



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 100763 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 27.02.98

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

A 24B 15/28, A 24D 1/02, A 24B 3/14

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 934548

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 14.10.93

(24) Alkupaivä - Löpdag 14.04.92

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 14.10.93

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan PCT/FR92/00331

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

17.04.91 FR 9104721 P

(73) Haltija - Innehavare

1. **Societe Nationale d'Exploitation Industrielle des Tabacs et Allumettes**, 53 Quai d'Orsay, 75340 Paris Cedex 07, France, (FR)
2. **Etablissements V. Mane Fils**, 620 Route de Grasse, 06620 La Bar Sur Loup, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Battard, Jean-Claude**, 39 rue Maurice Claret, 45770 Saran, France, (FR)
2. **Mane, Jean Maurice Eugene**, Domaine Saint-Mathieu, 290 Route de Saint-Mathieu, 06130 Grasse, France, (FR)
3. **Bsnault, Daniel**, 72 rue Dédale, 45140 Saint Jean de la Ruelle, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**, Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä tupakointituotteiden valmistamiseen tarkoitettun ja aromaattista ainetta sisältävän arkkimateriaalin valmistamiseksi
Förfarande för framställning av ett arkmaterial innehållande en aromatisk substans och avsett för tillverkning av produkter för rökning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 925551 (A 24B 15/10), FI A 890448 (A 24D 1/02), EP A 0251132 (D 21D 3/00),
US A 3047431 (131-17), US A 3288146 (131-10), US A 4612942 (A 24B 3/12),
US A 4804002 (A 24B 3/12), US A 4881555 (A 24D 1/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä valmistaa paperiarkkimateriaalia tupakointituotteiden kuten sikarien, savukkeiden ja vastaavien tuotteiden valmistukseen, jossa tämän materiaalin valmistusmassaan lisätään aineita, aromatisoivia valmisteita, joiden on tarkoitus vapautua vasta tupakointituotteen palamishetkellä ja jotka on molekulaarisesti tai kompleksoimalla inkluosoitu syklodekstriineihin. Menetelmä on tunnettu siitä, että siinä huolehditaan siitä, että kaikki aromaattiset aineet inkluoidaan täysin syklodekstriineihin. Paperimateriaalia käytetään tupakointituotteen kääreenä tai tunnetulla paperinvalmistustekniikalla saatuna rekonstituoituna tupakkapaperina, joka on valmistettu yllä kuvatulla menetelmällä.

Uppfinningen gäller ett förfarande för framställning av pappersarkmaterial som är försedd för framställning av cigarrer, cigarettor och motsvarande rökningssprodukter i vilket i materialets framställningsmassa inkluderas ämnen, aromatiserande produkter, som är riktade att befrias först vid förbränning av rökningssprodukten och som molekylärt eller genom komplexering har inkluderats i cyklodextriner. Förfarandet är kännetecknat av att man ser till att alla aromatiska ämnen helt inkluderas i cyklodextriner. Pappersarkmaterialet används som omslag av en rökningssprodukt eller med en känd papperstillverkningsmetod uppnått rekonstituerat tobakspapper som är framställt med det ovan beskrivna förfarandet.

Menetelmä tupakointituotteiden valmistamiseen tarkoitetun ja aromaattista ainetta sisältävän arkkimateriaalin valmistamiseksi - Förfarande för framställning av ett arkmaterial innehållande en aromatisk substans och avsett för tillverkning av produkter för rökning

5

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä sellaisen arkkimateriaalin valmistamiseksi, johon on sisällytetty ainakin yhtä aromaattista ainetta ja joka on tarkoitettu tupakointituotteiden, kuten savukkeiden, sikarien ja vastaavien tuotteiden, valmistamiseen.

- 10 Keksinnön tarkoituksena on estää vähintään yhden aromaattisen aineen häviäminen tai muuttuminen ennen tuotteen polttamista ilman että savuun vaikutettaisiin epäedullisesti ja että aine tulisi esiin ennen tuotteen polttamista.

- Keksinnön tarkoituksena on myös aikaansaada vähintään yhden aromaattisen aineen vapautuminen koko tupakoimisen ajan savun primaariseen ja/tai sekundaariseen virtaan tarpeeksi matalassa lämpötilassa niin, ettei aine hajoa lämmön vaikutuksesta.
- 15

Keksinnön mukaisesti valmistettua arkkimateriaalia voidaan käyttää tupakointituotteen kääreenä.

Sitä voidaan käyttää myös rekonstituoituna tupakka-arkkina valmistettuna hyvin tunnetulla paperinvalmistustekniikalla.

- 20 Aiemmin on jo tuotu esiin aromaattisten tai aromaattittomien aineiden lisäämistä paperinvalmistusmassaan.

Esimerkiksi US-2 886 042 (Reynolds) on tuonut esiin natrium- ja kaliumsuolojen liuottamisen lähtöpaperimassaan, mutta ennen kaikkea parantamaan paperin palamisominaisuuksia ja sen kestävyyttä.

- 25 EP-0 251 132 (Shibanai) on tuonut esiin aineiden, erityisesti hajusteiden, lisäämisen syklodekstriineihin muodostamaan molekulaarisia inkluusioyhdisteitä ja niiden sekoittamisen paperinvalmistusmassaan ja veteen, aivan erityisesti käärepaperiin.

- Tässä EP-patentissa molekulaarisen inkluusion ei tarvitse olla täydellistä, sillä jos näin olisi, paperista itsestään ei vapautuisi lainkaan tuoksua, mikä on kuitenkin tämän mainitun keksinnön kohteita.
- 30

Siinä puhutaan pidennetystä aromatisoivasta vaikutuksesta ja se johtuu siitä, että molekyylit adsorboituvat osittain syklodekstriineihin tai emulsioihin seoksessa ja ne haihtuvat vähitellen tästä jälkimmäisestä silloinkin, kun se pannaan massa-
5 tuksen aikana. Siinä ei lainkaan puhuta siitä, että syklodekstriinit tai inkluusiokompleksit saatettaisiin alttiiksi lämmön vaikutukselle, joka saisi ne hajoamaan ja vapauttamaan aromeja.

Missään aiemmissa asiakirjoissa ei ole tuotu esiin, että tupakoitavan tuotteen käärimiseen tarkoitettuun paperiin sisällytetyt aromaattiset aineet suojattaisiin ennen
10 tuotteen käyttämistä ja että ne vapautuisivat melko matalissa lämpötiloissa, toisin sanoen ennen kuin ne altistuvat korkeille sydänliekkilämpötiloille tuotteen palamisen aikana, niin vapaan palamisen kuin pakotetun palamisen aikana.

Keksintö koskee näin ollen menetelmää tupakointituotteiden, kuten sikarien, savukkeiden tai vastaavien tuotteiden, valmistamiseen tarkoitettun arkkimateriaalin valmistamiseksi paperikoneella, jossa mainitun materiaalin valmistusmassaan lisätään
15 aromaattisia aineita tai valmisteita, joiden on määrä vapautua vasta tupakointituotteen polttamisen yhteydessä ja jotka on sisällytetty molekyylikoteloinnilla tai kompleksoinnilla syklodekstriineihin, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että ylläpidetään aromaattisten aineiden kotelointikompleksia syklodekstriineissä suspensioliuoksessa olevan jauheen muodossa alle 15 °C:n lämpötilassa, suspensioliuos viedään paperi-
20 koneen size-press-osaan ja suoritetaan kuivatus, jolloin ne aromaattiset aineet, jotka eivät vielä ole sisältyneet syklodekstriineihin, poistetaan haihduttamalla kuivatuksen aikana.

Tämän täydellisen inkluusion ansiosta aromaattiset aineet eivät siirry tupakassa ja säilyvät siihen asti, että sytytetyn tuotteen sydänliekin edetessä aikaansaama lämpö-
25 hajoaminen äkkiä saa syklodekstriinit vapauttamaan osan suojaamistaan aromaattisista aineista, ja tämä nopea vapautuminen jatkuu koko tuotteen polttamisen ajan.

Paitsi aromaattisia aineita materiaalissa voi tietenkin olla muunkin tyyppisiä sub-
stansseja, esimerkiksi sellaisia, jotka vapauttavat tuoksua luonnollisesti, ilman lämpöhajoamista. Silloin niitä ei ole sisällytetty tai kompleksoitu kuten mainitut aineet.

30 Seuraavaksi annetaan keksinnön mukaisten materiaalien valmistusesimerkkejä.

Esimerkki 1

Sekoitetaan huoneen lämpötilassa (15-25 °C) seosta, joka sisältää kolme osaa β -syklodekstriiniä jauheena ja yhden osan vettä, kunnes saadaan homogeeninen massa.

Sekoitetaan noin 13 paino-% suhteessa β -syklodekstriiniin etukäteen etyylialkoholiin liuotettua vanilliinia.

Sekoitetaan kunnes saadaan kompleksi. Kuivataan ilmastetussa uunissa 12 tuntia noin 40 °C:ssa.

- 5 Kompleksilla suoritetaan käsittely, jossa sitä pidetään 100 °C:ssa 24 tunnin ajan.

Näin saatua jauhetta lisätään samalla sekoittaen veteen, jonka lämpötila on alle 15 °C, pitoisuus 4 %. Vesi voi olla suolamuodossa. Näin saatua liuosta pidetään mieluiten alle 15 °C:n lämpötilassa ja pannaan paperikoneen liimapuristinosaan.

- 10 Paperikone pyörii 288 m/min koneleveydellä 3,65 m. Liimapuristimen kulutus on noin 20 l/min.

Tehdään säädöt, joilla halutun paperin neliömassa ei muutu.

Saatava paperi sisältää kaiken kaikkiaan 4 %, suhteessa paperiin, β -syklodekstriini/-vanilliini-kompleksia. Tämä paperi ei tuoksu millekään ja sitä käytetään valmistettaessa savukkeita, joissa on kaupallista vaaleaa savukeseosta.

- 15 Asiantuntijat arvostelivat savukkeita. He havaitsivat hienon ja miellyttävän makean ja vaniljan vivahteen sekundaarisavussa ilman, että primaarisavun miellyttävyys olisi muuttunut.

Esimerkki 2

- 20 Toimittiin samoin kuin esimerkissä 1 kompleksia valmistettaessa, mutta vanilliini korvattiin γ -undekalaktonilla samassa suhteessa. Näin saatu jauhe lisättiin samalla sekoittaen veteen samaan pitoisuuteen, mutta veteen oli etukäteen lisätty suspendoivaa ainetta, Rhône-Poulencin biopolymeeriä Rhodopol BP 23.

Tästä paperista ja vaaleasta tupakkalaadusta valmistettujen savukkeiden primaari- ja sekundaarisavussa oli valittu aromi voimakkaana.

25 Esimerkki 3

Sisällytetään (-)-karvonia käyttämällä seosta, joka sisältää 90 % β -syklodekstriiniä ja 10 % PMCD:tä (osittain metyloitua syklodekstriiniä, jota valmistaa Société Ringdex). Toimitaan samoin kuin esimerkissä 1.

Tästä paperista valmistettujen savukkeiden savussa on "spearmint"-aromi. Primaari-savun ärsytys vähenee ja tupakan maku voimistuu. Sekundaarisavu on pehmeämpi.

Esimerkki 4

5 Sekoitetaan huoneen lämpötilassa (15-25 °C) seosta, joka sisältää yhden osan β -syklodekstriinejä jauheena ja kolme osaa vettä, kunnes saadaan homogeeninen massa.

Lisätään 1/10 paino-osaa kumariiniaromia.

Kuivataan alle 40 °C:ssa noin 12 tuntia.

Pestään sopivalla liuottimella sisältymättä jääneen aromin poistamiseksi.

10 Hienonnetaan ja mahdollisesti seulotaan, niin että saadaan jauhe, jonka raekoko on 1-100 μm .

Saatu jauhe suspendoidaan veteen ja pannaan liimapuristimeen paperinvalmistus-prosessissa (yksin tai seoksena muiden yhteen sopivien lisä- tai täyteaineiden kanssa). Pitoisuus säädetään halutun määrän, levitysnopeuden ja koneen nopeuden mukaan.

15 Esimerkki 5

Sekoitetaan kuivana 15-20 minuuttia tavallisessa lämpötilassa 25,5 kg jauhemaista β -syklodekstriiniä ja 2,5 kg aromia. Lisätään saatu 28 kg:n massa 51 kg:aan kylmää vettä ja vaivataan 30-40 minuuttia melko matalassa lämpötilassa, alle 15 asteessa.

20 Näin saatu aromin sisältävä seos pannaan liuossuspensioksi 649 kg:aan vettä, johon on lisätty 0,2 % Rhodopol BP23:a suspensioivaksi aineeksi.

Saatu liuos, joka pidetään alle 15 asteen lämmössä, pannaan paperikoneen liimapuristinosaan. Kuivauksen aikana vielä syklodekstriineihin inklusoitumatta jääneet aromimolekyylit poistuvat haihtumalla.

25 Keksinnön mukaisesti saatu paperi ei tuoksu millekään ennen kuin se palaa, silloin aromi vapautuu koko palamisajan voimakkaasti syklodekstriinien lämpöhajoamisen myötä, noin 280-300 °C:ssa joitain millimetrejä ennen sydänliekkiä hajoamatta sen kohdalla, jossa lämpötila on noin 800 °C.

Esimerkki 6

5 Valmistetaan rekonstituoitua tupakkaa käyttämällä tavallista paperinvalmistustekniikkaa. Tupakkajauheiden liuotusmehusta saatu konsentroidu vesiliuos jäädytetään ja pidetään sitten noin 15 °C:ssa siihen asti, että se pannaan paperikoneen liimapuristimeen.

Toisaalta suoritetaan esimerkin 4 menetelmän tapaan eteerisen öljyn sisällyttäminen ja saadaan 6 % kompleksoitua eteeristä öljyä.

10 Kompleksi suspensoidaan konsentroiduun vesiliuokseen, joka pannaan paperikoneen liimapuristinosaan. Kompleksin lisäysmäärä valitaan liuoksen virtausnopeuden, koneen nopeuden ja veden erottumismäärän mukaan tunnettuun tapaan ja niin, että saadaan 0,1 % fraktio aromia lopputuoteseen.

Näin saatua rekonstituoitua tupakkaa pannaan 20 % vaaleaan savukeseokseen.

15 Tätä seosta käyttäen valmistettuja savukkeita verrattiin savukkeisiin, jotka valmistettiin muutoin samanlaisesta seoksesta, mutta käyttämällä rekonstituoitua tupakkaa ilman syklodekstriinejä. Asiantuntijaryhmä arvosteli ensiksi mainitut selvemmin amerikkalaistyyppisiksi kuin toiseksi mainitut.

Patenttivaatimus

Menetelmä tupakointituotteiden, kuten sikarien, savukkeiden tai vastaavien tuotteiden, valmistamiseen tarkoitetun arkkimateriaalin valmistamiseksi paperikoneella, jossa mainitun materiaalin valmistusmassaan lisätään aromaattisia aineita tai valmis-

5 teita, joiden on määrä vapautua vasta tupakointituotteen polttamisen yhteydessä ja jotka on sisällytetty molekyyliloteloinnilla tai kompleksoinnilla syklodekstriineihin, **tunnettu** siitä, että ylläpidetään aromaattisten aineiden kotelointikompleksia syklodekstriineissä suspensioliuoksessa olevan jauheen muodossa alle 15 °C:n lämpötilassa, suspensioliuos viedään paperikoneen size-press-osaan ja suoritetaan kuivatus,

10 jolloin ne aromaattiset aineet, jotka eivät vielä ole sisältyneet syklodekstriineihin, poistetaan haihduttamalla kuivatuksen aikana.

Patentkrav

Förfarande för framställning av ett arkmaterial på en pappersmaskin avsett för tillverkning av produkter för rökning, såsom cigarrer, cigaretter eller liknande produkter, varvid aromatiska substanser eller preparat införs i framställningsmassan för

15 nämnda material och är avsedda att frigöras först i samband med förbränning av rökningssubstansen samt är inkluderade medelst molekylär inkapsling eller komplexbildning i cyklodextriner, **kännetecknat** av att man håller ett inkapslingskomplex av de aromatiska substanserna i cyklodextrinerna i form av ett pulver i en suspensions-

20 lösning vid en temperatur av mindre än 15 °C, inför suspensionslösningen i size-press-partiet av pappersmaskinen och utför en torkning, varvid de aromatiska substanserna, vilka icke ännu inkluderats i cyklodextrinerna, avlägsnas medelst indunstning under torkningen.