

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **89109168.8**

⑤① Int. Cl.⁴: **A24D 3/14**

⑳ Anmeldetag: **22.05.89**

③① Priorität: **13.06.88 DE 3820089**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.89 Patentblatt 89/51

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE GB LI NL

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

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

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

⑤④ **Verfahren zur Imprägnierung von Fasern eines Tabakrauchfilters mit Di- oder Polycarbonsäuren bzw. Anhydriden derselben.**

⑤⑦ Mit Di- oder Polycarbonsäuren bzw. Anhydriden derselben imprägnierte Fasern von Tabakrauchfiltern können erhalten werden, indem man Anhydride von Di- oder Polycarbonsäuren in flüchtigen oder physiologisch unbedenklichen organischen Lösemitteln löst und auf die Fasern aufbringt sowie gegebenenfalls mit Wasser hydrolysiert.

EP 0 346 648 A2

Verfahren zur Imprägnierung von Fasern eines Tabakrauchfilters mit Di- oder Polycarbonsäuren bzw. Anhydriden derselben

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Imprägnierung von Fasern eines Tabakrauchfilters mit Di- oder Polycarbonsäuren bzw. Anhydriden derselben.

Es ist bekannt, Fasern von Tabakrauchfiltern zur Adsorption von basischen Anteilen des Tabakrauchs mit sauren Komponenten auszurüsten. So beschreibt die DE-C 1 300 854 für diesen Zweck die Ausrüstung der Filterfasern mit sauren Estern organischer Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Zuckersäuren. Diese sauren Ester können zusammen mit Glycerintriacetat auf den Fasern fein verteilt werden. Die DE-C 1 051 182 betrifft die Ausrüstung von Filterfasern auf Cellulosebasis mit Alginsäure und Pectinsäure. Schließlich beschreibt die DE-A 1 956 949 die Imprägnierung von Filterfasern mit Weinsäure.

Die vorbekannten Verfahren sind im allgemeinen mit dem Nachteil behaftet, daß die bei der Filterherstellung in der Cigarettenindustrie üblichen Lösemittel bzw. Härter wie Glycerintriacetat (Triacetin) Di- bzw. Polycarbonsäuren schlecht lösen. Das Verfahren der Erfindung ist auf die Behebung dieses Nachteils gerichtet.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Säureanhydride der Di- oder Polycarbonsäuren in flüchtigen oder physiologisch unbedenklichen organischen Lösemitteln löst und auf die Fasern aufbringt und gegebenenfalls mit Wasser hydrolysiert. Da die Anhydride der Di- oder Polycarbonsäuren in den üblichen organischen Lösemitteln besser löslich als die entsprechenden Säuren sind, kann man auf den auszurüstenden Fasern durch Hydrolyse die entsprechenden Carbonsäuren ausfällen. Damit wird gleichzeitig eine sehr homogene Ausrüstung bzw. Beschichtung der Fasern erreicht, wobei die ausgefallenen Di- oder Polycarbonsäuren eine große Adsorptionsoberfläche aufweisen. Das für die Hydrolyse erforderliche Wasser kann gesondert zugesetzt werden; die Hydrolyse kann jedoch auch mindestens teilweise mit Wasser erfolgen, das dem Filtermaterial anhaftet. Weiterhin ist die Hydrolyse nicht unbedingt erforderlich; man kann auch die Fasern allein mit den Anhydriden ausrüsten, welche dann als solche als Adsorbionsmittel wirken. Dabei kann es auch zu chemischen Reaktionen zwischen Anhydriden und dem Fasermaterial kommen, sofern dieses reaktionsfähige Hydroxylgruppen aufweist.

Prinzipiell sind für das Verfahren der Erfindung sämtliche flüchtigen Lösemittel, die die Anhydride besser lösen als die entsprechenden Di- oder Polycarbonsäuren und nach dem Ausfällen derselben leicht entfernt werden können, einsetzbar. Zweckmäßigerweise verwendet man jedoch solche physiologisch unbedenklichen organischen Lösemittel, die ohnehin in der Filterherstellung benötigt werden, insbesondere auch als "Härter" bezeichnete Carbonsäureester, vorzugsweise diejenigen, die aus der von Polyethylenglykolacetaten bzw. -propionaten, insbesondere Triethylenglykoldiacetat, Glycerindiacetat, Glycerintriacetat, Glycerindipropionat, Glycerintripropionat, Di-(methoxyethyl)-phthalat, Ethylphthalyl-methylglykolat und Triethylcitrat gebildeten Gruppe ausgewählt sind. Es können auch Gemische der vorgenannten Ester eingesetzt werden.

Besonders geeignet für das Verfahren der Erfindung sind zu imprägnierende Fasern, die aus der von Celluloseacetat, Cellulose und Polypropylen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

Gemäß dem Verfahren der Erfindung können insbesondere Anhydride solcher Di- bzw. Polycarbonsäuren eingesetzt werden, die cyclische Anhydride bilden; weiterhin auch substituierte Derivate solcher Anhydride, z.B. O-Acylderivate von hydroxysubstituierten Di- bzw. Polycarbonsäureanhydriden.

Bevorzugte Anhydride für das Verfahren der Erfindung sind diejenigen, die aus der von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Weinsäureanhydrid, Äpfelsäureanhydrid, Aconitsäureanhydrid sowie Citronensäureanhydrid und Acetylcitronensäureanhydrid gebildeten Gruppe ausgewählt sind. Es können auch Gemische dieser Anhydride eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Maleinsäureanhydrid oder Citronensäureanhydrid bzw. des Acetylderivats desselben, die Verwendung von Celluloseacetatfasern sowie die Verwendung von Glycerin-triacetat als Lösemittel.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung kann man die mit den die gelösten Anhydride enthaltenden Lösemitteln imprägnierten Fasern einer Umgebung mit hoher Luftfeuchte aussetzen. Dabei erfolgt die Hydrolyse der Anhydride durch Wasseraufnahme aus der Umgebung. Alternativ kann man auch die die Anhydride enthaltenden Lösemittel mit der für die Hydrolyse der Anhydride erforderlichen Menge Wasser versetzen und die erhaltene Lösung vor dem Ausfällen der Hydrolyseprodukte der Anhydride auf die Fasern aufbringen. Bei dieser Variante sollte die Faserimprägnierung unmittelbar nach dem Versetzen der Lösung mit Wasser erfolgen, um zu verhindern, daß die Ausfällung der Hydrolyseprodukte zu früh einsetzt. Die Ermittlung des hierfür zur Verfügung stehenden Zeitraums zwischen der

Wasserzugabe und der Verarbeitung hängt von der Hydrolysekinetik sowie dem Mengenverhältnis von Wasser und Säureanhydrid, der Temperatur der Lösung des Säureanhydrids, der Anwesenheit von Katalysatoren und dergleichen ab, kann jedoch problemlos durch den Fachmann bestimmt werden.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens der Erfindung ist darin zu sehen, daß die Säureanhydride auch mit freien OH-Gruppen des Celluloseacetats und der Cellulose reagieren können. Dies ergibt eine besonders gute Haftung der abzuscheidenden Carbonsäuren auf den Fasern.

Die Erfindung wird im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ein endloser Filterstrang (Tow) aus Celluloseacetat wurde mit den folgenden Lösungen imprägniert:

Lösung A:

9 kg Triacetin, 1 kg Maleinsäureanhydrid, 183 g H₂O

Lösung B:

8 kg Triacetin, 2 kg Maleinsäureanhydrid, 367 g H₂O

Lösung C:

7 kg Triacetin, 3 kg Maleinsäureanhydrid, 551 g H₂O

Lösung D, E, F:

Ausschließlich Triacetin zu Vergleichszwecken.

Zur Herstellung der obengenannten Lösungen A bis C wurde bei Umgebungstemperatur Glycerintriacetat (Triacetin) vorgelegt und langsam mit der entsprechenden Menge des Anhydrids versetzt. Nach dem Eintritt der vollständigen Lösung wurde eine äquimolare Menge an destilliertem Wasser zugeführt; das Reaktionsprodukt wurde bis zur Einphasigkeit gerührt. Die Lösungen waren für ca. 5 h gebrauchsfähig. Die erhaltenen Mischungen wurden in einen Triacetin-Voratsbehälter gegeben; es wurden gewichtsgesteuerte Filterstäbe mit den in Tabelle 1 zusammengefaßten verschiedenen Auftragskonzentrationen hergestellt.

Der Auftrag in der Tabelle wurde als Maleinsäure berechnet, wobei eine 100%-ige Hydrolyse vorausgesetzt wurde. Die Herstellung der Filterstäbe wurde in dem angegebenen Zeitraum zügig durchgeführt, da ab einer gewissen Maleinsäurekonzentration Kristalle ausfallen, so daß keine Verarbeitung mehr möglich ist. Nach einer zu ermittelnden Lagerzeit sind die Filterstränge für die Cigarettenfabrikation gebrauchsfähig.

Tabelle 1

Filterstab*	Triacetin (%)**	Maleinsäure (%)**	Bemerkung
A	10,0	1,3	
B	8,8	2,6	
C	7,6	3,9	
D	10,4	-	Vergleich zu A
E	9,4	-	Vergleich zu B
F	8,1	-	Vergleich zu C

* Spezifikation: 126 mm Länge, Zugwiderstand 3,0 kPa Tow 3,0 Y/35000, Filterumhüllung IU 4000 (cm•min⁻¹•kPa⁻¹)

** Gew.-%, bezogen auf Filterstranggewicht

Aus den vorgenannten Filterstäben wurden Cigaretten gefertigt und nach DIN-Norm abgeraucht. Es wurden die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten:

Tabelle 2

Cigarette mit Filter gem. Tab. 1	Nicotinfilter-Retention (%)	Nicotin (mg) Hauptrauch	Bemerkung
A	53	0,75	
B	54	0,73	
C	54	0,73	
D	39	0,94	Vergleich zu A
E	38	0,95	Vergleich zu B
F	35	0,97	Vergleich zu C

Wie sich aus Tabelle 2 ergibt, wurde die Nicotinretention bei vergleichbaren Cigaretten um 20% erhöht. Weiterhin erkennt man, daß die Filter im "Sättigungsbereich" arbeiteten und im gewählten Behandlungsbereich keine wesentliche Konzentrationsabhängigkeit erkennbar ist. Dies bedeutet, daß je nach Aufgabenstellung auch mit wesentlich geringeren Mengen der Retentionsmittel gearbeitet werden kann.

Die vorstehend erhaltenen Cigaretten wurden zusammen mit den Vergleichscigaretten einer sensorischen Prüfung unterzogen. Es ergab sich eine erniedrigte Irritation, ein unveränderter Aromacharakter und eine gleichbleibende Fülle. Die Absenkung des Nicotins im Hauptrauch ergab ein geringeres Impactempfinden.

Analog zu den oben beschriebenen Lösungen A bis C wurden die folgenden Lösungen hergestellt:

Lösung G:

8,6 kg Triacetin, 1,4 kg Acetylcitronensäureanhydrid

Lösung H:

8,9 kg Triacetin, 1,1 kg Citronensäureanhydrid

Lösung I:

9,4 kg Triacetin, 0,6 kg Citronensäureanhydrid

Die oben genannten Lösungen wurden auf Filterstränge aufgetragen und bei hoher Umgebungsfeuchte 2 Tage gelagert. Alternativ wurden die Lösungen mit der entsprechenden Menge destilliertem Wasser versetzt und unmittelbar auf die Filterstränge aufgetragen.

Es wurden die in Tabelle 3 zusammengefaßten Filterstäbe hergestellt. Die mit den Filterstäben G bis I erhaltenen Ergebnisse beim Abrauchen nach DIN-Norm wurden in Tabelle 4 zusammengefaßt. Man erhielt in allen Fällen ein Fasermaterial mit hoher Retention für basische Bestandteile des Tabakrauchs. Der Filterstab J ist ein Vergleichsprodukt ohne Anhydridzusatz.

Tabelle 3

Filterstab*	Triacetin (%)**	Anhydrid der (%)**	Bemerkung
G	8	Acetylcitronensäure (1,3)	
H	8	Citronensäure (1,0)	
I	8	Citronensäure (0,5)	
J	8	-	Vergleich zu G, H, I

* Spezifikation: 126 mm Länge, Zugwiderstand 3,9 kPa Tow 3,0 Y/35000, Filterumhüllung 4000 IU ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$)

** Gew.-%, bezogen auf Filterstranggewicht

Tabelle 4

Cigaretten mit Filter gem. Tabelle 3	Nicotin (mg) (Hauptrauch)	Bemerkung
G	0,76	Vergleich zu G, H, I,
H	0,74	
I	0,85	
J	0,93	

Ansprüche

1. Verfahren zur Imprägnierung von Fasern eines Tabakrauchfilters mit Di- oder Polycarbonsäuren bzw. Anhydriden derselben, dadurch gekennzeichnet, daß man Säureanhydride der Di- oder Polycarbonsäuren in flüchtigen oder physiologisch unbedenklichen organischen Lösemitteln löst und auf die Fasern aufbringt sowie gegebenenfalls mit Wasser hydrolysiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fasern imprägniert, die aus der von Celluloseacetat, Cellulose und Polypropylen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als physiologisch unbedenkliche organische Lösemittel für die Filterfasern übliche Härter verwendet.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man organische Lösemittel verwendet, die aus der von Polyethylenglykolacetaten bzw. -propionaten, insbesondere Triethylenglykoldiacetat, Glycerindiacetat, Glycerintriacetat, Glycerindipropionat, Glycerintripropionat, Di-(methoxyethyl)-phthalat, Ethylphthalyl-methylglykolat und Triethylcitrat gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Anhydride von Di- oder Polycarbonsäuren verwendet, die aus der von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Weinsäureanhydrid, Äpfelsäureanhydrid, Aconitsäureanhydrid und Citronensäureanhydrid und Acetylcitronensäureanhydrid gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Maleinsäureanhydrid verwendet.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Citronensäureanhydrid oder das Acetylderivat desselben verwendet.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Celluloseacetatfasern imprägniert.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als physiologisch unbedenkliches Lösemittel Triacetin verwendet.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit den die gelösten Anhydride enthaltenden Lösemitteln imprägnierten Fasern einer Umgebung mit hoher Luftfeuchte aussetzt.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die die Anhydride enthaltenden Lösemittel mit der für die Hydrolyse der Anhydride erforderlichen Menge Wasser versetzt und die erhaltene Lösung vor dem Ausfällen der Hydrolyseprodukte der Anhydride auf die Fasern aufbringt.