

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 659 355 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94119946.5**

51 Int. Cl.⁶: **A24D 3/08**

22 Anmeldetag: **16.12.94**

30 Priorität: **22.12.93 DE 4343920**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.95 Patentblatt 95/26

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

72 Erfinder: **Blöcker, Erich, Dr.**
Cheruskerstrasse 7
D-65719 Hofheim (DE)
Erfinder: **Schleicher, Andreas, Dr.**
Körnerstrasse 6
D-64683 Einhausen (DE)

54 **Filter zur Entfernung von Stickoxiden aus Tabakrauch.**

57 Ein Filter zur Entfernung von Stickstoffoxiden (NO_x) aus Tabakrauch besteht aus A) einen Polyarylethioether, B) gegebenenfalls einem herkömmlichen Filtermaterial und C) gegebenenfalls mindestens einen oberflächenaktiven Festkörper. Durch Einsatz dieses Filters wird insbesondere Stickstoffdioxid praktisch vollständig aus dem Rauch entfernt.

EP 0 659 355 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Filter zur Entfernung von Stickoxiden aus Tabakrauch.

Tabakrauch ist das beim Abbrand des Tabaks entstehende Aerosol und enthält bekannterweise eine sehr große Anzahl - man rechnet mit mehreren tausend - an chemischen Verbindungen. Die Gasphase des Tabakrauchs ist relativ einfach zusammengesetzt und enthält neben den bekannten Luftbestandteilen Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Cyanwasserstoff, Ammoniak, Stickoxide und Spuren von Schwefelwasserstoff und organischen Verbindungen (Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 6 (1992), S. 4435).

Neben den charakteristischen Geschmacksstoffen sind die bekanntesten und physiologisch relevantesten Bestandteile das Alkaloid Nicotin und die gasförmigen Giftstoffe wie Kohlenmonoxid, Stickoxide (NO_x) und Blausäure, sowie die Teerbestandteile, Acrolein und tabakspezifische Nitrosamine.

Es ist daher seit langem versucht worden, die Zusammensetzung des Tabakrauchs durch Filterpassage so zu beeinflussen, daß besonders giftige, sofort- oder langzeitwirkende Bestandteile entfernt werden, ohne den Geschmack des Rauches und seine vom Raucher gewünschte physiologische Wirkung allzusehr zu beeinträchtigen. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Entfernung bestimmter gasförmiger Inhaltsstoffe und der Teerbestandteile des Rauches, weniger auf die Herabsetzung des Nicotiningehaltes, gelegt.

Die zu diesem Zweck eingesetzten Filter enthalten adsorptiv wirkende Materialien von vorzugsweise faseriger oder hochporöser Struktur, z.B. Cellulosefasern (Krepppapierfilter), Celluloseacetatfasern, Polypropylenfasern, Aluminiumoxid, Kieselgel, Meerscham oder Aktivkohle.

Aktivkohlefilter adsorbieren selektiv je nach verfügbarer innerer Oberfläche bis zu 85 % der Gas/Dampfphasenbestandteile, dagegen so gut wie gar keine Partikelphase. Faser- und Pulver-Filter (außer Aktivkohle) halten dagegen bevorzugt die Partikelphase, d.h. die Teerbestandteile, zurück und haben daher besonders auffällige Auswirkungen auf den Geschmack des Tabakrauchs.

Im Tabakrauch sind zu 0,02 % der Gasphase Stickstoffoxide enthalten. Eine längerdauernde Einwirkung der die Atemwege und Schleimhäute reizenden Stickoxide kann zu Bronchitiden und Ödemen führen (Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 5 (1992), S. 4316). Es ist deshalb wünschenswert und schon seit längerem versucht worden, auch Stickoxide aus dem Tabakrauch durch spezielle Filterzusammensetzungen möglichst wirkungsvoll zu entfernen.

Eine teilweise Adsorption von Stickstoffmonoxid und Kohlenmonoxid wurde durch Übergangsmetallkomplexe mit Oximliganden auf einem inerten Granulat erreicht (GB-PS 2 150 806). Desweiteren wurde ein Tabakrauchfilter für Stickstoffmonoxid beschrieben, das durch Imprägnierung von Cellulose- oder Celluloseacetat-Fasern mit einem Komplex aus Eisen(II)-ion und niedrigmolekularem Thiol erhalten wurde (EP-A 351 252). Beide Methoden nutzen die Möglichkeit des NO-Moleküls zur leichten Bildung von Additionskomplexen mit geeigneten Übergangsmetall-Verbindungen.

Eine teilweise Entfernung von Stickstoffdioxid aus dem Tabakrauch wurde erreicht durch Imprägnierung eines nicht-oxidierbaren, partikelförmigen Adsorptionsmittels mit hoher Oberfläche bzw. hohem Porenvolumen mit einem Permanganatsalz (US-PS 3,434,479).

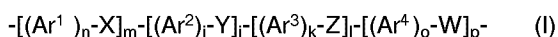
Bekannt ist ferner ein Verfahren zur selektiven Entfernung von toxischen Komponenten wie HCN und NO aus Zigarettenrauch. Hierbei werden auf herkömmliches Zigarettenfiltermaterial anorganische oder organische Substanzen aufgebracht, die während des Rauchvorganges die toxischen Verbindungen entfernen (DE-C 37 12 836).

Stickoxide, insbesondere Stickstoffdioxid, können praktisch vollständig aus Gasen und Flüssigkeiten durch Polyarylethioether entfernt werden (Deutsche Patentanmeldung P 43 28 450.7 vom 24. August 1993, Titel "Filtermaterial und Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Gasen und Flüssigkeiten").

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Tabakrauch-Filter zur Verfügung zu stellen, das Stickoxide (NO_x) praktisch quantitativ entfernen kann und einfach herzustellen ist.

Die Erfindung betrifft ein Filter zur Entfernung von Stickoxiden (NO_x) aus Tabakrauch, insbesondere von Stickstoffdioxid, bestehend aus

A) einem Polyarylethioether mit wiederkehrenden Einheiten der Formel



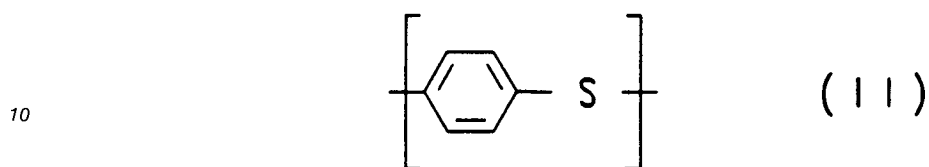
in Form von Fasern, Filmen und/oder Pulver, wobei Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, W, X, Y und Z unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind, die Indizes n, m, i, j, k, l, o und p unabhängig voneinander Null oder ganze Zahlen 1,2,3 oder 4 sind, wobei ihre Summe mindestens 2 ist, Ar¹, Ar², Ar³ und Ar⁴ Arylensysteme mit 6 bis 18 C-Atomen sind und W, X, Y und Z zweiwertige Verknüpfungsgruppen darstellen, ausgewählt aus -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -CO-, -CO₂- oder Alkyl- oder Alkyldengruppen mit 1 bis 6 C-Atomen,

B) gegebenenfalls einem herkömmlichen Filtermaterial und

C) gegebenenfalls mindestens einem oberflächenaktiven Festkörper.

Die Komponente B) kann aus Cellulose, Celluloseacetat und/oder Polyolefinen, z.B. Polypropylen bestehen. Als Komponente C) können adsorptiv wirkende Materialien zur Entfernung von gasförmigen Rauchbestandteilen und/oder im Rauch enthaltenen Aerosol-Partikeln eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Aluminiumoxid, Kieselgel, Meerscham und Aktivkohle.

5 Bevorzugt wird Polyphenylensulfid (PPS) mit der wiederkehrenden Einheit der Formel (II):



als Polyarylethioether eingesetzt.

15 Das PPS der Formel (II) kann auch bis zu einem Anteil von 50 Mol-% eine 1,2- und/oder 1,3-Verknüpfung am aromatischen Kern aufweisen. Unter "PPS" ist sowohl das lineare als auch das vernetzte Material zu verstehen.

Im allgemeinen sind Polyarylethioether geeignet, die ein mittleres Molekulargewicht von 4 000 bis 200 000, vorzugsweise von 10 000 bis 150 000, insbesondere von 25 000 bis 100 000, bestimmt durch GPC, aufweisen.

20 Im Filter gemäß der Erfindung eingesetzte Pulver A) besitzen handelsübliche Teilchengrößen, d.h. ihre mittlere Teilchengröße beträgt im allgemeinen bis 300 µm, vorzugsweise 20 bis 100 µm. Werden für die Herstellung des Tabakrauchfilters die Polymere der Komponente A) in der Form von Fasern verwendet, können diese beispielsweise als Endlofasern (Filamente) oder Stapelfasern, vorzugsweise mit Stapellängen von 0,5 bis 50 mm, oder als Spaltfasern oder Split-Film-Fasern, aber auch als "non woven" Material, Kardenband oder Gewebe eingesetzt werden. Die Polyarylethioether A) können aber auch als Folien oder Folienschnipsel in geeigneter Form in den Tabakrauchfiltern Verwendung finden. Wichtig ist, daß der Tabakrauch ohne Störung bzw. merkbarem Druckabfall durchgeleitet werden kann.

30 Die Entfernung von Stickstoffdioxid aus dem Tabakrauch erfolgt im allgemeinen quantitativ durch das Polymer A). Im Gegensatz zum Stickstoffdioxid wird aber Stickstoffmonoxid nur in geringem Umfang entfernt. Durch die Zugabe von oxidativ wirkenden Verbindungen, d.h. mindestens einer oxidativ wirkenden anorganischen oder organischen Verbindung, die ein Elektronenpotential von größer gleich 0,96 V aufweist, wie Vanadinpentoxid oder Dichlordicyanochinon, erfolgt aber die Abtrennung auch hier nahezu quantitativ.

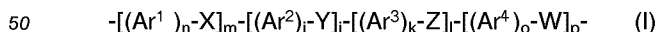
35 Das Filter gemäß der Erfindung kann beispielsweise bei der Herstellung von Filterzigaretten verwendet und in die bekannten Filterstrukturen inkorporiert werden. Auch kann das Filter für Pfeifen, Zigarettenhalter und Zigarrenhalter, beispielsweise in Form von Filterpatronen, verwendet werden.

Im allgemeinen kann der Gehalt an Polyarylethioether A) bis zu 50 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Filters betragen, um eine sichere Entfernung der Stickoxide zu gewährleisten, vorzugsweise jedoch mindestens 5 Gew.-%.

40 Wenn in Tabakrauchfiltern gemäß der Erfindung der Polyarylethioether A) in Form von Fasern eingesetzt wird, können diese sowohl in einem getrennten räumlichen Abschnitt des Filters lokalisiert sein oder auch in Mischung mit den üblichen, für die Rauchfilter verwendeten Fasermaterialien verwendet werden.

45 Patentansprüche

1. Filter zur Entfernung von Stickoxiden (NO_x) aus Tabakrauch, bestehend aus A) einen Polyarylethioether mit wiederkehrenden Einheiten der Formel



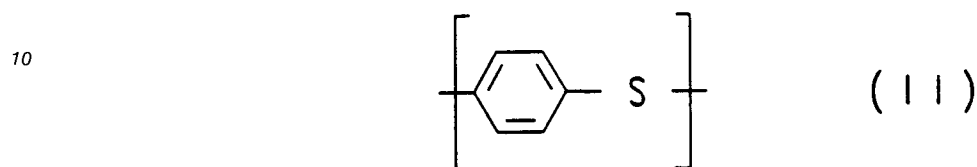
in Form von Fasern, Filmen und/oder Pulver, wobei Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, W, X, Y und Z unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind, die Indizes n, m, i, j, k, l, o und p unabhängig voneinander Null oder ganze Zahlen 1,2,3 oder 4 sind, wobei ihre Summe mindestens 2 ist, Ar¹, Ar², Ar³ und Ar⁴ Arylensysteme mit 6 bis 18 C-Atomen sind und W, X, Y und Z zweiwertige Verknüpfungsgruppen darstellen, ausgewählt aus -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -CO-, -CO₂- oder Alkyl- oder Alkyldengruppen mit 1 bis 6 C-Atomen,

B) gegebenenfalls einen herkömmlichen Filtermaterial und

C) gegebenenfalls mindestens einem oberflächenaktiven Festkörper.

2. Filter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Stickstoffdioxid entfernt wird.

5 3. Filter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) Polyphenylensulfid mit wiederkehrenden Einheiten der Formel



15 eingesetzt wird.

4. Filter nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente A), die ein mittleres Molekulargewicht Von 4000 bis 200 000 aufweist, 5 bis 50 Gew.-% beträgt.

20

5. Filter nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein Oxidationsmittel mit einem Elektronenpotential von größer gleich 0,96 V zugesetzt wird.

25 6. Filter nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) in Pulverform eine mittlere Teilchengröße von bis zu 300 µm, vorzugsweise 20 bis 100 µm aufweist.

7. Filter nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) aus Cellulose, Celluloseacetat und/oder Polyolefinen besteht.

30

8. Filter nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C) Aktivkohle oder Aluminiumoxid eingesetzt wird.

9. Verwendung des Filters nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 für die Herstellung von Filterzigaretten oder als Filterpatrone.

35

10. Verwendung nach Anspruch 8 zur Entfernung gasförmiger Inhaltsstoffe und Teerbestandteile des Rauches.

40 11. Verwendung nach Anspruch 8 zur Entfernung von Stickoxiden.

45

50

55