en 25% 's vandig opløsning af magnesium-aluminium-citrat Mg<sub>3</sub> [Al<sub>2</sub>(citrat)<sub>3</sub>]<sup>-7</sup> og tørres, således at den derved dannede tørrede folie indeholder 20 vægtprocent chelat. Folien skæres ud i striber med en bredde på ca. 0,9 mm og med forskellig længde (cigaret-finsnit) og forarbejdes under anvendelse af handelsgængse cigaretpapir-hylstre med celluloseacetatfilter til cigaretter med en gennemsnitlig trækmodstand på 113 mm H<sub>2</sub>O.

Ved rygningen udviser cigaretterne ensartede glødeegenskaber, og der konstateres ingen opflamning af det rygelige produkt. Asken er gråhvid og selvbærende.

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (+)

Røgsmag: (-)

Tørkondensat: 7,3 mg

#### Eksempel 1b

100 g af en papiragtig folie af bleget sulfatcellulose med en fladevægt på  $25 \text{ g/m}^2$ , en tykkelse på  $32 \mu$  og et askeindhold på 0,08% besprøjtes med en 25%'s vandig opløsning af magnesium-aluminium-citrat  $\text{Mg}_3/\text{Al}_2(\text{citrat})_3$  og tørres, således at den herved dannede tørrede folie indeholder 20 vægtprocent chelat. Den behandlede folie skæres ud i striber med en bredde på ca. 0,9 mm og med forskellig længde (cigaretfinsnit) og forarbejdes under anvendelse af handelsgængse cigaretpapirhylstre med celluloseacetatfilter til cigaretter med en gennemsnitlig trækmodstand på 102 mm  $\text{H}_2\text{O}$ .

Cigaretterne udviser ensartede glødeegenskaber ved rygningen, og der optræder ingen opflamning af det rygelige produkt. Asken er selvbærende.

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (+)

Røgsmag: (-)

Tørkondensat: 5,0 mg

#### Eksempel 1c

100 g af en papiragtig folie fremstillet ud fra ca. 60 vægtprocent formalede tobaksribber, 30 vægtprocent tobaksbladaffald (smuld og støv) og 10 vægtprocent ikke formalet sulfatcellulose, der på gængs måde er fremstillet på en papirmaskine med langvire og har en fladevægt på  $70 \text{ g/m}^2$  og en tykkelse på  $60 \mu$ , besprøjtes med en 25%'s opløsning af magnesium-aluminium-citrat  $\text{Mg}_3[\text{Al}_2(\text{citrat})_3]$  og tørres, således at den imprægnerede folie indeholder 5% chelat. Det således fremstillede produkt skæres som beskrevet i eksempel 1 og forarbejdes til filtercigaretter med en gennemsnitlig trækmodstand på 109 mm  $\text{H}_2\text{O}$ .

Cigaretterne udviser ensartede glødeegenskaber. Hoved- og sidestrømsrøgen bedømmes som tydeligt aromatiske.

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (-)

Røgsmag: (-)

Kondensat: 6,2 mg

#### Eksempel 2 (Sammenligningseksempel)

Der fremstilles et produkt svarende til det i eksempel 1a beskrevne, der som tilsætning indeholder magnesiumcitrat i stedet for magnesium-aluminium-citrat. Fremstillingen foregår ved, at 100 g af en papiragtig folie ifølge eksempel 1 bestående af bleget sulfat-cellulose med en fladevægt på  $58 \text{ g/m}^2$  og en tykkelse på  $60 \mu$  og indeholder 11,3 vægtprocent magnesiumcarbonat som fyldstof, dyppes i en 10% vandig citronsyreopløsning ved  $30^\circ\text{C}$ , således at den indeholder magnesiumcitrat dannet i produktet. Efter udvaskning af overskydende citronsyre og tørring udgør foliens vægttilvækst 19 g svarende til et magnesiumcitratindhold på 22 vægtprocent. Det således fremstillede produkt skæres som beskrevet i eksempel 1 og forarbejdes til filtercigaretter en gennemsnitlig trækmodstand på 102 mm  $\text{H}_2\text{O}$ .

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (++)

Røgsmag: (++)

Kondensat: 9,3 mg/cig.

#### Eksempel 3a

100 g af en papiragtig folie ifølge eksempel 1 besprøjtes med en 25% vandig opløsning af magnesium-ferri-citrat  $\text{Mg}_3/\text{Fe}(\text{citrat})_{2-7/2}$  og tørres, således at den tørrede folie indeholder 20 vægtprocent chelat. Det således dannede produkt udskæres i strimler med en bredde på ca. 0,9 mm og med forskellige længde og forarbejdes som beskrevet i eksempel 1 til cigaretter med en trækmodstand på 115 mm  $\text{H}_2\text{O}$ .

Cigaretterne udviser tobaksagtige glødeegenskaber ved rygningen, og det kommer ikke til opflamning af det rygelige produkt. Asken er brungrå og selvbærende.

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (+)

Røgsmag: (+)

Tørkondensat: 4,5 mg



Eksempel 3b

300 g tørrede og skårne stængler af *Dryopteris filix-mas* opvarmes i en 10 liter trykbeholder med 6 liter af en 5% aluminiumsulfatopløsning i 4 timer ved 105°C. Det således oplukkede plantemateriale frafiltreres og vaskes sulfatfrit med vand. Derpå skilles fibrene i en hollænder, og materialet forarbejdes på en papirmaskine med langvire til en bane med en fladevægt på 68 g/m<sup>2</sup> og en tykkelse på 60 µ. 90 g af den således fremstillede folie besprøjtes med en 10% magnesiumjerncitratopløsning og tørres, således at foliens indhold af chelat udgør 10 vægtprocent. Det således dannede produkt skæres som beskrevet i eksempel 1 og forarbejdes til filtercigaretter med en trækmodstand på gennemsnitlig 120 mm H<sub>2</sub>O. Cigaretterne har en mild hovedstrømsrøg og en behagelig planteagtig smag.

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (-)

Røgsmag: (-)

Kondensat: 5,2 mg/cig.

Eksempel 3c

100 g af en papiragtig folie, der er fremstillet ud fra ca. 60 vægtprocent formalede tobaksribber, 30 vægtprocent tobaksaffald (smuld og støv) og 10 vægtprocent ikke formalet sulfatcellulose, der er fremstillet på kendt måde på en papirmaskine med langvire, der har en fladevægt på 70 g/m<sup>2</sup> og en tykkelse på 60 µ, besprøjtes med en 5% vandig opløsning af magnesium-ferri-citrat  $Mg_3/Fe(citrat)_{2-7/2}$  og tørres, således at vægttilvæksten efter tørringen udgør 5%, dvs. der tilvejebringes et chelatindhold på 5 vægtprocent. De på den i eksempel 1 beskrevne måde fremstillede cigaretter, der udviser en trækmodstand på 115 mm H<sub>2</sub>O, udviser ensartede glødeegenskaber. Asken er brunligrød og selvbærende.

Ved rygning udviser produktet et let og aromatisk smagsindtryk uden celluloseskarphed.

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (-)

Røgsmag: (--)

Kondensat: 4,4 mg/cig.

Eksempel 4 (Sammenligningseksempel)

En papiragtig folie ifølge eksempel 1b dyppes så længe afvekslende i en mættet calciumhydroxidopløsning og derpå i en

10%’s vinsyreopløsning, udvaskes derpå og tørres, indtil vægtilvæksten udgør 25,3 vægtprocent, således at folien indeholder ca. 20 vægtprocent calciumtartrat. Det således fremstillede produkt skæres som beskrevet i eksempel 1 (cigaretfinsnit) og forarbejdes til filtercigaretter med en trækmodstand på 117 mm H<sub>2</sub>O.

Cigaretterne har en trykkende, muggen eftersmag og en udpræget kraftig celluloseskarphed.

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (++)

Røgsmag: (++)

Kondensat: 8,4 mg/cig.

#### Eksempel 5

En papiragtig folie ifølge eksempel 1 behandles i et vandigt dyppebad, der indeholder 12,6 vægtprocent magnesium-aluminium-tartrat  $Mg_3/Al(tartrat)_3-7/2$ , aftrykkes mellem stålvalser og tørres, således at den imprægnerede bane udviser en vægtilvækst på 24,8% svarende til et chelatindhold på 20 vægtprocent. Det således fremstillede produkt skæres som beskrevet i eksempel 1 og forarbejdes til filtercigaretter, der har en gennemsnitlig trækmodstand på 115 mm H<sub>2</sub>O. Cigaretterne udviser langsomme og konstante glødeegenskaber og danner en lys selvbærende aske

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (+)

Røgsmag: (-)

Kondensat: 6,8 mg/cig.

#### Eksempel 6

100 g af en papiragtig folie svarende til eksempel 1a besprøjtes med en 25%’s mangan-ferri-oxalatoopløsning  $Mn_3/Fe(oxalat)_3-7/2$  og tørres, således at den således behandlede folie indeholder 20 vægtprocent chelat. Det dannede produkt skæres som beskrevet i eksempel 1 og forarbejdes til filtercigaretter. Trækmodstand 123 mm H<sub>2</sub>O. Cigaretterne har særdeles regelmæssige glødeegenskaber og danner en brun selvbærende aske.

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (-)

Røgsmag: (+)

Kondensat: 4,2 mg/cig.

Eksempel 7

100 g af en papiragtig folie ifølge eksempel 1 besprøjtes flere gange med ialt 250 ml af en 10%'s magnesium-aluminium-glycolatopløsning  $Mg_3\sqrt{Al}(\text{glycolat})_3\sqrt{2}$  og tørres, således at chelatindholdet udgør 20 vægtprocent.

Det således fremstillede produkt forarbejdes til filtercigaretter som beskrevet i eksempel 1. Trækmodstand 122 mm H<sub>2</sub>O. Cigaretterne har ensartede glødeegenskaber og danner en let hvid aske.

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (+)

Røgsmag: (+)

Kondensat: 7,0 mg/cig.

Eksempel 8

100 g af en papiragtig folie ifølge eksempel 1 besprøjtes med en 12%'s mangan-jern-galactaratoopløsning  $Mn_3\sqrt{Fe}(\text{galactarat})_3\sqrt{2}$  og tørres. Folien indeholder 19,5 vægtprocent chelat.

Det som i eksempel 1 skårne og til filtercigaretter med en trækmodstand på 121 mm H<sub>2</sub>O forarbejdede materiale har ensartede glødeegenskaber og danner en brungrå aske.

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (-)

Røgsmag: (+)

Kondensat: 4,9 mg/cig.

Eksempel 9

En blanding af 30 vægtprocent af den imprægnerede folie beskrevet i eksempel 1 og 70 vægtprocent af en amerikansk virginiatobak med et kondensat på 28 mg/cig. forarbejdes til filtercigaretter med en trækmodstand på 126 mm H<sub>2</sub>O. Aromastofferne og den for virginiatobakken karakteristiske sødhed bevares fuldstændig ved rygning af blandingen. Nicotinreaktionen på luftvejene er tydelig svækket.

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (-)

Røgsmag: (--)

Kondensat: 15 mg/cig.

Eksempel 10

En blanding af 30 vægtprocent af folien beskrevet i eksempel 3 og 70 vægtprocent af en italiensk burleytobak med et kondensat på 22 mg/cig. forarbejdes til filtercigaretter med en gennemsnitlig trækmodstand på 121 mm H<sub>2</sub>O. Ved rygningen giver cigaretterne den karakteristiske, cigaragtige smag ved burleytobak i fuldt omfang.

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (-)

Røgsmag: (--)

Kondensat: 12 mg/cig.

Eksempel 11

En blanding af 30 vægtprocent af folien beskrevet i eksempel 6 og 70 vægtprocent af en handelsgængs tobaksblanding af lys karakter (smagstype: american blend) med et kondensat på 15 mg/cig. forarbejdes til filtercigaretter. Ved rygning udviser cigaretterne en behagelig og mild smag. I modsætning til den anvendte tobaksblanding viser røgen sig stærkt fortyndet. Glødeegenskaberne svarer til det, der fås ved naturlig tobak, i henseende til regelmæssighed og hurtighed.

Trækmodstand: 118 mm H<sub>2</sub>O

Organoleptisk bedømmelse:

Skarphed: (-)

Røgsmag: (-)

Kondensat: 9,3 mg

Eksempel 12

Som brændbart materiale anvendes en tobak, der er karakteriseret som rå "Burley" med stærk cigaragtig karakter. Denne tobak besprøjtes således med en opløsning af ammoniumferri-citrat  $(\text{NH}_4)_3 \text{Fe} (\text{citrat})_2$  og surt magnesiumaluminiumtartrat  $\text{Mg H Al} (\text{tart})_3$  i vægtforholdet 1:1, at tørtogtagelsen udgør 2,5 vægtprocent, dvs. begge forbindelser foreligger i det behandlede tobaksmateriale i en mængde på 1,25 vægtprocent.

I modsætning til det anvendte materiale udviser den således behandlede Burleytobak ved rygningen et i henseende til skarphed svækket, dog krydret-aromatisk helhedsindtryk. Burleykarakteren bevares fuldstændigt.

Bedømmelse: Skarphed: (--)

Røgsmag: (--)

### Eksempel 13

Som brændbart materiale anvendes en papiragtig folie af en blanding (1:1) af formalede tobaksribber og sulfatcellulose med en fladevægt på 45 g/m<sup>2</sup> og en tykkelse på 55 μ. Dette materiale behandles i et dypebad, som indeholder

15 dele magnesiumaluminiumcitrat  $Mg_3 [Al (citrat)_2]_2$

6 dele ammoniumaluminiumcitrat  $(NH_4)_3 [Al (citrat)_2]$

4 dele aluminiumhydroxid

4 dele kiselsyre

11 dele tobaksekstrakt og

60 dele vand.

Den således behandlede folie presses og tørres ved en luftstrøm ved 95°C. Herved fås en vægttilvækst på 55 vægtprocent. De opløste komponenter i dypebadet indarbejdes i folien i samme indbyrdes koncentrationsforhold, dvs. folien indeholder 13,6 vægtprocent

$Mg_3 [Al (citrat)_2]_2$  og 5 vægtprocent  $(NH_4)_3 [Al (citrat)_2]$ .

I modsætning til et produkt, der er fremstillet uden tilsætning af chelat, har det dannede rygelige produkt ingen adstringerende virkning, udviser ingen skarphed og giver en let aromatisk lugt. Blandet med handelsgængse cigarettobakstyper viser det sig fuldstændigt acceptabelt.

Bedømmelse: Skarphed: (--)

Røgsmag: (-)

Eksempel 14 - 22 Chelatkomplekser på cellulosebaner

Som udgangsmateriale for de rygelige produkter fremstilles papiragtige folier eller baner med eller uden fyldstof på en papirmaskine. De således fremstillede folier er sammenstillet i tabel II.

Tabel II

Folie	Fladevægt g/m <sup>2</sup>	Tykkelse μ	Bestanddele	Fyldstof	% aske efter glødning
A	45	38	bleget sulfatcellulose	-	0,07
B	16	20	"	-	0,09
C	50	52	"	Al(OH) <sub>3</sub>	29
D	68	60	"	Vermiculit	34

Folierne A-D præpareres i et dyppebad, der består af den vandige opløsning af chelat sammen med en ved rygningen ammoniakfraspaltende forbindelse. I eksemplerne 15, 17, 18 og 19 anvendes desuden et fyldstof og et bindemiddel i dyppebadet. Den neddyppede folie presses ved gennemløb af en valsestol og tørres i en luftstrøm ved 95°C på et endeløst bånd.

I tabel III har man for eksemplerne 14-22 angivet arten af den som brændbart materiale anvendte folie, sammensætningen af dyppebadet, tørvægttilvæksten af den behandlede folie (totaltilvækst og chelattilvækst) samt bedømmelsen af de organoleptiske egenskaber ved det dannede rygelige produkt samt kondensatværdien. Mængden af de af folien optagne faste stoffer (ammoniakfraspaltende forbindelser, fyldstoffer) fremgår af vægttilvæksten, idet de enkelte bestanddele optages i folien i samme vægtforhold, som foreligger i dyppebadet. Mængden af de optagne chelater er angivet særskilt.

Tabel III

Eksp. (folie)	Dyppebadets sammensætning				Optagne faste stoffer #		Bedømmelse		
	Chelat (g/liter)	Ammoniakfraspaltende forbindelse (g/liter)	Fyldstof (g/liter)	Binde-middel (g/liter)	Total	Chelat	Skarp-hed	Cellu-lose-smag	Konden-sat mg
14 (A)	200 g magnesium-aluminiumcitrat $Mg_3Al_2(citrat)_3$	100 g ammonium-tartrat	-	-	29,6	20,0	(-)	(+)	9,7
15 (A)	100 g magnesium-aluminiumcitrat $Mg_3Al(citrat)_2$	100 g ammonium-tartrat	250 g Al (OH) <sub>3</sub>	10 g gummi arabicum	25	5,7	(-)	(-)	8,3
16 (A)	200 g magnesium-aluminiumcitrat $Mg_3Al(citrat)_2$	50 g urinstof	-	-	36,4	29,1	(-)	(-)	9,6
17 (B)	190 g surt magnesium-aluminium-tartrat $MgHAl(tartrat)_2$	30 g urinstof 84 g ammonium-aluminiumtartrat $NH_4Al(tartrat)$	200 g Al (OH) <sub>3</sub>	30 g majsstivelse	56	20,0	(--)	(-)	6,3

Tabel III (fortsat)

Ekspl. (folie)	Dyppesbadets sammensætning					Optagne faste stoffer *	Bedømmelse		
	Chelat (g/liter)	Ammoniakfraspaltende forbindelser (g/liter)	Fyldstof (g/liter)	Binde- middel (g/liter)	Total Chelat		Skarp- hed	Cellu- lose- smag	Konden- sat mg
18 (B)	100 g magnesium- ferri-citrat $Mg_3[Fe(citrat)_2]_2$	50 g urinstof 50 g magnesium- glutamat	200 g Al (OH) <sub>3</sub>	10 g gummi- arabi- cum	60	15	(--)	(--)	4,8
19 (C)	100 g magnesium- aluminiumcitrat $Mg_3[Al(citrat)_2]_2$	200 g ammonium- citrat	-	-	24	8,1	(-)	(-)	8,5
20 (C)	100 g magnesium- aluminiumcitrat $Mg_3[Al(citrat)_2]_2$	200 g ammonium- citrat	250 g Al (OH) <sub>3</sub>	8 g gummi- arabi- cum	40	7,3	(-)	(--)	7,8
21 (C)	120 g magnesium- ferri-citrat $Mg_3[Fe(citrat)_2]_2$	50 g urinstof 10 g magnesium- glutamat	-	-	19,5	13,1	(-)	(--)	5,5
22 (D)	60 g magnesium- aluminiumcitrat $Mg_3[Al_2(citrat)_3]$	100 g ammonium- tartrat	-	-	16	6,0	(-)	(+)	7,3

\* Tilvækst i vægtprocent efter tørring, beregnet på anvendt folie.



Eksempel 23 - 25: Tobaksblandinger

De skårne folier fra eksemplerne 15, 16 og 18 blandes med en handelsgængs cigarettobak med lys karakter og forarbejdes til filtercigaretter.

Eksempel 23

En 30%'s blanding af folien beskrevet i eksempel 15 med en handelsgængs cigarettobak med lys karakter giver et rundt, blødt aroma-indtryk uden nogen celluloseskarphed. På grund af totalblandings ringere nicotinindhold er kun reaktionen ved inhalering af hovedstrømsrøgen svækket.

Bedømmelse: Skarphed: (--)                      Kondensat: 13,6 mg  
Røgsmag: (-)

Eksempel 24

En 30 vægtprocent's blanding af folien beskrevet i eksempel 16 giver et let svækket aromaindtryk af tobaksblandingen med ringe restskarphed (-). Hvad angår nicotinreaktionen ved inhalering af hovedstrømsrøgen fås samme virkning, som er beskrevet i eksempel 13.

Bedømmelse: Skarphed: (-)                      Kondensat: 14,1 mg  
Røgsmag: (-)

Eksempel 25

En 30 vægtprocents blanding af folien beskrevet i eksempel 18 bedømmes organoleptisk svagere i henseende til aroma, men er fuldstændig indifferent i henseende til skarphed.

Der konstateres ingen celluloseagtig bismag i hverken hoved- eller sidestrømsrøgen. Nicotinreaktionen ved inhalering af hovedstrømsrøgen er yderligere svækket sammenlignet med eksemplerne 23 og 24.

Bedømmelse: Skarphed: (--)  
Røgsmag: (--)  
Kondensat: 15,0 mg

Eksempel 26 - 31

Folier ifølge eksempel 14-22 dyppes eller besprøjtes som beskrevet i eksemplerne 26-31 i eller med en opløsning af vandig tobaksekstrakt indeholdende ca. 30 vægtprocent opløselige tobaksindholdsstoffer, således at optagelsen af tørt materiale udgør op til 50 vægtprocent. Tørringen foregår ved hjælp af varm luft ved en temperatur på 60-100°C.

Eksempel 26

20% af indholdsstofferne i en handelsgængs tobaksblanding af smagstypen "american blend" ekstraheres med en kold methanol/-vand-opløsning (70 volumen/30 volumen). Denne vand-methanol-ekstrakt sprøjtes på det i eksempel 17 beskrevne rygelige produkt, således at der tilvejebringes en tørstofoptagelse på 30 vægtprocent. Det dannede produkt forarbejdes som filtercigaret. I hovedstrømmen konstateres et aromatisk totalindtryk uden nogen skarphed (bedømmelse: (--)), og der konstateres ingen cellulosebismag (bedømmelse: (-)) ved inhalering med tydelig erkendelig nicotinreaktion og en fuld aromatisk sidestrøm. Det således fremstillede rygelige produkt er acceptabelt i ethvert blandingsforhold med tobakssorterne Virginia, Burley og Orient samt blandinger af disse. (Kondensat: 9,8 mg).

Eksempel 27

Den i eksempel 19 fremstillede folie behandles med den samme ekstrakt af tobaksindholdsstoffer som i eksempel 26, således at der tilvejebringes en forøgelse af tørvægten på 29 vægtprocent. Smagsindtrykket af det som filtercigaret forarbejdede produkt bedømmes som aromafattig og indifferent, idet der kun konstateres en ringe skarphed (bedømmelse: (-)) ved rygning. Sidestrømsrøgen er aromatisk og mild. (Bedømmelse af røgsmagen: (-), kondensat: 10,7 mg).

Eksempel 28

Den i eksempel 20 fremstillede folie behandles med den samme ekstrakt af tobaksindholdsstoffer som i eksempel 26, således at der tilvejebringes en tilvækst af tørvægten på 25 vægtprocent. I modsætning til eksempel 27 konstateres et fuldere smagsindtryk med god reaktion, idet der heller ikke konstateres nogen skarphed ved rygning (bedømmelse: (-)). Der konstateres heller ikke nogen cellulosebismag (bedømmelse: (--)). Sidestrømsrøgen er behagelig aromatisk. (Kondensat: 9,0 mg).

Eksempel 29

Indholdsstofferne i amerikansk virginiatobak ekstraheres fuldstændigt med varmt vand. Denne vandige ekstrakt påsprøjtes det i eksempel 20 fremstillede produkt, således at tilvæksten af tørstof udgør 31%. Ved rygning af denne tobak konstateres uforfalsket typisk virginiasmag, hvis krydrede smag ikke påvirkes af folien.

Bedømmelse: Skarphed: (--)            Kondensat: 11,0 mg

Røgsmag: (--)

Eksempel 30

Ved ekstraktion med en kold methanol/vand-opløsning (60 volumen/40 volumen) ekstraheres de opløselige indholdsstoffer fra italiensk Burleytobak fuldstændig. Denne ekstrakt påsprøjtes det i eksempel 22 fremstillede rygelige produkt, således at vægttilvæksten udgør 20%. Smagsindtrykket svarer til en god, karakteristisk Burleytobak med sødlig karakter. Det rygelige produkt udviser mindre skarphed end den til ekstraktionen anvendte Burleytobak. Det således fremstillede rygelige produkt er acceptabelt i ethvert blandingsforhold med tobakssorterne Virginia, Burley og Orient samt disses blandinger.

Bedømmelse: Skarphed: (-)            Kondensat: 11,3 mg

Røgsmag: (--)

Eksempel 31

Den i tabel II anførte folie C behandles i et dyppebad indeholdende 160 g ammoniumcitrat, 80 g magnesiumaluminiumcitrat  $Mg_3[Al_2(citrat)_3]$  og 280 g af det i eksempel 29 omtalte tobaksindholdsstof udvundet ved ekstraktion med vand. Dyppebadets pH-værdi er indstillet på 7 med ammoniak. Tilvæksten i foliens tørvægt udgør herved 50%, idet det således fremstillede rygelige produkt indeholder 5,1 vægtprocent chelat. Ved rygning giver produktet et let, aromatisk, for bismag og skarphed praktisk taget frit røgindtryk. Blandinger med gængse tobakssorter i ethvert forhold er acceptable.

Bedømmelse: Skarphed: (-)            Kondensat: 9,9 mg

Røgsmag: (-)

Eksempel 32

Til en 5% 's vandig opløsning af natriumcarboxymethylcellulose/ammoniumcarboxymethylcellulose (3:1) sættes:

15 dele formalet, rent linters (99,8%  $\alpha$ -cellulose)

15 dele aluminiumhydroxid

5 dele magnesiumaluminiumcitrat  $Mg_3 \sqrt{Al} (citrat)_2 \sqrt{2}$

5 dele magnesiumjerncitrat  $Mg_3 \sqrt{Fe} (citrat)_2 \sqrt{2}$

Opløsningen udhældes på et teflonovertrukket metalbånd ved hjælp af en trykudspreder, og der tørres ved 130°C. Den fremstillede folie har en vægt på 15 g/m<sup>2</sup>. En 30 vægtprocents blanding af dette produkt med en Virginia/Burley-blanding (vægtforhold 3:1) udviser i modsætning til Virginia/Burley-blandingen uden produktet en let aromasvækkelse, men ingen forfalskelse af aromaen og ingen skarphed (--). (Kondensat: 12,4 mg).

Eksempel 33

Et handelsgængs cigaretpapir besprøjtes med en 6 vægtprocents opløsning af magnesiumaluminiumcitrat  $Mg_3 \sqrt{Al}_2 (citrat)_3 \sqrt{}$  og ammoniumaluminiumcitrat  $(NH_4)_3 \sqrt{Al} (citrat)_2 \sqrt{}$  i forholdet 2:1 og tørres ved 90°C. Saltoptagelsen udgør 9 vægtprocent. Smagen og lugten af de hermed fremstillede cigaretter kommer bedre til udtryk end ved anvendelsen af ubehandlet cigaretpapir, da det behandlede papir ikke mere udviser nogen skarphed og ikke giver anledning til nogen forstyrrende cellulosebismag.

Eksempel 34 - 49

Som brændbart materiale anvendes papirbaner af bleget sulfatcellestof med forskelligt fyldstofindhold og med forskellig fladevægt. S sammensætningen af de som brændbart materiale anvendte udgangsfolier er anført i tabel IV.

I tabel V er der anført eksempler på fremstilling af rygelige produkter ifølge opfindelsen samt de fra disse produkter dannede kondensatmængder.

I tabel VI angives fremstilling af rygelige produkter ifølge tabel V, der desuden indeholder kaliumpermanganat som oxidationsmiddel, samt de fra disse produkter dannede kondensatmængder.

Tabel IV

Folie	Cellulose- materiale	Fyldstoffer	Fladevægt g/m <sup>2</sup>	Tykkelse μ
A	bleget sulfat- cellu- lose	43,5 vægtpro- cent Al (OH) <sub>3</sub> 10,2 vægtpro- cent SiO <sub>2</sub>	42	55
B	"	44,6 vægtpro- cent Al (OH) <sub>3</sub>	50	62
C	"	40,2 vægtpro- cent Al (OH) <sub>3</sub> 10,0 vægtpro- cent SiO <sub>2</sub>	54	70
D	"	31,1 vægtpro- cent Al (OH) <sub>3</sub> 12,4 vægtpro- cent SiO <sub>2</sub>	38	45
E	"	16,1 vægtpro- cent Al (OH) <sub>3</sub>	32	40
F	"	18 vægtpro- cent Al (OH) <sub>3</sub>	25	35

Tabel V

Ekspl.	Folie fra tabel III	Sammensætning af dyppebadet (g/liter)	Optagne faste stoffer* Total/chelat	Kondensat mg
34	A	80 magnesiumjerncitrat $Mg_3 \sqrt{Fe(citrat)_2} \sqrt{2}$ 30 ammoniumjerncitrat $(NH_4)_3 \sqrt{Fe(citrat)_2} \sqrt{2}$ 20 urinstof 20 ammoniumcitrat	20,2 10,6	3,8
35	B	som i eks. 34	16,8 8,9	3,7
36	C	som i eks. 34	17,4 9,3	4,1
37	D	som i eks. 34	26,6 14,0	4,3
38	E	120 magnesiumjerncitrat $Mg_3 \sqrt{Fe(citrat)_2} \sqrt{2}$ 50 urinstof 10 magnesiumglutamat	27,5 18,7	6,6
39	F	160 magnesiumjerncitrat $Mg_3 \sqrt{Fe(citrat)_2} \sqrt{2}$ 30 ammoniumjerncitrat $(NH_4)_3 \sqrt{Fe(citrat)_2} \sqrt{2}$ 20 urinstof 20 ammoniumcitrat 75 vandopløselige tobaksstoffer **	44,0 23,0	4,8

\* Forøgelse i vægtprocent efter tørring, beregnet på anvendt folie.

\*\* Udvundet ved fuldstændig ekstraktion af Burley-tobak med varmt vand.

Tabel VI

Eksp.	Fremstilling af folien som i eksempel	Påføring af kaliumpermanganat	Foliens kaliumpermanganatindhold (vægtprocent)	Kondensat mg
40	34	tilsætning af 10 g/liter til dyppebadet	2,8	1,2
41	35	efter tørring sendes den med komplekssalte forsynede folie gennem et vand/acetone-KMnO <sub>4</sub> -bad	3,0	1,9
42	36	efter tørring af kompleksaltopløsningen sendes folien gennem et vandigt KMnO <sub>4</sub> -bad	2,6	1,8
43	36	påsprøjtet acetoneopløsning	3,0	1,7
44	37	folien behandles med vandig KMnO <sub>4</sub> -opløsning og tørres før påføringen af komplekssaltene	3,0	3,0
45	38	før påføringen af kompleksaltene behandles folien med vandig KMnO <sub>4</sub> -opløsning og tørres	2,9	2,7
46	39	som eksempel 44	2,1	2,6
46a	39	som eksempel 45	2,1	2,6

Eksempel 47a

På det ifølge eksempel 34 fremstillede produkt sprøjtes en 1%'s opløsning af citruspectin i form af ammoniumsaltet af dette, således at tørtagelsen af citruspectin udgør 1,3 vægtprocent.

Det til cigaretter forarbejdede materiale udviser ved rygning en forbedret og behagelig frisk og let planteagtig smag sammenlignet med produktet ifølge eksempel 34. Kondensatværdien er den samme.

Eksempel 47b

30 vægtprocent af produktet ifølge eksempel 47a og 70 vægtprocent af en handelsgængs finskåret tobaksblanding af smagstypen "american blend" blandes og forarbejdes til cigaretter. Den fra pektinet hidrørende smag i hovedstrømsrøgen er helt forenelig med tobaksaromaen og bevirker en afrunding af aromabouqueten.

Eksempel 48

På det ifølge eksempel 35 fremstillede produkt sprøjtes en 2%'s ethanolisk opløsning af zein, således at vægttilvæksten efter tørring udgør 1,7% zein.

Det til cigaretter forarbejdede produkt udviser ved rygningen forbedret aromatisering af hoved- og sidestrømsrøgen sammenlignet med produktet ifølge eksempel 35. Kondensatværdien er den samme.

Eksempel 49

På det ifølge eksempel 39 fremstillede produkt påsprøjtes en 2%'s ethanolisk opløsning af zein, således at vægttilvæksten efter tørring udgør 1,5 vægtprocent zein.

Det til cigaretter forarbejdede produkt udviser ved rygning en stærk intensivering af tobaksaromaen og en afrunding af smagsindtrykket sammenlignet med produktet ifølge eksempel 39. Kondensatværdien er den samme.



Eksempel 50

Af de rygelige produkter ifølge eksempel 29 og 36 fremstilles de i tabel VII angivne blandinger med en handelsgængs tobaksblanding, hvis nicotinindhold udgør 0,86 mg, og hvis kondensat andrager 14,8 mg pr. filtercigaret. I tabel VII angives for de forskellige blandinger dels de kondensatindhold, der skulle forventes, og dels de fundne kondensatindhold. Desuden angives nicotinindholdet. Ved beregning af de forventede værdier tages der hensyn til fyldvolumenet af de forskellige blandinger.

Tabel VII

Rygeligt produkt fra eks. 29 (vægtprocent)	Tobak (vægtprocent)	Beregnet kondensat (tobaksandel + an- del rygeligt pro- dukt)	Kondensat fundet mg	Nicotin beregnet (mg/cig.)	Nicotin fundet (mg/cig.)
20	80	10,7 + 1,3 = 12,0	9,9	0,62	0,45
40	60	6,7 + 2,1 = 8,8	7,4	0,39	0,28
60	40	3,5 + 2,4 = 5,9	4,4	0,22	0,17
Rygeligt produkt fra eks. 36 (vægtprocent)					
20	80	10,5 + 0,7 = 11,2	10,0	0,61	0,39
40	60	7,6 + 1,3 = 8,9	6,7	0,44	0,26
60	40	3,9 + 1,5 = 4,4	3,8	0,22	0,14

Eksempel 51

Den ifølge eksempel 36 fremstillede folie sprøjtes med en vand/alkohol-opløsning af kaliumnitrat og tørres. Påsprøjtningen er således, at forøgelsen af tørvægten udgør 1%.

Kondensat: 3,1 mg/cig.

Eksempel 52

Den ifølge eksempel 36 fremstillede folie sprøjtes med en vandig kaliumnitratopløsning og tørres. Påsprøjtningen er således, at forøgelsen af tørvægten udgør 2%.

Kondensat: 2,5 mg/cig.

Eksempel 53

Den ifølge eksempel 38 fremstillede folie sprøjtes med en vandig kaliumnitratopløsning og tørres. Påsprøjtningen er således, at forøgelsen af tørvægten udgør 2%.

Kondensat: 3,2 mg/cig.

Eksempel 54

Et brændbart materiale i form af en papirbane af bleget sulfatcellulose med et indhold på 45 vægtprocent aluminiumhydroxid som fyldstof og en fladevægt på  $50 \text{ g/m}^2$  og en tykkelse på  $38 \mu$  behandles i et dypebad indeholdende

10 dele manganjercitrat  $\text{Mn}_3 \sqrt{\text{Fe}(\text{citrat})_2}$

6 dele ammoniumjercitrat  $(\text{NH}_4)_3 \sqrt{\text{Fe}(\text{citrat})_2}$

5 dele urinstof

12 dele tobaksindholdsstoffer udvundet ved fuldstændig ekstraktion af Burleytobak med varmt vand

100 dele vand.

Behandlingen foregår således, at der tilvejebringes en forøgelse af tørvægten på 34% efter tørring ved  $55-95^\circ\text{C}$  ved konstant stigende temperatur. Det således fremstillede rygelige produkt indeholder 7,6 vægtprocent chelat. Det forarbejdes til filtercigaretter. Organoleptisk bedømmes produktet som smagsmæssigt neutralt med tydeligt tobakspræg.

Kondensat: 3,1 mg/cig.

Eksempel 55

Et brændbart materiale analogt med det i eksempel 54 beskrevne bestående af en folie af bleget sulfatcellulose med 45 vægtprocent aluminiumhydroxid som fyldstof, der er forbehandlet med en 2% 's vandig kaliumpermanganatopløsning behandles i et dyppebad indeholdende

8 dele manganjerngalactarat  $Mn_3 \sqrt{Fe(galactarat)_3} \sqrt{2}$

8 dele magnesiumaluminiumcitrat  $Mg_3 \sqrt{Al(citrat)_2} \sqrt{2}$

6 dele ammoniumjerngalactarat  $NH_4 \sqrt{Fe(galactarat)} \sqrt{7}$

6 dele urinstof

12 dele tobaksindholdsstoffer (udvundet ifølge eks. 29)

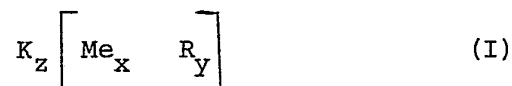
100 dele vand.

Behandlingen foregår således, at der tilvejebringes en forøgelse af tørvægten på 41% efter tørring ved 55-95°C med konstant stigende temperatur. Detsåledes fremstillede rygelige produkt indeholder 11,4 vægtprocent chelat. Det forarbejdes til filtercigaretter. Produktet bedømmes organoleptisk som særlig mildt og tobaksagtigt. Kondensat: 2,8 mg/cig.

Det i dette eksempel beskrevne produkt er særdeles acceptabelt blandet med en handelsgængs tobaksblanding med lys karakter.

P a t e n t k r a v .

1. Rygeligt produkt indeholdende et brændbart materiale på cellulosebasis, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en chelatforbindelse med den almene formel



hvor

K betyder magnesium, calcium eller mangan(II),

Me betyder trivalent jern eller aluminium,

R betyder en anion af en chelatdannende organisk carboxylsyre med 2-8 carbonatomer, hvilken carboxylsyre foruden carboxylgruppen indeholder mindst én hydroxyl- eller ketogruppe eller yderligere carboxylgrupper,

z betyder 1/2, 1, 3/2, 2 eller 3,

x betyder 1 eller 2 og

y betyder 1-4.

2. Rygeligt produkt ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det rygelige produkt indeholder 0,5-70 vægtprocent, fortrinsvis 5-50 vægtprocent chelatforbindelse, beregnet på totalvægten af det brændbare materiale.

3. Rygeligt produkt ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at det rygelige produkt desuden indeholder 0,01-10 vægtprocent ammoniumsalte af polygalacturonsyrer og/eller ammoniumsalte af carboxymethylcellulose, idet der som polygalacturonsyre anvendes pectin, alginsyre eller gummi arabicum.

4. Rygeligt produkt ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at det rygelige produkt indeholder 0,01-5 vægtprocent proteinstoffer med lavt svovlindhold, idet der som sådanne anvendes zein, hordein eller gliadin.

Fremdragne publikationer:

CH patent nr. 150286.