



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89106550.4

[51] Int.Cl⁵

A24D 3/02

(43) 公开日 1990年11月14日

[22] 申请日 89.7.15

[30] 优先权

[32] 88.7.15 [33] SU [31] 4462273

[71] 申请人 莫斯科“雅娃”烟草工厂

地址 苏联莫斯科

[72] 发明人 阿那吐里·弗的若维奇·娃宁
帕特·伊万诺维奇·莫的万提塞
留的米拉·尼科拉万那·库巴埃那
埃哥姆·斯爱姆·欧勒库兹班若夫
埃力泽雅库列维奇·卡普林
莱昂的·雅库列维奇·基尔尼科夫

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 王杰

说明书页数: 12

附图页数:

[54] 发明名称 从烟草烟雾中吸收氧化氮的组分, 用这种组分吸收氧化氮的方法, 使用该组分清洁烟草烟雾的过滤器以及用该组分浸润过滤器基体的方法

[57] 摘要

本发明是从烟草烟雾中吸收氧化氮的方法。它包括由醋酸、纤维素和醋酸纤维素纤维所制成的基体, 基体用吸收剂浸润; 本发明也包括用吸收剂浸润过滤器基体的方法; 本发明也包括吸收烟草烟雾中的氧化氮组分; 最后本发明包括由烟草烟雾中清除氧化氮的方法

< 7 >

权 利 要 求 书

1 从烟草烟雾中吸收氧化氮的组分，它本身是过渡族金属与配位体的络合化合物，其特征在于使用二价铁作为过渡族金属，用含硫醇低分子化合物作为配位体，铁离子对配位体分子数之比不大于 1:

2。

2 按照权利要求 1 的组分，其特征在于它是二价铁离子与含一硫醇低分子配位体的络合化合物。

3 按照权利要求 1 的组分，其特征在于它是二价铁离子与含二硫醇低分子配位体的络合化合物。

4 按照权利要求 3 的组分，其特征在于它是二价铁离子与二乙氨基二硫代甲酸盐的络合化合物。

5 使烟草烟雾渗透通过权利要求 1—4 的组分从烟草烟雾中吸收氧化氮的方法，其特征在于与渗透同时进行了用含在烟草烟雾中的物质溶解二价铁与含硫醇低分子化合物的络合化合物，氧化氮被络合化合物结合。

6 清除烟草烟雾中氧化氮的过滤器，包括由醋酸，纤维素和醋酸纤维素纤维所制成的基体及吸收剂，其特征在于吸收剂是按权利要求 1 的组分，而基体是用此组分浸润过的。

7 按照权利要求 6 的过滤器，其特征在于吸收剂的用量至少是过滤器总重量的 3 %。

8 按照权利要求 6 的过滤器，其特征在于吸收剂是按权利要求 2 的组分。

9 按照权利要求 6 的过滤器，其特征在于吸收剂是按权利要求 3 的组分。

10. 按照权利要求8的过滤器，其特征在于吸收剂是按权利要求3的组分。

11. 按照权利要求6的过滤器，其特征在于二价铁离子的浓度为0.3~1%，而含硫醇低分子配位体的浓度为1~5%。

12. 按照权利要求7的过滤器，其特征在于吸收剂的量是过滤器总重量的3~15%。

13. 浸润权利要求6~12的过滤器基体的方法，其特征在于用权利要求1~4的组分的水悬浮液或水溶液进行处理过滤器基体，并干燥它。

14. 浸润权利要求6~12的过滤器基体的方法，其特征在于，依次地，用含硫醇低分子配位体组分的水溶液处理过滤器基体，干燥处理过的基体，用二价铁盐水溶液处理干燥了的基体并干燥所得基体。

从烟草烟雾中吸收氧化氮的组分，用这种组分吸收氧化氮的方法，使用该组分清洁烟草烟雾的过滤器以及用该组分浸润过滤器基体的方法

本发明涉及清除烟草烟雾中的氧化氮，更确切地说是涉及清除烟草烟雾中的氧化氮的过滤器。这种过滤器可以用于烟草工业以制备带过滤咀的香烟。

众所周知，烟草烟雾含尼古丁和其它有毒产物的同时含有氧化碳(CO)和氧化氮(NO)，这些气体对人体呈有害作用。已知的香烟过滤器(参阅，例如，1985年7月10日公布的英国申请2150806)含有由醋酸，纤维素或者醋酸纤维素纤维所组成的基体，该纤维与吸收剂相结合。这种吸收剂是过渡族金属与肟系配位体的络合化合物，该化合物载于惰性载体颗粒如浮石，铁型氧化硅，硅酸镁等等上。这些化合物在空气中比较稳定，但与烟草烟雾接触时它们就被活化，此后与氧化氮和/或氧化碳结合，从而将其从烟雾中除去。结果形成过渡族金属与肟的一亚硝酰基或一羰基络合物。

现有的烟草过滤器仅吸收部分气体。尤其是在上述英国申请NO 2150806中所描述的过滤器只能吸住不到10%的CO和NO，原因是由于络合化合物是以颗粒状引入过滤器，而且必需予先用烟草烟雾成分还原这些化合物，因而使金属与肟的络合化合物对氮和碳的氧化物亲合力不足，以及烟草烟雾与该络合化合物的接触不够。

除了肟以外，过渡族金属可以和其他性质配位体相结合而形成具有也能与氧化氮和氧化碳结合的络合物。为此目的，最有效的是铁与

含二硫醇配位体形成的络合化合物(参阅,例如, Мордвинцев П.И.和 Клещев А.Л.在“Stadia Biophysica”中的文章, 1984, 102卷, 135页)。

这样的成分可以产生,例如,在动物体组织内,如,对鼠注射引入二乙氨基二硫代甲酸盐(ДЕТС),这时,ДЕТС与内生的铁形成金属络合化合物,它接受呈现在器官组织中的氧化氮。

本发明的目的是提高清除烟草烟雾中氧化氮的程度。

此目的是这些达到的,从烟草烟雾中吸收氧化氮的组分是过渡族金属和配位体的络合化合物,按照本发明,作为过渡族金属是使用二价铁,作为配位体是使用含硫醇的低分子化合物,而铁对配位体分子数的比不大于1:2。

本发明的组分保证提高从烟草烟雾中吸收氧化氮的程度,这是由于二价铁与含硫醇低分子配位体的络合化合物,与类似的与肱的络合化合物相比具有对氧化氮更高的亲和力。

适宜的是,本发明组分是二价铁和含硫醇低分子配位体的络合化合物。

也可以使用二价铁和含二硫醇有机低分子配位体的络合化合物作为组分。

也可以使用二价铁和二乙氨基二硫代甲酸盐的络合化合物作为上述组分。

上述目的也是这样达到的,通过使用吸收组分吸收烟草烟雾以从烟草烟雾中吸收氧化氮的方法中,根据本发明,同时产生在烟草烟雾中所含物质溶解上述络合化合物和上述化合物结合氧化氮。

由于使用上述组分并不必要进行铁的还原反应,从而使本发明提高从烟草烟雾中吸收氧化氮的程度,因为上述络合化合物的活化通过

用烟草烟雾中所含物质来溶解而达到。

上述目的是这样达到的，清洁烟草烟雾的过滤器中含有由醋酸，纤维素和醋酸纤维素纤维组成的基体和吸收剂，根据本发明，吸收剂是上述吸收组分，而上述基体用这种组分浸润。

本发明的过滤器保证清除烟草烟雾中的氧化氮高达80%，这是由于使用了本发明吸收剂并由于过滤器基体用上述吸收剂浸润而使该吸收剂与烟草烟雾更有效地接触所导致的。

吸收剂的含量最好至少是过滤器总重量的3%。这样的比例保证了吸收氧化氮的最大效果。

最好，吸收剂是二价铁与含一硫醇低分子配位体的络合化合物。

也可以使用二价铁与含二硫醇有机低分子配位体的络合化合物作为吸收剂。

由于这种络合化合物不受潮湿的作用，因此可以提高过滤器质量的贮存时限。

也可以使用二价铁与二乙氨基二硫代甲酸盐的络合化合物作为上述吸收剂。

适宜的是，二价铁的浓度为0.3~1%，而含硫醇低分子配位体的浓度为1~5%。

最好是，吸收剂量是过滤器总重量的3—13%。

上述目的也是这样达到的，由醋酸，纤维素，醋酸纤维素纤维所制成的清除烟草烟雾中氧化氮的过滤器基体的浸润方法，按照本发明，是在于将上述基体用二价铁与含硫醇低分子配位体的络合化合物的水悬浮液或水溶液处理，然后干燥基体。

所述目的也可以这样达到，由醋酸，纤维素，醋酸纤维素纤维所

制成的，清除烟草烟雾中氧化氮的过滤器基体的浸润方法，按照本发明，包括下列顺序步骤：

将所述基体用含硫醇低分子配位体的水溶液处理，干燥处理过的基体，将干燥的基体用二价铁水溶液处理并干燥所得基体。

这样的工艺过程保证过滤器对机械作用（拍打，震动等等）具有更高的稳定性，这由于二价铁和含二硫醇低分子有机配位体的粉状络合化合物的更明显的分散性，从而使它们与过滤器基体之间具有更牢固的连结。

下面以其对具体实施例的描述来说明本发明。

从烟草烟雾中吸收氧化氮的组分包括二价铁与含硫醇低分子配位体的络合化合物，其中，铁离子与配位体分子数之比不大于 1: 2。

如果铁离子与配位体分子数之比大于 1: 2 则由于缺乏铁离子而减少所述络合化合物的量，导致过滤器结合氧化氮的能力变差。

可以使用二价铁与含一硫醇低分子配位体或含二硫醇低分子有机配位体的络合化合物作为所述组分。

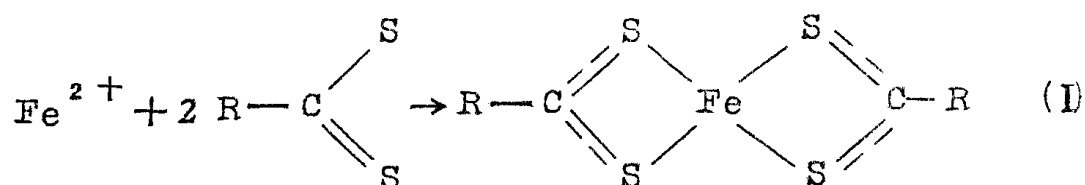
含一硫醇化合物可以有，如，硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 半胱氨酸，还原的谷胱甘肽等等。

含二硫醇有机化合物可以有，如，二乙氨基二硫代甲酸盐 (DET C)，二甲氨基二硫代甲酸盐 (DMTC)，乙基黄原酸钠等等。

获取二价铁的来源可以是铁盐，如 FeSO_4 ， FeCl_2 ， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 等。

由于在二价铁与含二硫醇低分子配位体之间的下述反应形成水不溶的，对氧化稳定的，在保存时不分解的微晶络合化合物，该络合化

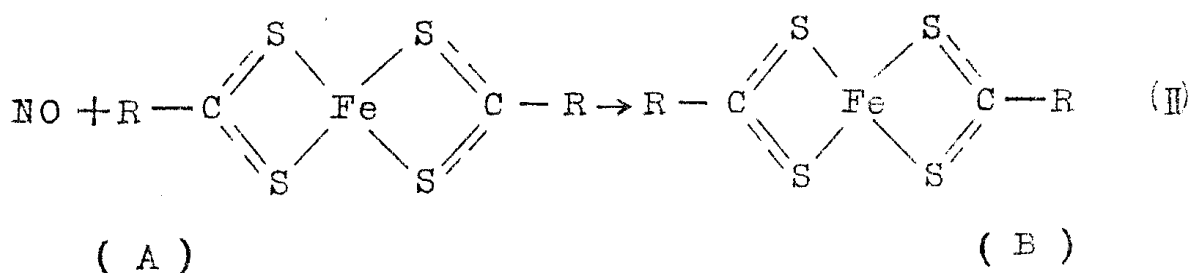
合物是吸收烟草烟雾中氧化氮的制剂：



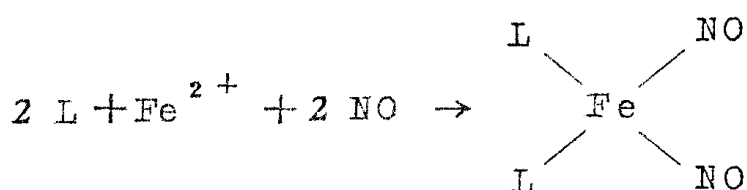
其中 $\text{P} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 和 CH_3O 。

从烟草烟雾中吸收氧化氮的方法是烟草烟雾通过上述络合物渗透，这时产生了由含于烟草烟雾中的物质（有机溶剂）如水，松节油，丙酮等溶解络合化合物。

用这种络合化合物吸收氧化氮的过程是按下述反应进行的：



在使用含一硫醇化合物（L）作配位体时，从烟草烟雾中吸收氧化氮是按下述反应进行的：



清除烟草烟雾中的氧化氮的过滤器包括由醋酸，纤维素或醋酸纤维素纤维制成的基体，该基体用吸收剂浸润，吸收剂是上述用于吸收氮的组分。

浸润上述过滤器基体的方法是通过将它用二价铁与含硫醇低分子配位体的络合化合物的水悬浮液或水溶液进行处理，然后将它干燥而实现的。

(在下列表中该方法以 I 表示)

在使用含二硫醇低分子有机化合物作为配位体时, 为了增加过滤器基体和二价铁与这些配位体的络合化合物之间连结的牢固性, 最好采用以下方法浸润过滤器基体。

由醋酸, 纤维素或醋酸纤维素纤维所制成的基体用含硫醇低分子配位体的水溶液处理, 干燥, 然后将干燥后的基体用二价铁盐的水溶液处理, 然后重新干燥(在表中该方法以 II 表示)。

下面的实施例说明本发明组分的制备方法和本发明过滤器的制备过程。

实施例 1

制备浓度为 0.6% 的 FeSO_4 水溶液和浓度 2% 的 DET K 水溶液。两种溶液以等体积相混合。结果 FeSO_4 的浓度成为 0.3%, 而 DET K 的浓度成为 1%, 相当于铁离子与 DET K 分子数之比为 1:5。在搅拌后由于进行了化学反应 (I), 在溶液中形成了细分散的络合物 A 的沉淀。用所制得的不少于 5 ml 的水悬浮液浸润由醋酸纤维制成的直径为 7.9 mm, 长 15 mm, 重 110 mg 的柱形过滤器 60 秒钟。从悬浮液渗透到过滤器基体中的络合物 A (参阅化学反应 II) 的量是过滤器重量的 3.6%。然后将所得基体在室温干燥 48 小时。所制得的过滤器保证清除烟草烟雾中的氧化氮达 80%。

实施例 2

制备浓度为 10% 的 FeSO_4 水溶液和浓度为 5.5% 的 DET K 水溶液。两种溶液以 1:10 体积比混合。结果 FeSO_4 的浓度成为 1%, 而 DET K 的浓度成为 5%, 相当于铁离子与 DET K 分子数之比为 1:8。用所制得的不少于 5 ml 的水悬浮液处理过滤器基体,

该基体由醋酸纤维制成，直径为 7.9 mm，长 15 mm，重 110 mg 的园柱体。从悬浮液转入基体的络合物 A 的量为过滤器重量的 1.3%。然后将获得的基体在室温干燥 48 小时。过滤器保证从烟草烟雾中清除 80% 的氧化氮 (NO)。

实施例 3

制备浓度为 0.2% 的 FeSO_4 水溶液和浓度为 2% 的 DET K 水溶液。将两种溶液等体积混合。结果 FeSO_4 浓度成为 0.1%，而 DET K 成为 1%，相当于铁离子对 DET K 分子数之比为 1:16。

用所得的不少于 5 ml 的水悬浮液处理过滤器基体，该基体由醋酸纤维制成，直径为 7.9 mm，长 15 mm，重 110 mg 的园柱体。从悬浮液转入过滤器基体的络合物 A 的量为过滤器重量的 1.3%。然后在室温将基体干燥 48 小时。过滤器保证清除烟草烟雾的 15% 的氧化氮 (NO)。

实施例 4

制备含有 0.3% FeSO_4 和 1% 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 的水溶液，相当于铁离子对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的分子数比为 1:5。用所制得的不少于 5 ml 的溶液处理过滤器基体，该基体由醋酸纤维制成，直径 7.9 mm，长 15 mm，重 110 mg 的园柱体。在室温干燥 48 小时。用过滤器清除烟草烟雾的氧化氮 (NO) 程度是 80%。

实施例 5

用含有 2% DET K 的水溶液，其量不少于 5 ml，浸润由醋酸纤维制成的直径 7.9 mm，长 15 mm，重 110 mg 园柱体过滤器基体 60 秒钟，在室温下干燥 48 小时，然后用含有 0.5%

FeSO_4 的水溶液浸润并在室温干燥48小时。这时Fe离子对 $\text{D}\Theta\text{T}\text{K}$ 的分子数之比等于1:7,而在过滤器基体中形成的络合物A的量是过滤器重量的7%。过滤器清除烟草烟雾中的氧化氮(NO)程度是80%。

实施例6

制备含 FeSO_4 浓度1%的水溶液和浓度4%的 $\text{D}\Theta\text{T}\text{K}$ 水溶液。两种溶液以等体积混合。混合结果 FeSO_4 的浓度成为0.5%,而 $\text{D}\Theta\text{T}\text{K}$ 的浓度成为2%,相当于铁离子对 $\text{D}\Theta\text{T}\text{K}$ 分子数之比为1:7。用不少于5ml的所得水悬浮液浸润过滤器基体60秒钟,该基体与例1的基体相同。从悬浮液渗入基体的络合物A的量是过滤器重量的7%。过滤器清除烟草烟雾中的氧化氮(NO)程度是80%。

实施例7

浸润过滤器基体的方法按实施例5进行。使用 FeCl_2 作为二价铁盐。在水溶液中 FeCl_2 和 $\text{D}\Theta\text{T}\text{K}$ 的含量为1%和5%,相当于铁离子对 $\text{D}\Theta\text{T}\text{K}$ 分子数之比为1:8。在过滤器基体中所形成的络合物A的量是过滤器重量的13%。用过滤器清除烟草烟雾中氧化氮(NO)的程度是80%。

实施例8

制备浓度1%的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液和浓度4%的 $\text{D}\Theta\text{T}\text{K}$ 水溶液。两种溶液以等体积混合。结果 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度为0.5%,而 $\text{D}\Theta\text{T}\text{K}$ 浓度为2%,相当于铁离子对 $\text{D}\Theta\text{T}\text{K}$ 分子数之比为1:7。用不少于5ml的所得水悬浮液处理与例1基体一样的过滤器基体60秒钟。从悬浮液渗入过滤器基体的络合物A的量是过滤器重量

的7%。过滤器清除烟草烟雾中氧化氮(N O)的程度是80%。

实施例 9

浸润过滤器基体的方法按例5进行。使用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 作为二价铁盐。在水溶液中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 和ДЭТК的含量是0.5%和2%，相当于铁离子对ДЭТК分子数之比为1:7。在过滤器基体中形成的络合物量是过滤器重量的7%。过滤器清除烟草烟雾中的氧化氮(N O)程度为80%。

实施例 10

浸润过滤器基体的方法按例5进行。使用ДМТК作为氨基甲酸钠的烷基化衍生物。在水溶液中 FeSO_4 和ДМТК的含量是0.5%和2%，相当于铁离子对ДМТК分子数之比为1:7。在过滤器基体中形成的络合物A的量是7%。过滤器清除烟草烟雾中氧化氮(N O)的程度是80%。

实施例 11

制备2%浓度的 FeSO_4 水溶液和2.4%浓度的ДЭТК水溶液。两种溶液以等体积混合。混合结果 FeSO_4 浓度成为1%，而ДЭТК为1.2%。相当于铁离子对ДЭТК分子数之比为1:2。用所制得的水悬浮液浸润与例1中的基体一样的过滤器基体60秒钟。从悬浮液渗入过滤器基体的络合物A的量是3%。过滤器清除烟草烟雾中氧化氮(N O)的程度是80%。

实施例 12

浸润过滤器基体的方法按实施例5进行。使用由纤维素纤维制成的过滤器基体。在基体中形成的络合物A的量是7%。过滤器清除烟草烟雾中氧化氮(N O)的程度是80%。

实施例 13

浸润过滤器基体的方法按实施例 5 进行。使用醋酸—纤维素纤维制成的基体。在基体中形成的络合物 A 的量是 7 %。过滤器清除烟草烟雾中的氧化氮 (NO) 的程度是 80 %。

列于表 1 的实施例结果证明：获得高程度清除烟草烟雾中氧化氮的最适宜的条件是在浸润溶液中二价铁盐浓度和氨基甲酸钠的烷基化衍生物的浓度的范围相应地是 0.3 ~ 1 % 和 1—5 %，相当于在过滤器中铁和氨基甲酸钠的烷基化衍生物的络合物量的范围是 3.0 ~ 13 %。提高二价铁和氨基甲酸钠烷基化衍生物的络合物浓度高于 13 % 是不适宜的，因为它不再提高清除烟草烟雾中的氧化氮而仅仅妨碍烟草烟雾渗透通过过滤器。在试验前存放过滤器 365 天也不降低过滤器的吸附性质，这对工业生产是最重要的优点。试验数据证明，本发明过滤器提高清除烟草烟雾中氧化氮的程度达 80 %。用该过滤器清除烟草烟雾中氧化碳的程度保证在 10 % 的范围。

考虑到吸烟者喜欢带有白色过滤咀的香烟，可以制造配有两部分组成的过滤咀的香烟，第一部分安放在烟草方向，它是按本发明制备的过滤器，而第二部分，是在烟草工业中所使用的，由醋酸，纤维素和醋酸纤维素纤维所制成的，在烟草的对面与第一部分相联结。

表 1

络合化合物的成分	浸润溶液的浓度, %	在过滤器中络合物A的浓度, %	处理过滤器的方法	用过滤器清除烟草烟雾中NO的程度, %	试验前存放时间因
1. FeSO ₄ ДЭТК	0, 3 1, 0	3, 6	1	8 0	1; 3 6 5
2. FeSO ₄ ДЭТК	1, 0 5, 0	1 3	1	8 0	1; 3 6 5
3. FeSO ₄ ДЭТК	0, 1 1, 0	1, 3	1	1 5	1
4. FeSO ₄ Na ₂ S ₂ O ₃	0, 3 1, 0	3, 6	1	8 0	1
5. FeSO ₄ ДЭТК	0, 5 2, 0	7	2	8 0	1; 3 6 5
6. FeSO ₄ ДЭТК	0, 5 2, 0	7	1	8 0	1; 3 6 5
7. FeCl ₂ ДЭТК	1, 0 5, 0	1 3	2	8 0	1; 3 6 5

表 1 (续)

络合化合物的成分	浸润溶液的浓度, %	在过滤器中络合物 A 的浓度, %	处理过滤器的方法	用过滤器清除烟草烟雾中 NO 的程度, %	试验前存放时间(天)
8. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ДЭТК	0, 5 2, 0	7	1	80	1; 365
9. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ДЭТК	0, 5 2, 0	7	2	80	1; 365
10. FeSO_4 ДМТК	0, 5 2, 0	7	2	80	1; 365
11. FeSO_4 ДЭТК	1, 0 1, 2	3	1	80	1
12. FeSO_4 ДЭТК	0, 5 2, 0	7	2	80	1; 365
13. FeSO_4 ДЭТК	0, 5 2, 0	7	2	80	1; 365