



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 454 075 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **26.10.94**      51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **A24D 3/08, A24D 3/02**
- 21 Anmeldenummer: **91106566.2**
- 22 Anmeldetag: **24.04.91**

54 **Verfahren zur Herstellung von Zigarettenfiltern.**

- 30 Priorität: **26.04.90 DE 4013304**
- 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**30.10.91 Patentblatt 91/44**
- 45 Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**26.10.94 Patentblatt 94/43**
- 84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE**
- 56 Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 177 207**
- 73 Patentinhaber: **B.A.T. Cigarettenfabriken  
GmbH  
Alsterufer 4  
D-20354 Hamburg (DE)**
- Patentinhaber: **IMPERIAL CHEMICAL INDU-  
STRIES PLC  
Welwyn Garden City  
Hertfordshire (GB)**
- 72 Erfinder: **Wiethaup, Wolfgang, Dr.  
Dipl.-Physiker  
Wittenbergstrasse 38  
W-2000 Hamburg 50 (DE)**

Erfinder: **Möller, Knut, Dipl.-Ing.  
Caprivistrasse 52  
W-2000 Hamburg 55 (DE)**

Erfinder: **Hauser, Bernhard, Dr. Dipl.-Chem.  
Distelkoppel 12  
W-2000 Schenefeld (DE)**

Erfinder: **Rittershaus, Erhard, Dr. Dipl.-Ing.  
Rötberg 18  
W-2000 Hamburg 65 (DE)**

Erfinder: **Hammond, Timothy, Dr.  
12 Craggside,  
Sedgefield  
Cleveland, TS21 2DO (GB)**

74 Vertreter: **Meyer, Ludgerus A., Dipl.-Ing.  
Patentanwalt  
Jungfernstieg 38  
D-20354 Hamburg (DE)**

**EP 0 454 075 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Cigarettenfiltern nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, einen derart hergestellten Filter nach dem Oberbegriff des Anspruchs 8 und eine besondere Verwendung von PHB gemäß Anspruch 13.

Es ist heute üblich, Cigarettenfilter aus Celluloseacetat herzustellen. Zur Herstellung der Cigarettenfilter werden zwei unabhängige Verfahrensschritte benötigt. Zunächst wird das Fasermaterial durch ein Düsen-spinnverfahren mit einer Vielzahl von Spindüsen hergestellt. Die einzelnen Endlosfasern werden nach dem Spinnen in einer Anzahl von mehreren Tausend zu einem Faserbündel zusammengefaßt und in einer Kräuseleinrichtung gekräuselt. Das Bündel wird dann als gekräuselttes Band abgelegt und beispielsweise in Blockform zusammengepreßt. Zur Weiterverarbeitung des Fasermaterials wird das gekräuselte Band von dem Block abgezogen und zunächst durch eine Streckanordnung geöffnet, die bewirkt, daß die Einzelfasern in ihrer Lage gegeneinander verschoben werden, so daß sich ein möglichst voluminöser, 3-dimensionaler Strang bildet, der in einer Formateinrichtung auf den gewünschten Durchmesser zusammengedrückt, mit Papier umwickelt und zu zylindrischen Filterstäben weiterverarbeitet wird.

Das Herstellungsverfahren zur Bildung eines derartigen Cigarettenfilters ist relativ aufwendig und erfordert eine Reihe von Arbeitsschritten. Der wesentliche Nachteil von Celluloseacetat-Filtern besteht jedoch darin, daß das Filtermaterial über lange Zeiträume stabil bleibt und daher unter Umweltschutzgesichtspunkten Entsorgungsprobleme bereitet.

Da ein Cigarettenfilter bei guten Filtereigenschaften sich unter geschmacklichen Gesichtspunkten neutral verhalten soll, kommen natürliche Materialien, die unter üblichen Umweltbedingungen eine einfache Entsorgung ermöglichen würden, in der Regel nicht als Basismaterial in Betracht. Es ist ferner schwierig, mit natürlichen Materialien die hohen Anforderungen an die Tabakrauchfilterung zu erreichen, die heute gestellt werden.

Für medizinische Anwendungen ist aus der EP 0 177 207 A2 bereits ein Fasermaterial bekannt geworden, dessen Einzelfasern aus PHB (Polyhydroxybuttersäure) bzw. Copolymeren PHB/PHV (Polyhydroxyvaleriansäure) hergestellt sind. Dieses Fasermaterial wird mikrobiologisch hergestellt und eignet sich zum Ausspinnen aus einer Zentrifugal-Spinnvorrichtung. Die erzeugten Fasern bilden Tuche, die für den vorgesehenen Zweck geeignet zusammengepreßt oder geformt werden können. Bei dem angegebenen Einsatzzweck dieser Materialien für die Medizin,-Veterinär- oder Dentalmedizin kommt die besondere Eigenschaft der Fasermaterialien, nämlich deren biologische Abbaubarkeit, besonders zum Tragen, da die mit diesen Fasern hergestellten Produkte, beispielsweise Wundnähte, im Körper selbst abgebaut werden, so daß eine spätere Entfernung der Materialien aus dem Körper nicht erforderlich ist.

Bei diesem Material handelt es sich um einen Polyester mit 4 - 5 Kohlenstoffatomen pro Grundbaustein. Zur Herstellung des Polymers wird üblicherweise ein Mikroorganismus in einem wäßrigen Medium auf einem geeigneten Substrat, wie z.B. Kohlenhydrate oder Methanol, welches Energie und Kohlenstoff zur Verfügung stellt, kultiviert. Das Substrat muß durch den Mikroorganismus assimilierbar sein. Um die Akkumulation des Polymers zu fördern, wird wenigstens ein Teil der Kultivierung unter Begrenzung des Nährstoffs durchgeführt, der zum Wachstum des Mikroorganismus erforderlich ist, der jedoch nicht für die Polymerakkumulation notwendig ist. Beispiele für geeignete Verfahren sind in den EP PS 15 669 und 46 344 beschrieben.

Im allgemeinen ist es erwünscht, das Polymer vom Rest des Zellmaterials zu trennen. Diese Trennung kann durch Aufbrechen der Zellen durch Behandlung mit Aceton erfolgen, dem die Extraktion des Polymers aus den aufgebrochenen Zellen durch Behandlung mit einem Lösungsmittel, in dem das Polymer löslich ist, nachfolgt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in den US 3 036 959 und 3 044 942 beschrieben, in denen als Lösungsmittel Pyridin oder Mischungen von Methylenchlorid und Ethanol angegeben sind. Andere Extraktionslösungen für das Polymer in der Form, in der es in den Zellen erzeugt ist, sind beispielsweise zyklische Carbonate wie 1,2-Propylencarbonat (US 4 101 533) oder Ghloroform (US 3 275 610) und 1,2-Dichlorethan (EP 15123).

Der Stand der Technik kennt weitere Materialien und Verfahren zum Aufbrechen der Zellen, beispielsweise Ultraschallvibration, Gefriertrocknen usw. Copolymere können ebenfalls hergestellt werden, die andere Hydroxycarbonsäuren z.B. Hydroxyvaleriansäure und/oder von einem Diol abgeleitete Einheiten, z.B. Ethylenglycol und/oder Dicarbonsäuren enthalten, z.B. Isophthalsäure. Es findet ein Esteraustausch statt, wenn das mikrobiologisch hergestellte Polymer oder Copolymer mit einer Hydroxycarbonsäure, oder deren Lacton, z.B. Pivalolactone, einem Diol, einer Dicarbonsäure und/oder einem daraus hergestellten Polyester geschmolzen wird.

Der nachfolgend verwendete Begriff HB-Polymere bedeutet nicht nur 3-Hydroxybuttersäure-Homopolymere, sondern auch Copolymere, wie beschrieben, vorausgesetzt, die 3-Hydroxybuttersäureeinheiten bilden

wenigstens einen Teil der Polymerkette.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Cigarettenfiltern und Cigarettenfilter anzugeben, die unter Einwirkung von Umgebungseinflüssen relativ schnell zersetzbar sind, aber gleichwohl gute Filtereigenschaften aufweisen.

5 Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen 1, 8 und 13 angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in Unteransprüchen angegeben.

Das Filtermaterial nach der Erfindung weist die besondere Eigenschaft auf, daß es innerhalb kurzer Zeiträume, insbesondere in Monaten, sich zu vollkommen unschädlichen Produkten, wie Kohlendioxid und Wasser, umsetzt. Die bei Cigarettenfiltern bisher notwendige Entsorgung, wie beispielsweise Verbrennen  
10 oder Deponieren, ist nur noch eingeschränkt erforderlich, da das erfindungsgemäße Material sich unter dem Einfluß von Mikroorganismen selbst zersetzt.

Das für den erfindungsgemäße Verwendung neue Material weist gegenüber üblichen Celluloseacetat-Filtern verbesserte Filtereigenschaften auf, da insbesondere bei filterventilierten Cigaretten die Geschmackseigenschaften verbessert sind bzw. bei gleicher Geschmacksintensität eine erhöhte Verdünnung  
15 des Cigarettenrauchs möglich ist.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine Längsschnittansicht durch einen Cigarettenfilter,
- Fig. 2 eine schematische Ansicht einer Einrichtung zur Herstellung des Filtermaterials,
- Fig. 3 eine schematische Ansicht einer Anlage zur Herstellung des Filtermaterials mit nachgeschalteter  
20 Formateinrichtung,
- Fig. 4 eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Tuches, hergestellt mit einem Volumenverhältnis von 2:1 kalter zu warmer Luft,
- Fig. 5 eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Fadens, hergestellt mit einem Volumenverhältnis von 1:10 kalter zu warmer Luft,
- 25 Fig. 6 eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Stranges, hergestellt mit einem Volumenverhältnis von 1:3 kalter zu warmer Luft,
- Fig. 7 eine Gegenüberstellung von Rauchkonzentrat, Nikotin und CO in Abhängigkeit vom Ventilationsgrad,
- Fig. 8 das Ergebnis einer Headspaceanalyse,
- 30 Fig. 9 drei Chromatogramme,
- Fig. 10 eine normierte Headspaceanalyse,
- Fig. 11 das Ergebnis einr sensorischen Beurteilung.

Ein Filter 17 gemäß Fig. 1 weist ein Filtermaterial 19 auf, das von einer Papierumhüllung 18 umgeben ist. Das Filtermaterial 19 besteht aus Wirrlagen eines Fasermaterials, dessen Einzelfasern in der Regel  
35 länger als der Filterabschnitt sind. Die einzelnen Fasern des Materials liegen in der Regel in einem Winkel von 30 - 40° zur Längsachse des Filters 17, wobei die Fasern insgesamt in Achsialrichtung des Filters orientiert sind.

Die Herstellung der Filtermaterialien erfolgt durch Verspinnen des Polymers zu Fasern. Das in der EP 0 177 207 beschriebene Zentrifugenspinnverfahren ist für die Zwecke der Erfindung grundsätzlich anwendbar,  
40 wobei jedoch die Verfahrensparameter abweichen. Die Anwendung der Zentrifugenspinntechnik hat zu der überraschenden Erkenntnis geführt, daß auf diese Weise eine unmittelbare Filterstabherstellung möglich ist. Durch die Ausnutzung der Rotationssymmetrie der Spinnanordnung, der sich bei diesem Verfahren ergebenden Wirrlagen der Einzelfasern und der Rotationssymmetrie des Endprodukts als Cigarettenfilter, ist es nicht erforderlich, ein 2-dimensionales Zwischenprodukt herzustellen. Das Zentrifugenspinnverfahren  
45 ermöglicht die unmittelbare Herstellung eines 3-dimensionalen Strangs mit ungefähr runder Querschnittsform, das durch radiale Kompression in die gewünschte Form und Größe eines Filterstabes gebracht werden kann.

Fig. 2 zeigte eine Einrichtung zur Herstellung eines Faserstrangs nach der Erfindung.

Eine Spinnlösung mit 10 - 20% Gewichtskonzentration pro Volumen Lösung (W/V) besteht aus PHB oder Copolymer PHB-PHV mit einem Molekulargewicht von größer als 300.000 in einem Lösungsmittel, wie  
50 z.B. Chloroform oder Methylenchlorid. Die Lösung befindet sich in einem Lösungsbehälter 14.

Über eine Pumpe 15 wird die Lösung dem Spinnkopf zugeführt. Dieser enthält vorzugsweise eine Hohlwelle 1, die auf einen Spinnbecher 2 führt, an dem sich achsial fortsetzend der Becherwulst 4 befindet. Durch die Hohlwelle 1 wird die Spinnlösung unter Druck auf die Oberseite des Becherwulstes 4 gedrückt.  
55 Der Spinnkopf rotiert mit einer Drehzahl von beispielweise 8.000 Upm. Durch diese Drehung fliegt die Spinnlösung zu den Außenseiten des Wulstes und wird in einzelne Filamente zerteilt.

Um die Hohlwelle herum ist eine erste Luftkammer 5 vorgesehen, der über einen Lufteinlaß 6 kalte Luft zugeführt wird. Die zugeführte Kaltluft bläst in Achsialrichtung auf den Spinnkopf und kämmt und separiert

die Fasern beim Austreten aus dem Spinnbecher 2. Die Geschwindigkeit der Kaltluft wirkt der Rotation bzw. dem Drall entgegen, die den Fasern durch den Spinnbecher 2 aufgeprägt worden sind. Eine Veränderung der Kaltluft-Geschwindigkeit beeinflusst den Grad der Vernetzung im Faserstrom. Es ist eine weitere zur Luftkammer 5 konzentrische Luftkammer 7 vorgesehen, der Heißluft über den Lufteinlaß 8 zugeführt wird.  
 5 Die aus der Kammer 7 in Achsialrichtung der Einrichtung nach unten aus dem Luftauslaß 9 ausgeblasene Warmluft verdampft das Lösungsmittel der Spinnlösung und bildet die netzwerkartig verbundenen Polymerfasern.

Der Spinnkopf dreht mit etwa 4.000 - 15.000 Upm, insbesondere 8.000 - 12.000 Upm. Der Spinnkopfdurchmesser ist typischerweise 10 - 15 cm. Die Warmlufttemperatur beträgt am Eingang der Luftkammer 7  
 10 etwa 160 - 200 °C. Durch die in Achsialrichtung blasenden Luftströme werden die einzelnen Filamente nach unten abgelenkt und können dort zu einem Strang zusammengefaßt werden. In einem gewissen Abstand unterhalb des Spinnkopfes ist ein mit einem Luftstrom arbeitender Abzug vorgesehen, der das Faserbündel erfaßt und nach außen abzieht. Die überschüssige Luft und Lösungsmitteldampf werden durch eine Öffnung 11 und einen Abzug 12 nach außen abgeführt.

Durch Variation der Ströme kalter Luft zu warmer Luft bei sonst gleichen Bedingungen, kann die Form des gesponnenen Materials beeinflusst werden. Ist das Volumenverhältnis kalt: warm größer als 2:1, erhält man ein offenes Vlies. Ist es kleiner als 0,1:1 erhält man einen kompakten, verdrillten Faden. Im Zwischenbereich läßt sich ein Faserbündel oder ein Faserstrang erzeugen. Es hat sich herausgestellt, daß für die weitere Umformung und Verarbeitung zu Zigarettenfilterstäben ein Verhältnis von 0,5:1 bis 0,2:1 das  
 20 günstigste Strangbildungsverhältnis darstellt.

Fig. 4 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines mit einem Volumenverhältnis von 2:1 kalter Luft zu warmer Luft hergestellten Tuches, Fig. 5 eine entsprechende Aufnahme eines Fadens, bei dem das Volumenverhältnis 0,1:1 betrug und Fig. 6 zeigt eine Aufnahme eines Stranges, der mit einem Volumenverhältnis von 0,33:1 hergestellt wurde und der für die Zwecke der Erfindung einsetzbar ist.

Die Temperatur am Ausgang der Verdampfungsstrecke sollte im Bereich 60 - 100 °C liegen. Die absoluten Luftmengen richten sich nach dem Massefluß der Spinnflüssigkeit, wobei Wärmemengen pro Gramm Fasern bei den o.g. Lösungsmitteln für PHB im Bereich von 4.000 - 8.000 J erforderlich sind.

Der das nach unten geblasene Faserbündel am Ende der Verdampfungsstrecke durch eine Ringdüse 16 zusammenfassende Luftabzug übt auf das Faserbündel eine minimale Abzugskraft aus und führt  
 30 trotzdem das Bündel gut zusammen. Eine zu große Abzugskraft würde eher eine zu starke Faserausrichtung in Achsialrichtung verursachen, das die Filtereigenschaften negativ beeinflusst. Die verwendete Ringdüse mit einem Durchmesser von 50 mm, einem Luftstrom von 0,012 - 0,016 m<sup>3</sup>/s und einem Luftdruck von 0,21 - 0,28 bar wirkt praktisch als Fixpunkt für die Verdrillung der Fasern, die von der Rotation des Spinnkopfes herrührt. Am Ausgang der Ringdüse 16 ist der Strangdurchmesser auf etwa 30 - 50 mm  
 35 eingestellt. Um den Spinnkern und die umgebenden Luftkammern ist ein sich weit nach unten erstreckender Behälter 10 mit der Öffnung 11 am unteren Ende angeordnet, an dessen Ende ein Auslaß 12 vorgesehen ist, an den eine Saugvorrichtung anschließbar ist.

Die nach der Erfindung hergestellten Polymere haben thermoplastische Eigenschaften. Viele Eigenschaften entsprechen denen von Polyolefinen. Im Gegensatz zu herkömmlichen Kunststoffen zeichnen sich  
 40 PHB und auch die Copolymere jedoch dadurch aus, daß sie biologisch abbaubar sind.

Anstelle der Verwendung einer Spinnlösung mit Umgebungstemperatur kann auch eine heiße Spinnlösung verwendet werden, um das Ausgelieren des HB-Polymers bei hoher Konzentration zu vermeiden. Für PHB mit einem Molekulargewicht von etwa 600.000 ist eine Spinnlösung mit 10 - 15% Konzentration (Gewicht pro Volumen) PHB in Chloroform oder Methylenchlorid geeignet.

45 Beispiel:

Es wurde ein Spinnkopf mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 10.000 Upm verwendet. Die Lösungskonzentration betrug 13% Gewicht PHB pro Volumeneinheit Lösung, gelöst in Chloroform. Das Molekulargewicht betrug etwa 600.000. Es wurde Heißluft von 190 °C verwendet,  
 50 wobei das Volumenverhältnis zwischen kalter und warmer Luft 1:1 - 0,3:1 betrug. 6,4 g pro Sekunde Polymermaterial wurde ausgesponnen. Die Lösungstemperatur betrug 20 °C. Die Länge der Verdampfungszone betrug 1,2 m. Es wurden Spinnfäden mit einem Durchmesser von 2 - 20 Mikrometer erzeugt (wobei der überwiegende Teil der Fasern einen Durchmesser von 5 - 7 Mikrometer aufwies), die mit einer  
 55 Geschwindigkeit von 10 m pro Minute abgezogen wurden. Die Strangdichte betrug etwa 500 mg pro Dezimeter Lauflänge.

Zur Vermeidung einer Adhäsion der Fasern an den metallischen Oberflächen der Einrichtung sollte der Luftabzug wenigstens 1,2 m unterhalb des Spinnkopfes angeordnet sein.

Fig. 3 zeigt die Einrichtung im Zusammenhang mit einer Formateinrichtung. Der aus dem Luftabzug 16 austretende Faserstrang 20 wird über eine Umlenkung 23 unmittelbar in den Einlaß 24 der Formateinrichtung überführt. Hier erfolgt die radiale Verdichtung des Stranges auf den gewünschten Durchmesser und die Umhüllung mit Filterumhüllungspapier 25, das über ein Formatband 27 an den Strang 20 herangeführt wird. Der erzeugte Filterstrang kann in einer Abschneideeinrichtung 26 auf Länge geschnitten werden, so daß sich danach die fertigen Filterstäbe 22 ergeben.

Ein fertiger Filter weist einen Druckabfall (Zugwiderstand bei Normdurchfluß von 17,5 cm<sup>3</sup>/s) von etwa 20 - 50 mm Wassersäule pro cm auf. Das Gewicht des Filters beträgt 30 - 80 mg pro cm für übliche Durchmesser von 7,84 mm.

Aufgrund der Materialeigenschaften des Filters unterscheiden sich die Filtereigenschaften von denen herkömmlicher Celluloseacetat-Filter. Dieser Unterschied ist auf die unterschiedliche chemische Struktur der Polymeroberflächen von Celluloseacetat und PHB zurückzuführen. Diese führt zu veränderten Adhäsionseigenschaften der zu filternden Teilchen, so daß sich die Menge der nicht ausgefilterten mittelflüchtigen Bestandteile des Zigarettenrauches von herkömmlichen Zigaretten unterscheidet. Dies ist insbesondere durch die in der Zigarettenindustrie übliche Headspace-Analyse am Gaschromatographen erkennbar.

Beispiel

Filter aus PHB-Fasermaterial wurden mit Standardfiltern aus Celluloseacetat verglichen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen war herauszufinden, wie sich sensorisch und rauchanalytisch der Einfluß der Filterventilation bei beiden Systemen vergleichen läßt.

Benutzt wurden zwei Sätze von filterventilierten Zigaretten. Der Tabakstrang war jedesmal gleich, die Ventilationsniveaus wurden gleich eingestellt. Eine Serie enthielt Celluloseacetat-Filter (CA-Filter), die andere Serie Filter aus Polyhydroxybuttersäure (PHB-Filter). Die Filterdimensionen waren konstant.

CA-Filter	Spezifikation Zugwiderstand Nettogewicht	3 Y 32000 65 mmWs 120 mg
PHB-Filter	Zugwiderstand Nettogewicht	62 mmWs 95 mg

Die beiden Serien wurden laserperforiert. Durch Einstellung der Laserleistung und der Pulsfrequenz wurden folgende Ventilationsgrade erzielt:

24%	51%	73%
-----	-----	-----

Als Nullprobe diente die unventilierte Version.

Fig. 7 zeigt eine Gegenüberstellung des nikotinfreien, trockenen Rauchkondensates (PMWNF), Nikotin und CO für PHB in Abhängigkeit vom Ventilationsgrad, in relativen Einheiten bezogen auf CA-Filter.

Eine Headspaceanalyse des Rauches ist durchgeführt worden. Die Summe über alle Peaks des Chromatogramms als Gesamtheadspacemenge ist in Fig. 8 für beide Serien dargestellt.

In Fig. 9 sind die Chromatogramme in drei Bereiche aufgeteilt worden. Die relativen Anteile der leichtflüchtigen Substanzen (Siedepunktbereich kleiner als 100 °C), der mittelflüchtigen Substanzen (Siedepunktbereich 100 °C - 200 °C, hier befinden sich die geschmacksrelevanten Substanzen), und der schwerflüchtige Bereich (Siedepunkte größer 200 °C) sind gegen die Ventilation für beide Filterarten dargestellt (Gesamtheadspacemenge = 100%)

Bezieht man die Headspacemenge auf die Menge des Feuchtkondensates (TPM), erhält man den in Fig. 10 wiedergegebenen Verlauf, wenn die Headspacebereiche pro TPM auf die entsprechenden CA-Werte nomiert werden.

In Fig. 11 sind sensorische Beurteilungen einer Testgruppe wiedergegeben. Aufgetragen ist auf der Y-Achse die Benotung in einer Absolutskala, die von -5 bis +5 reicht. Da die Proben im Vergleich zu den Standard-CA-Filtern benotet werden, heißt ein negatives Vorzeichen "Schwächer" oder auch "Schlechter", ein positives Vorzeichen "Stärker" oder "Besser". Die verwendeten

Begriffe bedeuten folgendes:

Unterschied = Summarische Einschätzung auf einer Skala von 0 - 10

Mundirritation = Kratzigkeit

Mouthfull Feeling = Fülle, Gehalt

Aromaqualität = Geschmack des Tabakrauches

Akzeptanz = Bewertung, Präferenz

Obgleich die physikalischen Filtereigenschaften von PHB und CA ähnlich sind, haben die verwendeten  
 5 PHB-Filter eine etwas höhere Filtrationsleistung als die CA-Filter, so daß die den Filter verlassende Rauch-  
 und Nikotinmengen bei PHB niedriger sind als bei CA. Der Grund liegt im wesentlichen darin, daß die  
 Einzelfaserdurchmesser der PHB-Filter polydispers mit einem recht hohen Anteil an Feinfasern sind,  
 während die CA-Fasern monodispers sind.

Bei höheren Ventilationsgraden hält der PHB-Filter überproportional mehr Kondensat zurück, und  
 10 Nikotin gelangt im Vergleich zu CA überproportional mehr in den Rauch (Fig. 7). Da CO in allen Fällen  
 vergleichbar bleibt, ist dies kein Verdünnungseffekt, sondern rührt von den Materialeigenschaften her.

Auffällig ist, daß bei der Headspaceanalyse ein geändertes Verhalten zutage tritt. Wie zu erwarten,  
 sinken die Gesamtmengen mit zunehmendem Ventilationsgrad. Während jedoch die Rauchmengen bei  
 PHB-Filtern niedriger sind als bei CA-Filtern, findet man für die Gesamtheadspacemenge das umgekehrte  
 15 Verhalten. Da die Headspaceanalysen am die Zigarette verlassenden Kondensat durchgeführt wurden,  
 bedeutet dies, daß das Kondensat von PHB-Filtercigaretten wesentlich headspacereicher ist als das von  
 Standardfiltercigaretten.

Die Hauptverschiebung findet sich im mittleren Bereich der Chromatogramme, dort wo die mittelflüchti-  
 gen, geschmacksintensiven Substanzen detektiert werden. Bezieht man diese Bereiche auf das Kondensat  
 20 (TPM) und normiert die PHB-Werte auf die CA-Werte, enthält man den in Fig. 10 dargestellten Verlauf. Der  
 Anteil der mittelflüchtigen Substanzen liegt deutlich über den vergleichbar großen Anteilen der leicht- und  
 schwerflüchtigen.

Es ist auffällig, daß die Werte der Mundirritation immer niedriger werden, d.h. von "stärker als die  
 Referenz" sich der Referenz nähern. Bei "Aromaqualität" beobachtet man ein umgedrehtes Verhalten. Hier  
 25 findet sich bei höheren Ventilationsgraden ein Vorzeichenwechsel von "Schwächer/Schlechter" zu "Stär-  
 ker/Besser". Einen ähnlichen Verlauf sieht man auch bei den Akzeptanzwerten. Da der summarische  
 "Unterschied" immer ungefähr konstant benotet wird, bedeutet dies, daß die PHB-Proben mit wachsender  
 Ventilation nicht den entsprechend ventilerten CA-Proben ähnlich werden, sondern daß ein mit dem  
 Material zusammenhängender Geschmackseindruck positiver eingeschätzt wird.

Da bei PHB-Filtern auch bei den hoch verdünnten Räuchen die Headspacemenge größer ist als im  
 30 Vergleichsfall der CA-Filter, entsteht bei gleicher Ventilation ein stärkerer Geschmackseindruck.

Aus den Meßwerten kann man sehen, daß bei höheren Ventilationen das Verhältnis von Headspace-  
 menge zu Kondensat für PHB-Filterproben auf Werte absinkt, die in den Bereich von CA-Filtern mit  
 niedrigerer Ventilation bzw. der unventilerten Version kommen.

35 PHB-Proben werden daher ab einem bestimmten Ventilationsgrad besser sensorisch akzeptiert als die  
 entsprechenden CA-Proben.

Insgesamt ergibt sich aus diesem Beispiel ab einer Ventilation von ca. 50% ein positiver Gesamtein-  
 druck von PHB-Filtern.

#### 40 Bezugszeichenliste

- 1 Hohlwelle
- 2 Spinnbecher
- 3 Seite
- 45 4 Becherwulst
- 5 Luftkammer (kalt)
- 6 Lufteinlaß (kalt)
- 7 Luftkammer (heiß)
- 8 Lufteinlaß (heiß)
- 50 9 Auslaß
- 10 Behälter
- 11 Öffnung
- 12 Auslaß
- 13 Rohr
- 55 14 Autoklav
- 15 Pumpe
- 16 Luftabzug
- 17 Filter

	18	Umhüllung
	19	Fasermaterial
	20	Faserstrang
	21	Einzelfasern
5	22	Filter
	23	Führung
	24	Einlaß
	25	Umhüllungspapier
	26	Abschneideeinrichtung
10	27	Formatband

### Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zur Herstellung von Cigarettenfiltern durch querachiales Verdichten und Umhüllen eines Stranges aus im wesentlichen achsial strukturiertem Fasermaterial in der Formateinrichtung einer Cigarettenfiltermaschine, dadurch gekennzeichnet, daß man PHB (Polyhydroxybuttersäure) oder ein Copolymer aus PHB/PHV (Polyhydroxyvaleriansäure) in einer Zentrifugenspinneinrichtung austrägt und die erzeugten netzwerkartig verbundenen Einzelfasern zu einem Faserstrang zusammenführt, der der Formateinrichtung der Cigarettenfiltermaschine zugeleitet wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine PHB-Lösung oder eine PHB/PHV Copolymerlösung auf einen rotierenden Spinnkopf gedrückt wird, daß ein konzentrischer zum Spinnkopf koaxial zugeführter Kaltluftstrom mit Umgebungstemperatur die aus dem Spinnbecher austretenden Fasern abkämmt und separiert, um dem Drall der Fasern entgegen zu wirken, daß ein um den Kaltluftstrom konzentrisch angeordneter Warmluftstrom das verwendete Lösungsmittel verdampft und daß die gebildeten Polymerfasern zu einem Faserstrang zusammengeführt werden.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Spinnkopf mit einer Drehzahl von 4.000 - 15.000 Upm bei einem Spinnkopfdurchmesser von 10 - 15 cm rotiert und daß die Temperatur des Warmluftstroms 160 - 200 °C beträgt.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß durch Einstellung des Verhältnisses der Luftmengen des kalten zum warmen Luftstrom eine Strangform gebildet wird, die nach radialer Verdichtung einen gleichmäßigen Durchmesser aufweist.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Luftmengen des kalten zum warmen Luftstrom 0,5:1 bis 0,2:1 beträgt.
- 40 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die radiale Verdichtung durch eine Ringdüse erfolgt, deren longitudinale Zugkraft gegen Null geht und daß der Durchmesser des die Düse verlassenden Faserstrangs 30 - 50 mm beträgt.
- 45 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der aus der Spinneinrichtung austretende Faserstrang unmittelbar in die Formateinrichtung der Cigarettenfiltermaschine eingeführt wird.
- 50 8. Cigarettenfilter, hergestellt mit einem Verfahren nach Anspruch 1, bestehend aus einem Abschnitt eines querachial verdichteten Faserstrangs (20) aus regellos orientierten Einzelfasern aus gesponnenem PHB (Polyhydroxybuttersäure) oder einem Copolymer aus PHB und PHV (Polyhydroxyvaleriansäure).
- 55 9. Cigarettenfilter nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser der Einzelfasern 2 - 20 Mikrometer beträgt.
10. Cigarettenfilter nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelfasern in einer hauptsächlichlichen Querlage von 30 - 45 ° zur Längsachse des Filters liegen.
11. Cigarettenfilter nach einem der Ansprüche 8 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelfasern in der Regel eine größere Länge als der Cigarettenfilter aufweisen.

12. Cigarettenfilter nach einem der Ansprüche 8 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Filter einen Ventilationsgrad von über 40% aufweist.

5 13. Verwendung von gesponnenem PHB (Polyhydroxybuttersäure) oder einem Copolymer aus PHB und PHV (Polyhydroxyvaleriansäure) für Cigarettenfilter.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Herstellung regellos orientierten Einzelfasern querachsal zu einem Faserstrang verdichtet und in umhüllte Cigarettenfilterabschnitte aufgeteilt sind.

10

### Claims

15 1. Process for manufacturing cigarette filters by cross axial compressing and enveloping of a strand made of substantially axially structured fibre material in the format device of a cigarette filter machine, characterized in that polyhydroxy butyric acid or a copolymer formed from polyhydroxy butyric acid/poly-hydroxy valeric acid is brought out in a centrifugal spinning device and the single fibres produced so that they are connected as a network are brought together to form a fibre strand which is fed to the format device of the cigarette filter machine.

20 2. Process according to claim 1, characterized in that a polyhydroxy butyric acid solution or a polyhydroxy butyric acid/polyhydroxy valeric acid copolymer solution is pressed on to a rotating spinning head, in that a coaxially fed cold air flow which is concentric to the spinning head with ambient temperature combs off and Separates the fibres leaving the spinning bowl so as to act against the twist of the fibres, in that a hot air flow disposed concentrically about the cold air flow vaporizes the solvent used and in that the polymer fibres formed are brought together to form a fibre strand.

25

3. Process according to claim 2, characterized in that the spinning head rotates at a rotational speed of 4,000 to 15,000 r.p.m. with a spinning head diameter of 10 to 15 cm and in that the temperature of the hot air flow is 160 to 200 °C.

30

4. Process according to claim 2 or 3, characterized in that a strand shape which has a uniform diameter after radial compression is formed by setting the ratio of the quantities of air of the cold to the warm air flow.

35 5. Process according to claim 3 or 4, characterized in that the ratio of the quantities of air of the cold to the hot air flow is 0.5:1 to 0.2:1.

40 6. Process according to claim 4, characterized in that the radial compression is effected by a ring nozzle, the longitudinal tensile force of which falls to zero and in that the diameter of the fibre strand leaving the nozzle is 30 to 50 mm.

40

7. Process according to one or more of the preceding claims, characterized in that the fibre strand leaving the spinning device is introduced directly into the format device of the cigarette filter machine.

45 8. Cigarette filter produced with a process according to claim 1 consisting of a section of a cross axially compressed fibre strand (20) formed from irregularly orientated single fibres made of spun polyhydroxy butyric acid or a copolymer made of polyhydroxy butyric acid and polyhydroxy valeric acid.

50 9. Cigarette filter according to claim 8, characterized in that the diameter of the single fibres is between 2 and 20 micrometres.

50

10. Cigarette filter according to claim 8 or 9, characterized in that the single fibres are located in a mainly transverse position of 30 to 45 ° to the longitudinal axis of the filter.

55 11. Cigarette filter according to one of claims 8 to 10, characterized in that the single fibres as a rule have a greater length than the cigarette filter.

12. Cigaretter filter according to one of claims 8 to 11, characterized in that the filter has a degree of ventilation of over 40%.

5 13. Use of spun polyhydroxy butyric acid or a copolymer of polyhydroxy butyric acid and polyhydroxy valeric acid for cigarette filters.

14. Use according to claim 13, characterized in that the irregularly orientated single fibres are compressed cross axially to form a fibre strand and divided up in enveloped cigarette filter sections.

10 **Revendications**

15 1. Procédé pour la fabrication de filtres de cigarettes par compression transversale et enveloppement d'un boudin formé d'un matériau à fibres à structure sensiblement axiale, dans le dispositif de mise en forme d'une machine à filtres de cigarettes, caractérisé en ce qu'on déverse du PHB (poly(acide hydroxybutyrique)) ou un copolymère de PHB/PHV (poly(acide hydroxyvalérique)) dans un dispositif de filage centrifuge, et on réunit les fibres individuelles obtenues, reliées suivant une structure réticulée, en un boudin de fibres qui est amené vers le dispositif de mise en forme de la machine à filtres de cigarettes.

20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une solution de PHB ou une solution de copolymère de PHB/PHV est projetée sur une tête de filage en rotation, en ce qu'un courant d'air froid concentrique amené coaxialement par rapport à la tête de filage à température ambiante détache et sépare les fibres sortant du pot de filage afin d'agir à l'encontre de la torsion des fibres, en ce qu'un courant d'air chaud disposé de façon concentrique autour du courant d'air froid évapore le solvant utilisé, et en ce que les fibres de polymère formées sont réunies en un boudin de fibres.

25 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la tête de filage tourne à une vitesse de 4000 à 15000 tr/min pour un diamètre de tête de filage de 10 à 15 cm, et en ce que la température du courant d'air chaud est de 160 à 200 °C.

30 4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il se forme, grâce au réglage du rapport de la quantité d'air du courant froid à celle du courant chaud, une forme de boudin qui présente, après compression radiale, un diamètre régulier.

35 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le rapport de la quantité d'air du courant froid à celle du courant chaud est de 0,5:1 à 0,2:1.

40 6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la compression radiale se fait grâce à une tuyère annulaire dont la force de traction longitudinale tend vers zéro, et en ce que le diamètre du boudin de fibres quittant la tuyère est de 30 à 50 mm.

45 7. Procédé selon l'une au moins des revendications précédentes, caractérisé en ce que le boudin de fibres sortant du dispositif de filage est introduit directement dans le dispositif de mise en forme de la machine à filtres de cigarettes.

50 8. Filtre de cigarette fabriqué à l'aide d'un procédé selon la revendication 1, composé d'une section de boudin de fibres (20) comprimé transversalement et formé de fibres individuelles, orientées de façon aléatoire, de PHB (poly(acide hydroxybutyrique)) filé ou d'un copolymère de PHB et de PHV (poly(acide hydroxyvalérique)).

55 9. Filtre de cigarette selon la revendication 8, caractérisé en ce que le diamètre des fibres individuelles est de 2 à 20 microns.

10. Filtre de cigarette selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que les fibres individuelles se trouvent de préférence dans une position transversale principale de 30 à 45° par rapport à l'axe longitudinal du filtre.

## EP 0 454 075 B1

11. Filtre de cigarette selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que les fibres individuelles présentent en règle générale une longueur supérieure à celle du filtre de cigarette.
- 5 12. Filtre de cigarette selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le filtre présente un degré de ventilation supérieur à 40 %.
13. Utilisation de PHB (poly(acide hydroxybutyrique)) filé ou d'un copolymère de PHB et de PHV (poly(acide hydroxyvalérique)) pour des filtres de cigarettes.
- 10 14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisé en ce que les fibres individuelles orientées de façon aléatoire pendant la fabrication sont comprimées transversalement en un boudin de fibres et réparties dans des sections enveloppées de filtres de cigarettes.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

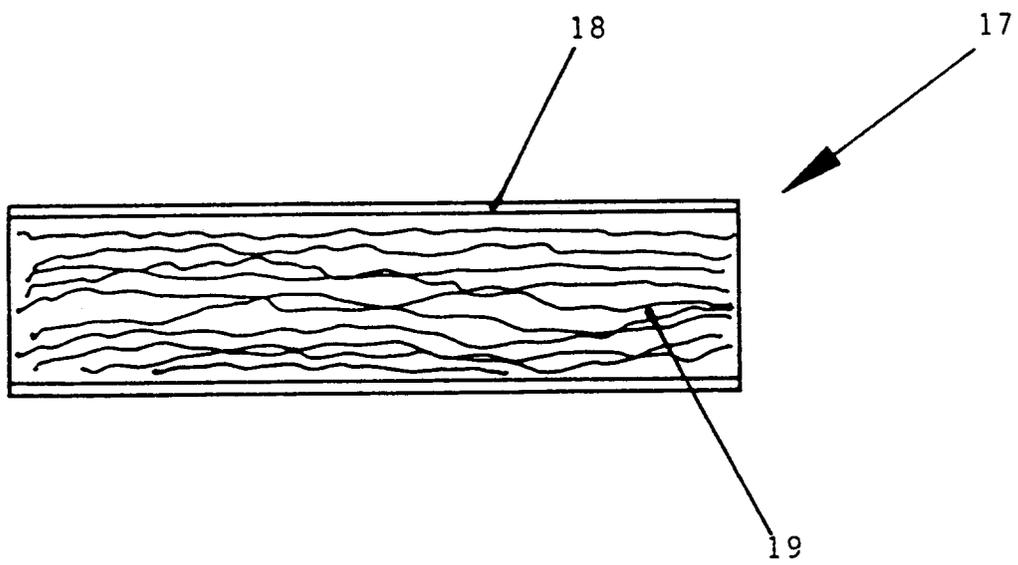


Fig. 1

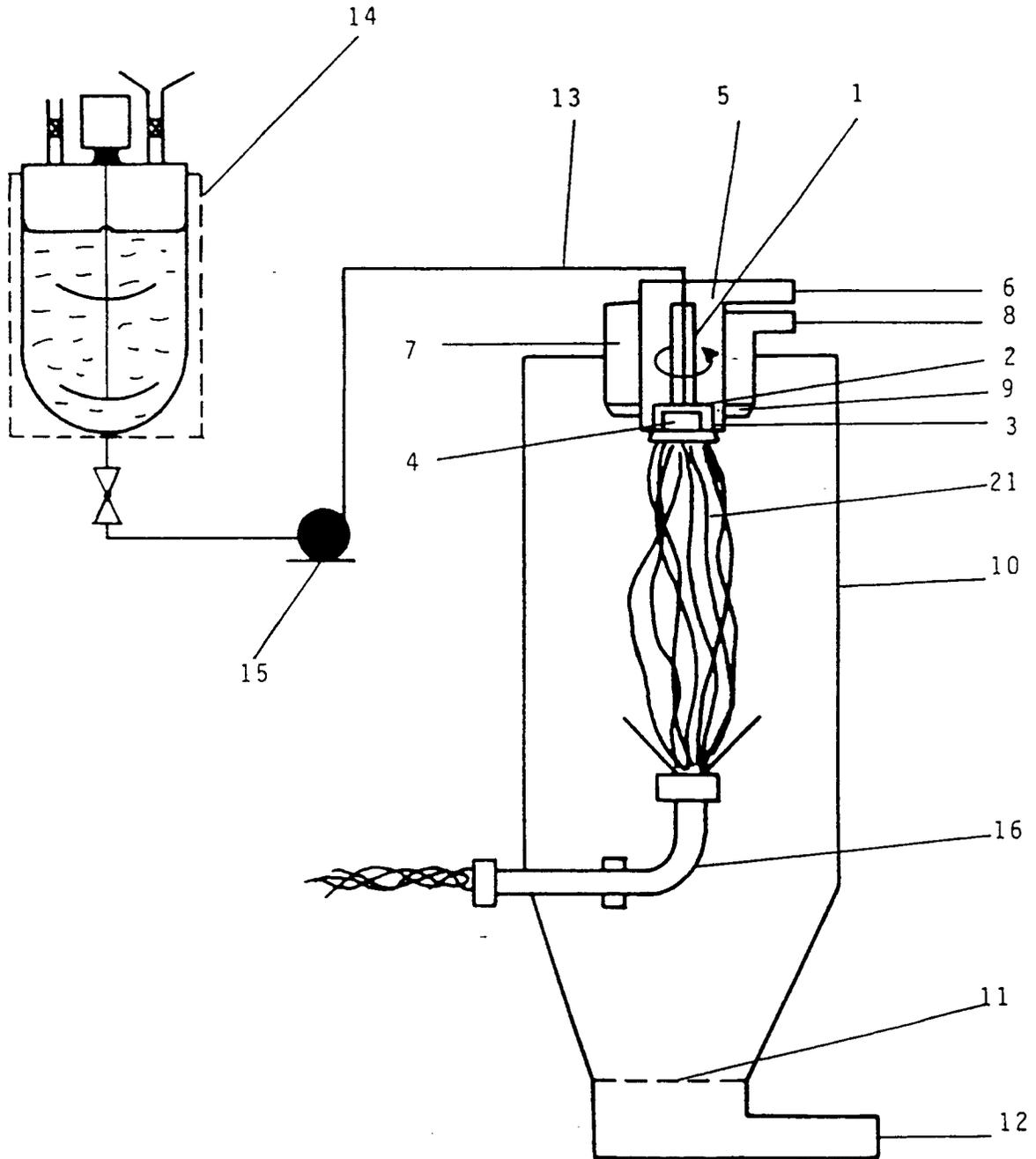


Fig. 2

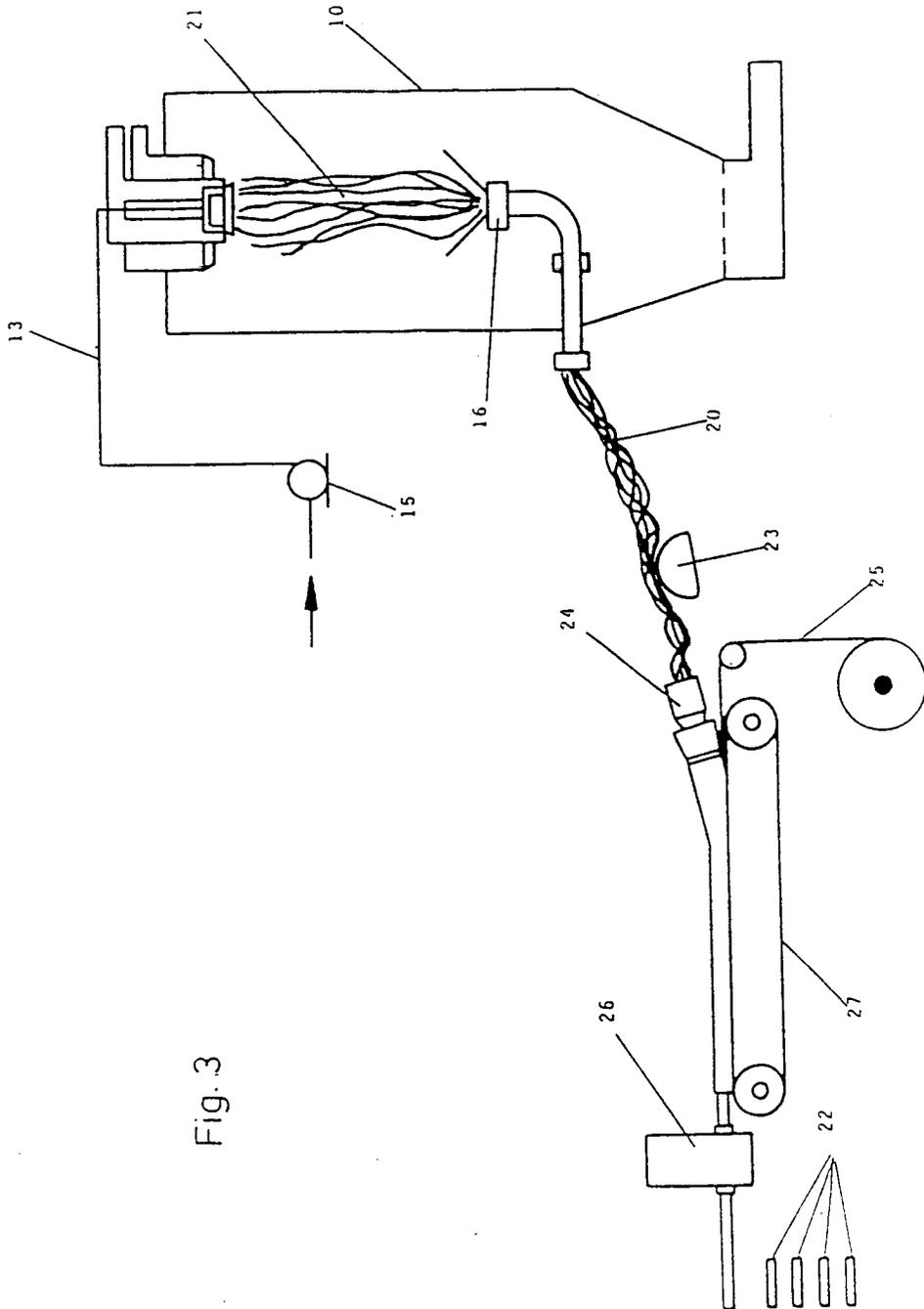


Fig. 3

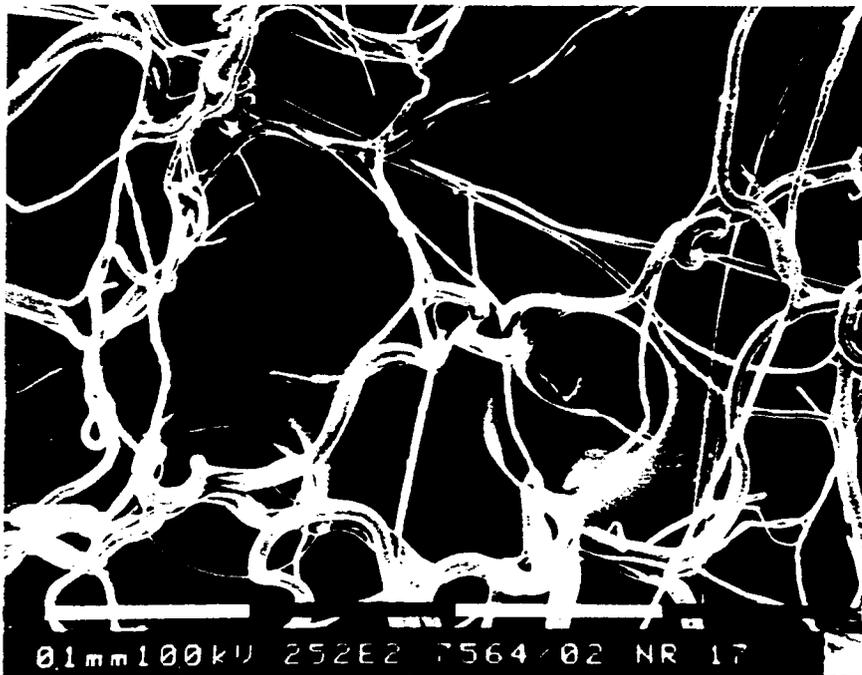


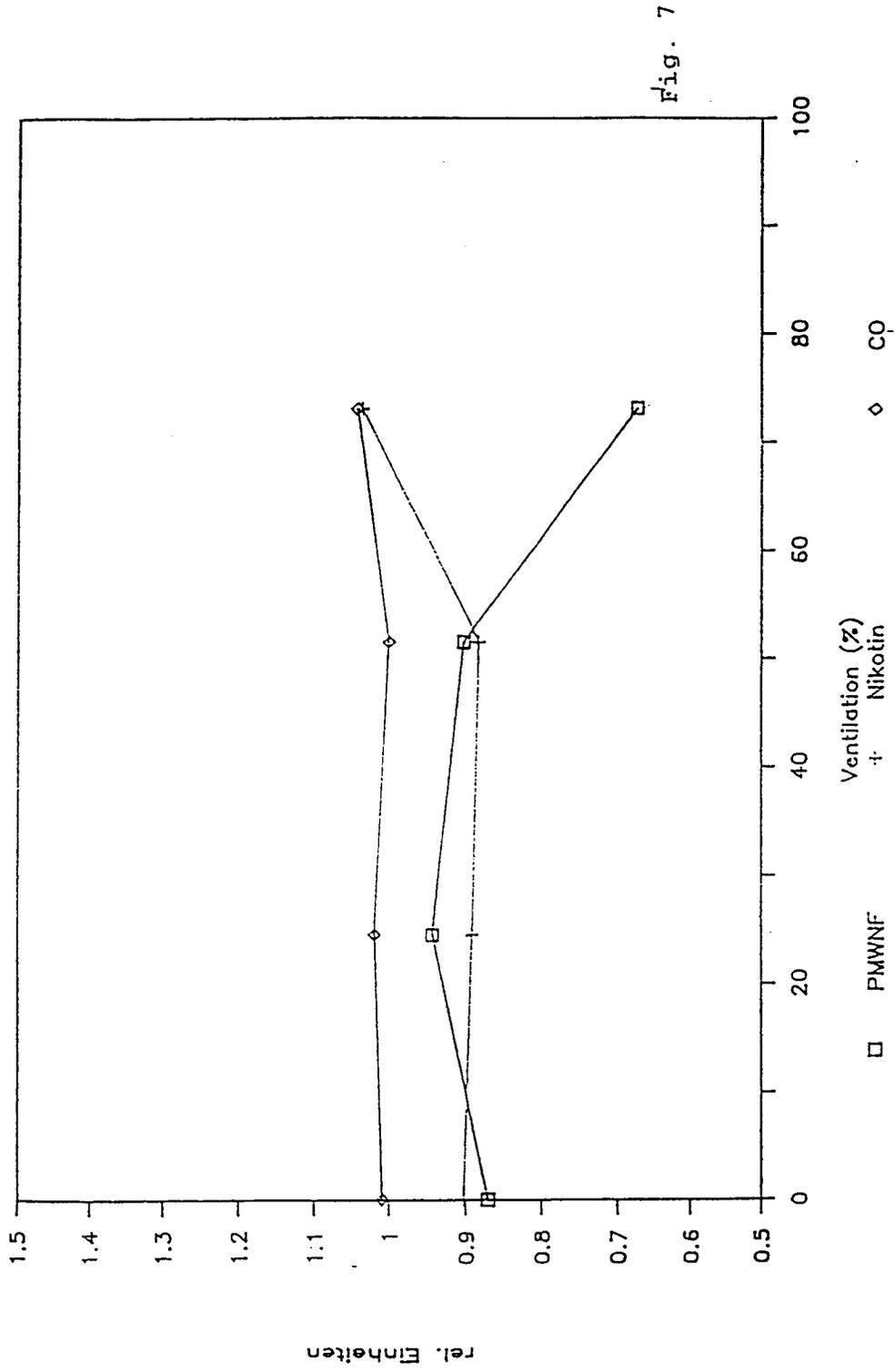
Fig. 4



Fig. 5



Fig. 6



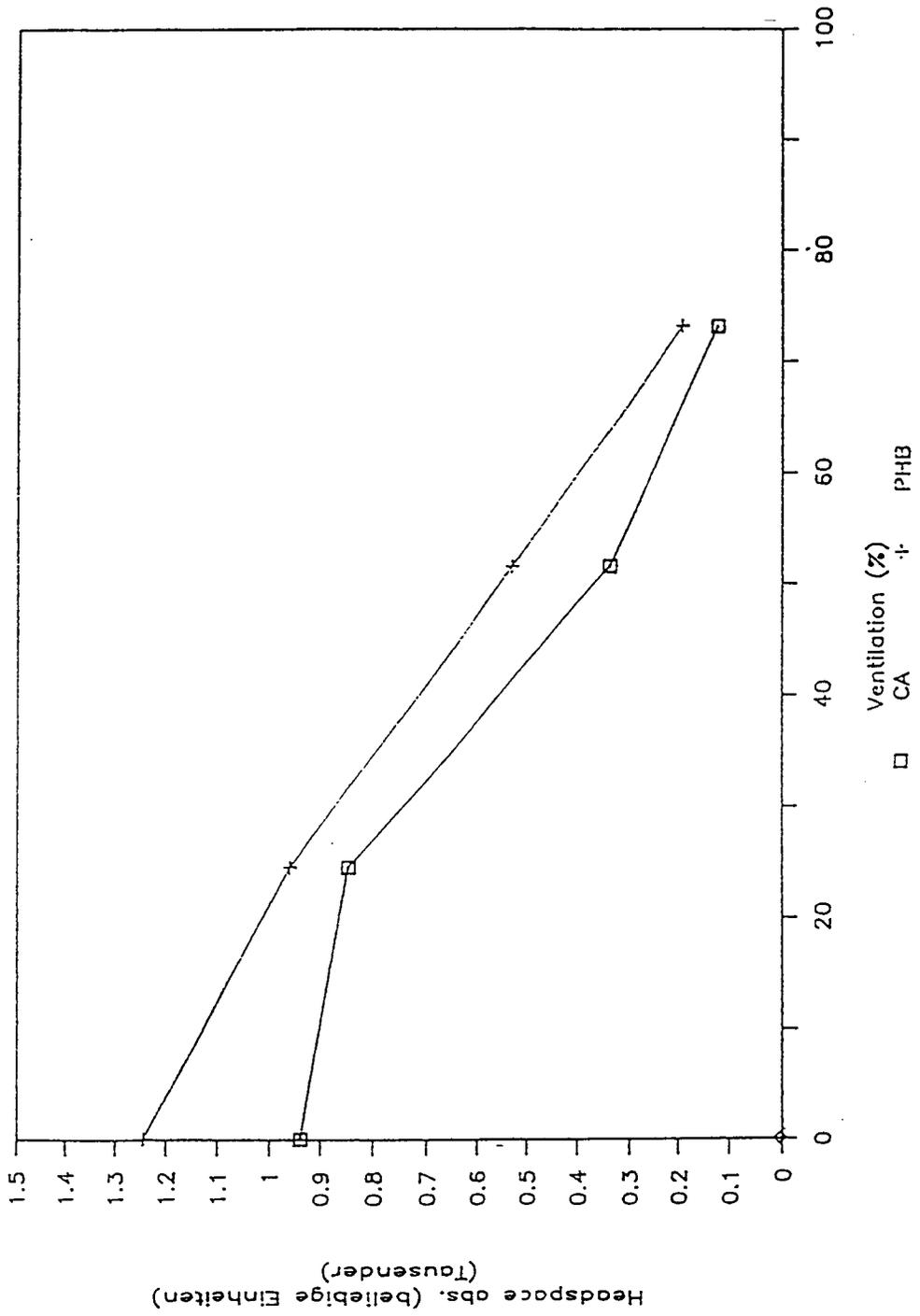
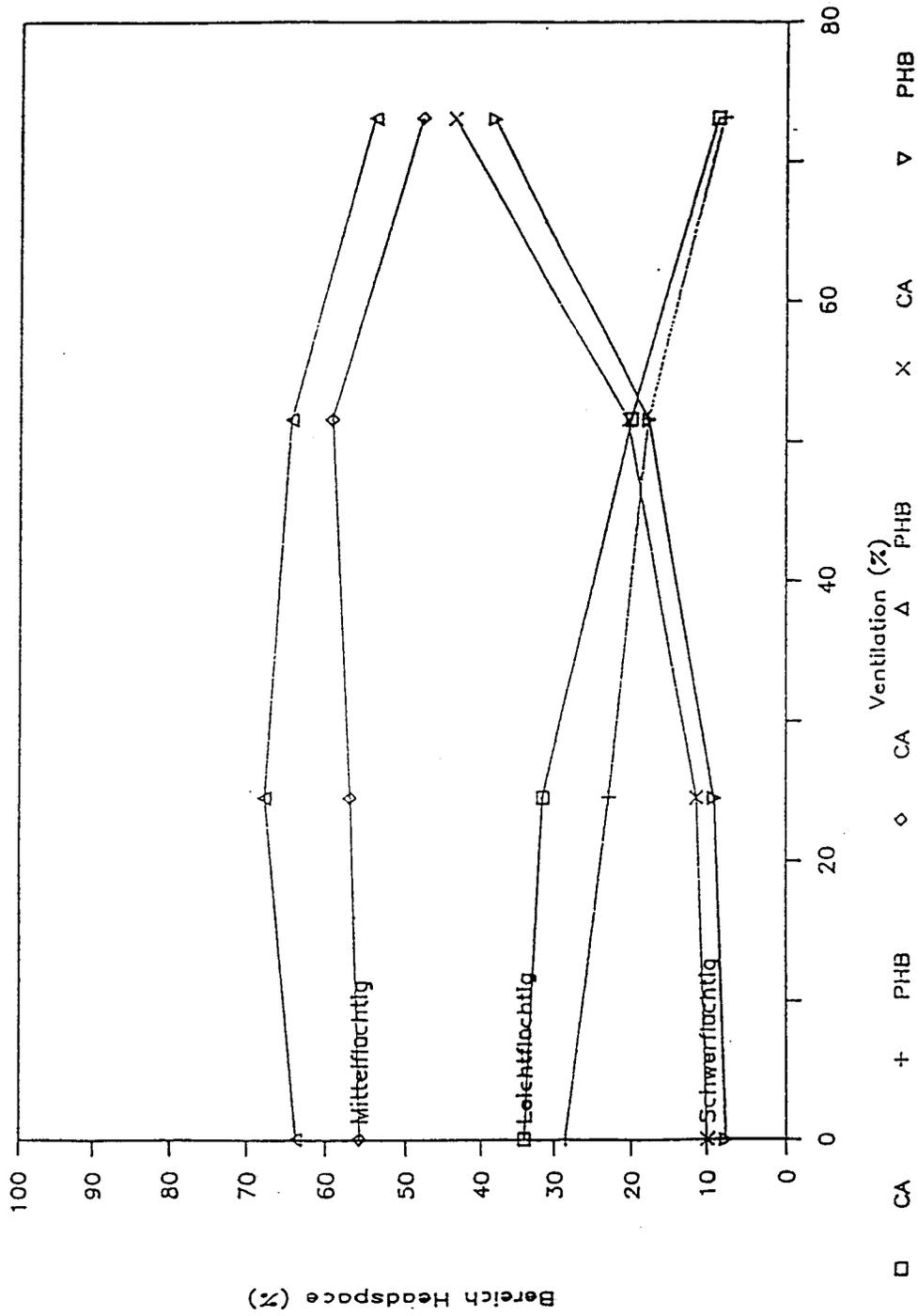


Fig. 8

Fig. 9



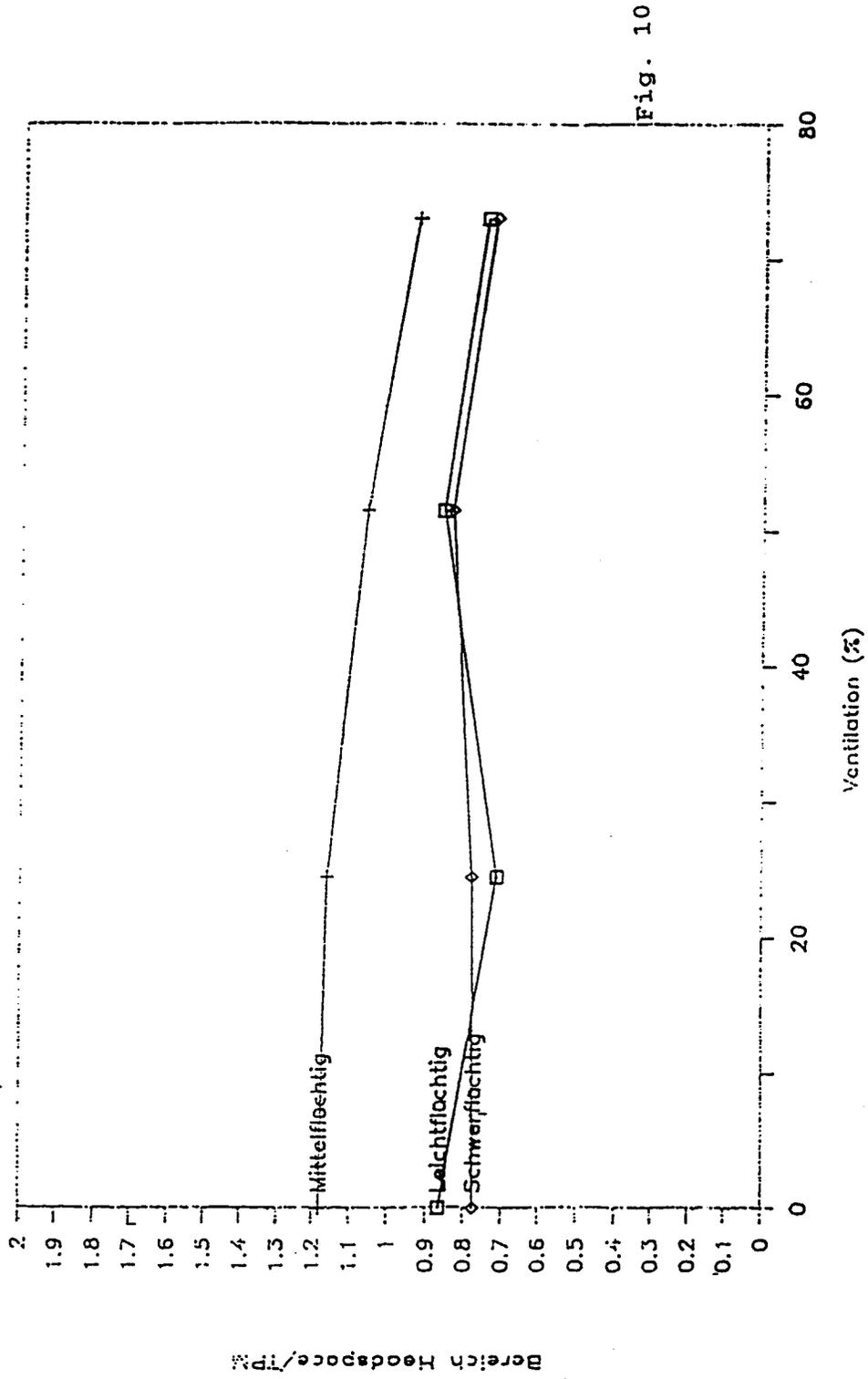


Fig. 10

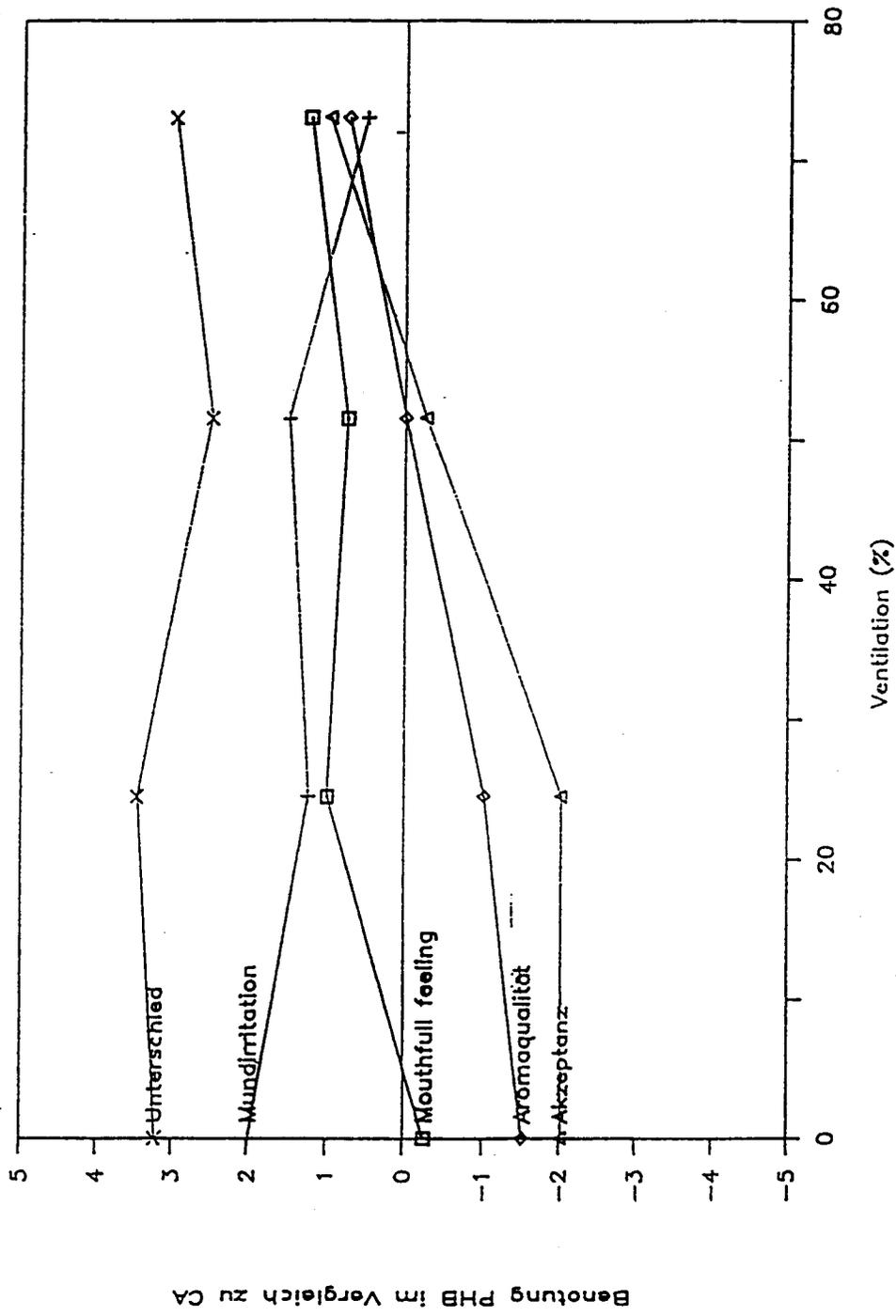


Fig. 11