

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
2 de octubre de 2014 (02.10.2014) **WIPO | PCT**

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/154920 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
A24B 15/28 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2014/070204
- (22) Fecha de presentación internacional:
20 de marzo de 2014 (20.03.2014)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201300305 27 de marzo de 2013 (27.03.2013) ES
- (71) Solicitante: **UNIVERSIDAD DE ALICANTE** [ES/ES]; Carretera San Vicente Del Raspeig, S/N, San Vicente Del Raspeig, E-03690 Alicante (ES).
- (72) Inventores: **MARCILLA GOMIS, Antonio**; Carretera San Vicente Del Raspeig, S/N, San Vicente Del Raspeig, E-03690 Alicante (ES). **BELTRÁN RICO, María Isabel**; Carretera San Vicente Del Raspeig, S/N, San Vicente Del Raspeig, E-03690 Alicante (ES). **GÓMEZ SIURANA, Amparo**; Carretera San Vicente Del Raspeig, S/N, San Vicente Del Raspeig, E-03690 Alicante (ES). **BERENGUER MUÑOZ, Deseada**; Carretera San Vicente Del Raspeig, S/N, San Vicente Del Raspeig, E-03690 Alicante (ES). **MARTÍNEZ CASTELLANOS, Isabel**; Carretera San Vicente Del Raspeig, S/N, San Vicente Del Raspeig, E-03690 Alicante (ES). **RODRIGUEZ REINOSO, Francisco**; Carretera San Vicente Del Raspeig, S/N, San Vicente Del Raspeig, E-03690 Alicante (ES). **SEPÚLVEDA ESCRIBANO, Antonio**; Carretera San Vicente Del Raspeig, S/N, San Vicente Del Raspeig, E-03690 Alicante (ES). **MARTÍNEZ ESCANDELL, Manuel**; Carretera San Vicente Del Raspeig, S/N, San

Vicente Del Raspeig, E-03690 Alicante (ES). **SILVESTRE ALBERO, Joaquín**; Carretera San Vicente Del Raspeig, S/N, San Vicente Del Raspeig, E-03690 Alicante (ES). **SILVESTRE ALBERO, Ana**; Carretera San Vicente Del Raspeig, S/N, San Vicente Del Raspeig, E-03690 Alicante (ES). **MONTEIRO DE CASTRO, Mateus C.**; Av. Almasera, 29 3c, San Vicente Del Raspeig, Alicante (ES).

- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: NANOPOROUS ACTIVATED CARBONS AS ADDITIVES IN TOBACCO FOR REDUCING THE EMISSION OF TOXIC PRODUCTS

(54) Título : CARBONES ACTIVADOS NANOPOROSOS COMO ADITIVOS EN EL TABACO PARA REDUCIR LA EMISIÓN DE PRODUCTOS TÓXICOS

(57) Abstract: The invention relates to the use of nanoporous activated carbons as additives for reducing the amount of toxic and carcinogenic compounds present in tobacco smoke, and to the mixture of tobacco with nanoporous activated carbons.

(57) Resumen: La presente invención se refiere al uso carbones activados nanoporosos como aditivos para la reducción de los compuestos tóxicos y cancerígenos presentes en el humo del tabaco y a la mezcla de tabaco con carbones activados nanoporosos.



WO 2014/154920 A1

CARBONES ACTIVADOS NANOPOROSOS COMO ADITIVOS EN EL TABACO PARA REDUCIR LA EMISIÓN DE PRODUCTOS TÓXICOS

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere al uso carbones activados nanoporosos como aditivos para la reducción de los compuestos tóxicos y cancerígenos presentes en el humo del tabaco.

Estado de la técnica

10 El humo que se genera en la combustión del tabaco contiene una serie de compuestos tóxicos y cancerígenos que son inhalados por los fumadores, tanto activos como pasivos, y que hacen que el tabaco suponga una de las principales causas de mortandad a escala mundial. El hábito de fumar tabaco representa un problema global con consecuencias muy negativas sobre la salud de los seres humanos, con un impacto muy significativo sobre los departamentos o ministerios de salud pública.

15 En el humo que se genera en la combustión del tabaco se han identificado más de 4000 compuestos diferentes [R.R. Baker and L.J. Bishop, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 74 (2005), 145]. Al menos 60 de ellos se reconocen como tóxicos y cancerígenos. Los más abundantes son los alquitranes, monóxido y dióxido de carbono, acetaldehído, fenoles, acetona, formaldehído, benceno, tolueno y nicotina. La nicotina es el principal componente adictivo presente en el humo del tabaco.

20 El proceso de fumar un cigarrillo genera la aparición de dos tipos de corrientes de humo, la denominada "corriente principal", consistente en el humo que inhala y exhala el fumador directamente del cigarrillo, y la corriente secundaria, consistente en el humo que se elimina a través del cigarrillo encendido, que se diluye en el aire circundante y es inhalado por los fumadores pasivos. Poder reducir la concentración de compuestos tóxicos en ambas
25 corrientes sería de suma importancia desde todos los puntos de vista.

Existen numerosas patentes sobre el uso de carbones activados de distintas características y en distintas formas, granulares en forma de tejido, en forma de fibras, mezclados con otros tipos de compuestos y con diversos fines, desde la adsorción de compuestos orgánicos pesados, incluyendo nicotina y alquitranes hasta la disminución del monóxido de carbono.
30 De hecho, se han comercializado varias marcas incluyendo este tipo de filtros. Las siguientes patentes son ejemplos de estas aplicaciones.

La patente US75552735 describe un filtro formado por haces de fibras de carbón activado

distribuidas en el filtro convencional. También describe la disposición helicoidal de dichos haces, así como la adición de otras partículas adsorbentes.

La patente US7784471 describe el uso de partículas esféricas de carbón activado para rellenar cavidades en los filtros convencionales y retener determinados compuestos.

- 5 La patente US7484511 describe el uso de carbones activados en filtros para liberar aromas al pasar el humo a su través.

La solicitud de patente US20110088704 describe un filtro concéntrico de carbón activado en un filtro convencional de acetato de celulosa.

- 10 Sin embargo, los documentos descritos anteriormente se refieren al uso de carbón activado en los filtros

- Los carbones activados mesoporosos pueden obtenerse por procesos de activación física con CO₂ utilizando catalizadores como sales de hierro o calcio, o mediante activación química con distintos precursores, como pueden ser breas de petróleo o carbón, antracitas, determinados tipos de coque de petróleo o polímeros, utilizando elevadas proporciones de agente activante, típicamente ácido fosfórico, hidróxido sódico o potásico, o carbonato potásico. Así, por ejemplo, en la bibliografía se encuentran descritos este tipo de materiales que pueden alcanzar características como áreas superficiales de BET comprendidas entre 0-3500 m²/g, volumen total de poros entre 0 y 2.5 cm³/g y volumen de microporos entre 0 y 1.5 cm³/g (Carbon, 47 (2009) 195–200; Chemistry and Physics of Carbon (2008), 30, 1-62; Energy & Fuels 2002, 16, 1321-1328; Journal of Porous Materials 5, 43–58 (1998); Carbon 48 (2010) 636-644; Fuel Processing Technology (2013), 106, 501-510.

- Existen patentes donde se describen procedimientos para su obtención (Preparation of super active carbon, SONGLIN ZUO; XUAN CAI, Application number: CN20081243618 20081210; Preparation of super active carbon material: WENDONG XU; HAIJUN BIAN, Application number: CN20071302283 20071224; Method for preparing pressed active carbón; KAIXI LI; GUOHUA SUN; JIAN WANG; Application number:CN20101166141 20100505; CN101439857; Mesoporous activated carbon and preparation process thereof; SHITANG TONG: Application number:CN20081186027 20081211).

- 30 No se ha encontrado ningún documento que se refiera al uso del carbón directamente mezclado con el tabaco, de modo que se encuentre presente en el proceso de combustión.

En la presente invención se describe una nueva aplicación de estos materiales que consiste en el uso de este tipo de carbones activados y súper activados mesoporos mezclados directamente con el tabaco, de modo que se encuentren presentes en el proceso de

combustión del tabaco y que poseen un tamaño de partícula y una morfología tal que no atraviesan el filtro convencional y con objeto de reducir las sustancias tóxicas y cancerígenas presentes en el humo del tabaco.

Descripción de la invención

5 Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere al uso de carbones activados mesoporosos con un tamaño de partícula comprendido entre 1-100 μm , de elevado grado de activación, con una superficie S_{BET} comprendida entre 1200-4200 m^2/g , un volumen V_{MIC} comprendido entre 0.4-1.2 cm^3/g y un volumen V_{MESO} comprendido entre 0.6-2.8 cm^3/g como aditivo para reducir las sustancias tóxicas y cancerígenas presentes en el
10 humo del tabaco.

En una realización más en particular, los carbones activados mesoporosos tienen un tamaño de partícula comprendido entre 2-20 μm . Más en particular el tamaño de partícula de los carbones activados mesoporosos se encuentra entre 5-15 μm .

15 En una realización en particular, los carbones activados mesoporosos están impregnados con materiales de tipo carbonatos o hidróxidos de metales como el Na, Ca, Fe, Ce o Zr, o mezclados con zeolitas o aluminosilicatos, o mezclados con formas ácidas, sódicas o intercambiadas con óxidos de Fe, Ce, o Zr o mezclas de los mismos de las zeolitas o aluminosilicatos.

20 En un segundo aspecto la presente invención se refiere a una mezcla que comprende tabaco seco y carbones activados mesoporosos, con un tamaño de partícula comprendido entre 1-100 μm , con una superficie S_{BET} comprendida entre 1200-4200 m^2/g , un volumen V_{MIC} comprendido entre 0.4-1.2 cm^3/g y un volumen V_{MESO} comprendido entre 0.6-2.8 cm^3/g como aditivo. En una realización más en particular, los carbones activados mesoporosos tienen un tamaño de partícula comprendido entre 2-20 μm . Más en particular el tamaño de
25 partícula de los carbones activados mesoporosos se encuentra entre 5-15 μm .

En una realización más en particular, los carbones activados mesoporosos de la mezcla se encuentran en una concentración comprendida entre 0.5-15% en peso con respecto del tabaco seco. Más en particular los carbones activados mesoporosos de la mezcla se encuentran en una concentración comprendida entre 2-7% en peso con respecto del tabaco
30 seco.

En una realización en particular de la presente invención, los carbones activados mesoporosos de la mezcla presentan un tamaño de partícula comprendido entre 5 y 15 μm ,

una superficie S_{BET} superior a $3000 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen V_{MIC} superior a $1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un volumen V_{MESO} superior a $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Descripción de las figuras.

Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2 a 77K de los carbones activados utilizados, donde V_{ads} STP (cm^3/g) representa el volumen de gas adsorbido en condiciones normales a la presión relativa P/P_0 .

Figura 2. Imagen SEM típica de los carbones utilizados.

Figura 3. Detalle, entre los tiempos de retención de 15 y 21 min, del cromatograma de los líquidos generados al fumar el tabaco 3R4F y 3R4F mezclado con el carbón LMA-414.

Figura 4. Detalle, entre los tiempos de retención de 21 y 25 min, del cromatograma de los líquidos generados al fumar el tabaco 3R4F y 3R4F mezclado con el carbón LMA-414.

Figura 5. Detalle, entre los tiempos de retención de 25 y 55 min, del cromatograma de los líquidos generados al fumar el tabaco 3R4F y 3R4F mezclado con el carbón LMA-414.

Figura 6. Detalle, entre los tiempos de retención de 15 y 21 min, del cromatograma de los líquidos generados al fumar el tabaco 3R4F y 3R4F mezclado con el carbón LMA-414.

Figura 7. Detalle, entre los tiempos de retención de 21 y 25 min, del cromatograma de los líquidos generados al fumar el tabaco 3R4F y 3R4F mezclado con el carbón LMA-414.

Figura 8. Detalle, entre los tiempos de retención de 25 y 55 min, del cromatograma de los líquidos generados al fumar el tabaco 3R4F y 3R4F mezclado con el carbón LMA-414.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere al uso de carbones activados mezclados con el tabaco de modo que se encuentren presentes en el proceso de combustión de tabaco. El mecanismo por el que estos materiales son más o menos activos en la reducción de la emisión de determinadas sustancias en el proceso de pirólisis y combustión del tabaco puede ser de diversa naturaleza. En primer lugar hay que tener en cuenta que la presencia de este tipo de materiales, debido a su composición, esencialmente carbono, pueden contribuir a la elevación de la temperatura de la brasa del cigarrillo por su propia combustión, modificando sustancialmente los procesos de pirólisis del tabaco en las zonas próximas a la brasa, así como la combustión del tabaco. Además, su combustión genera fundamentalmente dióxido de carbono y agua, por lo que no contribuyen a la generación de nicotina y alquitranes. Por otra parte, y dependiendo de su estructura y grado de ordenación, pueden no sufrir procesos de combustión. Además, pueden retener por adsorción los compuestos generados en la

pirólisis y combustión en las zonas calientes de la brasa y próximas a ella, de modo que estos compuestos pueden sufrir reacciones de pirólisis u oxidación de forma sensiblemente diferente a la que tendría lugar si no se encontrasen confinados en la estructura porosa de estos materiales, o también pueden ser simplemente desorbidos sin sufrir mayor modificación. Sin embargo, no todos los carbones activados son igualmente activos en este proceso. El precursor del carbón activado, el grado de activación y la textura porosa desarrollada, así como la presencia de agente activante u otros compuestos, juegan un papel fundamental en los procesos de difusión del oxígeno y combustión del propio carbón, así como en la posible adsorción-desorción y reacción de los productos generados en la pirólisis y combustión del tabaco. Su granulometría y grado de ordenación, que puede modificar su propia combustión y la permeabilidad del lecho de tabaco y carbón, son aspectos que también pueden tener una notable influencia en los procesos que tienen lugar en el fumado, por ejemplo, de un cigarrillo. El tipo de tabaco y los aditivos que contiene son también variables a tener en cuenta. De este modo carbones muy activados pero esencialmente microporosos, son capaces de reducir la generación de alquitranes y nicotina, pero en mucha menor proporción que otros carbones activados de un grado de activación elevado y con una mesoporosidad muy desarrollada. Estos materiales son capaces de reducir drásticamente la generación de alquitranes, nicotina e incluso el monóxido de carbono. Resulta evidente, por tanto, que la textura porosa juega un importante papel en este proceso y hace de estos materiales unos excelentes candidatos para ser utilizados con el objeto de reducir la emisión de compuestos tóxicos del tabaco.

Con el fin de demostrar el papel de los aditivos propuestos en esta patente, se fumaron cigarrillos de referencia 3R4F de la Universidad de Kentucky y tabaco de cigarrillos de dos marcas comerciales a los que se incorporaron distintos carbones activados, utilizando una máquina de fumar que funcionaba de acuerdo con las siguientes variables de operación:

Condiciones de fumado de cigarrillos y de análisis de los productos generados

- Se fuman simultáneamente 10 cigarrillos, siguiendo las especificaciones de la norma ISO 3308 (caladas de 2 s de duración, volumen aspirado 35 mL, frecuencia de caladas 60 s y pérdida de presión en la calada menor de 300 Pa).
- Los cigarrillos se acondicionan a 23°C y 60% de humedad relativa, manteniéndolos en un desecador provisto de una disolución saturada de nitrito sódico, al menos durante 48 h antes de ser fumados.

- Durante el proceso de fumar, el humo, incluyendo CO, CO₂ y otros productos no condensables, atraviesa el filtro del cigarrillo así como una trampa (filtro de fibra de vidrio) ubicada antes de la bolsa de recogida de gases. Los productos no condensables se recogen en una bolsa Tedlar para gases, que se reserva para su posterior análisis por cromatografía de gases (GC) y los productos condensables se recogen en el filtro del cigarrillo y en la trampa posterior. En ésta quedan retenidos los productos condensables que serían directamente inhalados por los fumadores.
- La presión de aspiración de la máquina de fumar es del orden de 150 cm de H₂O.
- Los productos condensables retenidos en la trampa se extraen con 2-propanol, asegurándose que se recuperan todos los compuestos retenidos en la trampa. A continuación el extracto se seca con sulfato sódico y se reserva para su posterior análisis por GC/MS.
- La determinación del contenido en CO y CO₂ en la fracción no condensable se lleva a cabo por GC, utilizando un detector de conductividad térmica (GC-TCD) y una columna concéntrica CTRI utilizada para el análisis de O₂, N₂, CH₄, CO₂ y CO, en un equipo SHIMADZU GC-14A, utilizando un calibrado mediante patrones externos. La cuantificación ha sido realizada calculando el factor de respuesta (gramos de compuesto/área de pico) de estos compuestos mediante la inyección de diferentes volúmenes (entre 0,5 y 2,5 mL) del patrón correspondiente (Monóxido de carbono, Dióxido de carbono, Hidrógeno, Metano y Oxígeno). Las condiciones del análisis son:
 - Gas portador: He
 - Temperatura del inyector: 28 °C
 - Temperatura del detector: 110 °C
 - Volumen inyectado: 2.5 mL
 - Flujo de columna constante: 40 mL/min
 - Programa de temperatura del horno: isoterma a 110°C
 - Tiempo análisis 20 min
- El resto de componentes no condensables se analizan por GC con detector de ionización de llama (GC-FID), utilizando una columna a GAS-PRO y las siguientes condiciones:
 - Temperatura del inyector: 150°C

- Temperatura del detector: 210°C
- Gas portador: Helio
- Volumen de muestra inyectada: 150 µL
- Flujo de columna constante: 2 mL/min
- 5 – Programa de temperatura del horno:
 - Temperatura inicial de la columna 35°C durante 10 min
 - Calentamiento hasta 100 °C con una rampa de 5°C/min
 - Calentamiento hasta 200 °C con una rampa de 15°C/min
 - Tiempo final: 10 min
- 10 – Los compuestos condensables (extraídos con 2-propanol) se analizan por GC con detector por espectrometría de masas (GC-MS), utilizando una columna HP-5MS y las siguientes condiciones:
 - Temperatura del inyector: 250°C
 - Gas portador: Helio
 - 15 – Volumen de muestra inyectada: 1 µL
 - Flujo de columna constante: 2 mL/min
 - Programa de temperatura del horno:
 - Temperatura inicial de la columna 40°C durante 5 min
 - Calentamiento hasta 320°C con una rampa de 12°C/min
 - 20 – Tiempo final: 25 min
 - Para la determinación de las cantidades obtenidas de cada compuesto, se lleva a cabo la integración del área bajo los picos cromatográficos y se utilizan los factores de respuesta correspondientes.

Condiciones de preparación de los cigarrillos

- 25 Para llevar a cabo todos los ensayos se prepararon cigarrillos en los que la picadura de tabaco se ha mezclado a mano con el carbón activo correspondiente.

En todos los casos se utiliza un porcentaje nominal de un 5% en peso de aditivo. Los cigarrillos se prepararon utilizando el procedimiento descrito en “condiciones de preparación

de los cigarrillos” y utilizando los carbones activos cuyas características texturales se muestran en la tabla 1 (características texturales de los carbones activados utilizados). La figura 1 muestra las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K correspondientes. Se puede observar que se han utilizado carbones de elevado grado de activación y distinto porcentaje de mesoporosidad.

MUESTRA	S BET (m ² /g)	V _{MIC} (cm ³ /g)	V _{MESO} (cm ³ /g)
LMA-285	1715	0.56	0.67
LMA-285-Ca	1237	0.43	0.56
LMA-41	2767	0.95	0.32
LMA-47	3263	1.07	0.98
LMA-414	3052	1.02	1.09

Tabla 1

- 10 Todos los carbones, excepto el LMA-41 tienen un marcado carácter mesoporoso, especialmente acusado en los LMA-47 y LMA-414. Son precisamente estos carbones los que presentan mayor actividad, como se verá en los ejemplos presentados. El aspecto de los materiales utilizados puede observarse en la figura 2, donde se puede apreciar que la mayor parte de las partículas se encuentra por encima de 10 µm, así como la presencia de
- 15 partícuiles de tamaño próximo a las 200 µm.

Ejemplos correspondientes a diferentes mezclas tabaco-carbón activo.

- La tabla 2 muestra las mezclas ensayadas como ejemplo del efecto de los distintos
- 20 carbones activados sobre los tabacos de referencia 3R4F y dos tabacos comerciales (TABACO 1 y TABACO 2).

<i>Mezclas estudiadas</i>
3R4F+LMA-414
3R4F+LMA-285
3R4F+LMA-285-Ca
TABACO 1+ LMA-41
TABACO 1+LMA-414
TABACO 1+ LMA-47
TABACO 2+LMA-47

Tabla 2

En las tablas 3, 4, 5 y 6 se presentan los resultados obtenidos al fumar los cigarrillos utilizando las condiciones de preparación de los cigarrillos, las condiciones de fumado y de análisis de los productos generados correspondientes a diferentes mezclas tabaco-aditivo. Se muestran los valores obtenidos para:

- CO y CO₂, en mg de compuesto/cigarrillo
- cantidad de algunos productos tóxicos, en mg de compuesto/cigarrillo
- materia particulada total (TPM) en mg/cigarrillo, calculada como:

$$m_{TPM} = \frac{m_1 - m_0}{q}$$

donde:

- m₀ es la masa de la trampa posterior al filtro, en mg, antes de fumar
- m₁ es la masa de la trampa posterior al filtro, en mg, después de fumar q cigarrillos
- q es el número de cigarrillos fumados

La tabla 3 muestra el contenido en CO y CO₂ en el humo del tabaco generado bajo condiciones controladas.

Muestra	CO₂ (mg/cigarrillo)	CO (mg/cigarrillo)
3R4F	40.9	6.92
3R4F+LMA-414	36.9	5.55
3R4F+LMA-285	44.9	7.24
3R4F+LMA-285-Ca	38.7	7.21
TABACO 1	35.4	6.82
TABACO 1+LMA-41	32.8	6.23
TABACO 1+LMA-414	36.4	6.51
TABACO 1+LMA-47	30.0	5.75
TABACO 2	38.3	6.31
TABACO 2+LMA-47	26.2	3.25

Tabla 3

La tabla 4 muestra el porcentaje de carbón, número de caladas, tabaco por cigarrillo y TPM obtenidos al fumar tabaco bajo condiciones controladas.

Muestra	% carbón	Caladas	mg tabaco/cigarrillo	TPM (mg/cigarrillo)
3R4F	0.00	8	0.797	6.03
3R4F+LMA-414	3.97	8	0.796	1.08
3R4F+LMA-285	4.18	9	0.841	5.45
3R4F+LMA-285-Ca	4.13	8	0.836	4.18
TABACO 1	0.00	8	0.817	6.23
TABACO 1+LMA-41	4.44	8	0.823	3.10
TABACO 1+LMA-414	3.93	8	0.770	2.60
TABACO 1+LMA-47	3.96	8	0.806	3.73
TABACO 2	0.00	8	0.838	5.63
TABACO 2+LMA-47	3.71	8.5	0.854	0.87

Tabla 4

- 5 La tabla 5 muestra la generación (mg compuesto/cigarrillo) de diferentes compuestos tóxicos presentes en los gases recogidos en la bolsa Tedlar tras fumar tabaco bajo condiciones controladas.

Muestra	Propionaldehído	Tolueno	Benceno	Acetaldehído
3R4F	1.55E-02	2.11E-02	9.71E-02	4.25E-01
3R4F+LMA-414	1.00E-02	1.14E-02	7.51E-02	2.59E-01
3R4F+LMA-285-Ca	1.67E-02	1.55E-02	8.78E-02	3.63E-01
TABACO 1	1.26E-02	2.13E-02	8.03E-02	4.47E-01
TABACO 1+LMA-414	1.19E-02	1.74E-02	9.93E-02	4.77E-01
TABACO 2	1.29E-02	1.68E-02	7.02E-02	3.29E-01
TABACO 2+LMA-47	5.40E-03	4.10E-03	3.41E-02	1.03E-01

Tabla 5

Muestra	HCN	Crotonaldehído
3R4F	7.80E-03	7.00E-03
3R4F+LMA-414	7.85E-03	4.10E-03
3R4F+LMA-285-Ca	8.10E-03	5.10E-03
TABACO 1	4.60E-03	4.80E-03
TABACO 1+LMA-414	9.70E-03	4.00E-03
TABACO 2	7.90E-03	5.20E-03
TABACO 2+LMA-47	6.10E-03	2.80E-03

Tabla 5 continuación.

La Tabla 6 muestra la generación (mg compuesto/cigarrillo) de diferentes compuestos tóxicos presentes en los productos condensables retenidos en la trampa posterior al filtro al fumar tabaco bajo condiciones controladas.

Muestra	Nicotina	Fenol	p-Cresol	Hidroquinona	Miosmina	Cotinina
3R4F	4.77E-01	1.80E-04	--	2.23E-03	2.46E-03	2.41E-03
3R4F+LMA-414	1.94E-01	--	--	--	--	6.60E-04
3R4F+LMA-285-Ca	3.06E-01	--	--	3.06E-03	8.20E-04	1.35E-03
TABACO 1	4.67E-01	5.50E-04	--	3.94E-03	1.24E-03	2.83E-03
TABACO 1+LMA-414	1.91E-01	--	--	1.52E-03	5.40E-04	4.70E-04
TABACO 2	4.56E-01	1.25E-03	1.15E-03	1.75E-02	2.74E-03	4.01E-03
TABACO 2+LMA-47	5.22E-02	--	--	--	--	4.50E-04

5

Tabla 6

Las tablas 3 a 6 ponen de manifiesto que algunos de los carbones activos considerados en los ejemplos, especialmente los de mayor carácter mesoporoso, proporcionan una reducción significativa de la cantidad de compuestos tóxicos que aparecen en el humo del tabaco, siendo sobre todo muy apreciable en los compuestos analizados en la fracción líquida condensada. Se han analizado hasta 33 compuestos en los gases y 84 en los líquidos retenidos en las trampas correspondientes a los picos de mayor área. Como se puede observar en los cromatogramas presentados, todos los picos experimentan una notable reducción, como se ha mostrado para unos compuestos seleccionados a modo de ejemplo en las tablas anteriores. Muchos de los compuestos so prácticamente eliminados en presencia del catalizador. Esta reducción supone, a su vez, una disminución de los potenciales efectos negativos que causa el humo del tabaco en los fumadores activos y pasivos, sin provocar cambios apreciables en las propiedades organolépticas y en el sabor y en la consistencia del tabaco, y sin la generación aparente de otros compuestos no deseables. Por otro lado, no sólo se reducen los compuestos tóxicos, sino que, en general, también disminuye de manera apreciable la cantidad total de gases y de líquidos que se forman al fumar el cigarrillo (materia total particulada, TPM, más los líquidos retenidos en el filtro), mientras que aumenta el residuo sólido junto con las cenizas. Por otra parte no se ha detectado presencia del catalizador en los filtros.

Tal y como se ha puesto de manifiesto con anterioridad, el uso de algunos de estos aditivos provoca una reducción importante de las sustancias tóxicas presentes en el humo del tabaco, como por ejemplo CO, nicotina, etc., así como de la cantidad total de productos líquidos y gaseosos. Por ejemplo, en la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para la producción de CO y CO₂, expresada como mg de compuesto/cigarrillo, para un cigarrillo de referencia y para mezclas con algunos de los carbones activos, que pueden considerarse

representativos del resto. Como puede verse, la cantidad de CO obtenida cuando se utilizaron algunos de los carbones activos se ve reducida de entre un 20 a un 50%, dependiendo también del tabaco utilizado, mientras que la de CO₂ se ve reducida del orden del 10-30%. En algunos casos los carbones no producen reducciones en estos compuestos.

5 Por otro lado, de acuerdo con los datos que se presentan en la tabla 4, y tal y como ya se ha puesto de manifiesto, los materiales estudiados también reducen la cantidad de productos líquidos condensados llegando a reducir la TPM entre un 20-80% del valor obtenido en el cigarrillo de referencia. En la tabla 5 se presentan, a título de ejemplo, los resultados obtenidos para la producción de algunos compuestos tóxicos y cancerígenos que aparecen
10 en el humo del tabaco. Como puede verse, en la mayoría de los casos, el uso de los aditivos propuestos proporciona una reducción de más del 20% para gran cantidad de los compuestos, aunque como ya se ha comentado anteriormente, las reducciones conseguidas en la fracción gaseosa son inferiores a las conseguidas en la fracción líquida condensada. Por ejemplo, cuando se utiliza LMA-414 con el tabaco de referencia 3R4F como aditivo, se
15 observaron las siguientes reducciones con respecto al cigarrillo de referencia ($\% \text{reducción} = 100(1 - m/r)$, donde m =cantidad obtenida al usar el aditivo y r =cantidad obtenida en el cigarrillo de referencia):

CO₂, 9.9%; CO, 19.9%; TPM, 82%; nicotina, 59.4%; cotinina, 72.6%, acetaldehído, 38.9%; tolueno, 46.0%, y benceno, 22.7%.

20 Las figuras 3 a 5 y 6 a 8 muestran dos cromatogramas correspondientes a los líquidos recogidos en los filtros Cambridge (sometidos a idénticos procesos de extracción y correspondientes al fumado de 10 cigarrillos) cuando se fumó el tabaco 3R4F y TABACO 1, y estos tabacos mezclados con el carbón LMA-414, respectivamente. Los cromatogramas se han dividido en tres para poder observar claramente los distintos compuestos, para ello, la
25 zona central de los mismos, correspondientes a los tiempos de retención donde aparece la nicotina (componente mayoritario) están a mayor escala en el eje de la y.

Se puede observar que todos los picos detectados han reducido su área notablemente, incluso algunos de ellos han desaparecido totalmente.

30 Por otra parte, todas las mezclas descritas pueden prepararse también mediante el uso de mezcladores rápidos, lechos fluidizados o arrastrados y cualquier otro tipo de equipos que favorezcan la mezcla entre la fibra de tabaco y el aditivo. También pueden utilizarse tamices para separar y recircular el aditivo que no se hubiese fijado sobre las fibras del tabaco. Por otro lado, para otras preparaciones diferentes de los cigarrillos convencionales, donde la preparación de las mezclas tabaco-aditivo deba realizarse de manera manual por parte del

propio fumador, puede utilizarse un dispensador que proporcione la cantidad adecuada de catalizador para la preparación de tabaco rubio, negro, hoja picadura, tabaco de liar, tabaco de pipa y cualquier otro susceptible de ser fumado. Este dispensador puede consistir en un blister, donde cada cavidad contenga la cantidad seleccionada (entre 5 y 70 mg, de forma que se obtenga entre 0.5 y 10 % con respecto al tabaco, que habitualmente se consumirá en porciones de alrededor de 1 g de tabaco), cápsulas individuales que contengan dichas cantidades, un recipiente que incluya una cucharilla calibrada o graduada o cualquier otro dispensador calibrado o formato de envase que permita la dosificación adecuada. Para preparar el producto listo para fumar (MYO, RYO, pipa u otras formas), el contenido del dispensador calibrado o del envase seleccionado se vierte sobre la fibra de tabaco y se mezcla cuidadosamente con la mano. Este procedimiento garantiza excelentes resultados, tan buenos como los que se presentan en las tablas 3 a 6.

Estos carbones activados pueden también utilizarse mezclados con otros aditivos o impregnados con materiales no tóxicos del tipo de compuestos de potasio, calcio, sodio, hierro, que puede modificar el comportamiento de los mismos y la evolución de compuestos del tipo CO.

REIVINDICACIONES

1. Uso de carbones activados mesoporosos con un tamaño de partícula comprendido entre 1 -100 μm , con una superficie S_{BET} comprendida entre 1200-4200 m^2/g , un volumen V_{MIC} comprendido entre 0.4-1.2 cm^3/g y un volumen V_{MESO} comprendido entre 0.6-2.8 cm^3/g como
5 aditivo para reducir las sustancias tóxicas y cancerígenas presentes en el humo del tabaco.
2. Uso según la reivindicación 1, donde el tamaño de partícula se encuentra comprendido entre 2-20 μm .
3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el tamaño de partícula se encuentra comprendido entre 5-15 μm .
- 10 4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los carbones activados mesoporosos están impregnados con materiales de tipo carbonatos o hidróxidos de metales como el Na, Ca, Fe, Ce o Zr, o mezclados con zeolitas o aluminosilicatos, o mezclados con formas ácidas, sódicas o intercambiadas con óxidos de Fe, Ce, o Zr o mezclas de los mismos de las zeolitas o aluminosilicatos.
- 15 5. Mezcla que comprende tabaco seco y carbones activados mesoporosos, con un tamaño de partícula comprendido entre 1-100 μm , con una superficie S_{BET} comprendida entre 1200-4200 m^2/g , un volumen V_{MIC} comprendido entre 0.4-1.2 cm^3/g y un volumen V_{MESO} comprendido entre 0.6-2.8 cm^3/g como aditivo.
6. Mezcla según la reivindicación 5, donde el tamaño de partícula de los carbones activados
20 mesoporosos se encuentra comprendido entre 2-20 μm .
7. Mezcla según la reivindicación 6, donde el tamaño de partícula de los carbones activados mesoporosos se encuentra comprendido entre 5-15 μm .
8. Mezcla según la reivindicación 5, caracterizada por que los carbones activados mesoporosos se encuentran en una concentración comprendida entre 0.5-15% en peso con
25 respecto del tabaco seco.
9. Mezcla según la reivindicación 8, caracterizada por que los carbones activados mesoporosos se encuentran en una concentración comprendida entre 2-7% en peso con respecto del tabaco seco.
10. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 5-9, caracterizada por que los carbones
30 activados mesoporosos presenta un tamaño de partícula comprendido entre 5 y 15 μm , con una superficie S_{BET} superior a 3000 m^2/g , un volumen V_{MIC} superior a 1.1 cm^3/g y un volumen V_{MESO} superior a 2.0 cm^3/g .

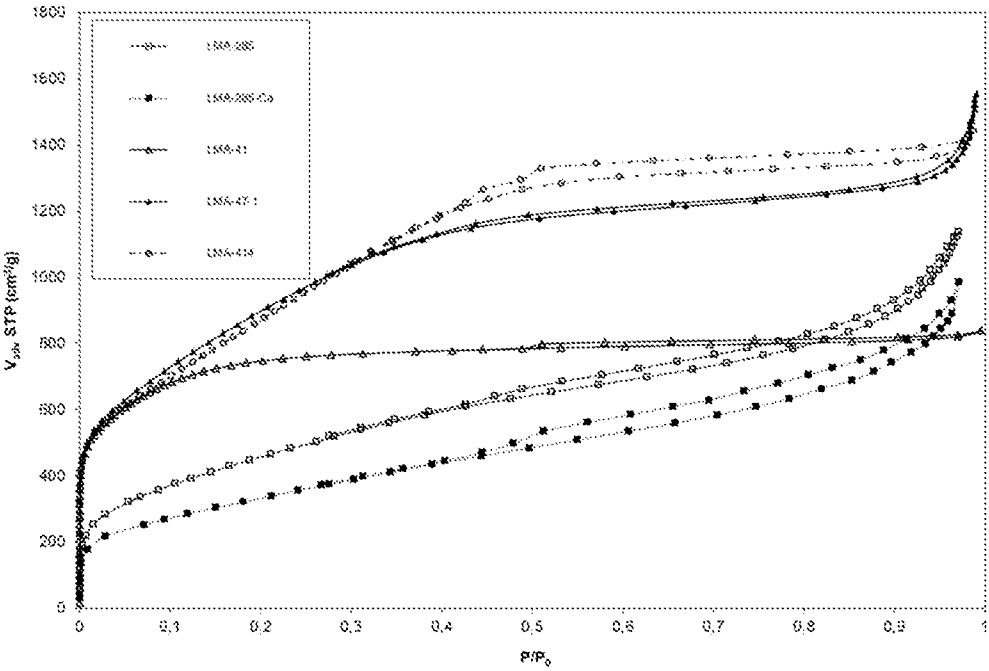


FIGURA 1

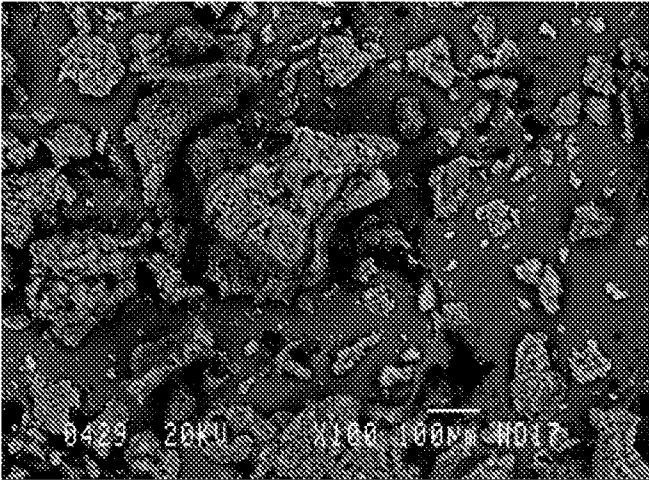


FIGURA 2

2/4

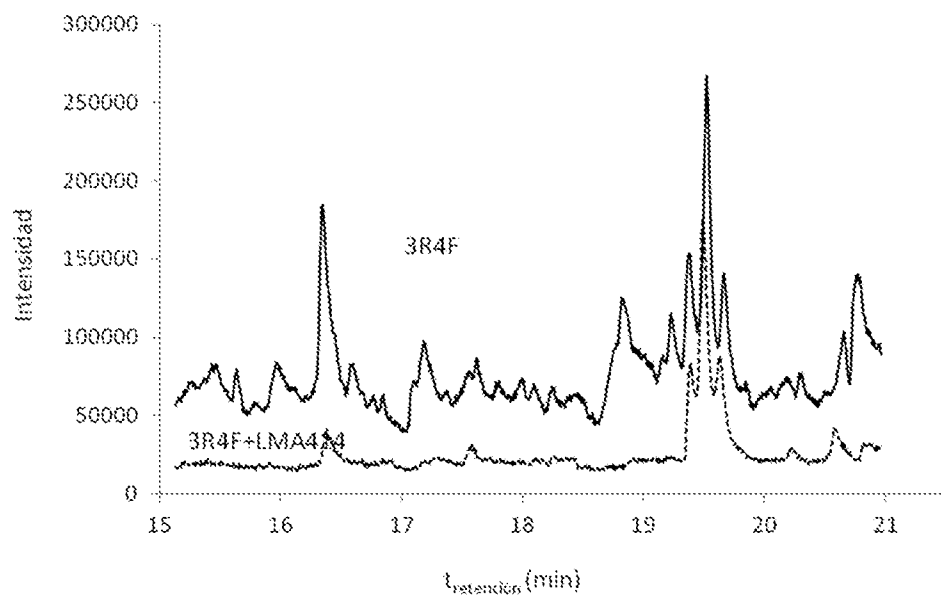


FIGURA 3

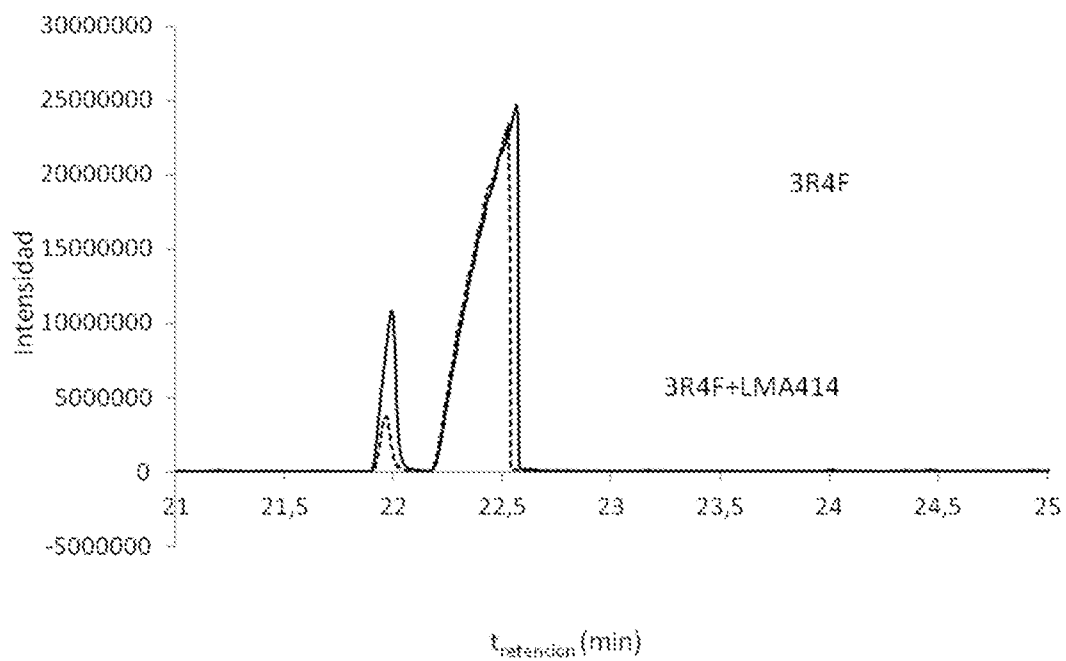


FIGURA 4

3/4

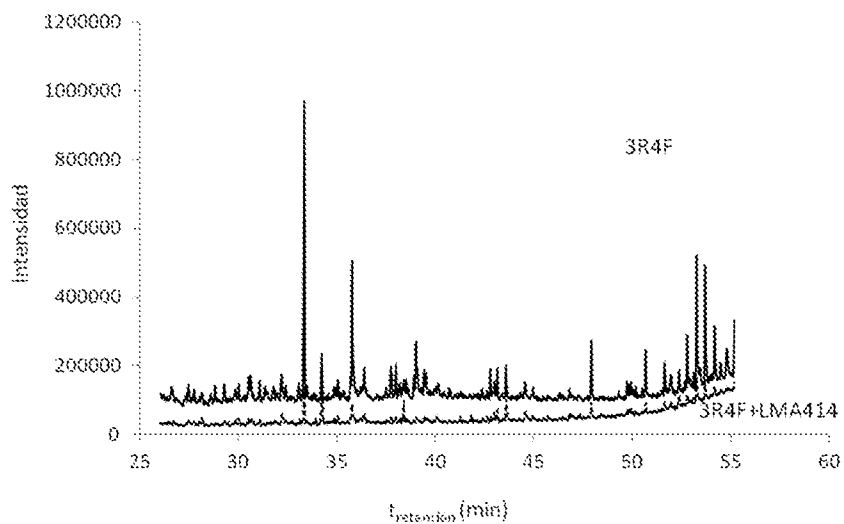


FIGURA 5

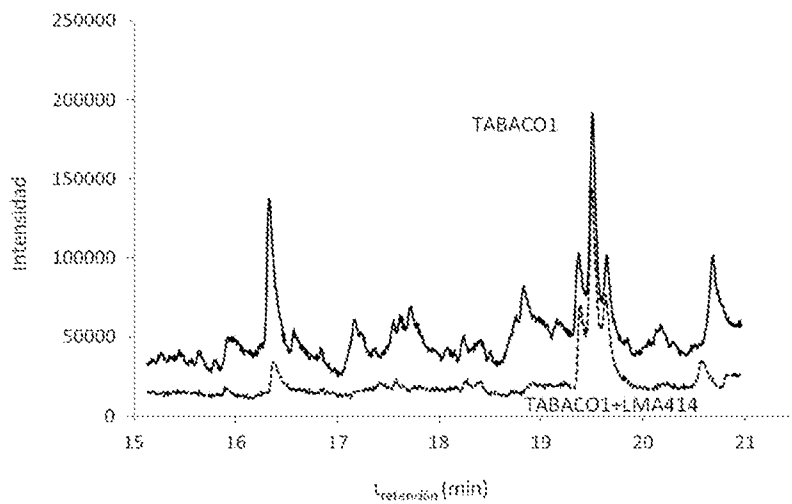


FIGURA 6

4 / 4

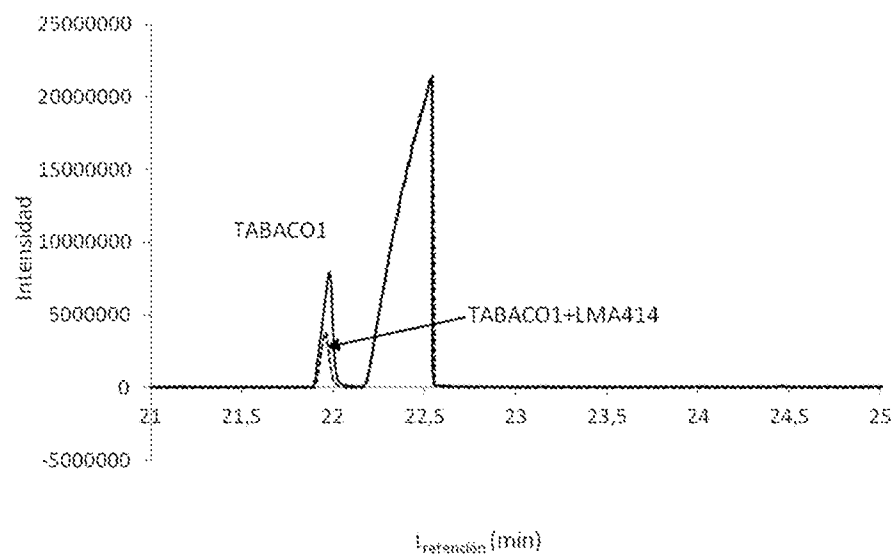


FIGURA 7

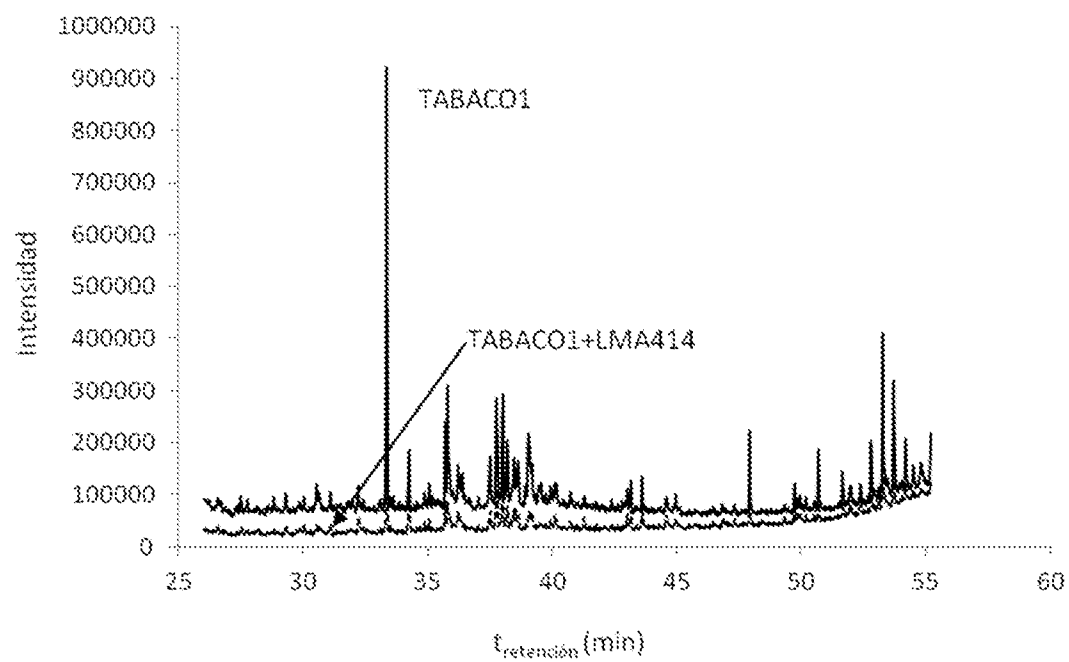


FIGURA 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2014/070204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A24B15/28 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A24B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ES 2379639T T3 (BRITISH AMERICAN TOBACCO CO) 30/04/2012, page 6, lines 42-44; page 7, lines 1-3; claims 1,5,6,13	1-10
A	WO 2010103323 A1 (BRITISH AMERICAN TOBACCO CO ET AL.) 16/09/2010, description	1-10
A	WO 2012032349 A1 (BRITISH AMERICAN TOBACCO CO ET AL.) 15/03/2012, description	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28/04/2014

Date of mailing of the international search report
(05/05/2014)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer

M. Ojanguren Fernández

Telephone No. 91 3498468

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070204

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES2379639T T3	30.04.2012	HK1149179 A1 TWI403351B B HK1114313 A1 KR20070121807 A MX2007012119 A ZA200707242 A AR055893 A1 US2009038632 A1 RU2007139751 A RU2407409 C2 PL1863361T T3 MY142813 A JP2008535754 A JP5202295B B2 WO2006103404 A1 EP2263484 A1 EP2263484 B1 EP1863361 A1 EP1863361 B1 CN101150965 A CN101150965B B CA2598763 A1 CA2598763 C BRPI0608762 A2 AU2006228283 A1 AU2006228283B B2 AT546421T T	14.02.2014 01.08.2013 05.10.2012 27.12.2007 05.12.2007 29.10.2008 12.09.2007 12.02.2009 10.05.2009 27.12.2010 31.07.2012 14.01.2011 04.09.2008 05.06.2013 05.10.2006 22.12.2010 14.08.2013 12.12.2007 22.02.2012 26.03.2008 10.10.2012 05.10.2006 17.08.2010 15.03.2011 05.10.2006 17.09.2009 15.03.2012
----- WO2010103323 A1	----- 16.09.2010	RU2011140975 A MX2011009520 A AR078024 A1 US2012174936 A1 KR20110131257 A JP2012520230 A EP2406180 A1 CN102348638 A CA2754563 A1 AU2010222661 A1 AU2010222661B B2	20.04.2013 18.11.2011 12.10.2011 12.07.2012 06.12.2011 06.09.2012 18.01.2012 08.02.2012 16.09.2010 20.10.2011 19.12.2013
----- WO2012032349 A1	----- 15.03.2012	AR082949 A1 CN102398903 A	23.01.2013 04.04.2012
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070204

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

A24B15/28 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A24B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, CAS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	ES 2379639T T3 (BRITISH AMERICAN TOBACCO CO) 30/04/2012, página 6, líneas 42-44; página 7, líneas 1-3; reivindicaciones 1,5,6,13	1-10
A	WO 2010103323 A1 (BRITISH AMERICAN TOBACCO CO ET AL.) 16/09/2010, descripción	1-10
A	WO 2012032349 A1 (BRITISH AMERICAN TOBACCO CO ET AL.) 15/03/2012, descripción	1-10

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
28/04/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
05 de Mayo de 2014 (05/05/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Ojanguren Fernández
Nº de teléfono 91 3498468

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2014/070204

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES2379639T T3	30.04.2012	HK1149179 A1 TWI403351B B HK1114313 A1 KR20070121807 A MX2007012119 A ZA200707242 A AR055893 A1 US2009038632 A1 RU2007139751 A RU2407409 C2 PL1863361T T3 MY142813 A JP2008535754 A JP5202295B B2 WO2006103404 A1 EP2263484 A1 EP2263484 B1 EP1863361 A1 EP1863361 B1 CN101150965 A CN101150965B B CA2598763 A1 CA2598763 C BRPI0608762 A2 AU2006228283 A1 AU2006228283B B2 AT546421T T	14.02.2014 01.08.2013 05.10.2012 27.12.2007 05.12.2007 29.10.2008 12.09.2007 12.02.2009 10.05.2009 27.12.2010 31.07.2012 14.01.2011 04.09.2008 05.06.2013 05.10.2006 22.12.2010 14.08.2013 12.12.2007 22.02.2012 26.03.2008 10.10.2012 05.10.2006 17.08.2010 15.03.2011 05.10.2006 17.09.2009 15.03.2012
----- WO2010103323 A1	----- 16.09.2010	RU2011140975 A MX2011009520 A AR078024 A1 US2012174936 A1 KR20110131257 A JP2012520230 A EP2406180 A1 CN102348638 A CA2754563 A1 AU2010222661 A1 AU2010222661B B2	20.04.2013 18.11.2011 12.10.2011 12.07.2012 06.12.2011 06.09.2012 18.01.2012 08.02.2012 16.09.2010 20.10.2011 19.12.2013
----- WO2012032349 A1	----- 15.03.2012	AR082949 A1 CN102398903 A	23.01.2013 04.04.2012
-----	-----	-----	-----