



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94106978.8

[51]Int.Cl⁵

A24D 3/02

[43]公开日 1995年1月25日

[22]申请日 94.6.20

[30]优先权

[32]93.7.9 [33]DE[31]P4322967.0

[71]申请人 罗纳-布朗克罗达股份公司

地址 联邦德国弗赖堡

[72]发明人 R·威尔芒德

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
代理人 任宗华

A24D 3/10

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 过滤丝束及其生产方法和卷烟过滤物质及其生产方法

[57]摘要

描述了一种醋酸纤维素长丝和/或短纤维过滤丝束,其表面存在一种纤维素链断裂酶添加剂,至少该长丝和短纤维表面为乙酰基数目少于53%,优选少于49%的醋酸纤维素。其制法包括:将乙酰基数目至少为53%的醋酸纤维素溶解在丙酮里纺成醋酸纤维素长丝,可将长线分切成短纤维,集束得过滤丝束后使用添加剂,水解长丝和短纤维并使用纤维素链断裂酶添加剂。该过滤物质在环境因素下表现出改进的生物降解作用,但在一般条件下储藏没有降解的危险。

权 利 要 求 书

1. 一种包括醋酸纤维素长丝和/或醋酸纤维素短纤维的过滤丝束,其表面存在一种添加剂,其特征在于:该添加剂包括纤维素链断裂酶,并且至少醋酸纤维素长丝和醋酸纤维素短纤维表面含有其乙酰基数目少于53%,优选少于49%的醋酸纤维素。

2. 一种生产权利要求1所述过滤丝束的方法,该方法主要包括:

— 通过将乙酰基数目至少为53%的醋酸纤维素丙酮溶液经过一多孔喷丝头压出而纺得醋酸纤维素长丝,并且如果必要,随后将醋酸纤维素长丝分切成醋酸纤维素短纤维,

— 将大量醋酸纤维素和/或短纤维集束,从而得到过滤丝束和

— 在醋酸纤维素长丝和醋酸纤维素短纤维表面使用一种添加剂,

其特征在于:

— 醋酸纤维素长丝和醋酸纤维素短纤维经过水解处理,从而至少该醋酸纤维素长丝和短纤维表面的醋酸纤维素在经过水解处理后乙酰基数目少于53%,优选少于49%,

和

— 使用含有纤维素链断裂酶构成添加剂施用。

3. 根据权利要求 2 所述方法, 其特征在于: 在纺制醋酸纤维素长丝或醋酸纤维素长丝分切成醋酸纤维素短纤维之后, 用苛性钠溶液或氨气进行水解处理。

4. 一种烟草烟过滤物质, 包括醋酸纤维素增塑剂或粘合剂硬化的醋酸纤维素长丝和/或醋酸纤维素短纤维经横向压紧的过滤丝束, 其表面存在一种添加剂, 其特征在于: 添加剂包括纤维素链断裂酶, 并且至少醋酸纤维素长丝和醋酸纤维素短纤维由乙酰基数目少于 53%, 优选少于 49% 的醋酸纤维素组成。

5. 一种生产权利要求 4 所述烟草烟过滤物质的方法, 该方法包括: 对由醋酸纤维素长丝和/或醋酸纤维素短纤维组成的过滤丝束使用一种醋酸纤维素增塑剂或一种粘合剂, 随后横向压紧该丝束, 并且如果必要, 用包装带将过滤丝束包装起来, 将如此压紧的过滤丝束切断, 并且如果必要, 卷成单个的烟草烟过滤棒条, 最后将所述烟草烟过滤棒条分切成单个的烟草烟过滤物质, 其特征在于:

— 所述过滤丝束是权利要求 1 所述的过滤丝束

或者

— 过滤丝束, 组成醋酸纤维素长丝和醋酸纤维素短纤维的醋酸纤维素可溶于丙酮, 其乙酰基数目至少为 53%, 该醋酸纤维素长丝或醋酸纤维素短纤维经过水解处理, 从而至少该醋酸纤维

素长丝和短纤维表面的醋酸纤维素在经过水解处理之后其乙酰基数目少于 53%，优选少于 49%，并且在醋酸纤维素长丝和醋酸纤维素短纤维表面使用一种纤维素链断裂酶添加剂。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于：使用苛性钠溶液或氨气进行水解处理。

说明书

过滤丝束及其生产方法和卷烟

过滤物质及其生产方法

本发明涉及一种由醋酸纤维素长丝和/或醋酸纤维素短纤维组成的过滤丝束,其纤维表面存在一种添加剂。

本发明还涉及该过滤丝束的一种生产方法,主要包括:

— 通过将其乙酰基数目至少为 53% 的醋酸纤维素的丙酮溶液压出一多孔喷丝头喷丝得到醋酸纤维素长丝,并且如果有必要,随后将醋酸纤维素长丝切断成短纤维,

— 将醋酸纤维长丝或醋酸纤维素短纤维集束从而得到过滤丝束,和

— 在醋酸纤维素长丝和醋酸纤维素短纤维表面使用一种添加剂。

本发明还涉及一种烟草烟过滤物质,该烟草烟过滤物质由通过一种醋酸纤维素增塑剂或一种粘合剂硬化的醋酸纤维素长丝和/或醋酸纤维素短纤维横向压紧的过滤丝束组成,其纤维表面存在着一种添加剂。

最后,本发明涉及一种该烟草烟过滤物质的生产方法,即:对由

醋酸纤维素长丝和/或醋酸纤维素短纤维组成的一种过滤丝束使用一种醋酸纤维素增塑剂或一种添加剂,随后横向压紧丝束,并且如果有必要,用包装窄条包装该丝束,将如此压紧的过滤丝束切断,并且如果有必要,卷成单个的烟草烟过滤棒条,最后将这些烟草烟过滤棒条切成单个的烟草烟过滤段。

香烟过滤嘴腐烂过程相当缓慢,因此,在吸烟较多的地方,它烦扰着大多数人。

对于大部分香烟过滤嘴,现今使用其乙酰基数目在 53% 到 57% 的醋酸纤维素纤维(参看,如美国专利 2,953,837,在该文献中,乙酰基含量的数值为 38% 到 41%,对应于上述的乙酰基数目为 53% 到 57%)。

与其它过滤物质相比,在特定的合成聚合物中,该醋酸纤维素确实是可生物降解的,但是,按照现今的观点,该纤维材料的香烟过滤嘴在环境因素的作用下至少是在视觉上消失所需的时间太长了。

德国专利申请 4013293 和德国专利申请 4013304 描述的香烟过滤嘴在环境因素作用下分解相当快,但是该香烟过滤嘴由 *PHB*(聚羟基丁酸)或 *PHB* 与 *PHV*(聚羟基戊酸)的共聚物纺得的纤维经横向压紧得到的纤维丝束段组成。目前不使用这些聚合物,至少是还没有达到可观的生产过滤丝束和卷烟过滤段的程度,其原因可能有:

- 这些聚合物在工业上供应不充分,
- 烟草的味觉效果与使用醋酸纤维素做过滤嘴时不同

并且

— 在这些聚合物经过处理得到过滤丝束和卷烟过滤段时,还存在不明白的工艺技术问题(如与该卷烟过滤物质的硬化有关的问题或者与这些聚合物纺线时使用有问题的溶剂相关的问题)。

德国专利申请 3914022 提出的新型塑料可通过混合迅速地生物降解,并且已知可用于生产油灯、永久光油烛、复合物油灯、其它灯具、祭祀灯等的包层/容器及薄片。德国专利申请 3914022 引述了那些基于纤维素酯,诸如醋酸纤维素、与添加剂,诸如聚酯、柠檬酸酯、磷酸酯和有机铁化合物的塑性材料。德国专利申请 3914022 并没有指出任何加速过滤丝束和烟草烟过滤物质的生物降解的可能性。并且,由于其醋酸纤维素中增塑剂比例过高,德国专利 3914022 所公开的配方不适合于生产过滤丝束和卷烟过滤物质。

另外,从例如德国专利 1,079,521 中还可知其表面存在有添加剂的醋酸纤维素纤维的过滤丝束和卷烟过滤物质。根据德国专利 1,079,521,用于醋酸纤维素纤维表面的添加剂用来改善纤维的粗糙度。但是,从德国专利 1,079,521 中没有发现任何提高过滤丝束和卷烟过滤物质生物降解性能的建议。

最近,数家科学出版物介绍了醋酸纤维素在各种环境条件下的微生物降解。例如,1991年9月16日在荷兰 *Utrecht CORESTA* 的“香烟及技术集团联合会”上宣读的由 *Eberhard Teufel* 和 *Rolf Willmun* 所著的“醋酸纤维素过滤嘴在含水体系中的降解”一文,描

述了醋酸纤维素的生物降解机理。另外一篇文章，即由 *Charles M. Buchanan, Robert M. Gardner, Ronald J. Komarek* 和 *David Strickler* 所著、1991年10月22日在美国北卡罗林纳 *Asheville* 的“烟草化学家研究交流会”上宣读的“环境中醋酸纤维素的命运：过滤丝束纤维的有氧生物降解”描述了醋酸纤维素的有氧降解。

另一篇文章，即发表在“应用生物化学和生物工艺学”34/35卷，1992年，725到736页上由 *C. J. Rivard* 等所著的“天然聚合物乙酰化作用对向甲烷和二氧化碳的厌氧生物转化的影响”描述了醋酸纤维素的无氧降解。

从上述三篇文章中，可以明显看出：随着乙酰基数目的减少，醋酸纤维素的有氧和无氧降解都加快。

但是，上述文章没有指出加速醋酸纤维素过滤丝束和烟草烟过滤物质生物降解的可能性：特别地，最后所述的两篇文章指出了可通过减少乙酰基数目来加速醋酸纤维素的生物降解，但是，他们并没有说明对醋酸纤维素纤维材料的过滤丝束和烟草烟过滤物质怎样在技术上实现它。

因此，对先前的技术进行总结可知：对于由醋酸纤维素纤维材料组成的过滤丝束和由该过滤丝束制得的烟草烟过滤物质，还没有已知的办法来加速它们的生物降解。

因此，本发明的一个目的是获得一种由醋酸纤维素长丝和/或短

纤维组成的、在环境因素作用下其生物降解作用得到改善的过滤丝束。

本发明的另一个目的是得到一种生产该过滤丝束的方法。

本发明的又一个目的是获得一种通过一种醋酸纤维素增塑剂或一种粘合剂硬化的醋酸纤维素长丝和/或醋酸纤维素短纤维横向压紧所得过滤丝束组成的烟草烟过滤物质，该烟草烟过滤物质表现出改进的在环境因素作用下的生物降解作用。

最后，本发明还有一个目的是获得一种生产该烟草烟过滤物质的方法。

对于过滤丝束，通过一种由醋酸纤维素长丝和/或醋酸纤维素短纤维组成的过滤丝束可解决问题，该纤维表面存在着一种添加剂，该过滤丝束的特征在于：添加剂由纤维素链断裂酶组成以及至少醋酸纤维素长丝和短纤维的表面由其乙酰基数目少于 53%，优选少于 49% 的醋酸纤维素组成。

对于该过滤丝束的生产方法，可通过下列的一种生产过滤丝束的方法使问题得到解决，该方法主要为：

— 通过将其乙酰基数目至少为 53% 的醋酸纤维素丙酮溶液压出一多孔喷丝头纺得醋酸纤维素长丝，并且如果有必要，将醋酸纤维素长丝切断成短纤维，

— 将醋酸纤维素长丝和/或醋酸纤维素短纤维集束从而得到过滤丝束，

并且

— 在醋酸纤维素长丝和醋酸纤维素短纤维表面使用一种添加剂，

该方法的特征在于：

— 醋酸纤维素长丝和醋酸纤维素短纤维经受了水解作用，从而至少使该长丝和短纤维表面的醋酸纤维素在经过水解处理后其乙酰基数目少于 53%，优选少于 49%，

并且

— 使用一种由纤维素链断裂酶组成的添加剂。

优选地，在纺得醋酸纤维素长丝或醋酸纤维素长丝被切断成短纤维之后，使用苛性钠溶液或氨气进行水解处理。

对于烟草烟过滤物质，通过一种烟草烟过滤物质可使问题得到解决，该烟草烟过滤物质由一种醋酸纤维素增塑剂或一种粘合剂硬化的醋酸纤维素长丝和/或短纤维的横向压紧所得的过滤丝束组成，其纤维表面存在有一种添加剂，其特征在於：添加剂由纤维素链断裂酶组成，并且至少醋酸纤维素长丝和短纤维表面由一种其乙酰基数目少于 53%，优选少于 49% 的醋酸纤维素组成。

对于烟草烟过滤物质的生产方法，可通过一种生产一种烟草烟过滤物质的方法使问题得到解决，即：对由醋酸纤维素长丝和/或短纤维组成的一种过滤丝束使用一种醋酸纤维素增塑剂或一种粘合剂，随后横向压紧该丝束并且有可能的话，用包装带包装该丝束，将

如此压紧和尽可能包装的过滤丝束分切成单个的烟草烟过滤棒条，最后，将这些烟草烟过滤棒条分切成单个的烟草烟过滤嘴。该方法的特征在于：

— 使用一种含有表面上存在着添加剂的醋酸纤维素长丝和/或醋酸纤维素短纤维的过滤丝束作为过滤丝束，该添加剂包括纤维素链断裂酶，和至少醋酸纤维素长丝和醋酸纤维素短纤维的表面包含乙酰基数小于 53%，优选小于 49% 的醋酸纤维素，

或者

— 对于过滤丝束，使用一种其长丝和短纤维含有的醋酸纤维素可溶于丙酮并且其乙酰基数目至少为 53%，该醋酸纤维素长丝或短纤维经过水解处理，从而至少这些醋酸纤维素长丝和短纤维表面的醋酸纤维素经水解处理后其乙酰基数目少于 53%，优选少于 49%，并且在该醋酸纤维素长丝和短纤维表面使用一种醋酸纤维素链断裂酶添加剂，

优选进行水解处理使用：

— 苛性钠溶液

或者

— 氨气。

本发明所用的纤维素链断裂酶为纤维素酶，如，由 *Trichoderma veridi* 所获得的纤维素酶可用于本发明。

自然，也可使用其它除苛性钠溶液和氨气外的水解剂来进行本

发明的水解处理，如可用其它的强碱或酸，或者甚至使用酯断裂酶，如酯断裂酶。

所谓过滤丝束，在本发明的范围内可理解为一束大量的醋酸纤维素长丝和/或短纤维（参见如德国专利申请 4109603 中“过滤丝束”一词的定义）。优选地，本发明的过滤丝束是一束大量的醋酸纤维素长丝，并且这些长丝可经过卷曲，特别地在压力下经过卷曲机进行卷曲。

所谓长丝，可理解为一根实际上无尽头的纤维，而“短纤维”一词指长度有限的纤维（对于这两个定义参见“*Rompps Chemie-Lexikon*，第八次增订本，*Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart/1987*，第二卷 1283 页和第 5 卷 3925 页—参见 *DIN60001T2*，1974 年 12 月）。

本发明的烟草烟过滤物质优选为香烟过滤嘴，但也可为雪茄烟、*Cigarillos* 或烟斗的过滤物质。

所谓乙酰基数目，在本发明的范围内可理解为醋酸纤维素中结合的乙酸比例，以质量百分数表示（参看 *Ullmann* 的工业化学百科全书，第 5 次完全修订版，A5 卷，444 和 445 页—*VCH Verlagsgesellschaft mbH, H-6940 Weinheim*，联邦德国，1986）。

本发明可获得如下优点：

与已知的醋酸纤维素纤维材料的过滤丝束和烟草烟过滤物质相比，本发明的过滤丝束和烟草烟过滤物质在环境因素下其腐烂速

度得到加快；但是在目前一般条件下储藏本发明的过滤丝束和烟草烟过滤物质简便易行，没有微生物降解的危险。

特别有利的是：对于生产本发明的过滤丝束，从们在初始时可使用常规的生产由醋酸纤维素纤维材料组成的过滤丝束的方法；但是，通过水解这附加的新手段，人们可获得一种过滤丝束，其醋酸纤维素长丝和/或短纤维至少在其表面上含有一种乙酰基数目少于 53%，优选少于 49% 的醋酸纤维素。经过如此改性的醋酸纤维素可在纤维素链断裂酶的作用下分裂成水溶性的、易于微生物降解的低分子量的组分。解释一下：应该注意到上述合宜的乙酰基数目少于 48% 的醋酸纤维素不溶于丙酮，因此不能通过常规纺丝方法纺丝（以丙酮为溶剂）。通过应用常规生产由醋酸纤维素纤维材料组成的过滤丝束的方法原理，为实施生产新型的过滤丝束的新方法对设备的投资相当低（可利用现有设备，新方法所需的是额外安排水解过程和额外安排使用纤维素链分裂酶）。

根据本发明可同样进行烟草烟过滤物质的生产。

参看下面的实施例，可以更详细地说明本发明。

参比实施例；

制备一种醋酸纤维素纺丝溶液，其固体含量为丙酮中 28%（质量）醋酸纤维素和 0.5%（质量）二氧化钛。该纺丝液中水含量调整为 3%（质量）。所用的醋酸纤维素的乙酰基数目为 55.4%，其聚合度（DP）为 220。该纺丝液经过过滤并在常规过滤丝束纺丝机上干法纺

丝。所得的纤维素长丝集束成一股丝束,通过一卷曲机在压力下进行卷曲,转鼓干燥机中加压干燥。前述的丝束在进入卷曲机时,喂入速度为550米/分钟。卷曲的醋酸纤维素长丝束在转鼓干燥机中的停留时间为5分钟。所得卷曲的醋酸纤维素长丝的过滤丝束首先通过打包机松散地放置,随后压成捆。该包丝束的剩余含水量为5.5%(质量)。

如此生产的过滤丝束规格为 3Y 35HK。该符号的含意是:

单丝纤度: 3.3dtex

总纤度: 38,500dtex

醋酸纤维素单丝的横截面形状:Y型

上述过滤丝束在联邦德国 Hamburg 的 Korber AG 公司生产的型号为 KDF 2/AF2 的过滤丝束棒条机上处理,以400米/分钟的速度得到具有下列规格的过滤棒条。

长度: 126mm

直径: 7.85mm

拉伸阻力: 390daPa

醋酸纤维素重量: 690mg

在生产该过滤棒条时,使用甘油三乙酸酯作为醋酸纤维素增塑剂,所以最终的过滤棒条中每根过滤棒条含有55mg甘油三乙酸酯。

过滤棒条切成6根长度为21mm的等长过滤嘴。

下面在实施例之后给出了实验室的降解试验结果。

实施例

将根据参比实施例生产的 10kg 过滤丝束在如下的实验室条件下水解：

将过滤丝束置于一容器中，关闭该容器。

在密封的容器中，连续地让过滤丝束进行下列处理，每次一小时：

—水蒸汽

—氨气和

—二氧化碳气体。在上述的各处理过程间隙中间，容器放空。

上述的三步处理过程重复进行三次。

然后，将过滤丝束从容器中取出，测试其乙酰基数目和可溶性。

结果如下：

乙酰基数目： 45%

可溶性： 过滤丝束的丙酮溶液(3%)

含有清晰可见的不溶部分。

上述过滤丝束在联邦德国 *Hamburg* 的 *Korber AG* 公司生产的型号为 *KDF 2/AF2* 过滤棒条机上处理成过滤棒条，其速度为 50 米/分钟。

在生产该过滤棒条时，使用甘油三乙酸酯作为醋酸纤维素的增塑剂，因此，最终的过滤棒条中每根过滤棒条含有 55mg 甘油三乙酸酯。

与生产参比实施例的过滤棒条不同的是，该过滤棒条机经过了改进，即：在处理部分 AF_2 的偏转辊和挤出部分 KDF_2 的入口喷嘴之间设置一个粉末分配设备。使用该粉末分配设备可将粉末形状的纤维素链断裂酶用于过滤丝束上。所用的纤维素链断裂酶为一种 *Trichoderma viridi* 的纤维素，即联邦德国的 Sigma Chemie GmbH 公司生产的 1,4-[1,3;1,4]- β -D-葡聚糖 4-葡聚糖水解酶。

所生产的过滤棒条规格如下：

长度	126mm
直径	7.85mm
拉伸阻力	390daPa
醋酸纤维素重量	690mg
纤维素链断裂酶(纤维素酶)重量	3mg

如参比实施例一样，将如此生产的过滤棒条分切成 6 根长度为 21mm 的等长过滤嘴。

实验室测试的降解结果如下。

实验室降解实验

首先，将一根参比实施例的香烟过滤嘴和一根实施例的香烟过滤嘴剥去过滤嘴包装纸，称重，然后分别在 Erlenmeyer 无菌烧瓶中加入 10ml 消毒水进行试验。

另外，同样将一根参比实施例的香烟过滤嘴剥去过滤嘴包装纸，

称重并放入装有含 0.05mg/ml 实施例中所所述的纤维素酶的酶溶液的 *Erlenmeyer* 无菌烧瓶中。

配制数份上述的样品。

分别经过 3 和 28 天之后,从 *Erlenmeyer* 烧瓶中除去香烟过滤嘴残留的纤维,干燥,调节到平衡湿度并称重。

降解试验结果见下表。应该注意到:设有考虑用水冲洗一部分甘油三乙酸酯而引起的重量损失。由于冲洗一部分甘油三乙酸酯和其它的不精确性(例如由于残留水分引起,等等),认为香烟过滤嘴少于 5% 的重量损失对酶降解并不重要。

以下天数后的失重(%)

	2 天	28 天
参比实施例的香烟过滤嘴	1	2
参比实施例的香烟过滤嘴 +酶溶液	2	2
实施例的香烟过滤嘴	37	80