

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 461**

51 Int. Cl.:

A24D 1/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2011 E 11722763 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2571386**

54 Título: **Papel para un artículo para fumar que presenta propiedades de reducción del potencial incendiario**

30 Prioridad:

20.05.2010 FR 1053934

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.07.2015

73 Titular/es:

**PAPETERIES DU LEMAN (100.0%)
1080 rue des Vignes Rouges
74500 Amphion-les-Bains, FR**

72 Inventor/es:

**DUMAS, JOCELYNE;
MALACHIE, JOËL;
RUFFIN, ARNAUD y
JEANROT, JULIE**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 539 461 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Papel para un artículo para fumar que presenta propiedades de reducción del potencial incendiario.

5 La invención se refiere a un papel para un artículo para fumar, que presenta unas propiedades de reducción del potencial incendiario.

Un ejemplo de un papel de este tipo se describe en el documento WO 2008/081342 A2.

10 Convencionalmente, los papeles para cigarrillos destinados a la constitución de cigarrillos industriales se elaboran a partir de fibras celulósicas (fibras que provienen de madera y/o de fibras vegetales textiles, con adición en la suspensión fibrosa de carbonato de calcio como pigmento convencional).

15 Unas sales retardadoras o aceleradoras de combustión se aplican convencionalmente sobre toda la superficie cuando tiene lugar su fabricación, con el fin de controlar algunos parámetros de la combustión del cigarrillo constituido. Se trata generalmente de sales de sodio, de sales de potasio, de sales de magnesio, etc. Confieren además al cigarrillo una mejor combustibilidad.

20 Las normas actuales imponen a los fabricantes de cigarrillos respetar unas tasas de alquitrán, de nicotina y de monóxido de carbono (CO) por cigarrillo inferiores a unos umbrales dados. Por ejemplo, la reglamentación europea impone unos umbrales de 10 mg por cigarrillo para el alquitrán, 1 mg por cigarrillo para la nicotina y 10 mg por cigarrillo para el monóxido de carbono.

25 Se ha constatado que la reducción de los condensados de la fase particulada (alquitrán y nicotina) y del monóxido de carbono del humo del cigarrillo era proporcional al aumento de la porosidad natural del papel. Por ejemplo, la utilización de un papel con permeabilidad inicial elevada entre 10 y 200 Coresta (Cu, o ml/min/cm²) permite alcanzar una reducción del 28% de alquitrán, del 20% aproximadamente de nicotina y del 45% de monóxido de carbono.

30 La mayor parte de la ganancia se adquiere a partir del nivel 70 Coresta, con una reducción suplementaria en el intervalo 100-200 CU.

35 Los fabricantes de papel han sido incitados, por otra parte, a proponer unos papeles que tengan un potencial de inflamación reducido, con el fin de limitar los riesgos de auto-combustión del cigarrillo. El objetivo de estos papeles es apagar el cigarrillo si la combustión no es mantenida por un aporte de oxígeno, es decir, si el fumador no “aspira” en el cigarrillo. Estos papeles son, hoy en día, conocidos bajo el nombre de papel “LIP”, por “Low Inflammation Proclivity” (bajo potencial incendiario en español), y comprenden unas bandas tratadas LIP con una formulación filmógena adecuada para taponar los poros del papel y reducir así la permeabilidad del papel en estas zonas. La alternancia de las zonas tratadas con la formulación filmógena con unas zonas no tratadas permite reducir el potencial de inflamación del papel, privando parcialmente de oxígeno el cono de combustión del cigarrillo cuando éste alcanza las zonas de permeabilidad reducida (cerrada).

45 Las zonas LIP tienen, sin embargo, un efecto nefasto sobre las tasas de alquitrán, de nicotina y de monóxido de carbono por cigarrillo, ya que reducen la porosidad natural del papel. Por lo tanto, se ha propuesto aumentar de manera significativa su porosidad inicial aplicando sobre el papel unas sales de combustión antes del tratamiento de las zonas por la formulación filmógena.

50 Se ha propuesto también recubrir la totalidad o parte del papel con unas sales retardadoras de combustión que provocan unas reacciones endotérmicas cuando tiene lugar la combustión del papel. Su combustión genera, en cambio, dióxido de carbono (CO₂), dinitrógeno (N₂) y agua.

55 Las zonas tratadas son generalmente unos anillos transversales realizados en la totalidad o parte del cigarrillo. Sin embargo, el tratamiento discreto de la hoja de papel en bandas sucesivas y separadas por unas zonas no tratadas por la formulación filmógena, crea unas tensiones en la hoja de papel que generan, frecuentemente, unos problemas cuando tiene lugar la transformación del papel, en particular en la puesta en bobina del papel tratado. El papel tiende, en efecto, a abombarse a nivel de zonas localizadas.

60 En este caso, la propensión de los cigarrillos a causar incendios se ha evaluado según el método de ensayo ASTM E 2187-04. Este método de ensayo mide la probabilidad de que un cigarrillo colocado sobre un sustrato produzca suficiente calor para mantener la combustión del cilindro del tabaco, sea cual sea la composición del tabaco utilizada. Cada determinación consiste en colocar un cigarrillo encendido sobre una superficie horizontal que se compone de un número dado de capas de papel filtro (diez capas).

Se determina entonces si el cigarrillo continúa consumiéndose hasta el principio del extremo del papel.

65 Se efectúan cuarenta determinaciones (que constituyen un ensayo) para obtener la probabilidad relativa de que el cigarrillo continuará consumiéndose a pesar de la absorción de calor del sustrato.

- Además del ensayo de evaluación del potencial incendiario según el método de ensayo ASTM E 2187-04, también es posible evaluar el porcentaje de cigarrillos que se apagan en combustión libre (FASE, por "Free Air Self Extinguishment"). La combustión libre se caracteriza en este caso por la capacidad del cono de fuego del cigarrillo para recorrer la totalidad del cigarrillo a pesar de la presencia de las zonas tratadas, no siendo el cigarrillo solicitado por ninguna aspiración.
- Por último, se ha realizado también un ensayo de difusividad, que permite predecir más rápidamente y más fácilmente el carácter LIP de un papel. Este ensayo se realiza en las zonas tratadas LIP midiendo la capacidad del papel para difundir el dióxido de carbono. La predicción da buenos resultados cuando la difusividad del dióxido de carbono es inferior a 0,3 cm/s, y más preferentemente inferior a 0,2 cm/s.
- El aparato que ha servido para la medición de la difusividad es el aparato de la compañía SODIM - medidor de difusión D-95.
- Las formulaciones a base de compuestos filmógenos se aplican generalmente por estampación, típicamente por heliografía, serigrafía, o también flexografía y deben presentar por lo tanto unas características de extracto seco y de viscosidad particulares.
- Sin embargo, se ha observado que la utilización de los papeles LIP afectaba a los aspectos funcionales del cigarrillo, en particular a su sabor, a la integridad de sus cenizas, a la tasa efectiva de monóxido de carbono, etc. Por otra parte, se ha constatado que cuando un fumador vuelve a encender su cigarrillo a nivel de las zonas tratadas LIP, se modifica el sabor y la tasa de monóxido de carbono.
- Un objetivo de la solicitud es proponer un nuevo papel LIP capaz de preservar los aspectos funcionales del cigarrillo sin generar por tanto efectos secundarios agravantes sobre la tasa de monóxido de carbono, de nicotina y de alquitrán, incluso después de volver a encender el cigarrillo. Por ejemplo, se busca obtener un papel que presente un nivel de FASE inferior o igual a 50% para el bienestar de los fumadores, así como un porcentaje de cigarrillos consumidos según el ensayo ASTM inferior o igual al 25%.
- De manera secundaria, otro objetivo de la solicitud es proponer un papel LIP que sea más fácil de transformar.
- Para ello, la invención propone un papel para un artículo para fumar, en particular para un cigarrillo, que comprende unas zonas tratadas con una formulación de recubrimiento adecuada para reducir el potencial incendiario de dicha zona tratada, en el que la formulación comprende unas nanopartículas de celulosa que presentan una dimensión media (d50) inferior o igual a cinco micrómetros.
- La celulosa está constituida realmente por un homopolisacárido lineal compuesto por β D-glucopiranosas unidas juntas en β 1-4. La estructura química de la celulosa está, por lo tanto, compuesta por unidades de celobiosa que se repiten, llevando cada monómero tres grupos hidroxilos. La capacidad para formar unos enlaces por puente de hidrógeno desempeña, por lo tanto, un papel directo sobre las propiedades físicas de la celulosa.
- De manera general, la longitud de la cadena de polímeros varía según la fuente de celulosa y la parte de la planta en cuestión. Por ejemplo, la celulosa nativa de la madera tiene un grado de polimerización (DP) de aproximadamente 10000 grupos glicopiranosas, mientras que la celulosa nativa del algodón tiene un DP de aproximadamente 15000.
- La micro-fibrilla de celulosa es la base estructural de la celulosa, formada durante la biosíntesis. Comprende hemicelulosa, celulosa para-cristalina y celulosa.
- La nano-fibra de celulosa está elaborada a partir de celulosa nativa que ha sufrido unos tratamientos específicos tradicionales con el fin de deshacerse de la lignina. Después se blanquea.
- Se pueden distinguir dos familias de partículas de celulosas a escala nanométrica, comprendiendo la primera unos nanocristales de celulosa (NC - también conocidos bajo el nombre inglés de "whiskers"), estando la segunda constituida por celulosa micro-fibrilada (NFC).
- Los términos de celulosa micro-fibrilada, micro-cristalita y microcristal se utilizan asimismo a pesar de sus dimensiones a escala nanométrica (micro-fibrillas de celulosa y nano-fibrillas de celulosa).
- Los nanocristales de celulosa se pueden preparar a partir de diversas fuentes de celulosa (lino, cáñamo, plantas anuales, paja de arroz, algodón, frondosas, resinosas, sisal, etc.) por hidrólisis ácida tras unos tratamientos tradicionales de cocción y de blanqueo.
- El análisis por microscopía de barrido permite caracterizar la forma de las nanofibras cuyas dimensiones y formas de nanocristales dependen de la naturaleza de la fuente celulósica, así como de las condiciones de hidrólisis, de temperatura, de tiempo y de la pureza del material de base (porcentaje de celulosa y de hemicelulosa en la

composición ligno-celulósica de la fibra).

Las dimensiones típicas de los nanocristales de celulosa varían de 5 a 10 nm en diámetro y de 100 a 500 nm en longitud. Su forma se parece a unos nanotubos (nano-bastoncillos).

5 La celulosa nano-fibrilada se extrae de un procedimiento de desintegración mecánica de la fibra de madera, tras los tratamientos químicos tradicionales de cocción y de blanqueo.

10 La celulosa nano-fibrilada puede ser vista como un compuesto celulósico moderadamente degradado con una alta superficie específica. Está compuesta por nanofibras individualizadas que presentan unas dimensiones laterales del orden de 10 a 100 nm y de una longitud que puede ir hasta el micrón, y consiste en una alternancia de zonas cristalinas y amorfas.

15 Dichas nanopartículas de celulosa (NC y NFC) pueden ser utilizadas como un pigmento y aumentar las propiedades barreras de los bio-compuestos.

Algunos aspectos preferidos, pero no limitativos, son los siguientes:

20 - las nanopartículas comprenden unas nanofibras, unos nanotubos, unos nanofilamentos y/o unos nano-bastoncillos;

- las nanopartículas tienen por lo menos una dimensión inferior o igual a 100 nm cuando se toman individualmente;

25 - las nanopartículas son celulosa nano-dispersada (NDC);

- las zonas son tratadas además con una formulación que comprende un compuesto filmógeno, tal como el almidón, la carboximetilcelulosa, y/o la metilcelulosa;

30 - la formulación comprende además un compuesto filmógeno, tal como el almidón, la carboximetilcelulosa, y/o la metilcelulosa;

35 - las zonas tratadas están separadas entre sí por unas zonas no tratadas por la formulación de recubrimiento, y por que dichas zonas no tratadas por la formulación de recubrimiento son tratadas con unas sales aceleradoras de combustión;

- las sales aceleradoras de combustión se aplican exclusivamente en las zonas no tratadas;

40 - las zonas tratadas son unas bandas que se extienden transversalmente, que tienen una anchura comprendida entre cuatro y ocho milímetros, y espaciadas de dos en dos en una distancia comprendida entre quince y veinte milímetros; y

- la formulación comprende además unos pigmentos, en particular hidróxido de aluminio.

45 Según un segundo aspecto, la invención se refiere a un artículo para fumar que comprende un papel de acuerdo con la invención.

Según un último aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un papel de acuerdo con la invención y que comprende las etapas siguientes:

50 - proporcionar un papel para artículo para fumar, y

55 - aplicar en unas zonas discretas del papel por lo menos una capa de una formulación de recubrimiento adecuada para reducir el potencial incendiario de dichas zonas discretas, comprendiendo dicha formulación unas nanopartículas de celulosa.

Algunos aspectos preferidos pero no limitativos del procedimiento de fabricación según la invención son los siguientes:

60 - el procedimiento comprende además una etapa de aplicación de por lo menos una capa de sales aceleradoras de combustión en unas zonas no tratadas con la formulación de recubrimiento;

- el procedimiento comprende además una etapa de aplicación de una capa de almidón en las zonas tratadas;

65 - la formulación que comprende unas nanopartículas de celulosa comprende además almidón, y el procedimiento se caracteriza por que comprende además una etapa durante la cual se mezcla la formulación

a base de nanopartículas de celulosa con almidón previamente a la aplicación de dicha formulación sobre el papel;

- 5 - las nanopartículas se aplican en forma hidratada en una solución acuosa que comprende entre el 5 y el 15% de extracto seco de nanopartículas; y
- las capas se aplican por heliografía, serigrafía o flexografía.

10 Otras características, objetivos y ventajas de la presente invención aparecerán mejor con la lectura de la descripción detallada siguiente, y con relación a los dibujos adjuntos dados a título de ejemplos no limitativos, y en los que:

La figura 1 es un ejemplo de artículo para fumar;

15 La figura 2 es una vista explosionada de un artículo para fumar del tipo de la figura 1; y

La figura 3 es una vista en sección de una forma de realización de un papel de acuerdo con la invención (no a escala).

20 Se ha representado en la figura 1 un ejemplo de artículo para fumar para el cual se puede aplicar la invención. Se trata en la presente memoria de un cigarrillo que comprende una barra de tabaco 20 encerrada en un papel 10 y un filtro 30.

Las figuras 2 y 3 representan unos papeles para artículo para fumar 1 conformes a la presente invención.

25 El papel 10 utilizado en la presente memoria tiene una permeabilidad natural inicial (es decir antes de cualquier tratamiento) comprendida entre 10 Coresta y aproximadamente 200 Coresta, preferentemente del orden de 10 a 80 Coresta, más preferentemente de 60 a 80 Coresta. Puede tratarse de cualquier papel para artículo para fumar del comercio.

30 Con el fin de hacer que este papel sea 10 LIP, éste es tratado con el fin de formar una serie de zonas 11 que tienen unas propiedades que tienen un bajo potencial incendiario (zonas LIP).

35 Para ello, durante una primera etapa, se aplica sobre el papel una formulación de recubrimiento 13 adecuada para reducir su porosidad taponando por lo menos parcialmente la totalidad o parte de los poros. En la presente memoria, la formulación 13 se aplica preferentemente de manera discreta. Por ejemplo, se forman unas bandas 11 tratadas que se extienden transversalmente sobre el papel, de una anchura comprendida entre aproximadamente cinco milímetros y ocho milímetros, y separadas las unas de las otras en una distancia comprendida entre quince y veinte milímetros aproximadamente.

40 Según la invención, la formulación de recubrimiento 13 comprende en particular unas nanopartículas de celulosa 13a.

45 Por nanopartículas de celulosa 13, se entenderá en la presente memoria celulosa cuyas partículas tienen una dimensión media d_{50} inferior o igual a cinco micrómetros, y/o cuyas fibras tomadas individualmente tienen por lo menos una dimensión inferior a 100 nm.

50 Esta dimensión media d_{50} es una dimensión media de las nanopartículas que tienden a ensamblarse en forma de agregados (o grupos) y representa la distribución granulométrica acumulada en diámetro equivalente de las partículas tomadas en el punto 50%. Por ejemplo, una nanofibra de celulosa primaria conveniente para la realización de la invención puede tener un grosor del orden de veinte nanómetros para una longitud de una centena de nanómetros, mientras que el 50% de los grupos formados por las nanofibras tendrá un diámetro equivalente inferior al d_{50} de la nanofibra, típicamente aproximadamente tres a cuatro micrómetros.

55 La utilización de dichas partículas presenta una doble ventaja: por un lado, el material de base de la formulación, es decir la celulosa, presenta una gran compatibilidad con el material utilizado en la fabricación del papel 20, que está realizado también a partir de celulosa. Por otro lado, el recubrimiento del papel con unas nanopartículas de celulosa permite reducir la porosidad natural del papel. En efecto, las nanopartículas rellenan parcialmente los poros naturales del papel y crean una sub-red de poros artificiales dentro de los poros naturales iniciales (aumento del número de poros del papel y reducción de su dimensión respectiva).

60 Las zonas tratadas 11 del papel tienen, por lo tanto, una permeabilidad más baja que las zonas no tratadas 12 por la formulación, y permiten obtener unos porcentajes de alquitrán, nicotina y monóxido de carbono sustancialmente similares a la tasa del papel no tratado de igual permeabilidad natural que las zonas tratadas 11, confiriendo al mismo tiempo al papel 10 un carácter LIP. Por lo tanto, se puede conservar naturalmente el aspecto poco tóxico del papel 10 para artículo para fumar 1, reduciendo al mismo tiempo su permeabilidad en unas zonas discretas 11.

65

Por otro lado, se ha observado que los papeles 10 que comprenden la formulación 13 que contiene unas nanopartículas de celulosa en las zonas discretas 11 presentaban una difusividad similar, o incluso idéntica a la difusividad de los papeles que tienen naturalmente la misma porosidad inicial.

5 En consecuencia, la utilización de nanopartículas de celulosa permite reducir artificialmente la permeabilidad del papel en unas zonas delimitadas, de manera que se obtenga un papel que tiene un bajo potencial incendiario, preservando al mismo tiempo su difusividad, lo cual confirma que el papel así obtenido permite realizar unos artículos para fumar que presentan una toxicidad (tasa de nicotina, alquitrán y monóxido de carbono) sustancialmente similar a la de un papel no tratado "LIP". En efecto, la microcapilaridad o la microtortuosidad
10 obtenidas gracias a las partículas de nanocelulosa permiten un mejor intercambio de gases en comparación con las formulaciones filmógenas convencionales, que se limitan a taponar los poros por ocultación (con el fin de reducir la porosidad natural del papel) y forman un obstáculo para la difusión de los gases a través del papel.

15 La formulación de recubrimiento 13 comprende también unos elementos tales como unos aglutinantes, unos aditivos, unos pigmentos (por ejemplo hidróxido de aluminio), etc. en unas proporciones de acuerdo con las formulaciones LIP convencionales.

20 La celulosa es preferentemente de origen vegetal. Se trata por ejemplo de nanocristales de celulosa (NC) o de celulosa micro-fibrilada (NFC).

Por otro lado, las nanopartículas pueden ser unas nanofibras, unos nanotubos, unos nanofilamentos o también unos nano-bastoncillos.

25 Preferentemente, las nanopartículas son unas nanofibras, que pueden ser fibriladas o no fibriladas.

En los ejemplos siguientes, se describirá por ejemplo la utilización de partículas de celulosa nanodispersada (o NDC), sola o en mezcla con otros compuestos de tamaño equivalente o a escala micrométrica. La celulosa nanodispersada es una nanofibra insoluble en agua que presenta fuertes capacidades de retención de agua, incluso a altas temperaturas y bajo importantes fuerzas de cizallamiento. Típicamente, una solución acuosa que comprende
30 el 10% de celulosa nanodispersada en extracto seco se presenta en forma de gel, mientras que con un extracto seco del 40% de celulosa nanodispersada, la solución se comporta como un polvo seco, siendo al mismo tiempo totalmente vegetal.

35 En este caso, las nanopartículas se aplican en forma hidratada en una solución acuosa que comprende entre el 5 y el 15% de extracto seco de nanopartículas, preferentemente aproximadamente el 10%. Puede tratarse por ejemplo de la celulosa nanodispersada Arbocel MF 40-100 Ultrafine comercializada por la compañía JRS PHARMA.

40 Según una forma de realización preferida, la dimensión media d50 de las nanofibras de celulosa nanodispersada es inferior a un micrómetro.

45 Por otra parte, la celulosa nanodispersada se aplica preferentemente en forma de gel, con el fin de que presente una mejor retención de agua. De esta manera, la celulosa nanodispersada penetra sólo en los poros en la superficie del papel (en un grosor de aproximadamente 4 a 6 micrómetros para un grosor total de papel de una treintena de micrómetros por ejemplo) recreando unos enlaces de hidrógeno de manera que se taponen parcialmente los poros en la superficie y se cree una estructura de poros más densa a escala nanométrica.

50 La capa de celulosa nanodispersada 13 se aplica, por lo tanto, en unas zonas discretas sobre el papel 10, preferentemente fuera de la máquina de papel. En particular, se puede aplicar en una máquina de estampación, típicamente por flexografía, heliografía o también serigrafía.

55 Para ello, es posible por ejemplo aplicar una máscara adaptada a las dimensiones de las zonas no tratadas 12 sobre el papel, de manera que se estampen las bandas LIP 11 con precisión. Dicha técnica de estampación local de zonas discretas sobre papel es conocida por el experto en la materia especializado en la estampación, y por lo tanto no se detallará más en esta descripción.

60 La utilización de máquinas de estampación es, en efecto, más flexible que la de una máquina de papel y permite integrar más fácilmente las diferentes tensiones mecánicas que pueden variar de un artículo para fumar a otro (formulación de recubrimiento utilizada variable en función de la calidad del tabaco utilizado para el artículo para fumar, presión aplicada sobre el papel, viscosidad de la formulación, etc.).

65 Por otro lado, la formulación 13 se puede aplicar en una o varias pasadas, comprender unas cargas diferentes (porcentaje de extracto seco, pigmentos, etc.) y/o estar compuesta por materiales diferentes en cada pasada.

Por ejemplo, con el fin de aumentar todavía más el efecto LIP de las zonas tratadas 11, es posible aplicar dos formulaciones de recubrimiento diferentes 13a, 13b (como se ilustra en la figura 3) en por lo menos dos pasadas consecutivas, comprendiendo la primera pasada una formulación de recubrimiento 13a a base de celulosa

nanodispersada, y comprendiendo la segunda pasada una formulación de recubrimiento 13b a base de un compuesto filmógeno convencional tal como almidón, alcohol polivinílico, metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, etc. En efecto, la solicitante observó que la celulosa nanodispersada 13a permitía que los aglutinantes y aditivos (y en particular el compuesto filmógeno 13b) presentes en la formulación 13, se mantuvieran mejor en la superficie, mejorando así sus prestaciones respectivas.

Como variante, la formulación de recubrimiento 13 comprende, al mismo tiempo, celulosa nanodispersada y el compuesto filmógeno, por ejemplo almidón, de manera que la celulosa nanodispersada y el almidón sean aplicados simultáneamente en el papel.

Ya sean la celulosa nanodispersada y el almidón aplicados separada o simultáneamente sobre el papel, se observa que el efecto LIP obtenido (es decir la reducción de potencial incendiario) es el resultado de una sinergia entre la celulosa nanodispersada y el almidón. En efecto, no sólo se obtiene un papel 10 que presenta un bajo potencial incendiario, sino que además este potencial es más reducido que el que se hubiera obtenido aplicando únicamente celulosa nanodispersada o almidón en unas proporciones similares.

Por otra parte, la difusividad del papel 10 en las zonas tratadas 11 es elevada, de manera que la toxicidad (tasa de nicotina, alquitrán y monóxido de carbono por cigarrillo) del papel 10 obtenido sigue estando de acuerdo con las normas generalmente impuestas (10 mg por cigarrillo para el alquitrán, 1 mg por cigarrillo para la nicotina y 10 mg por cigarrillo para el monóxido de carbono).

Por último, el porcentaje FASE es también mejor que en el caso de la utilización del almidón sólo.

La tabla siguiente recoge unos ejemplos de formulaciones que comprenden al mismo tiempo celulosa nanodispersada y almidón aplicados en unas zonas discretas sobre un papel para artículo para fumar.

En todos los casos, aunque se trate de recubrimientos aplicados en una estación de recubrimiento o en varias, para este plan de ensayos, sólo se ha recubierto una fracción de la superficie del papel en bandas transversales 11 de 7 mm de anchura separadas cada 18 a 20 mm.

Industrialmente, este tipo de plan de ensayo es accesible en máquina de estampación por heliografía, flexografía o serigrafía, y más particularmente en una máquina de flexografía que comprende de 1 a 8 estaciones de estampación.

Los ensayos ASTM y FASE se han realizado en unos cigarrillos 1 confeccionados industrialmente a partir de los papeles obtenidos de acuerdo con el tratamiento indicado. Los papeles 10 que han servido han sido tratados uniformemente con unas sales aceleradoras de combustión (citrato de potasio).

En el ensayo nº 1, la formulación de recubrimiento 13 comprende un volumen de 69 cm³/m² de celulosa nanodispersada, que tiene un extracto seco del 10% (que corresponde a un depósito teórico de 6,9 g/m²).

En el ensayo nº 2, la formulación de recubrimiento 13 comprende un volumen de 55 cm³/m² de almidón (Perfectafilm 150 - almidón de maíz modificado), que tiene un extracto seco del 10% (que corresponde a un depósito teórico de 5,1 g/m²).

En el ensayo nº 3, la formulación de recubrimiento 13 comprende una mezcla igual (50/50) de almidón y de celulosa nanodispersada en una solución que presenta un extracto seco del 10%, con un volumen de 55 cm³/m² (que corresponde a un depósito teórico de 5,5 g/m²).

En los ensayos nº 4, 5 y 6, se aplicaron dos formulaciones diferentes 13a, 13b sucesivamente sobre el papel. La primera formulación 13a es a base de celulosa nanodispersada, mientras que la segunda formulación 13b es a base de almidón.

Los volúmenes de los cilindros de transferencias se seleccionan con el fin de poder transferir en teoría 2,1 g/m² seco de celulosa nanodispersada, cantidad constante para los tres ensayos, y unos reportes teóricos diferentes de almidón, a saber 1,0 g/m² de almidón para E4, 2,0 g/m² de almidón para E5, 2,6 g/m² de almidón para E6.

	NDC	Almidón	Mezcla NDC+almidón	NDC + ALMIDÓN (en depósito individual)		
	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6
Depósito teórico (g/m ²)	1,5	5,1	5,5	NDC: 2,1 Almidón: 1,0	NDC: 2,1 Almidón: 2,0	NDC: 2,1 Almidón: 2,6
Depósito evaluado después del recubrimiento (g/m ²)	1,3	3,5	4	2,7	3,3	3,2

ES 2 539 461 T3

	NDC	Almidón	Mezcla NDC+almidón	NDC + ALMIDÓN (en depósito individual)		
	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6
Transferencia media (%)	87	69	73	87	73	68
Permeabilidad del soporte de base citrado (CU)	40	40	40	40	40	40
Permeabilidad de las zonas LIP (CU) (media sobre 40 mediciones)	14,7	5,4	6,0	5,4	6,0	5,0
Efecto LIP: Ensayo ASTM E2187-04 (% de cigarrillos totalmente consumidos) LIP si <25%	100	50	21	50	22	17
% de cigarrillos apagados en combustión libre FASE	0	70	30	55	45	60
Difusividad de zona LIP -aparato Sodim (cm/s)	0,838	0,075	0,187	0,143	0,108	0,087

Se obtiene por lo tanto un mejor compromiso entre la porosidad del papel 10, el efecto LIP obtenido y la difusividad del papel (toxicidad del artículo).

- 5 El procedimiento puede comprender además una etapa durante la cual se cubre la totalidad o parte de la superficie del papel 10 con unas sales aceleradoras de combustión 14, con el fin de reducir las tasas de nicotina, alquitrán y monóxido de carbono por cigarrillo.

10 Según una forma de realización preferida, el recubrimiento 14 se realiza en unas zonas discretas, y más preferentemente en la totalidad o parte de las zonas no tratadas 12 por la formulación de recubrimiento 13. Preferentemente, las sales se aplican sobre el conjunto de las zonas 12 del papel que no han recibido ningún tratamiento LIP.

15 En efecto, la solicitante se ha percatado del hecho de que el recubrimiento de las zonas LIP con las sales aceleradoras, de acuerdo con las técnicas de la técnica anterior, adolecía de numerosos inconvenientes.

20 En primer lugar, las sales aceleradoras 14 tienen como objetivo acelerar la combustión del cigarrillo, mientras que la formulación de recubrimiento 13 tiene por objetivo limitar la aportación en dióxigeno para reducir la combustión del cigarrillo. Los efectos respectivos de las sales aceleradoras 14 y de la formulación 13 son por lo tanto opuestos, y el recubrimiento total del papel 10 con las sales aceleradoras implica la utilización de una formulación que reduce aún más la permeabilidad del papel con el fin de compensar el efecto de las sales.

25 Por otro lado, el recubrimiento de la totalidad del papel 10 crea unas zonas que presentan un tratamiento de superficie menos extenso, es decir las bandas no tratadas 12 por la formulación, que generan unas tensiones de superficie que son el origen de muchos problemas durante la transformación del papel 10. Aplicando las sales aceleradoras 14 sólo a nivel de las zonas no tratadas 12 por la formulación, se puede reequilibrar así las tensiones en la superficie del papel 10. El papel 10 es por lo tanto más fácilmente transformable, lo cual reduce además el desperdicio.

30 Por último, el recubrimiento local de sales reductoras 14 permite reducir la cantidad total de sales aplicadas sobre el papel 10, y permite por lo tanto hacer ahorros sustanciales en materia de cantidad de producto utilizado. Sin embargo, esta etapa implica también unas dificultades suplementarias en su realización con respecto al recubrimiento total del papel, en la medida en la que las sales 14 deben ser aplicadas selectivamente sobre el papel 10. Esto está facilitado, sin embargo, por el recubrimiento del papel 20 con las sales 14 sobre unas máquinas de estampación.

Las sales aceleradoras 14 son convencionales y pueden, por ejemplo, ser seleccionadas de entre el citrato de potasio o el citrato de sodio.

40 Por otra parte, las bandas 12 de sales aceleradoras y las bandas 11 tratadas LIP no se aplican necesariamente en una misma cara del papel 10. Por ejemplo, es posible aplicar las bandas LIP 11 sobre una cara del papel 10, y las bandas de sales aceleradoras 12 sobre la otra cara del papel 10, entre las bandas LIP 11. Como variante, las bandas LIP 11 y las bandas 12 de sales aceleradoras se aplican al mismo tiempo sobre las dos caras del papel.

45 La superficie recubierta por la formulación LIP 13 está comprendida preferentemente entre el 10% y el 45%, preferentemente entre el 15% y el 35% y más preferentemente entre el 20% y el 33% de la superficie total equivalente a una cara.

Por otra parte, la superficie recubierta de sales aceleradoras 14 está comprendida entre el 90% y el 55%,

preferentemente entre el 85% y el 60% y más preferentemente entre el 80% y el 67% de la superficie total equivalente a una cara.

5 De acuerdo con este modo de realización de la invención, el aumento del gramaje se realiza por lo tanto en el conjunto de la superficie, y no está limitado a unas bandas localizadas que corresponden a las bandas tratadas LIP 11.

10 La variación de gramaje llevada al metro cuadrado de papel terminado generado por el tratamiento acelerador de combustión varía del 0,5 al 5% del gramaje inicial del papel de cigarrillo de base, preferentemente del 1% al 4% y más preferentemente del 1,5 al 3,5%.

15 La variación de gramaje llevada al metro cuadrado de papel terminado generado por el tratamiento LIP varía, por su parte, del 1 al 10% del gramaje inicial del papel de cigarrillo de base, preferentemente del 3% al 6%, de tal manera que la variación global por metro cuadrado con respecto al papel no tratado está comprendida entre el 1,5 y el 15%.

Se describirán ahora algunos ejemplos de papeles 10 para artículo para fumar de acuerdo con la invención, así como unos resultados de los ensayos realizados sobre estos papeles, en particular unos ensayos de difusividad, FASE, ASTM E2177-04, o también la medición de la permeabilidad de las zonas LIP, etc.

20 Estos ejemplos se realizaron en línea gracias a un procedimiento de estampación por flexografía.

25 Durante estos ensayos, la "cara tela", que corresponde convencionalmente a la cara del papel que está en contacto con la tela de formación y de drenaje de la máquina de papel de mesa plana, denominada de Foudrinier, se ha tratado con la formulación de recubrimiento. En efecto, esta cara del papel es más macroporosa que la "cara anti-tela" o cara "fieltro" que corresponde a la cara opuesta, debido a su proximidad con los elementos de drenaje sobre la máquina. Sin embargo, también se puede considerar el tratamiento de la cara fieltro.

30 Es importante señalar que es posible aplicar la cara tratada con la formulación de recubrimiento LIP 13 en contacto con la barra de tabaco 20 o disponerla sobre el exterior del artículo para fumar sin que afecte significativamente, desde el punto estadístico, a los resultados de los ensayos ASTM y FASE. En los ejemplos siguientes, la cara tratada por la formulación de recubrimiento se ha puesto en contacto con la barra de tabaco.

35 Industrialmente, este tipo de plan de ensayo es accesible sobre máquina de estampación heliográfica o flexográfica. Por ejemplo, una máquina de estampación flexográfica que comprende de una a ocho estaciones de estampación es conveniente para la realización de la invención.

Se han ensayado dos tipos de papeles de base:

40 El primer tipo de papel 10 presenta un gramaje inicial de 25,5 g/m² y una permeabilidad de 70 Coresta. Comprende además el 27% de carbonato de calcio y está tratado uniformemente con un 1,3% de citrato tripotásico como sal aceleradora de combustión (estando el nivel de tratamiento expresado en porcentaje de ácido cítrico anhidro con respecto al peso del papel).

45 El segundo tipo de papel 10 presenta también un gramaje inicial de 25,5 g/m², una permeabilidad de 70 Coresta, y un 27% de carbonato de calcio, pero no está citrado uniformemente.

50 Los dos tipos de papel 10 son tratados con la formulación de recubrimiento LIP 13 de acuerdo con una forma de realización de la invención, mediante recubrimiento de unas bandas 11 de siete milímetros separadas cada veinte milímetros utilizando cuatro estaciones de recubrimiento sucesivas.

55 El segundo tipo de papel está recubierto en las zonas no tratadas LIP 12 con citrato tripotásico 14 como sal aceleradora de combustión en las otras estaciones disponibles de la máquina de estampación. Las concentraciones en extracto seco de sal cítrica ensayadas en E-10 y E-11 son respectivamente del 7% y del 3%. Estas concentraciones han permitido acercarse a la tasa final prevista del 1,3% en citrato tripotásico expresado en ácido cítrico anhidro en el papel final (obtenido por tratamiento sobre las zonas no LIP únicamente).

CONFIGURACIÓN DE LOS ENSAYOS (g/m ²)	Primer tipo de papel			Segundo tipo de papel	
	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11
	NDC: 1,1 Almidón: 2,6	NDC: 2,1 Almidón: 2,0	NDC: 3,0 Almidón: 2,0	NDC: 2,1 Almidón: 2,0	NDC: 2,1 Almidón: 2,0
Depósito LIP teórico sobre las bandas (g/m ²)	3,7	4,1	5,0	3,7	4,1
Depósito LIP evaluado después del recubrimiento sobre las bandas (g/m ²)	2,8	3,1	3,6	2,8	3,3
Depósito teórico en citrato de tripotasio/gramaje de soporte (g/m ²)	X			0,54	0,56

ES 2 539 461 T3

CONFIGURACIÓN DE LOS ENSAYOS (g/m ²)	Primer tipo de papel			Segundo tipo de papel	
	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11
	NDC: 1,1	NDC: 2,1	NDC: 3,0	NDC: 2,1	NDC: 2,1
Gramaje papel final (g/m ²)	26,3	26,4	26,5	26,3	26,9
Ácido cítrico anhidro/papel final (%)	1,3	1,3	1,3	1,25	1,31
Permeabilidad del soporte de base citrado en CU	70	70	70	70	70
Permeabilidad de las zonas LIP (media sobre 40 mediciones) (CU)	19	11	9	17	10
Efecto LIP ensayo ASTM E2187-04 (% de cigarrillos consumidos) LIP si <25%	90	57	22	62	10
% de cigarrillos apagados en combustión libre FASE	0	0	40	0	30
Difusividad de la zona LIP - Aparato Sodim (cm/s)	0,216	0,198	0,120	0,215	0,177

El plan de experimentos se realiza con un aumento progresivo de celulosa nanodispersada 13 sobre las primeras estaciones de flexografía con el fin de reestructurar natural y significativamente el soporte cuya permeabilidad Sodim es de 70 Coresta.

5 En los ensayos n° 7 a 11, se aplican sucesivamente dos formulaciones 13a, 13b diferentes sobre las zonas a tratar LIP del papel. La primera formulación 13a es a base de celulosa nanodispersada, mientras que la segunda formulación 13b es a base de almidón.

10 Los volúmenes de los cilindros de transferencia se seleccionan con el fin de poder transferir, en teoría:

- para los ensayos n° 7 y 10: 1,1 g/m² en seco de celulosa nanodispersada 13a (V = 11 cm³/m²) y 2,6 g/m² de almidón 13b (V = 26 cm³/m²);
- 15 - para los ensayos n° 8 y 11: 2,1 g/m² en seco de celulosa nanodispersada 13a (V = 21 cm³/m²) y 2,0 g/m² de almidón 13b (V = 20 cm³/m²); y
- para el ensayo n° 9: 3,0 g/m² en seco de celulosa nanodispersada 13a (V = 30 cm³/m²) y 2,0 g/m² de almidón 13b (V = 20 cm³/m²).

20 Los ensayos n° 7 y 8 se refieren al primer tipo de papel 10, y los ensayos n° 10 y 11 se refieren al segundo tipo de papel 10 y comprenden además citrato de tripotasio 14 aplicado discretamente sobre el papel 10 a razón de un depósito teórico de 0,98 g/m² (V = 14 cm³/m² obtenido con 2 x 7 cm³/m² y un 3% de extracto seco) para el ensayo n° 10 y 1,08 g/m² (V = 36 cm³/m² con 3 x V = 12 cm³/m² y un 7% de extracto seco) para el ensayo n° 11.

25 En el ensayo n° 10, aproximadamente el 70% de la solución 14 de sales reductoras migra sobre el papel, lo que da como resultado una transferencia teórica de 0,69 g/m² en sal por zona(s) localizada(s), lo cual corresponde, en el caso de una superficie tratada 12 el 70% con respecto a la superficie inicial, a un aumento del gramaje global del papel final 10 por metro cuadrado de 0,48 g/m² debido a las sales.

30 Aplicando el mismo razonamiento para las bandas LIP 11, pero esta vez para el 30% de superficie restante, se obtiene un aumento teórico de gramaje de 0,78 g/m².

35 El aumento de depósito real sobre las bandas LIP 11 es de 2,8 g/m², es decir un aumento global de gramaje de 0,84 g/m². El gramaje final es de 26,8 g/m², es decir un tratamiento con sal expresada en ácido cítrico anhidro teórico del 1,1% teórico.

40 En el ensayo n° 11, se ha reducido la concentración de sales aceleradoras en la solución 14 y se ha aumentado el volumen de solución 14 recubierta sobre el papel 10 con el fin de "humedecer" más el papel 10 y descomprimirlo. En efecto, el recubrimiento de las zonas tratadas LIP 11 se realiza por pasadas sucesivas con secado entre cada pasada, lo cual, como ya se ha visto, crea unas tensiones en la superficie del papel 10 que tienden a ondularlo. Sometiendo a un tratamiento similar en términos de recuperación húmeda a la totalidad del papel 12, que implica unas humectaciones y unos secados sucesivos de las zonas no tratadas LIP 12, pero tratadas por las sales aceleradoras 14, también se puede equilibrar mejor las diferencias de tensiones entre las zonas que reciben el tratamiento LIP 11 y las zonas salinas 12. En la presente memoria, se han realizado tres tratamientos salinos sucesivos.

50 Si se aplica el mismo razonamiento que el anterior, el aumento de gramaje teórico de papel final relacionado con la sal es de 0,53 g/m², el relacionado con el tratamiento LIP es de 0,86 g/m², es decir un gramaje final de 26,9 g/m².

ES 2 539 461 T3

El porcentaje teórico expresado en ácido cítrico anhidro es próximo al 1,2% con respecto al papel final.

La evolución entre los ensayos E-7 y E-9 muestra de nuevo una mejor eficacia de la celulosa nanodispersada en la capacidad para reducir localmente la porosidad del papel 10 de cigarrillo.

5 Los ensayos ASTM, realizados con cigarrillos confeccionados industrialmente a partir de los papeles del primer tipo, totalmente citrados, muestran que el potencial incendiario del papel disminuye, ya que el número de cigarrillos que se consumen disminuye entre E-7 y E-9. Asimismo, el porcentaje FASE, relacionado con el placer del fumador, demuestra un comportamiento muy aceptable, ya que pasa del 0 al 40% para el papel más LIP.

10 La combinación E14 es un compromiso muy bueno entre el ensayo LIP según la norma ASTM y el ensayo FASE para los papeles totalmente citrados.

15 Por último, los valores de difusividad disminuyen con el potencial incendiario de los papeles ensayados, pero la toxicidad de los cigarrillos obtenidos sigue siendo inferior a la de los cigarrillos LIP convencionales.

20 La comparación de los ensayos realizados, por un lado sobre unos papeles totalmente citrados (primer tipo de papel) con los ensayos realizados en unos papeles recubiertos discretamente con la solución salina aceleradora de combustión (segundo tipo de papel), muestran que este tipo de recubrimiento 14 tiene poco impacto sobre la permeabilidad de las bandas LIP 11 (véanse en particular E-7 y E-10, y E-8 y E-11). Por consiguiente, la adición de sales aceleradoras en unas zonas discretas 12 sobre el papel 10 permite obtener mejores resultados en términos de toxicidad (mayor difusividad), conservando al mismo tiempo las propiedades de reducción del potencial de inflamabilidad (LIP) del papel 10.

25 Sin embargo, el efecto LIP según la norma ASTM es superior en el caso de los papeles recubiertos discretamente con la solución salina 14.

30 Por consiguiente, a permeabilidad equivalente, la aplicación de sales aceleradoras 14 entre las bandas tratadas LIP 11 únicamente permite aumentar significativamente el efecto LIP del papel 10 según la norma ASTM. Por otra parte, esta vía es muy prometedora en términos de impacto sobre los aspectos de tasa de monóxido de carbono, de nicotina y de alquitrán, ya que la difusividad y la permeabilidad muestran que esta nueva vía de tratamiento tiene pocos efectos sobre la toxicidad del papel 10, mientras que la ganancia en potencial de auto-extinción es significativa.

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Papel (10) para un artículo para fumar (1), en particular para un cigarrillo, que comprende unas zonas tratadas (11) con una formulación de recubrimiento (13) adecuada para reducir el potencial incendiario de dicha zona tratada, caracterizado por que la formulación (13, 13a) comprende unas nanopartículas de celulosa que presentan una dimensión media (d50) inferior o igual a cinco micrómetros.
- 10 2. Papel (10) según la reivindicación 1, caracterizado por que las nanopartículas (13, 13a) comprenden unas nanofibras, unos nanotubos, unos nanofilamentos y/o unos nanobastoncillos.
3. Papel (10) según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que las nanopartículas (13, 13a) tienen por lo menos una dimensión inferior o igual a 100 nm cuando se consideran individualmente.
- 15 4. Papel (10) según la reivindicación 3, caracterizado por que las nanopartículas (13) son celulosa nanodispersada (NDC).
- 20 5. Papel (10) según la reivindicación 4, caracterizado por que las zonas (11) están tratadas además con una formulación que comprende un compuesto filmógeno (13b) tal como el almidón, la carboximetilcelulosa y/o la metilcelulosa (13b).
- 25 6. Papel (10) según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la formulación (13) comprende además un compuesto filmógeno (13b) tal como el almidón, la carboximetilcelulosa y/o la metilcelulosa.
7. Papel (10) según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que las zonas tratadas (11) están separadas entre sí por unas zonas no tratadas (12) por la formulación de recubrimiento (13), y por que dichas zonas no tratadas (12) por la formulación de recubrimiento (13) están tratadas con unas sales aceleradoras de combustión (14).
- 30 8. Papel (10) según la reivindicación 7, caracterizado por que las sales aceleradoras de combustión (14) se aplican exclusivamente en las zonas no tratadas (12).
9. Papel (10) según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que las zonas tratadas (11) son unas bandas que se extienden transversalmente, que tienen una anchura comprendida entre cuatro y ocho milímetros, y espaciadas de dos en dos en una distancia comprendida entre quince y veinte milímetros.
- 35 10. Papel (10) según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la formulación (13) comprende además unos pigmentos, en particular hidróxido de aluminio.
- 40 11. Artículo para fumar (1), caracterizado por que comprende un papel (10) según una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Procedimiento de fabricación de un papel (10) según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
- 45 - proporcionar un papel (10) para artículo para fumar, y
- aplicar en unas zonas discretas (11) del papel (10) por lo menos una capa de una formulación de recubrimiento (13) adecuada para reducir el potencial incendiario de dichas zonas discretas (11), comprendiendo dicha formulación (13) unas nanopartículas de celulosa.
- 50 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que comprende además una etapa de aplicación de por lo menos una capa de sales aceleradoras de combustión (14) en unas zonas (12) no tratadas con la formulación de recubrimiento (13).
- 55 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado por que comprende además una etapa de aplicación de una capa de un compuesto filmógeno (13a) tal como almidón, carboximetilcelulosa, y/o metilcelulosa, en las zonas tratadas (11).
- 60 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 o 13, en el que la formulación (13) que comprende unas nanopartículas de celulosa comprende además un compuesto filmógeno (13a) tal como el almidón, la carboximetilcelulosa y/o la metilcelulosa, y el procedimiento está caracterizado por que comprende además una etapa durante la cual se mezcla la formulación (13) a base de nanopartículas de celulosa con el compuesto filmógeno previamente a la aplicación de dicha formulación (13) sobre el papel (10).
- 65 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado por que las nanopartículas se aplican en forma hidratada en una solución acuosa que comprende entre el 5 y el 15% de extracto seco de nanopartículas.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 16, caracterizado por que las capas (12, 13a, 14) se aplican por heliografía, serigrafía o flexografía.

FIG. 1

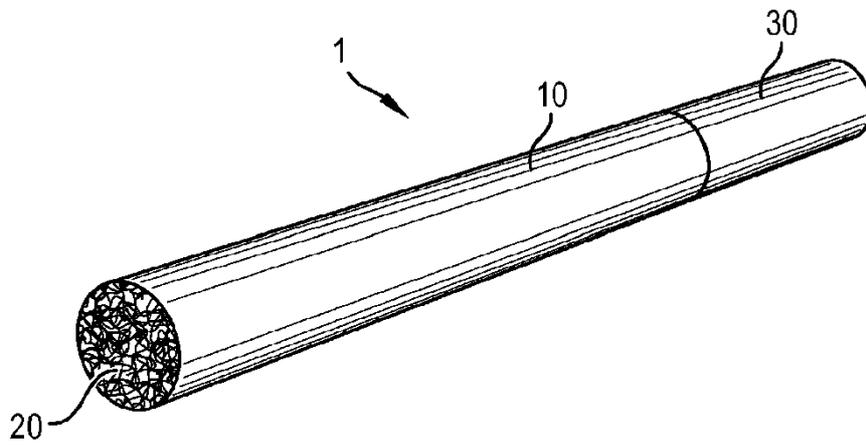


FIG. 2

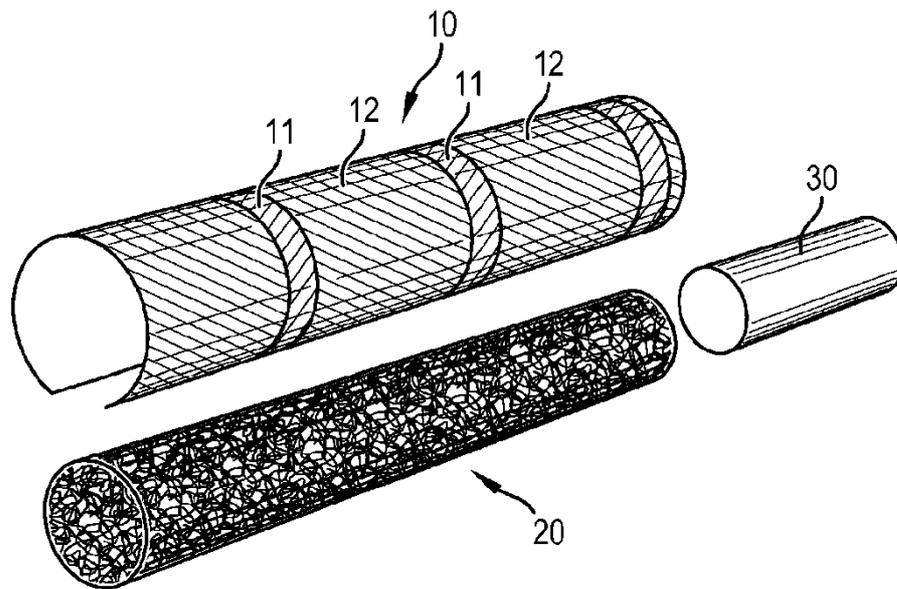


FIG. 3

