(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 383 018 A2**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90100642.9**

(51) Int. Cl.5: **A24D 3/14, A24D 3/16**

(22) Anmeldetag: **12.01.90**

(30) Priorität: **13.02.89 DE 3904239**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.08.90 Patentblatt 90/34

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **B.A.T. Cigarettenfabriken GmbH**
Alsterufer 4
D-2000 Hamburg 36(DE)

(72) Erfinder: **Schmekel, Gerald, Dipl.-Ing.**
Schumacherstrasse 72
D-2200 Elmshorn(DE)
Erfinder: **Henning, Paul-Georg, Dipl.-Chem.**
Kampstrasse 61
D-2085 Quickborn(DE)

(74) Vertreter: **Glawe, Delfs, Moll & Partner**
Patentanwälte
Postfach 26 01 62 Liebherrstrasse 20
D-8000 München 26(DE)

(54) Verfahren zum Imprägnieren von Fasern eines Tabakrauchfilters mit Polycarbonsäuren bzw. sauren Salzen derselben.

(57) Ein Verfahren zum Imprägnieren von Fasern eines Tabakrauchfilters mit physiologisch und sensorisch unbedenklichen Polycarbonsäuren bzw. sauren Salze derselben, bei dem man die bei Umgebungs- und Verarbeitungstemperaturen kristallinen Polycarbonsäuren bzw. die sauren Salze derselben in Form von feinen Teilchen mit einem Zahlenmittel der Teilchengrößen von weniger als 50 µm in einem organischen, flüssigen Medium suspendiert und die erhaltene Suspension auf die Fasern aufbringt, führt zu einem Filtermaterial, das eine wirksame Erhöhung der Nikotinretention ohne Beeinträchtigung der Kondensatausbeute und des Zugwiderstands gestattet.

EP 0 383 018 A2

Verfahren zum Imprägnieren von Fasern eines Tabakrauchfilters mit Polycarbonsäuren bzw. sauren Salzen derselben.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Imprägnieren von Fasern eines Tabakrauchfilters mit physiologisch und sensorisch unbedenklichen Polycarbonsäuren bzw. sauren Salzen derselben.

Die Einstellung des Nicotin/Kondensatverhältnisses sowie die Einhaltung der Qualitätsvorgaben in Bezug auf Nicotin- bzw. Kondensatwerte besitzen in der Cigarettenindustrie eine sehr große Bedeutung. Es sind eine Reihe von Maßnahmen bekannt, die mehr oder weniger die Nicotinabrauchwerte beeinflussen können. Hierzu gehören Designmaßnahmen zur Beeinflussung der Ventilation, z.B. durch geeignete Auswahl von Papier- und Filtermaterialien, weiterhin Blendmaßnahmen, mit denen die Tabakmischungen modifiziert werden, sowie Verarbeitungsmaßnahmen, z.B. durch geeignete Einstellung der Verfahrensparameter bei der Tabakverarbeitung.

Die vorgenannten Maßnahmen sind im allgemeinen mit einem hohen Aufwand verbunden und bleiben nicht ohne Einfluß auf den Rauchgeschmack.

Zur Erhöhung der Retention von Nicotin im Filter sind in der Vergangenheit vielfach Versuche unternommen worden, um die Oberfläche des Filtermaterials .mit sauren Komponenten auszustatten. So beschreibt die DE-C 1 300 854 für diesen Zweck die Ausrüstung des Filtermaterials mit Estern organischer Polycarbonsäuren, z.B. mit Citronensäureestern. Diese Säureester sind in den in der Cigarettenindustrie üblichen Filterhärtern, insbesondere Triacetin, löslich und können demzufolge ohne großen technischen Aufwand dem Härter zugesetzt werden. Weiterhin ist aus der US-C 3 026 626 der Einsatz von Partialestern von höheren Fettsäuren mit Polyolen zur Erhöhung der Nicotin- und Kondensatretention im Filtermaterial bekannt. Diese Partialester sind bei Umgebungstemperatur in den eingesetzten Härtern, wie Triacetin, in denen sie verteilt werden soll, bei Umgebungstemperatur unlöslich, lassen sich jedoch bei höheren Temperaturen im geschmolzenen Zustand in dem Härter homogen lösen und fallen nach dem Besprühen des Filtermaterials in feinverteilter Form aus. Die so erhaltenen Filtermaterialien zeigen eine erhöhte Nicotin/Kondensatretention, ohne daß dabei eine Selektivität zu erkennen ist. Ob diese erhöhte Retention durch den vergrößerten Zugwiderstand oder durch chemische Wechselwirkung erzeugt wird, läßt sich nicht beurteilen.

Das Verfahren der Erfindung ist auf die Ausrüstung von Fasern eines Tabakrauchfilters mit physiologisch und sensorisch unbedenklichen Polycarbonsäuren bzw. sauren Salzen derselben gerichtet, die eine erhöhte Nicotinretention bei gleichbleibendem Zugwiderstand und gleichbleibender Kondensatretention gestattet. Bisher ist kein Verfahren bekannt geworden, bei dem in einem Standardverfahren zur Filterherstellung feste organische Säuren in das Filtermaterial eingebracht werden können, da diese in den üblicherweise in der Cigarettenindustrie eingesetzten Härtermaterialien völlig unlöslich sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, bei dem man die bei Umgebungs- und Verarbeitungstemperaturen kristallinen Polycarbonsäuren bzw. sauren Salze derselben in Form von feinen Teilchen mit einem Zahlenmittel der Teilchengrößen von weniger als 50 µm in einem organischen, flüssigen Medium suspendiert und die erhaltene Suspension auf die Fasern aufbringt.

Unter Verarbeitungstemperaturen sind hier diejenigen Temperaturen zu verstehen, bei denen üblicherweise in der Cigarettenindustrie die Härter auf das Fasermaterial aufgebracht werden, insbesondere im Temperaturbereich von etwa 20 bis 60 °C. Höhere Verarbeitungstemperaturen bis etwa 100 °C können die Stabilität der Suspension gegen Entmischungen verbessern. Wie die Polycarbonsäuren bzw. sauren Salze derselben auf die angegebene Teilchengröße gebracht werden, ist nicht kritisch; die einfachste Maßnahme zum Erhalt der Teilchengröße besteht in einem Mahlprozeß, gefolgt von einem Siebprozeß.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung verwendet man Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben mit pK_s-Werten im Bereich von 1 bis 5, wobei man bevorzugt Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und (zusätzlich) 2 bis 3 Carboxylgruppen einsetzt.

Falls die Polycarbonsäuren in Form ihrer sauren Salze eingesetzt werden sollen, verwendet man bevorzugt saure Alkali-, insbesondere saure Kalium- sowie Ammoniumsalze; es ist jedoch auch möglich, Natrium-, Rubidium- und Cäsiumsalze einzusetzen.

Besonders vorteilhafte Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben sind aus einer Gruppe ausgewählt, die von Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und Acetylcitronensäure gebildet ist; besonders bevorzugt sind Polycarbonsäuren, die natürliche Tabakinhaltsstoffe sind, einschließlich saure Salze derselben. Als besonders vorteilhaft haben sich Polycarbonsäuren der vorgenannten Spezifikation erwiesen, die zusätzlich einen OH-Substituenten, der nicht zu einer Carboxylgruppe gehört, oder mehrere aufweisen, insbesondere Citronen-, Wein- und Äpfelsäure.

Für die Verarbeitung der Suspensionen von Polycarbonsäuren bzw. sauren Salzen derselben in

flüssigen, organischen Medien ist es vorteilhaft, wenn diese Suspensionen eine möglichst große Stabilität gegenüber Entmischungen aufweisen. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Zahlenmittel der Teilchengrößen dieser Komponenten weniger als 20 µm betragen.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung setzt man die Polycarbonsäuren bzw. die sauren Salze derselben in einer Menge von 0,1 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Filterfasergewicht, in dem Medium suspendiert ein.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung verwendet man als organisches, flüssiges Medium Carbonsäureester aus der von Polyethylenglykolacetat, Polyethylenglykolpropionat, insbesondere Triethylenglykoldiacetat, Glycerindiacetat, Glycerintriacetat, Glycerintripropionat, Di-(methoxyethyl)-phthalat, Ethylphthaloyl-methylglykolat und Triethylcitrat gebildeten Gruppe; Glycerintriacetat (Triacetin) ist dabei besonders bevorzugt.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung setzt man den Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben enthaltenden Suspensionen Dispergierhilfsmittel hinzu. Typische Beispiele für derartige Dispergierhilfsmittel sind pyrogenes Siliciumdioxid, chemisch modifizierte Cellulose, z.B. Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und dergleichen, weiterhin chemisch analog modifizierte Stärke wie Stärkeester und/oder Ether sowie pflanzliche Gummen einschließlich chemisch analog modifizierter Derivate derselben. Die vorgenannten Dispergierhilfsmittel sind als solche im Handel erhältlich. Besonders bevorzugt im Rahmen der Erfindung ist die Verwendung von pyrogenem Siliciumdioxid.

Die Dispergierhilfsmittel werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 5, insbesondere von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben, verwendet.

Das Verfahren der Erfindung eignet sich insbesondere zur Imprägnierung von Filtermaterial auf Basis von Celluloseacetat.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Zur Durchführung der Ausführungsbeispiele wurde zunächst Citronensäure, Maleinsäure, Äpfelsäure und Weinsäure vermahlen. Von Citronensäure, Maleinsäure und Weinsäure wurde eine Siebfraktion mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 10 µm gesammelt; die mittlere Teilchengröße der vermahlenen Äpfelsäure betrug weniger als 5 µm. Einem Teil der Proben wurde vor der Vermahlung ca. 1 Gew.-% pyrogenes Silciumdioxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 7 µm zugesetzt.

Die vorstehend genannten Siebfraktionen wurden unter heftigem Rühren in Glycerintriacetat(Triacetin) suspendiert; die erhaltene Suspension wurde auf ein ausgebreitetes Filtermaterial zur Herstellung eines endlosen Filterstranges gesprüht.

Die unter Zusatz von pyrogenem Siliciumdioxid erhaltenen Dispersionen zeigten keine Sedimentationsneigung und waren wochenlag stabil. Die Dispersionen ohne Siliciumdioxidzusatz mußten zur Vermeidung von Konzentrationsgradienten stündlich durch Rühren homogenisiert werden.

Beispiel 1.

Ein ausgebreitetes Fasermaterial (Tow) für einen endlosen Filterstrang aus Celluloseacetat wurde mit verschiedenen, in der vorstehend beschriebenen Weise erhaltenen Dispersionen gemäß Tabelle 1 bis Raumtemperatur imprägniert.

Tabelle 1

	Dispersion in Triacetin	
Filterstab	Zusammensetzung[1)]	Auftragsmenge[2)]
1	9,1 Gew.-% Citronensäure	11 Gew.-%
2	9,1 Gew.-% Maleinsäure	11 Gew.-%
3	9,1 Gew.-% Citronensäure + SiO_2	11 Gew.-%
4	100% Triacetin (Vergleich)	10 Gew.-%

1) Dispergiertes Material, bezogen auf Gesamtgewicht der Dispersion
2) Dispersion, bezogen auf Gewicht des Fasermaterials
Filtermaterial: 3,OY/35.000; Zugwiderstand 390 mm Wassersäule; Format 126 x 7,84 mm.

Das oben angegebene Filtermaterial wurde zu einem endlosen Filterstrang geformt; aus den erhaltenen Filterstäben wurden filterventilierte Cigaretten gefertigt und in einer Rauchmaschine nach DIN-Norm abgeraucht. Es wurden die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 2

Cigarette mit Filter gemäß Tab. 1	Nicotin (mg) im Hauptrauch
1	0,77
2	0,76
3	0,76
4	0,85 (Vergleich)

Die Abrauchergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäß ausgerüsteten Filtermaterialien eine um 0,1 mg erhöhte Nicotinretention aufweisen. Die selektive Filtrationswirkung wurde durch das gegebenenfalls zugesetzte pyrogene Siliciumdioxid nicht beeinflußt.

Beispiel 2.

Um den Einfluß verschiedener Cigaretten mit unterschiedlichen Nicotin- und Kondensatgehalten zu testen, wurden die gleichen Filterstäbe wie im Beispiel 1, jedoch unventiliert, mit anderen Cigarettenkörpern gefahren. Es wurden die in Tabelle 3 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 3

Cigarette mit Filter gemäß Tab. 1	Nicotin (mg) im Hauptrauch
1	1,14
2	1,12
3	1,14
4	1,23 (Vergleich)

Auch bei diesen Versuchen war eine um 0,1 mg erhöhte Nicotinabreicherung festzustellen. Ein Einfluß des Dispergierungsmittels auf die Retention war nicht festzustellen.

Beispiel 3.

Auf ein Filtermaterial mit den in Tabelle 1 angegebenen Spezifikationen wurden Dispersionen der Zusammensetzung gemäß Tabelle 4 aufgesprüht.

Tabelle 4

	Dispersion in Triacetin	
Filterstab	Zusammensetzung[1)]	Auftragsmenge[2)]
5	9,1 Gew.-% Äpfelsäure + SiO_2	11 Gew.-%
6	9,1 Gew.-% Weinsäure + SiO_2	11 Gew.-%
7	100% Triacetin (Vergleich)	10 Gew.-%

1) Dispergiertes Material, bezogen auf Gesamtgewicht der Dispersion
2) Dispersion, bezogen auf Gewicht des Fasermaterials

Beim Abrauchen nach DIN-Norm der mit den vorgenannten Filterstäben ausgerüsteten, ventilierten und unventilierten Cigaretten wurden die in Tabelle 5 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten.

Auch hier ergab sich eine deutliche Zunahme der Nicotinretention im Hauptrauch.

Tabelle 5

Cigarette mit Filter gemäß Tab. 1	Cigarettentyp[1)]	Nicotin (mg) im Hauptrauch
5	V	0,87
6	V	0,83
7	Vergleich	0,96
5	U	1,08
6	U	1,11
7	Vergleich	1,20

1) V = ventiliert; U = unventiliert

Für alle der hier erörterten Versuche gilt, daß die Kondensatausbeute und der Zugwiderstand gleich war, d.h. durch die Ausrüstung von Filtermaterialien gemäß dem Verfahren der Erfindung nicht beeinflußt wurden.

Ansprüche

1. Verfahren zum Imprägnieren von Fasern eines Tabakrauchfilters mit physiologisch und sensorisch unbedenklichen Polycarbonsäuren bzw. sauren Salzen derselben, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei Umgebungs- und Verarbeitungstemperaturen kristallinen Polycarbonsäuren bzw. die sauren Salze derselben in Form von feinen Teilchen mit einem Zahlenmittel der Teilchengröße von weniger als 50 µm in einem organischen, flüssigen Medium suspendiert und die erhaltene Suspension auf die Fasern aufbringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben mit pK_s-Werten von 1 bis 5 verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben verwendet, die 2 bis 6 Kohlenstoffatome und 2 bis 3 Carboxylgruppen aufweisen.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben aus der von Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und Acetylcitronensäure gebildeten Gruppe verwendet.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man saure Alkali-, insbesondere Kaliumsalze oder Ammoniumsalze, der Polycarbonsäuren verwendet.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben verwendet, die einen OH-Substituenten, der nicht zu einer Carboxylgruppe gehört, oder mehrere aufweisen.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben mit einem Zahlenmittel der Teilchengrößen von weniger als

20 µm verwendet.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polycarbonsäuren bzw. die sauren Salze derselben in einer Menge von 0,1 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Filterfasergewicht, aufträgt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches, flüssiges Medium Carbonsäureester aus der von Polyethylenglykolacetat, Polyethylenglykolpropionat, insbesondere Triethylenglykoldiacetat, Glycerindiacetat, Glycerintriacetat, Glycerintripropionat, Di-(methoxyethyl)-phthalat, Ethylphthaloyl-methylglykolat und Triethylcitrat gebildeten Gruppe verwendet.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben enthaltenden Suspensionen Dispergierhilfsmittel zusetzt.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Dispergierhilfsmittel aus der von pyrogenem Siliciumdioxid und chemisch modifizierter Stärke und Cellulose gebildeten Gruppe zusetzt.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dispergierhilfsmittel in einer Menge von 0,1 bis 5, insbesondere von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben, verwendet.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man Celluloseacetatfasern imprägniert.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polycarbonsäuren bzw. saure Salze derselben in Triacetin suspendiert.