



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107286275 B

(45)授权公告日 2019.09.20

(21)申请号 201710350518.1

(22)申请日 2017.05.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107286275 A

(43)申请公布日 2017.10.24

(73)专利权人 浙江大学
地址 310013 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72)发明人 徐志康 林福文 李文昭 王盼

(74)专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

代理人 胡红娟

(51)Int.Cl.

C08F 8/32(2006.01)

C08G 81/02(2006.01)

A24D 3/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 104387517 A,2015.03.04,

CN 105273118 A,2016.01.27,

Sukanya Nuasaen.Hollow latex particles functionalized with chitosan for the removal of formaldehyde from indoor air.《Carbohydrate Polymers》.2014,第101卷179-187.

Chorng-Shyan Chern.Synthesis and Characterization of Chitosan-Modified Polymethyl Methacrylate Latex Particles.《Colloid and Polymer Science》.1999,第277卷(第10期),979-985.

李文昭.丙烯酸系氨基树脂的制备及性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术I辑》.2017,(第03期),B016-381.

李文昭.丙烯酸系氨基树脂的制备及性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术I辑》.2017,(第03期),B016-381.

审查员 张铭倚

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

选择性降低卷烟烟气中HCN和巴豆醛释放量的氨基树脂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种选择性降低卷烟烟气中HCN和巴豆醛释放量的氨基树脂,所述的氨基树脂为表面接枝氨基的聚甲基丙烯酸甲酯树脂球;所述的氨基树脂表面的氨基功能基含量为0.5~10mmol/g。本发明还公开了该氨基树脂在制备卷烟滤嘴中的应用。该氨基树脂表面含有氨基或酰胺基,对卷烟烟气中的HCN和巴豆醛具有很强的吸附作用,可以有效地降低卷烟烟气中的HCN和巴豆醛。

1. 一种选择性降低卷烟烟气中HCN和巴豆醛释放量的氨基树脂的制备方法,其特征在于,包括:将聚甲基丙烯酸甲酯树脂球和氨解剂在碱性条件下进行氨解反应,得到所述的氨基树脂;

所述的氨解剂为壳聚糖;所述的壳聚糖的脱乙酰度为80~90%;

聚甲基丙烯酸甲酯树脂球和氨解剂的质量比为1:2~10;

氨解反应的温度为80~200℃,氨解反应时间为24~48h;

所述的氨基树脂为表面接枝氨基的聚甲基丙烯酸甲酯树脂球;所述的氨基树脂表面的氨基功能基含量为0.5~10mmol/g。

2. 根据权利要求1所述的选择性降低卷烟烟气中HCN和巴豆醛释放量的氨基树脂的制备方法,其特征在于,所述的聚甲基丙烯酸甲酯树脂球的粒径为50~900 μm 。

3. 根据权利要求2所述的选择性降低卷烟烟气中HCN和巴豆醛释放量的氨基树脂的制备方法,其特征在于,所述的聚甲基丙烯酸甲酯树脂球的粒径为90~300 μm 。

4. 根据权利要求1所述的选择性降低卷烟烟气中HCN和巴豆醛释放量的氨基树脂的制备方法,其特征在于,所述的聚甲基丙烯酸甲酯树脂球的数均分子量为10~30万。

5. 根据权利要求1~4任一项所述制备方法制得的选择性降低卷烟烟气中HCN和巴豆醛释放量的氨基树脂在制备卷烟滤嘴中的应用。

6. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于,一支卷烟的卷烟滤嘴中,所述氨基树脂的添加量为0.01~0.1g。

7. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于,所述的氨基树脂添加在滤棒与烟丝段之间。

选择性降低卷烟烟气中HCN和巴豆醛释放量的氨基树脂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及卷烟技术领域,尤其涉及一种选择性降低卷烟烟气中HCN 和巴豆醛释放量的氨基树脂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 众所周知,卷烟在被吸食的过程中,会产生多种有害物质氰化氢和巴豆醛等。卷烟烟气中的氰化氢(HCN)主要来源于烟草中硝酸盐和含氮化合物在燃吸过程中的氧化分解,其释放量约为30-300 $\mu\text{g}/\text{cig}$ 。巴豆醛是一种挥发性极强的低极性小分子有机化合物,对人的眼睛、呼吸道黏膜以及皮肤有强烈的刺激作用,长期接触引起慢性鼻炎、神经系统机能障碍。巴豆醛是呼吸道纤毛毒素,它与氰化氢一起被人体吸入后,抑制了肺排泄物的清除,从而引起肺部疾病。

[0003] 卷烟滤嘴作为卷烟的一个重要组成部分,可以截留、吸附、去除或稀释来自叶组端的主流烟气,有效降低卷烟主流烟气中的有害成分,成为行业内卷烟降害的有效途径,也是技术创新的突破口。卷烟的过滤嘴一般是醋酸纤维素丝束,不能有效的过滤卷烟烟气中有害物质,当吸烟者吸烟时,烟气中的一氧化碳、尼古丁、氮氧化物、多环芳烃、胺类、酚类等有害物质直接被吸入人体,对身体危害极大,同时对被动吸烟的人体造成伤害。随着《烟草控制框架公约》的签订,研发能够有效降低卷烟主流烟气中HCN 和巴豆醛的释放量的新型滤嘴材料已成为国际卷烟的发展方向。

[0004] 目前,一般采用对卷烟滤棒的丝束进行改性以提高减害降焦性能。例如,公开号为CN103628253A的中国专利文献报道了将静电纺丝法制备的纳米纤维沉积在连续移动的丝束表面形成功能化丝束,有效降低卷烟主流烟气中焦油、亚硝胺和HCN的释放量,且不影响卷烟吸食品质。

[0005] 利用卷烟滤嘴里的添加材料降低卷烟主流烟气中的有害物质也是人们常见的研究方法之一。例如,公开号为CN104026736A的中国专利文献公开了一种有序介孔二氧化硅颗粒的减害型二元复合滤棒包括滤芯和包裹在所述滤芯上的包裹层,所述滤芯为二元复合滤芯,是由醋酸纤维段和有序介孔二氧化硅颗粒醋酸纤维段相间接合构成。能够选择性降低卷烟烟气中有害成分如巴豆醛,从而达到降低卷烟危害性的目的。

[0006] 现有技术中,还没有能够选择性地降低卷烟主流烟气中HCN和巴豆醛的释放量的卷烟滤嘴的文献报道,更没有可供实际生产应用的技术和工艺。

发明内容

[0007] 针对现有技术卷烟中的醋酸纤维滤嘴不能有效过滤烟气中有害物质的技术问题,本发明提供了一种氨基树脂,该氨基树脂能显著选择性降低卷烟烟气中HCN和巴豆醛释放量。

[0008] 一种选择性降低卷烟烟气中HCN和巴豆醛释放量的氨基树脂,所述的氨基树脂为

表面接枝氨基的聚甲基丙烯酸甲酯树脂球；

[0009] 所述的氨基树脂表面的氨基功能基含量为0.5~10mmol/g。

[0010] 氨基树脂上的氨基功能基对卷烟烟气中的HCN和巴豆醛具有较强的吸附作用,HCN呈弱酸性能与呈碱性的氨基树脂反应,氨基上的氮原子具有较强的亲核能力,易于和醛酮发生亲核反应,因此,本发明的氨基树脂可选择性降低卷烟烟气中HCN和巴豆醛释放量。

[0011] 作为优选,所述氨基树脂表面的氨基功能基含量为2~8mmol/g。

[0012] 氨基树脂表面的氨基功能基含量是影响氨基树脂对卷烟烟气中的 HCN和巴豆醛吸附效果的重要因素,氨基功能基含量过低会导致吸附效果不好,同时氨基树脂表面的功能基含量具有饱和性,无法达到过高。

[0013] 作为优选,所述的聚甲基丙烯酸甲酯树脂球的粒径为50~900 μm ;进一步优选的,所述的聚甲基丙烯酸甲酯树脂球的粒径为90~300 μm 。

[0014] 聚甲基丙烯酸甲酯树脂球的粒径过小时,制得的氨基树脂进行卷烟制作时容易堆积紧密,气阻太大;聚甲基丙烯酸甲酯树脂球的粒径过大,在进行氨解实验时,制得氨基树脂功能基含量会降低,并且比表面积也会变小,进而降低氨基树脂的吸附效果。

[0015] 聚甲基丙烯酸甲酯树脂球的分子量主要对树脂的成型有影响,分子量过低不容易形成交联树脂球。

[0016] 作为优选,所述的聚甲基丙烯酸甲酯树脂球的数均分子量为10~30 万。

[0017] 本发明还提供了氨基树脂的制备方法,包括:将聚甲基丙烯酸甲酯树脂球和氨解剂在碱性条件下进行氨解反应,得到所述的氨基树脂;

[0018] 所述的氨解剂为四乙烯五胺、三乙烯四胺、二乙烯三胺、乙二胺和壳聚糖中的至少一种;

[0019] 聚甲基丙烯酸甲酯树脂球和氨解剂的质量比为1:2~10;

[0020] 氨解反应的温度为80~200 $^{\circ}\text{C}$,氨解反应时间为24~48h。

[0021] 氨基树脂表面的氨基功能基含量是影响氨基树脂对卷烟烟气中的HCN和巴豆醛吸附效果的重要因素,而在制备氨基树脂过程中,氨解剂、氨解反应条件以及各原料之间的比例决定了氨基功能基的含量,作为优选,所述的氨解剂为四乙烯五胺、三乙烯四胺或壳聚糖;

[0022] 聚甲基丙烯酸甲酯树脂球和氨解剂的质量比为1:2.5~5;

[0023] 氨解反应的温度为90~180 $^{\circ}\text{C}$,氨解反应时间为30~48h。

[0024] 进一步优选的,所述的壳聚糖的脱乙酰度为80~90%。

[0025] 所述的氨基树脂的表面含有氨基或酰胺基,氨基或酰胺基可对卷烟烟气中的HCN和巴豆醛具有较强的吸附作用,可选择性降低卷烟烟气中的 HCN和巴豆醛的释放量,因此,所述的氨基树脂可应用于制备卷烟滤嘴。

[0026] 作为优选,一支卷烟的卷烟滤嘴中,所述氨基树脂的添加量为 0.01~0.1g。

[0027] 所述的氨基树脂添加在滤棒与烟丝段之间。

[0028] 所述滤棒的材料选用本领域适用于做滤棒的材料,如醋酸纤维、聚丙烯纤维、纸纤维等中的一种或多种。

[0029] 本发明的卷烟滤嘴的规格可依据市售卷烟的滤嘴规格。

[0030] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0031] 本发明氨基树脂制备的卷烟滤嘴,以表面含有氨基或酰胺基的氨基树脂作为吸附剂,可以有效地降低卷烟烟气中的HCN和巴豆醛。与同规格的市售卷烟相比,采用本发明氨基树脂制备的卷烟滤嘴可是卷烟烟气中 HCN的释放量降低19~39.8%、巴豆醛的释放量降低25.4~50.6%。

具体实施方式

[0032] 卷烟烟气中HCN和巴豆醛释放量的测试方法:采用Cerulean SM450 型吸烟机(Cerulean,UK)按照ISO 3308模式进行卷烟抽吸实验,抽吸容量为35.0毫升,抽吸时间为2秒,抽吸间隔为58秒。

[0033] 实施例1

[0034] 氨基树脂的制备方法,具体包括以下步骤:

[0035] 称取5g粒径为100 μm 、数均分子量为26万的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 球加入到干燥的四口烧瓶中,放入磁力转子,将四口烧瓶装到油浴锅中,插上冷凝管;再向其中加入20mL的三甲苯溶剂、20mL的四乙烯五胺以及0.5gNaOH,塞上瓶子进行浸泡;

[0036] 浸泡12h后在180 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,控制搅拌转速为80r/min进行反应36h;

[0037] 反应结束后,倒出产物,用乙醇等溶剂进行洗涤,之后放入烘箱进行干燥,得到氨基树脂。

[0038] 最后将制得的氨基树脂球0.08g加入到卷烟中的滤棒与烟丝段之间,制备成试样烟。

[0039] 将试样烟采用CeruleanSM450型吸烟机按照ISO3308模式进行卷烟抽吸实验,测定计算主流烟气中HCN和巴豆醛的释放量。采用同规格的市售卷烟作为对照卷烟,结果见表1。

[0040] 实施例2

[0041] 氨基树脂的制备方法,具体包括以下步骤:

[0042] 称取5g粒径为90 μm 、数均分子量为26万的PMMA树脂球加入到干燥的四口烧瓶中,放入磁力转子,将四口烧瓶装到油浴锅中,插上冷凝管;

[0043] 再向其中加入20mL的三甲苯溶剂、20mL的三乙烯四胺以及 0.5gNaOH,塞上瓶子进行浸泡;

[0044] 浸泡12h后在170 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,控制搅拌转速为90r/min进行反应48h;

[0045] 反应结束后,倒出产物,用乙醇等溶剂进行洗涤,之后放入烘箱进行干燥,得到氨基树脂。

[0046] 最后将制得的氨基树脂球0.08g加入到卷烟中的滤棒与烟丝段之间,制备成试样烟。

[0047] 将试样烟采用CeruleanSM450型吸烟机按照ISO3308模式进行卷烟抽吸实验,测定计算主流烟气中HCN和巴豆醛的释放量。采用同规格的市售卷烟作为对照卷烟,结果见表1。

[0048] 实施例3

[0049] 氨基树脂的制备方法,具体包括以下步骤:

[0050] 称取5g粒径为300 μm 、数均分子量为26万的PMMA树脂球加入到干燥的四口烧瓶中,放入磁力转子,将四口烧瓶装到油浴锅中,插上冷凝管;

[0051] 再向其中加入20mL的三甲苯溶剂、20mL的二乙烯三胺以及 0.5gNaOH,塞上瓶子进

行浸泡；

[0052] 浸泡12h后在160℃温度下，控制搅拌转速为70r/min进行反应40h；

[0053] 反应结束后，倒出产物，用乙醇等溶剂进行洗涤，之后放入烘箱进行干燥，得到氨基树脂。

[0054] 最后将制得的氨基树脂球0.07g加入到卷烟中的滤棒与烟丝段之间，制备成试样烟。

[0055] 将试样烟采用CeruleanSM450型吸烟机按照ISO3308模式进行卷烟抽吸实验，测定计算主流烟气中HCN和巴豆醛的释放量。采用同规格的市售卷烟作为对照卷烟，结果见表1。

[0056] 实施例4

[0057] 氨基树脂的制备方法，具体包括以下步骤：

[0058] 称取5g粒径为300 μ m、数均分子量为26万的PMMA树脂球加入到干燥的四口烧瓶中，放入磁力转子，将四口烧瓶装到油浴锅中，插上冷凝管；

[0059] 再向其中加入20mL的三甲苯溶剂、20mL的乙二胺以及0.5gNaOH，塞上瓶子进行浸泡；

[0060] 浸泡12h后在100℃温度下，控制搅拌转速为60r/min进行反应30h；

[0061] 反应结束后，倒出产物，用乙醇等溶剂进行洗涤，之后放入烘箱进行干燥，得到氨基树脂。

[0062] 最后将制得的氨基树脂球0.06g加入到卷烟中的滤棒与烟丝段之间，制备成试样烟。

[0063] 将试样烟采用CeruleanSM450型吸烟机按照ISO3308模式进行卷烟抽吸实验，测定计算主流烟气中HCN和巴豆醛的释放量。采用同规格的市售卷烟作为对照卷烟，结果见表1。

[0064] 实施例5

[0065] 氨基树脂的制备方法，具体包括以下步骤：

[0066] 将1g脱乙酰度为85%的壳聚糖溶于100mL的蒸馏水中，溶胀1h之后使其溶解，然后用质量百分比浓度为5%的盐酸水溶液缓慢调节pH到4，再连续搅拌3h，即得壳聚糖水溶液；

[0067] 称取5g粒径为200 μ m、数均分子量为26万的PMMA树脂球加入到干燥的四口烧瓶中，放入磁力转子，将四口烧瓶装到油浴锅中，插上冷凝管；

[0068] 再向其中加入40mL的壳聚糖水溶液以及0.5gNaOH，塞上瓶子进行浸泡；

[0069] 浸泡12h后在90℃温度下，控制搅拌转速为80r/min进行反应48h；

[0070] 反应结束后，倒出产物，用乙醇等溶剂进行洗涤，之后放入烘箱进行干燥，得到氨基树脂。

[0071] 最后将制得的氨基树脂球0.09g加入到卷烟中的滤棒与烟丝段之间，制备成试样烟。

[0072] 将试样烟采用CeruleanSM450型吸烟机按照ISO3308模式进行卷烟抽吸实验，测定计算主流烟气中HCN和巴豆醛的释放量。采用同规格的市售卷烟作为对照卷烟，结果见表1。

[0073] 表1实施例1~5制备的卷烟滤嘴对卷烟烟气中HCN和巴豆醛吸附效果

样品名	HCN 释放量 ($\mu\text{g}/\text{cig}$)	巴豆醛释放量 ($\mu\text{g}/\text{cig}$)
实施例 1	98.5	12.17
实施例 2	73.2	8.06
实施例 3	83.5	9.94
实施例 4	93.8	11.13
实施例 5	78.5	8.78
对照卷烟	121.6	16.32

[0074]

[0075] 由表1中的数据可以得出,采用含有氨基树脂球制备的卷烟滤棒对于卷烟主流烟气中的HCN和巴豆醛具有很好的吸附作用:HCN的释放量相比对照卷烟最多可降低48.4 $\mu\text{g}/\text{cig}$,降低了39.8%;巴豆醛的释放量相比对照卷烟最多可降低8.26 $\mu\text{g}/\text{cig}$,降低了50.6%。