



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/09/11
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2008/03/20
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2014/11/18
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2009/03/11
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2007/059515
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2008/031816
(30) Priorité/Priority: 2006/09/13 (FR06/08000)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08L 1/12* (2006.01),
A24D 3/02 (2006.01), *A24D 3/06* (2006.01),
A24D 3/08 (2006.01), *A24D 3/16* (2006.01),
B01J 20/16 (2006.01), *B01J 20/20* (2006.01),
B01J 20/285 (2006.01), *B01J 20/30* (2006.01),
B01J 32/00 (2006.01), *C08J 3/14* (2006.01),
C08K 3/04 (2006.01), *C08K 3/36* (2006.01),
C08K 7/24 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
EBERHARDT, ROBERT, DE;
PERIN, ERIC, FR

(73) Propriétaire/Owner:
RHODIA OPERATIONS, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : MATERIAU COMPOSITE DE COHESION ELEVEE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATIONS,
NOTAMMENT DANS LES FILTRES A CIGARETTES
(54) Title: COMPOSITE MATERIAL OF HIGH COHESIVE STRENGTH, METHOD OF PREPARATION AND USES,
ESPECIALLY IN CIGARETTE FILTERS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un matériau composite de cohésion élevée, formé d'au moins un polymère et d'au moins un composé choisi parmi les oxydes minéraux, les silico-aluminates et le charbon actif, ledit matériau composite possédant : une taille médiane de particules d'au moins 100 µm, un volume poreux (Vd1), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, d'au moins 0,2 cm³/g, une cohésion telle que son taux de particules de taille inférieure à 100 µm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars est inférieur à 1,5 %, de préférence égal à 0,0 %, en volume. Elle est également relative à un procédé de préparation de matériau composite. Elle concerne aussi l'utilisation de ce matériau composite comme support de liquide, support de catalyseur, additif ou pour la filtration liquide ou gazeuse, en particulier dans les filtres à cigarettes.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
20 mars 2008 (20.03.2008)(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/031816 A3(51) Classification internationale des brevets :
B01J 20/06 (2006.01) *A24D 3/16* (2006.01)
B01J 20/16 (2006.01) *A24D 3/02* (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)(74) Mandataires : DELENNE, Marc etc.; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq,
F-93300 Aubervilliers (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2007/059515(22) Date de dépôt international :
11 septembre 2007 (11.09.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06/08000 13 septembre 2006 (13.09.2006) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA OPERATIONS [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq,
F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : EBER-
HARDT, Robert [DE/DE]; Am Saiberg 2, 79364
Malterdingen (DE). PERIN, Eric [FR/FR]; 2 route de
Bethemon, F-78150 Taverny (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 26 juin 2008(54) Title: COMPOSITE MATERIAL OF HIGH COHESIVE STRENGTH, METHOD OF PREPARATION AND USES, ESPE-
CIALLY IN CIGARETTE FILTERS(54) Titre : MATERIAU COMPOSITE DE COHESION ELEVEE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATIONS, NO-
TAMMENT DANS LES FILTRES A CIGARETTES(57) Abstract: The invention relates to a composite material of high cohesive strength, formed from at least one polymer and from
at least one compound that is chosen from mineral oxides, aluminosilicates and active carbon, said composite material possessing: a
mean particle size of at least 100 nm, a pore volume (Vd1) formed by pores with a diameter of between 3.6 and 1000 nm, equal to at
least 0.2 cm³/g, a cohesive strength such that its content of particles with a size of less than 100 nm, obtained after being subjected
to an air pressure of 2 bar, is less than 1.5%, preferably 0.0%, by volume. The invention also relates to a method of preparing said
composite material. It also relates to the use of this composite material as liquid support, catalyst support, additive, or for liquid or
gas filtration, in particular in cigarette filters.(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau composite de cohésion élevée, formé d'au moins un polymère et d'au moins un
composé choisi parmi les oxydes minéraux, les silico-aluminates et le charbon actif, ledit matériau composite possédant : une taille
médiane de particules d'au moins 100 µm, un volume poreux (Vd1), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000
nm, d'au moins 0,2 cm³/g, une cohésion telle que son taux de particules de taille inférieure à 100 µm obtenu après une contrainte
de pression d'air de 2 bars est inférieur à 1,5 %, de préférence égal à 0,0 %, en volume. Elle est également relative à un procédé de
préparation de matériau composite. Elle concerne aussi l'utilisation de ce matériau composite comme support de liquide, support de
catalyseur, additif ou pour la filtration liquide ou gazeuse, en particulier dans les filtres à cigarettes.

WO 2008/031816 A3

MATERIAU COMPOSITE DE COHESION ELEVEE,
PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATIONS,
NOTAMMENT DANS LES FILTRES A CIGARETTES

5

La présente invention est relative à des matériaux de cohésion élevée et à un procédé de préparation de matériaux de cohésion élevée.

Elle concerne également leurs utilisations, en particulier à titre de support
10 de liquide, de support de catalyseur, d'additif ou pour la filtration liquide ou gazeuse ; elle est relative plus particulièrement à leur utilisation dans les filtres à cigarettes.

Il est connu de conditionner des liquides sur des supports solides, en particulier sur un support silice.

15 Il est également connu d'utiliser un composé comme le charbon actif pour ses propriétés d'adsorption, notamment pour la filtration liquide ou gazeuse, en particulier dans les filtres à cigarettes.

L'un des buts de l'invention est de fournir un nouveau matériau présentant une cohésion élevée et de préférence un poussierage faible voire
20 nul, pouvant être utilisé de manière satisfaisante comme support de liquide ou pour la filtration gazeuse ou liquide, en particulier dans les filtres à cigarettes, notamment en tant que filtre actif, de préférence en substitution du charbon actif et/ou en complément de filtre traditionnellement employé, comme l'acétate de cellulose.

25 L'invention a ainsi pour objet un matériau composite, caractérisé en qu'il est formé par au moins un polymère (P) et au moins un composé (C) choisi parmi les oxydes minéraux, les silico-aluminates et le charbon actif et en ce qu'il possède :

- une taille médiane de particules d'au moins 100 μm , et de préférence
30 d'au plus 2000 μm ,
- un volume poreux (V_{d1}), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, d'au moins 0,2 cm^3/g ,

- une cohésion telle que son taux de particules de taille inférieure à 100 µm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars, d'après le test décrit ci-dessous, est inférieur à 1,5 % en volume.

Le polymère (P) est, de manière avantageuse, un polymère poreux.

Le polymère (P) est en général choisi parmi les polymères suivants : la cellulose et ses dérivés (en particulier l'acétate de cellulose), l'amidon et ses dérivés, les alginates et leurs dérivés, le polyéthylène, les guar et leurs dérivés, les alcools polyvinyliques et leurs dérivés.

Le polymère (P) peut être par exemple l'un des polymère ci-après : la cellulose, l'acétate de cellulose, le sulfate de cellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'amidon, l'amidon carboxyméthylé, l'hydroxypropyle d'amidon, la gomme arabique, l'agar-agar, l'acide alginique, l'alginate de sodium, l'alginate de potassium, l'alginate de calcium, la gomme adragante, la gomme guar, la gomme de caroube, les polyvinyl acétates (éventuellement hydrolysés), les copolymères de polyvinyl acétates et d'esters vinyliques d'acides carboxyliques aliphatiques, les alcools polyvinyliques, le polyéthylène, les copolymères d'éthylène et d'esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés aliphatiques, le polycyclopentadiène hydraté.

En particulier, le polymère (P) peut être la cellulose ou un de ses dérivés (entre autres, l'acétate de cellulose ou le sulfate de cellulose), le polyéthylène, la gomme arabique, un alcool polyvinylique.

Plus particulièrement, le polymère (P) peut être un dérivé de la cellulose, (par exemple, l'acétate de cellulose, le sulfate de cellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose).

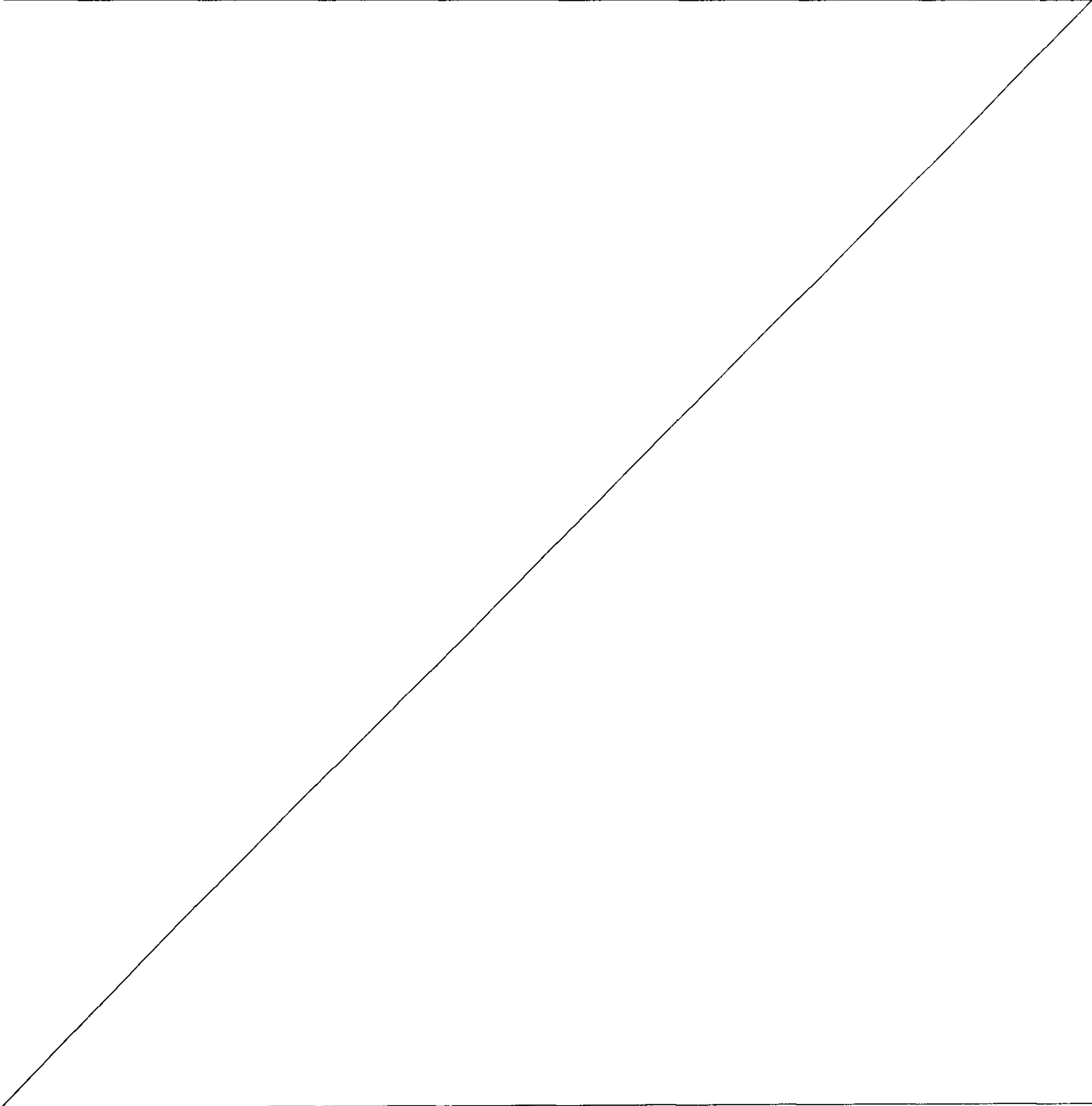
Selon un aspect de l'invention, le polymère (P) est l'acétate de cellulose.

2a

Le composé (C) est le plus souvent un adsorbant et/ou un support de catalyseur.

Le composé (C) peut être un oxyde minéral, tel que, en particulier, une silice, une alumine, un oxyde de zirconium, un oxyde de titane, un oxyde de fer, un oxyde de cérium

Le composé (C) peut être également un silico-aluminate.



Enfin, le composé (C) peut être du charbon actif (en particulier du charbon actif de noix de coco).

Ainsi, le composé (C) est généralement choisi parmi les silices, les alumines, les oxydes de zirconium, les oxydes de titane, les oxydes de fer, les oxydes de cérium, les silico-aluminates et le charbon actif.

Le composé (C) consiste par exemple en une silice amorphe de synthèse.

Ce peut être une silice pyrogénée, une silice colloïdale, un gel de silice, une silice précipitée ou un de leurs mélanges.

Selon une variante préférée de l'invention, le composé (C) est de la silice précipitée.

Selon une autre variante préférée de l'invention, le composé (C) est du charbon actif.

Le matériau composite peut contenir, selon un mode de réalisation de l'invention, un mélange de composés (C), en particulier un mélange de silice précipitée et de charbon actif.

Le matériau composite conforme à l'invention peut être constitué uniquement d'au moins un polymère (P) et d'au moins un composé (C).

La taille médiane de particules ($D_{50_{\text{initial}}}$) est mesurée par diffraction laser, par exemple selon la norme NF X 11-666, à l'aide d'un granulomètre du type MALVERN MASTERSIZER 2000 (de Malvern Instruments), en absence d'ultrasons et de dispersant, le liquide de mesure étant de l'eau déminéralisée dégazée (2 g d'échantillon étant dispersés dans 50 mL d'eau sous agitation magnétique) et la durée de la mesure étant de 5 secondes. La valeur retenue est la moyenne de trois mesures effectuées consécutivement sur le même échantillon.

La cohésion est mesurée par le test de cohésion suivant.

On utilise un granulomètre laser du type MALVERN MASTERSIZER 2000 (de Malvern Instruments) couplé au module d'échantillonnage en voie sèche Scirocco. L'analyse est effectuée à l'aide du modèle optique Fraunhofer, avec un temps de mesure de 5 secondes.

Une première analyse peut être effectuée en introduisant le produit uniquement par la vibration de la trémie et l'aspiration, afin d'avoir accès à une taille initiale du produit.

Une seconde analyse est effectuée en injectant par l'intermédiaire de la buse du module d'échantillonnage une pression d'air de 2 bars. Cette valeur de pression a été définie pour des granulés constitués uniquement de charbon actif, le charbon actif étant un produit déjà utilisé dans les filtres à cigarettes ; elle génère une contrainte suffisante pour provoquer un début d'attrition du charbon actif. Ce niveau de contrainte correspond ainsi à l'apparition de fines particules (particules de taille inférieure à 100 μm) dans le cas du charbon actif seul ; il sert de valeur référence pour positionner les matériaux composites selon l'invention.

Le taux d'éventuelles fines particules générées par cette contrainte permet d'évaluer la cohésion (dureté) d'un produit. Les mesures suivantes effectuées sur le charbon actif seul constituent les valeurs de référence vis-à-vis desquelles les matériaux composites selon l'invention peuvent être évalués (% en volume) :

à 2 bars :

taux de particules de taille inférieure à 100 μm = 2,0 %

taux de particules de taille inférieure à 20 μm = 0,0 %

pour information, à 0 bar (c'est-à-dire sans pression d'air) :

taux de particules de taille inférieure à 100 μm = 0,0 %

taux de particules de taille inférieure à 20 μm = 0,0 %

Il convient de noter que la détection de fines particules (particules de taille inférieure à 100 μm) sans pression d'air traduirait la présence d'un produit particulièrement fragile.

La cohésion des matériaux composites selon l'invention traduit notamment leur capacité à résister à un niveau de contrainte sans former de manière significative, et, de manière avantageuse, sans former du tout, de particules fines pouvant notamment être inhalées par le fumeur lorsque ces matériaux sont employés dans les filtres à cigarettes.

Les volumes poreux et diamètres de pores sont mesurés par porosimétrie au mercure (porosimètre Autopore MICROMERITICS 9520 par exemple) ; pour ces mesures, la préparation de chaque échantillon peut se faire comme suit : chaque échantillon est préalablement séché pendant 2 heures à 90 °C, sous

pression atmosphérique, puis placé dans un récipient à essai dans les 5 minutes suivant ce séchage et dégazé sous vide, par exemple à l'aide d'une pompe à vide ; les prises d'échantillon sont de 0,22 gramme ($\pm 0,01$ gramme) ; on emploie les pénétromètres n° 10. Les diamètres de pores sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact θ égal à 140° et une tension superficielle γ égale à 484 Dynes/cm. Dans le présent exposé ne sont pris en compte que les pores présentant un diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm.

Le matériau composite selon l'invention présente une taille médiane de particules d'au moins 100 μm , notamment d'au moins 200 μm . De manière préférée, celle-ci est d'au plus 2000 μm . Elle peut être comprise entre 100 et 1000 μm , en particulier entre 200 et 1000 μm , par exemple entre 200 et 900 μm .

En général, il possède une taille médiane de particules supérieure à 250 μm (notamment variant de 250 (non inclus) à 2000 μm , voire à 1000 μm), de préférence d'au moins 300 μm , notamment comprise entre 300 et 2000 μm , en particulier entre 300 et 1000 μm .

Sa taille médiane de particules est en général comprise entre 400 et 1000 μm , en particulier entre 500 et 1000 μm , notamment entre 600 et 1000 μm , par exemple entre 600 et 900 μm .

Le matériau composite conforme à l'invention peut présenter, par exemple lorsqu'il est destiné à être utilisé dans un filtre à cigarette, des tailles de particules comprises entre 100 et 2000 μm , notamment entre 200 et 1500 μm , en particulier entre 200 et 800 μm , voire entre 400 et 800 μm .

Le matériau composite selon l'invention est, de manière avantageuse, poreux.

Il possède un volume poreux intra-particulaire (V_{d1}), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm (c'est-à-dire volume poreux cumulé des pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm), d'au moins 0,2 cm^3/g , et, habituellement, d'au plus 3,0 cm^3/g (cm^3 par gramme du matériau composite).

Son volume poreux (V_{d1}) est en général d'au moins 0,3 cm^3/g (par exemple compris entre 0,3 et 3,0 cm^3/g), de préférence (notamment dans le cas où le composé (C) est du charbon actif) d'au moins 0,4 cm^3/g , en particulier compris entre 0,4 et 3,0 cm^3/g , par exemple entre 0,4 et 2,0 cm^3/g , voire entre

0,45 et 1,5 cm³/g. Notamment dans le cas où le composé (C) est de la silice (de préférence de la silice précipitée), le volume poreux (Vd1) du matériau composite selon l'invention peut être d'au moins 0,5 cm³/g, en particulier compris entre 0,5 et 3,0 cm³/g, par exemple entre 0,5 et 2,0 cm³/g, voire entre 0,55 et 1,5 cm³/g. De manière encore plus préférée, son volume poreux (Vd1) est d'au moins 0,7 cm³/g, en particulier compris entre 0,7 et 3,0 cm³/g, notamment entre 0,7 et 2,0 cm³/g, par exemple entre 0,75 et 1,5 cm³/g.

Le matériau composite selon l'invention présente une force de cohésion élevée.

Il possède une cohésion telle que son taux de particules de taille inférieure à 100 µm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars, d'après le test de cohésion décrit ci-dessus, est inférieur à 1,5 %, de préférence inférieur à 1,0%, et plus préférentiellement, inférieur à 0,5%, en volume.

Son taux de particules de taille inférieure à 20 µm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars, d'après le test de cohésion décrit ci-dessus, est généralement égal à 0,0 % en volume.

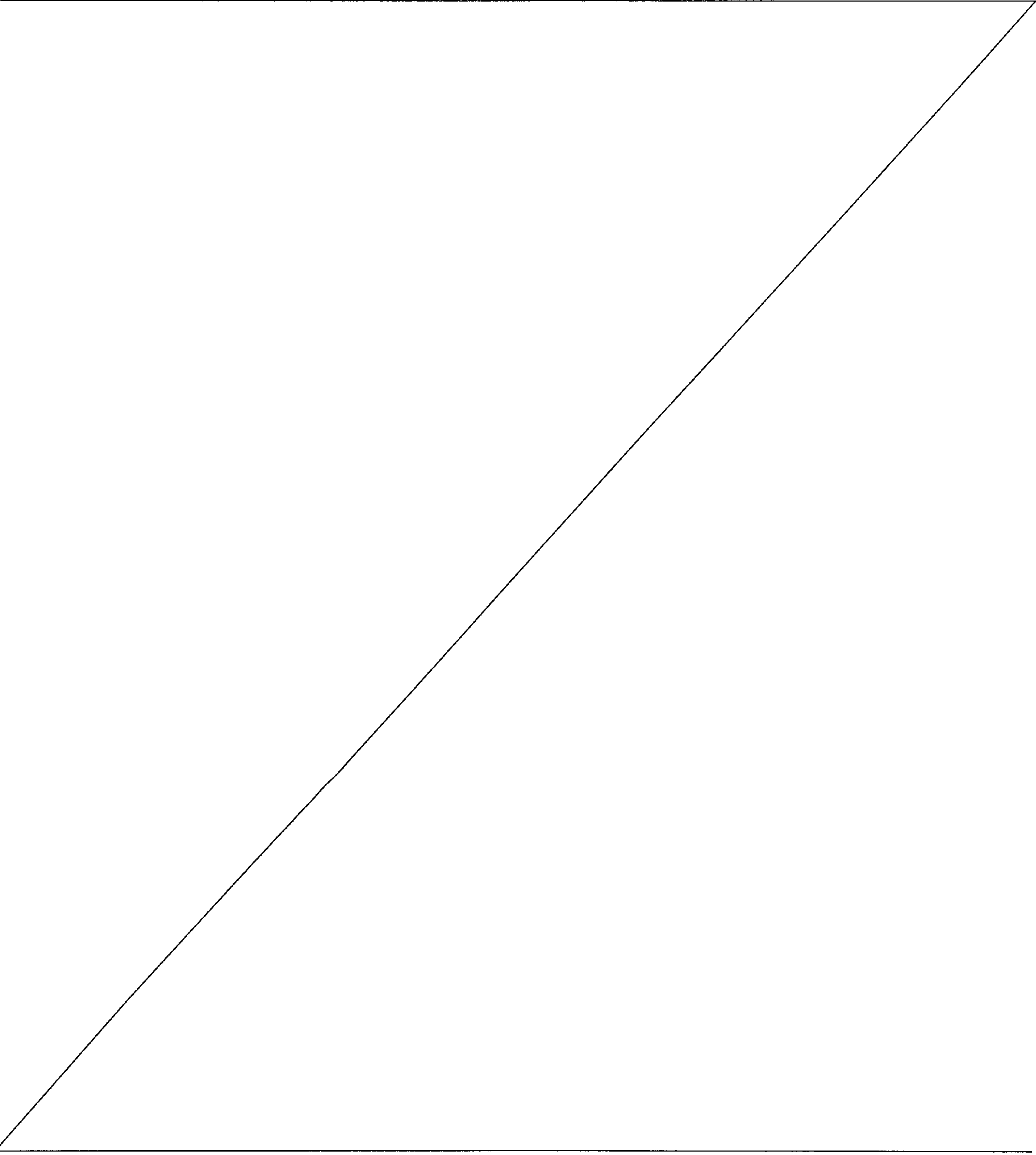
Son taux de particules de taille inférieure à 20 µm et son taux de particules de taille inférieure à 100 µm obtenus sans contrainte de pression d'air, d'après le test de cohésion décrit ci-dessus, sont de manière générale égaux à 0,0 % en volume.

De manière avantageuse, plus particulièrement lorsqu'il est destiné à être utilisé dans un filtre à cigarette, et par exemple, entre autres, lorsque le composé (C) est de la silice (de préférence de la silice précipitée) et/ou du charbon actif, sa cohésion est telle que son taux de particules de taille inférieure à 100 µm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars, d'après le test de cohésion décrit ci-dessus, est égal à 0,0 % en volume.

Le matériau composite conforme à l'invention ne génère préférentiellement pas de poussière lors de sa manipulation.

6a

Le matériau composite selon la présente invention possède, de manière préférée, notamment lorsqu'il est utilisé dans un filtre à cigarette, une capacité de filtration proche de, voire supérieure à, celle du composé (C) entrant dans sa composition, en particulier lorsque le composé (C) est du charbon actif et/ou de la silice (de préférence de la silice précipitée), tout en ayant une meilleure



cohésion. Et cela est d'autant plus le cas lorsque le polymère (P) est l'acétate de cellulose.

Le matériau composite conforme à l'invention peut présenter, notamment lorsque le composé (C) est de la silice, en particulier de la silice précipitée, un diamètre moyen de pores, pour les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, supérieur à 11 nm (par exemple compris entre 11 (non inclus) et 100 nm ou entre 11 (non inclus) et 50 nm), de préférence d'au moins 11,5 nm, par exemple compris entre 11,5 et 100 nm ; il peut être compris entre 11,5 et 50 nm, en particulier entre 11,5 et 40 nm, notamment entre 12 et 40 nm, par exemple entre 12 et 25 nm ou entre 12 et 17 nm ; il peut également varier entre 13 et 40 nm, en particulier entre 13 et 25 nm, par exemple entre 13,5 et 25 nm, voire entre 13,5 et 17 nm.

Le matériau composite selon l'invention, qui se présente avantageusement sous forme solide, possède habituellement une surface spécifique BET d'au moins 50 m²/g. En particulier d'au moins 100 m²/g, plus particulièrement d'au moins 160 m²/g, notamment d'au moins 200 m²/g, par exemple comprise entre 250 et 1300 m²/g. En général, sa surface spécifique BET est d'au plus 1300 m²/g et en particulier d'au plus 1200 m²/g, notamment d'au plus 1000 m²/g, par exemple d'au plus 900 m²/g, voire d'au plus 700 m²/g (m² par gramme du matériau composite).

La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical

Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme NF ISO 9277 (décembre 1996).

La surface spécifique BET du matériau composite selon la présente invention peut être d'au moins 100 m²/g, en général d'au moins 160 m²/g, de préférence d'au moins 200 m²/g (par exemple supérieure à 300 m²/g) ; elle peut être comprise entre 250 et 1300 m²/g, en particulier entre 280 et 1200 m²/g, par exemple entre 280 et 800 m²/g. Elle peut être également comprise entre 320 et 1000 m²/g, en particulier entre 320 et 900 m²/g, notamment entre 320 et 700 m²/g, voire entre 320 et 600 m²/g. Par exemple dans le cas où le composé (C) est de la silice, en particulier de la silice précipitée, la surface spécifique BET du matériau composite selon l'invention peut être comprise entre 250 et 800 m²/g, notamment entre 250 et 600 m²/g ; par exemple dans le cas où le composé (C) est du charbon actif, elle peut être comprise entre 400 et 1300 m²/g, notamment entre 400 et 1000 m²/g.

La surface spécifique du matériau composite conforme à l'invention est essentiellement fonction de la surface spécifique du composé (C), de sa teneur en composé (C) et de l'accessibilité à la surface du composé (C) au sein du matériau composite, que permet la porosité du polymère (P). De manière préférée, le matériau composite selon l'invention conserve une grande partie (par exemple au moins 60 %) de la surface spécifique du composé (C), en particulier lorsque le polymère (P) est l'acétate de cellulose, notamment dans le cas où le composé (C) est du charbon actif et/ou surtout de la silice (de préférence de la silice précipitée).

Selon un mode de réalisation particulier, plus particulièrement lorsqu'il est destiné à être utilisé dans un filtre à cigarettes, et par exemple, entre autres, lorsque le composé (C) est de la silice (de préférence de la silice précipitée) et/ou du charbon actif, le matériau composite conforme à l'invention présente une taille médiane de particules d'au moins 300 µm (et par exemple d'au plus 2000 µm), notamment comprise entre 400 et 1000 µm, par exemple entre 500 et 1000 µm, une surface spécifique BET supérieure à 300 m²/g (et par exemple d'au plus 1200 m²/g), en particulier comprise entre 320 et 1000 m²/g, notamment entre 320 et 900 m²/g, notamment entre 320 et 700 m²/g, par exemple entre 320 et 500 m²/g, voire entre

340 et 430 m²/g, et une cohésion telle que son taux de particules de taille inférieure à 100 µm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars, d'après le test décrit ci-dessus, est égal à 0,0 % en volume. Dans ce mode de réalisation, le polymère (P) est, de préférence, l'acétate de cellulose.

En général, le matériau composite selon l'invention présente une teneur en polymère (P) comprise entre 10 et 95 %, de préférence entre 15 et 45 %, en poids, et une teneur en composé (C) comprise entre 5 et 90 %, de préférence entre 55 et 85 %, en poids.

Le matériau composite selon la présente invention peut se présenter notamment sous forme d'extrudés, par exemple sous forme cylindrique, ou, préférentiellement, sous forme de granulés, notamment sensiblement sphéroïdaux.

Il peut contenir, en plus du polymère (P) et du composé (C), au moins un arôme et/ou au moins un plastifiant.

L'invention a aussi pour objet un matériau composite, caractérisé en qu'il est formé d'au moins un polymère (P) et d'au moins un composé (C), le polymère (P) étant l'acétate de cellulose et le composé (C) étant choisi parmi la silice précipitée et un mélange de silice précipitée et de charbon actif, le matériau composite possédant:

- une taille médiane de particules d'au moins 100 µm,
- un volume poreux (Vd1), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, d'au moins 0,2 cm³/g; et
- une cohésion telle que son taux de particules de taille inférieure à 100 µm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars est inférieur à 1,5 % en volume.

9a

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un matériau composite, en particulier du matériau composite selon l'invention, décrit dans l'exposé qui précède, comprenant les étapes successives suivantes:

- 1) ajout d'au moins un composé (C), choisi parmi les oxydes minéraux, les silico-aluminates et le charbon actif, dans au moins une solution de polymère (P), de préférence sous agitation,
- 2) mise en forme du mélange obtenu, de préférence par granulation ou par extrusion,
- 3) introduction, dans un liquide non-solvant du polymère (P) et au moins en partie miscible avec le solvant utilisé dans la solution de polymère (P), du produit mis en forme, afin d'insolubiliser ledit polymère (P),
- 4) lavage(s) du produit obtenu pour éliminer, au moins en partie, le solvant utilisé dans la solution de polymère (P),
- 5) séchage.

Le polymère (P) mis en œuvre est, de manière avantageuse, un polymère poreux.

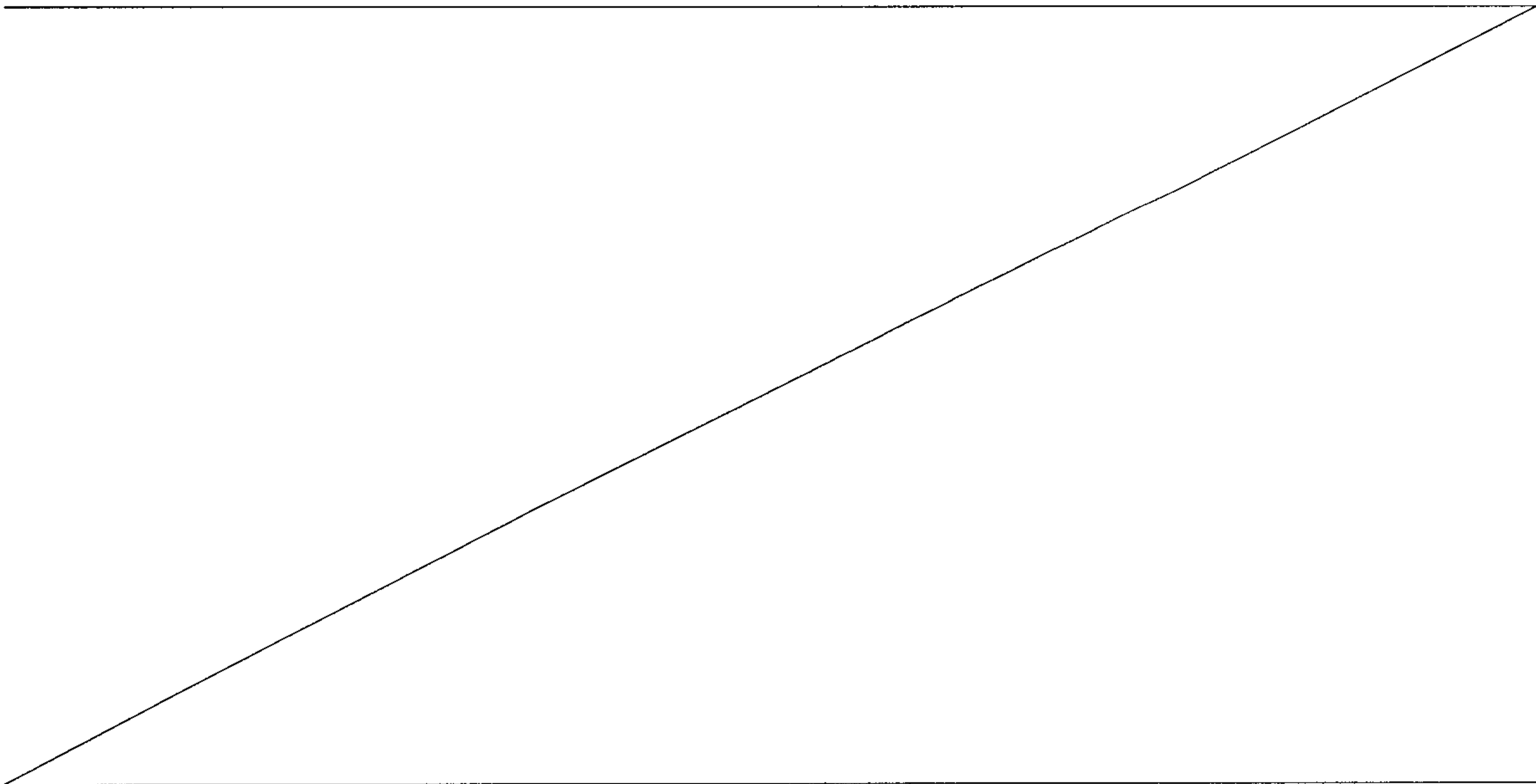
Le polymère (P) est en général choisi parmi les polymères suivants : la cellulose et ses dérivés (en particulier l'acétate de cellulose), l'amidon et ses dérivés, les alginates et leurs dérivés, le polyéthylène, les guar et leurs dérivés, les alcools polyvinyliques et leurs dérivés.

Le polymère (P) peut être par exemple l'un des polymère ci-après : la cellulose, l'acétate de cellulose, le sulfate de cellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'amidon, l'amidon carboxyméthylé, l'hydroxypropyle d'amidon, la gomme arabique, l'agar-agar, l'acide alginique, l'alginate de sodium, l'alginate de potassium, l'alginate de calcium, la gomme adragante, la gomme guar, la gomme de caroube, les polyvinyl acétates (éventuellement hydrolysés), les copolymères de polyvinyl acétates et d'esters vinyliques d'acides carboxyliques

9b

aliphatiques, les alcools polyvinyliques, le polyéthylène, les copolymères d'éthylène et d'esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés aliphatiques, le polycyclopentadiène hydraté.

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'un matériau composite, le matériau composite étant tel que défini ci-dessus, le procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- 1) ajout d'au moins un composé (C), choisi parmi la silice précipitée et un mélange de silice précipitée et de charbon actif, dans une solution comprenant un solvant et un de polymère (P), le polymère (P) étant l'acétate de cellulose,
 - 2) mise en forme du mélange obtenu,
 - 3) introduction, dans un liquide non-solvant du polymère (P) et au moins en partie miscible avec le solvant utilisé dans la solution de polymère (P), du produit mis en forme, afin d'insolubiliser ledit polymère (P),
 - 4) lavage(s) du produit obtenu pour éliminer, au moins en partie, le solvant utilisé dans la solution de polymère (P), et
 - 5) séchage.
- 

En particulier, le polymère (P) peut être la cellulose ou un de ses dérivés (entre autres, l'acétate de cellulose ou le sulfate de cellulose), le polyéthylène, la gomme arabique, un alcool polyvinylique.

Plus particulièrement, le polymère (P) peut être un dérivé de la cellulose, (par exemple, l'acétate de cellulose, le sulfate de cellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose).

De manière très préférée, le polymère (P) est l'acétate de cellulose.

Le composé (C) mis en œuvre est le plus souvent un adsorbant et/ou un support de catalyseur.

Le composé (C) utilisé peut être un oxyde minéral, tel que, en particulier, une silice, une alumine, un oxyde de zirconium, un oxyde de titane, un oxyde de fer, un oxyde de cérium.

Le composé (C) peut être également un silico-aluminate.

Enfin, le composé (C) peut être du charbon actif (en particulier du charbon actif de noix de coco).

Ainsi, le composé (C) est généralement choisi parmi les silices, les aluminas, les oxydes de zirconium, les oxydes de titane, les oxydes de fer, les oxydes de cérium, les silico-aluminates et le charbon actif.

Le composé (C) consiste par exemple en une silice amorphe de synthèse.

Ce peut être une silice pyrogénée, une silice colloïdale, un gel de silice, une silice précipitée ou un de leurs mélanges.

Selon une variante préférée de l'invention, le composé (C) est de la silice précipitée. Celle-ci peut être préparée par réaction de précipitation d'un silicate, tel qu'un silicate de métal alcalin (silicate de sodium par exemple), avec un agent acidifiant (acide sulfurique par exemple), avec obtention d'une suspension de silice précipitée, puis, habituellement, séparation, en particulier par filtration (avec obtention d'un gâteau de filtration), de la silice précipitée obtenue et enfin séchage (généralement par atomisation) ; le mode de la préparation de la silice précipitée peut être quelconque : notamment, addition d'agent acidifiant sur un pied de cuve de silicate, addition simultanée totale ou partielle d'agent acidifiant et de silicate sur un pied de cuve d'eau et de silicate.

Selon une autre variante préférée de l'invention, le composé (C) est du charbon actif.

Selon un mode de réalisation de l'invention, on utilise un mélange de composés (C), en particulier un mélange de silice précipitée et de charbon actif.

Le composé (C) employé dans l'étape 1) du procédé selon l'invention présente avantageusement une surface spécifique relativement élevée. Il possède généralement, en particulier dans le cas d'une silice précipitée et/ou de charbon actif, une surface spécifique BET d'au moins $100 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence d'au moins $200 \text{ m}^2/\text{g}$, en particulier supérieure à $450 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le composé (C) présente habituellement une taille médiane de particules d'au moins $0,5 \mu\text{m}$, en particulier comprise entre $0,5$ et $100 \mu\text{m}$.

Lorsque le composé (C) est de la silice précipitée, cette taille est de préférence plus particulièrement comprise entre $0,5$ et $50 \mu\text{m}$, notamment entre $0,5$ et $20 \mu\text{m}$, par exemple entre 2 et $15 \mu\text{m}$.

Lorsque le composé (C) est du charbon actif (en particulier du charbon actif de noix de coco), cette taille est de préférence plus particulièrement comprise entre 1 et $80 \mu\text{m}$, notamment entre 2 et $70 \mu\text{m}$.

Le composé (C) utilisé dans l'étape 1) du procédé selon l'invention, en particulier lorsqu'il s'agit de silice, notamment de silice précipitée, possède de préférence une prise d'huile DOP inférieure à $260 \text{ ml}/100\text{g}$, notamment inférieure à $240 \text{ ml}/100\text{g}$, par exemple inférieure à $225 \text{ ml}/100\text{g}$. Sa prise d'huile DOP peut être inférieure à $210 \text{ ml}/100\text{g}$, voire à $205 \text{ ml}/100\text{g}$. Sa prise d'huile DOP peut être d'au moins $80 \text{ ml}/100\text{g}$, notamment supérieure à $145 \text{ ml}/100\text{g}$, par exemple supérieure à $180 \text{ ml}/100\text{g}$. La prise d'huile DOP est déterminée selon la norme ISO 787/5 en mettant en œuvre du dioctylphthalate (la mesure est effectuée sur le composé (C) tel quel).

Le composé (C) employé, en particulier lorsqu'il s'agit de silice, notamment de silice précipitée, et/ou de charbon actif, possède généralement une surface spécifique CTAB (surface externe déterminée selon la norme NF T 45007 (novembre 1987)) supérieure à $280 \text{ m}^2/\text{g}$, notamment supérieure à $300 \text{ m}^2/\text{g}$, en particulier supérieure à $330 \text{ m}^2/\text{g}$, par exemple supérieure à $350 \text{ m}^2/\text{g}$; elle peut être inférieure à $450 \text{ m}^2/\text{g}$.

On peut notamment mettre en œuvre dans l'étape 1) du procédé selon la présente invention une silice précipitée particulière présentant :

- une prise d'huile DOP inférieure à 260 ml/100g, notamment inférieure à 240 ml/100g, en particulier inférieure à 225 ml/100g

5 - un volume poreux (V_{d25}), formé par les pores de diamètre inférieur à 25 nm, supérieur à 0,8 ml/g, notamment supérieur à 0,9 ml/g, par exemple d'au moins 0,95 ml/g (volume poreux déterminé par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, dite méthode BJH, décrite notamment, par F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel et J. Rouquerol, dans « Les Techniques
10 de l'Ingénieur », septembre 2001),

- une surface spécifique CTAB supérieure à 280 m²/g, notamment supérieure à 300 m²/g, en particulier supérieure à 330 m²/g, par exemple supérieure à 350 m²/g,

- de préférence, une surface spécifique BET supérieure à 450 m²/g, par
15 exemple supérieure à 510 m²/g.

Cette silice précipitée particulière peut présenter un diamètre de pores (d_p), pour les pores de diamètre inférieur à 25 nm, pris au maximum de la distribution de taille de pores en volume, inférieur à 12,0 nm, en particulier inférieur à 8,0 nm (méthode de Barrett, Joyner et Halenda).

20 Elle peut être préparée par un procédé comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice précipitée, puis la séparation et le séchage (notamment par atomisation) de cette suspension, la réaction du silicate avec l'agent acidifiant étant réalisée selon les étapes successives suivantes :

25 (i) on forme un pied de cuve initial comportant une partie de la quantité totale du silicate engagé dans la réaction, la concentration en silicate (exprimée en SiO₂) dans ledit pied de cuve initial étant comprise entre 10 et 50 g/L, de préférence entre 12 et 48 g/L, en particulier entre 15 et 45 g/L, et la température dudit pied de cuve initial étant comprise entre 40 et 65 °C,

30 (i') éventuellement, on ajoute audit pied de cuve de l'agent acidifiant, pendant 5 à 30 minutes, jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3,5 et 8,5.

(ii) on ajoute audit pied de cuve, de préférence de manière simultanée, de l'agent acidifiant et la quantité restante du silicate, pendant 20 à 150 minutes, le rapport quantité de silicate ajoutée (exprimée en SiO_2) / quantité de silicate présente dans le pied de cuve initial (exprimée en SiO_2) étant supérieur à 5 :

a) soit à des débits constants conduisant à l'issue de cette addition simultanée à une valeur de pH du milieu réactionnel comprise entre 3,5 et 8,5,

b) soit à un débit d'agent acidifiant régulé de manière à maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur constante et comprise entre 3,5 et 8,5,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel, dans le cas où la valeur du pH du milieu réactionnel à l'issue de l'étape (ii) est supérieure à 6,0, de l'agent acidifiant, pendant 3 à 25 minutes, de manière à atteindre une valeur de pH du milieu réactionnel comprise entre 3,5 et 6,0,

(iv) on maintient le milieu réactionnel, obtenu à l'issue de l'étape précédente, sous agitation pendant 5 à 60 minutes.

La surface des particules du composé (C) employé, en particulier lorsqu'il s'agit d'une silice précipitée, peut être préalablement fonctionnalisée, notamment par greffage ou adsorption de molécules organiques, comprenant par exemple au moins une fonction amino, phényle, alkyle, cyano, nitrile, alkoxy, hydroxy, amide, thio et/ou halogène.

Dans l'étape 1) du procédé selon l'invention, on mélange le composé (C) avec une solution du polymère (P), de préférence sous agitation et, en particulier, de manière progressive, de manière à obtenir un mélange le plus homogène possible. Cette étape revient à disperser le composé (C) (sous forme solide) dans un milieu formé du polymère (P) en solution dans l'un de ses solvants. On peut éventuellement employer ici un mélangeur de type granulateur, par exemple de type Rotolab Zanchetta.

On peut utiliser à titre de solvant, par exemple, l'acide acétique (en particulier lorsque le polymère (P) est l'acétate de cellulose), l'eau (en particulier dans le cas où le polymère (P) est le sulfate de cellulose, un alcool polyvinylique, la gomme arabique), une huile naphénique (en particulier dans le cas où le polymère (P) est le polyéthylène).

Lorsque le polymère (P) est l'acétate de cellulose, celui-ci est généralement mis en solution dans un mélange acide acétique + eau, par exemple dans les proportions massiques suivantes :

- acétate de cellulose : 10 à 25 %
- 5 acide acétique : 65 à 80 %
- eau : 5 à 15 %

Un ajout de solvant (par exemple d'acide acétique dans le cas où le polymère (P) est l'acétate de cellulose) peut être effectué sur le mélange formé à l'issue de l'étape 1), ou dans la solution de polymère (P), notamment pour en
10 diminuer la viscosité.

Les proportions de polymère (P) et de composé (C) mis en œuvre dans l'étape 1) dépendent des proportions souhaitées dans le matériau composite final, et sont, en général, telles que celui-ci présente une teneur en polymère (P) comprise entre 10 et 95 %, de préférence entre 15 et 45 %, en poids, et une
15 teneur en composé (C) comprise entre 5 et 90 %, de préférence entre 55 et 85 %, en poids.

L'étape 2) de mise en forme du mélange obtenu à l'issue de l'étape 1) peut être effectuée par compactage (par exemple à l'aide d'une compacteuse Alexanderwerk).

20 De préférence, l'étape 2) est plutôt effectuée par granulation ou par extrusion.

La granulation peut se dérouler en continu ou en discontinu. Le produit obtenu se présente sous forme de granulés.

Elle peut être réalisée dans un granulateur mécanique à rotor.

25 On peut employer un granulateur à rotor équipé de socs de charrue, notamment un granulateur Lödige, à taux de cisaillement modéré.

La granulation est de préférence réalisée dans un granulateur à taux de cisaillement élevé.

On emploie de préférence un granulateur à rotor équipé de pales ou de
30 broches, en particulier un granulateur Rotolab Zanchetta, qui fonctionne généralement en discontinu.

La granulation est habituellement effectuée sous agitation.

Elle peut être réalisée à température ambiante (température du lieu de l'installation).

En général, 25 à 75 % du volume du bol (cuve) du granulateur, en particulier dans le cas d'un granulateur Rotolab Zanchetta, sont remplis
5 initialement par le mélange obtenu à l'issue de l'étape 1).

La vitesse du rotor du granulateur, en particulier dans le cas d'un granulateur Rotolab Zanchetta, peut être comprise entre 200 et 1000 tours/min, par exemple entre 400 et 600 tours/min.

L'extrusion peut être une extrusion haute pression (par exemple au moyen
10 d'un appareil type presse piston) ou une extrusion basse pression (par exemple au moyen d'un appareil type Fuji Paudal). Les extrudés obtenus se présentent généralement sous forme cylindrique.

Le procédé selon l'invention peut comprendre, à l'issue de l'étape 2), une éventuelle étape de calibration et/ou de broyage, afin d'éliminer les éventuels
15 produits n'ayant pas la taille désirée. Ledit procédé peut éventuellement comprendre en outre une étape de sphéronisation, de manière à augmenter le caractère sphéroïdal du produit.

Dans l'étape 3) du procédé selon l'invention, on insolubilise (précipite) le polymère (P) en introduisant, dans un liquide qui ne soit pas un solvant dudit
20 polymère (P) et qui soit au moins en partie (de préférence totalement) miscible avec le solvant utilisé dans la solution de polymère (P) mise en œuvre dans l'étape 1), le produit issu de l'étape 2) de mise en forme. L'insolubilisation du polymère (P) le transforme en une matrice solide poreuse dans laquelle est dispersé le composé (C).

25 On peut utiliser à titre de liquide non-solvant du polymère (P), par exemple, l'eau (en particulier lorsque le polymère (P) est l'acétate de cellulose et le solvant employé l'acide acétique), une solution aqueuse (diluée) d'acide acétique (en particulier lorsque le polymère (P) est l'acétate de cellulose et le solvant employé l'acide acétique), l'éthanol (en particulier dans le cas où le polymère (P) est le
30 sulfate de cellulose et le solvant employé l'eau), un acide carboxylique (en particulier dans le cas où le polymère (P) est un alcool polyvinylique et le solvant employé l'eau), un alcool (en particulier dans le cas où le polymère (P) est la gomme arabique et le solvant employé l'eau (chaude)), l'hexane (en particulier

dans le cas où le polymère (P) est le polyéthylène et le solvant employé une huile naphénique).

Le liquide non-solvant du polymère (P) est en général préalablement chauffé. Notamment lorsque le polymère (P) est l'acétate de cellulose et ledit
5 liquide est l'eau, le produit issu de l'étape 2) peut être ainsi introduit dans ledit liquide se trouvant à une température comprise entre 30 et 90 °C, en particulier entre 45 et 75 °C, voire entre 50 et 70 °C ; on peut ici introduire par exemple environ 70 à 130 grammes de produit issu de l'étape 2) par litre d'eau.

L'étape 3) est généralement réalisée sous agitation.

10 L'étape 4) du procédé conforme à l'invention consiste en un ou plusieurs lavages du produit obtenu à l'issue de l'étape 3) (après l'avoir séparé du liquide utilisé dans l'étape 3)), afin d'éliminer, au moins en partie, de préférence totalement, le solvant résiduel. Ce lavage peut être effectué avec de l'eau, notamment dans le cas où le solvant utilisé pour le polymère (P) est l'acide
15 acétique.

Puis, après une éventuelle étape d'essorage (de préférence léger), le procédé selon l'invention comporte une étape 5) de séchage, notamment afin d'éliminer le liquide de lavage utilisé dans l'étape 4).

Notamment lorsque le liquide de lavage est de l'eau, et en particulier
20 lorsque le polymère (P) est l'acétate de cellulose, l'étape de séchage peut être effectuée à une température comprise entre 50 et 120 °C, par exemple dans un dispositif (notamment étuve ou lit fluide) ventilé, en général pendant 2 à 60 heures, en particulier entre 5 et 30 heures.

Le procédé selon l'invention peut comprendre, après l'étape de séchage,
25 une éventuelle étape de broyage et/ou de tamisage (séparation), afin d'éliminer les éventuels produits n'ayant pas la taille désirée, notamment selon les applications visées. Le matériau composite obtenu peut présenter, par exemple lorsqu'il est destiné à être utilisé dans un filtre à cigarette, des tailles de particules comprises entre 100 et 2000 µm, notamment entre 200 et 1500 µm,
30 en particulier entre 200 et 800 µm, voire entre 400 et 800 µm.

Le procédé selon l'invention permet, de manière avantageuse, de préparer un matériau composite ayant une capacité de filtration au moins aussi élevée, en général plus élevée, que celle du composé (C) utilisé, en particulier lorsque le

composé (C) est du charbon actif et/ou surtout de la silice (de préférence de la silice précipitée). Et cela peut être d'autant plus le cas lorsque le polymère (P) employé est l'acétate de cellulose.

De même, de manière préférée, le procédé selon l'invention permet
5 d'obtenir un matériau composite qui conserve une grande partie (par exemple au moins 60 %) de la surface spécifique du composé (C) utilisé, en particulier lorsque le polymère (P) est l'acétate de cellulose, notamment dans le cas où le composé (C) est du charbon actif et/ou surtout de la silice (de préférence de la silice précipitée).

10 Le matériau composite selon l'invention ou (susceptible d'être) obtenu par le procédé de l'invention peut être employé notamment comme support de liquide.

A titre de liquide, on peut notamment citer les liquides organiques tels que les acides organiques, les agents tensio-actifs, les additifs organiques pour
15 caoutchouc/polymères, les pesticides.

On peut employer à titre de liquide des agents conservateurs (acide phosphorique, acide propionique notamment), des arômes, des colorants, des compléments liquides d'alimentation, notamment animale (en particulier, vitamines (vitamine E par exemple), chlorure de choline).

20 Le matériau composite selon l'invention ou (susceptible d'être) obtenu par le procédé de l'invention peut être employé comme support de catalyseur.

Il peut être utilisé également comme additif, en particulier pour matériaux massifs ou en couches minces. Il peut être employé comme additif pour papier, peinture, ou pour la préparation de séparateurs de batterie.

25 Le matériau composite selon l'invention ou (susceptible d'être) obtenu par le procédé de l'invention peut être utilisé pour la filtration liquide (par exemple pour la filtration de la bière) ou pour la filtration gazeuse, notamment en chromatographie.

Ainsi, il trouve une application particulièrement intéressante dans les filtres
30 à cigarettes. Il peut être par exemple introduit dans un filtre à cavité ou dispersé au sein du réseau de fibres constituant un des segments du filtre. Il présente de manière avantageuse une bonne capacité d'absorption des composants volatils et semi-volatils de la fumée de cigarette. Sa capacité de filtration est, de manière

préférée, proche de, voire supérieure à, celle du composé (C) seul. Ses caractéristiques permettent une augmentation raisonnable de la perte de charge dans le filtre et un entraînement de fines particules dans la fumée plus faible que dans le cas des additifs traditionnels, comme le charbon actif et la silice, lorsque la cigarette est fumée.

La présente invention a enfin pour objet un filtre à cigarette contenant au moins un matériau composite selon l'invention ou (susceptible d'être) obtenu par le procédé de l'invention ; ledit matériau composite peut comprendre au moins deux composés (C) différents, par exemple de la silice précipitée et du charbon actif.

Ainsi, un matériau composite contenant plusieurs composés (C) de natures différentes peut avantageusement être introduit dans un même filtre, avec des technologies classiques, comme s'il s'agissait d'un seul additif. L'invention peut permettre donc en outre d'apporter un avantage en termes de coût et de diversité de filtres.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES 1-5

20

Dans les exemples 1 à 3, on utilise comme matière première, à titre de composé (C), une silice précipitée, sous forme de poudre, ayant les caractéristiques suivantes :

- | | |
|--|-----------------------|
| - surface spécifique BET | 550 m ² /g |
| - prise d'huile (DOP) | 200 ml/100g |
| - taille médiane de particules | 23 µm |
| - humidité (norme ISO 787/2, 105 °C, 2h) | 7 % |

Dans l'exemple 4, on utilise comme matière première, à titre de composé (C), du charbon actif de noix de coco, sous forme de poudre, commercialisé par la société Pica (contenant 0,5 % d'eau, ayant une taille médiane de particules inférieure à 80 µm et une surface spécifique BET de 821 m²/g).

Dans les exemples 1 à 4, on utilise comme matière première, à titre de polymère (P), de l'acétate de cellulose, en solution dans de l'acide acétique. Plus

précisément, la solution d'acétate de cellulose employée contient 18 % d'acétate de cellulose, 11 % d'eau et 71 % d'acide acétique.

EXEMPLE 1

5

On prépare d'abord un mélange par addition de 139 grammes de silice précipitée dans 300 grammes de solution d'acétate de cellulose.

Pour cela, on ajoute progressivement la silice précipitée à la solution d'acétate de cellulose, cette incorporation étant effectuée sous agitation (moteur d'agitation équipé d'une pale cadre), de manière à obtenir un mélange homogène.

Puis le mélange obtenu est introduit dans le bol d'un granulateur Rotolab Zanchetta et une granulation est réalisée dans les conditions suivantes :

- température : température ambiante
- 15 - vitesse du rotor du granulateur : 500 tours/min
- durée de granulation : 25 minutes

Les granulés obtenus à l'issue de la granulation sont ensuite versés dans de l'eau préchauffée à 60 °C, dans laquelle ils séjournent pendant 15 minutes, l'eau étant soumise à une agitation.

20 Après les avoir retirés de l'eau, les granulés sont lavés 5 fois avec de l'eau froide (durée de chaque lavage : 15 minutes), pour éliminer l'acide acétique résiduel.

Après essorage, les granulés sont séchés dans une étuve ventilée, pendant 12 heures, à une température de 95 °C.

25 Les caractéristiques du matériau composite ainsi obtenu (référéncé MC1) sont répertoriées dans le tableau 1.

EXEMPLE 2

30 On prépare d'abord un mélange par addition de 139 grammes de silice précipitée dans 300 grammes de solution d'acétate de cellulose.

Pour cela, on ajoute progressivement la silice précipitée à la solution d'acétate de cellulose, cette incorporation étant effectuée sous agitation (moteur

d'agitation équipé d'une pale cadre), de manière à obtenir un mélange homogène ; le produit obtenu est placé dans le bol d'un granulateur Rotolab Zanchetta, dans lequel il est soumis à une agitation (vitesse du rotor : 500 tours/min), à température ambiante, pendant 5 minutes.

5 Puis le mélange obtenu est introduit dans le tamis cylindrique d'une extrudeuse Fuji Paudal, tamis percé d'orifices d'un diamètre de 500 μm , et une extrusion est réalisée par la rotation du rotor qui pousse le mélange au travers du tamis, générant ainsi des extrudés cylindriques de 500 μm de diamètre. L'application d'un flux d'air permet de limiter le collage entre plusieurs extrudés
10 cylindriques.

Les extrudés obtenus sont ensuite versés dans de l'eau préchauffée à 60 °C, dans laquelle ils séjournent pendant 15 minutes, l'eau étant soumise à une agitation.

Après les avoir retirés de l'eau, les extrudés sont lavés 5 fois avec de l'eau
15 froide (durée de chaque lavage : 15 minutes), pour éliminer l'acide acétique résiduel.

Après un essorage léger, les extrudés sont séchés dans une étuve ventilée, pendant 12 heures, à une température de 95 °C.

Les caractéristiques du matériau composite ainsi obtenu (référéncé MC2)
20 sont répertoriées dans le tableau 1.

EXEMPLE 3

On prépare d'abord un mélange par addition de 13,9 grammes de silice
25 précipitée dans 30,0 grammes de solution d'acétate de cellulose.

Pour cela, on ajoute progressivement la silice précipitée à la solution d'acétate de cellulose, cette incorporation étant effectuée sous agitation (moteur d'agitation équipé d'une pale cadre), de manière à obtenir un mélange homogène.

30 Puis le mélange obtenu est introduit dans corps du piston d'une extrudeuse presse piston et une extrusion est réalisée par passage du mélange au travers d'une pastille percée d'orifices d'un diamètre de 800 μm , générant ainsi des extrudés cylindriques de 800 μm de diamètre.

Les extrudés obtenus sont ensuite versés dans de l'eau préchauffée à 60 °C, dans laquelle ils séjournent pendant 15 minutes, l'eau étant soumise à une agitation.

Après les avoir retirés de l'eau, les extrudés sont lavés 5 fois avec de l'eau
5 froide (durée de chaque lavage : 15 minutes), pour éliminer l'acide acétique résiduel.

Après un essorage léger, les extrudés sont séchés dans une étuve ventilée, pendant 12 heures, à une température de 95 °C.

Les caractéristiques du matériau composite ainsi obtenu (référéncé MC3)
10 sont répertoriées dans le tableau 1.

EXEMPLE 4

On prépare d'abord un mélange par addition de 109,7 grammes de
15 charbon actif dans 200 grammes de solution d'acétate de cellulose.

Pour cela, on ajoute progressivement le charbon actif à la solution d'acétate de cellulose, cette incorporation étant effectuée sous agitation (moteur d'agitation équipé d'une pale cadre), de manière à obtenir un mélange homogène.

20 Puis le mélange obtenu est introduit dans corps du piston d'une extrudeuse presse piston et une extrusion est réalisée par passage du mélange au travers d'une pastille percée d'orifices d'un diamètre de 1000 µm, générant ainsi des extrudés cylindriques de 1000 µm de diamètre.

Les extrudés obtenus sont ensuite versés dans de l'eau préchauffée à
25 60 °C, dans laquelle ils séjournent pendant 15 minutes, l'eau étant soumise à une agitation.

Après les avoir retirés de l'eau, les extrudés sont lavés 5 fois avec de l'eau froide (durée de chaque lavage : 15 minutes), pour éliminer l'acide acétique résiduel.

30 Après un essorage léger, les extrudés sont séchés dans une étuve ventilée, pendant 12 heures, à une température de 95 °C.

Les caractéristiques du matériau composite ainsi obtenu (référéncé MC4) sont répertoriées dans le tableau 1.

Tableau 1

	MC1	MC2	MC3	MC4
Taille médiane de particules (μm)	700	715	860	790
Vd1 (cm^3/g)	0,78	0,55	0,77	0,46
Cohésion (taux de particules $< 100 \mu\text{m}$ (2 bars))*	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Diamètre moyen de pores (nm)	14,0	11,7	12,4	36,5
Surface BET (m^2/g)	360	380	360	517
Teneur en silice (%)	70	70	70	-
Teneur en charbon actif (%)	-	-	-	75
Teneur en acétate de cellulose (%)	30	30	30	25

* mesuré par le test de cohésion mentionné dans la description (% en volume)

On peut constater notamment que les matériaux composites selon l'invention (MC1, MC2, MC3, MC4), pour chacun desquels le taux de particules de diamètre inférieur à $100 \mu\text{m}$ obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars (mesuré par le test de cohésion mentionné plus haut dans la description) est égal à 0,0 %, ont une cohésion plus élevée que la silice seule (pour laquelle ce taux est de 10 %) et que le charbon actif seul (pour lequel ce taux est de 2,0 %).

EXEMPLE 5

Afin d'évaluer leurs propriétés d'adsorption de composés volatils et semi-volatils dans un flux de fumée de cigarette, les matériaux composites obtenus dans les exemples 1 et 3 sont mis en œuvre, après un tamisage entre 400 et $800 \mu\text{m}$, dans des échantillons de cigarettes constitués de la partie tabac des échantillons normalisés CORESTA MONITOR n° 4 à laquelle est associé un filtre à cavité monté manuellement.

Ce filtre est constitué d'un segment de 8 mm de longueur en acétate de cellulose, d'une cavité complètement remplie (sans volume mort) de l'additif à tester et d'un autre segment de 8 mm de longueur en acétate de cellulose. L'additif à tester est constitué soit par un des matériaux composites de

l'exemple 1 et 3, soit de la silice seule ou du charbon actif seul (correspondant à ceux utilisés comme matière première dans les exemples ci-dessus) à titre de référence ; dans ces deux derniers cas, la quantité de silice ou de charbon utilisée dans le filtre est égale à la quantité de silice présente dans le filtre
5 contenant le matériau composite de l'exemple 1 ou 3. La longueur de la cavité contenant l'additif est d'environ 9 mm.

Après montage manuel du filtre, chaque cigarette échantillon est conditionnée pendant 90 heures, à 60 % d'humidité relative, à une température de 22 °C, puis fumée sur une machine à fumer rotative à 20
10 positions Borgwaldt (RM20H).

La fumée sortie du filtre passe sur un filtre « Cambridge » ne laissant passer que la phase vapeur, celle-ci étant ensuite recueillie par des pièges froids remplis de méthanol.

Les composés volatils et semi-volatils alors récupérés sont analysés par
15 chromatographie en phase gaz couplée à une spectrométrie de masse (GC/MS).

Les taux de réduction des espèces volatiles et semi-volatiles indiqués dans le tableau 2 ci-dessous sont déterminés par rapport à ceux obtenus avec des cigarettes du même type, mais pour lesquelles une cavité d'une longueur
20 de 9 mm est laissée vide entre les deux segments d'acétate de cellulose.

Tableau 2

	MC1	MC3	Silice	Charbon actif
teneur en silice (%)	70	70	100	-
teneur en charbon actif (%)	-	-	-	100
quantité utilisée (mg)	107	107	75	75
	Taux de réduction (%)			
pyridine	81	81	75	55
crotonaldéhyde	47	48	34	71
acroléine	55	63	52	69
acétone	72	70	64	68
méthyl-éthyl-cétone	84	87	79	71
acétonitrile	65	63	52	61

On peut constater que les matériaux composites MC1 et MC3 présentent des propriétés d'adsorption très satisfaisantes. Ils permettent ainsi d'obtenir des taux de réduction des espèces volatiles et semi-volatiles supérieurs à ceux obtenus avec la silice seule et globalement au moins équivalents voire même supérieurs à ceux obtenus avec le charbon actif seul, tout en présentant une meilleure cohésion.

REVENDEICATIONS

1- Matériau composite, caractérisé en qu'il est formé d'au moins un polymère (P) et d'au moins un composé (C), le polymère (P) étant l'acétate de cellulose et le composé (C) étant choisi parmi la silice précipitée et un mélange de silice précipitée et de charbon actif, le matériau composite possédant:

- une taille médiane de particules d'au moins 100 μm ,
- un volume poreux (V_d1), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, d'au moins 0,2 cm^3/g ; et
- une cohésion telle que son taux de particules de taille inférieure à 100 μm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars est inférieur à 1,5 % en volume.

2- Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé (C) est de la silice précipitée.

3- Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé (C) est le mélange de silice précipitée et de charbon actif.

4- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que sa taille médiane de particules est d'au moins 200 μm .

5- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que son volume poreux (V_d1), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est d'au moins 0,3 cm^3/g .

6- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que son volume poreux (V_d1), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est d'au moins 0,5 cm^3/g .

7- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il présente une cohésion telle que son taux de particules de taille inférieure à 100 μm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars est inférieur à 1,0 %.

8- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il présente une cohésion telle que son taux de particules de taille inférieure à 20 μm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars est égal à 0,0 % en volume.

9- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que son diamètre moyen de pores, pour les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est supérieur à 11 nm.

10- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il possède une surface spécifique BET d'au moins 50 m^2/g .

11- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il possède une taille médiane de particules d'au moins 300 μm , une surface spécifique BET supérieure à 300 m^2/g et une cohésion telle que son taux de particules de taille inférieure à 100 μm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars est égal à 0,0 % en volume.

12- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en polymère (P) comprise entre 10 et 95 %, en poids, et une teneur en composé (C) comprise entre 5 et 90 %, en poids.

13- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme cylindrique ou sous forme de granulés.

14- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il contient en outre au moins un arôme et/ou au moins un plastifiant.

15- Procédé de préparation d'un matériau composite, le matériau composite étant tel que défini dans la revendication 1, et le procédé comprenant les étapes successives suivantes :

1) ajout d'au moins un composé (C), choisi parmi la silice précipitée et un mélange de silice précipitée et de charbon actif, dans une solution comprenant un solvant et un polymère (P), le polymère (P) étant l'acétate de cellulose,

2) mise en forme du mélange obtenu,

3) introduction, dans un liquide non-solvant du polymère (P) et au moins en partie miscible avec le solvant utilisé dans la solution de polymère (P), du produit mis en forme, afin d'insolubiliser ledit polymère (P),

4) lavage(s) du produit obtenu pour éliminer, au moins en partie, le solvant utilisé dans la solution de polymère (P), et

5) séchage.

16- Procédé selon la revendication 15, dans lequel l'ajout de l'étape 1) se fait sous agitation.

17- Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que la solution d'acétate de cellulose utilisée dans l'étape 1) contient de l'acide acétique comme solvant.

18- Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le liquide non-solvant de l'acétate de cellulose utilisé dans l'étape 3) est de l'eau ou une solution aqueuse d'acide acétique.

19- Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que ledit composé (C) est de la silice précipitée.

20- Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que ledit composé (C) est le mélange de silice précipitée et de charbon actif.

21- Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que ledit composé (C) possède une surface spécifique BET d'au moins 100 m²/g.

22- Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 21, caractérisé en ce que l'étape 2) de mise en forme est réalisée par granulation, dans un granulateur équipé de pales ou de broches.

23- Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 21, caractérisé en ce que l'étape 2) de mise en forme est réalisée par extrusion basse pression ou haute pression.

24- Utilisation dans les filtres à cigarettes d'un matériau composite selon la revendication 1.

25- Utilisation selon la revendication 24, caractérisée en ce que ledit composé (C) est le mélange de silice précipitée et de charbon actif.

26- Filtre à cigarette caractérisé en ce qu'il contient au moins un matériau composite selon la revendication 1.

27- Filtre à cigarette selon la revendication 26, caractérisé en ce que ledit composé (C) est le mélange de silice précipitée et de charbon actif.

28- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que sa taille médiane de particules est d'au moins 300 µm.

29- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que sa taille médiane de particules est comprise entre 300 et 1000 μm .

30- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que sa taille médiane de particules est comprise entre 400 et 1000 μm .

31- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que son volume poreux (V_d1), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est d'au moins 0,4 cm^3/g .

32- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que son volume poreux (V_d1), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est compris entre 0,4 et 3,0 cm^3/g .

33- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que son volume poreux (V_d1), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est entre 0,45 et 1,5 cm^3/g .

34- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que son volume poreux (V_d1), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est entre 0,5 et 3,0 cm^3/g .

35- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que son volume poreux (V_d1), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est entre 0,5 et 2,0 cm^3/g .

36- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que son volume poreux (V_d1), constitué par les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est entre 0,55 et 1,5 cm^3/g .

37- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il présente une cohésion telle que son taux de particules de taille inférieure à 100 μm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars est inférieur à 0,5 %, en volume.

38- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il présente une cohésion telle que son taux de particules de taille inférieure à 100 μm obtenu après une contrainte de pression d'air de 2 bars égal à 0,0 %, en volume.

39- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que son diamètre moyen de pores, pour les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est d'au moins 11,5 nm.

40- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que son diamètre moyen de pores, pour les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est compris entre 11,5 et 100 nm.

41- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que son diamètre moyen de pores, pour les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est compris entre 12 et 50 nm.

42- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que son diamètre moyen de pores, pour les pores de diamètre compris entre 3,6 et 1000 nm, est compris 12 et 25 nm.

43- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il possède une surface spécifique BET d'au moins d'au moins 100 m^2/g .

44- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il possède une surface spécifique BET d'au moins 160 m^2/g .

- 45- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il possède une surface spécifique BET d'au moins 200 m²/g.
- 46- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il possède une surface spécifique BET comprise entre 250 et 1300 m²/g.
- 47- Matériau composite selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il possède une taille médiane de particules comprise entre 400 et 1000 µm.
- 48- Matériau composite selon la revendication 11 ou 47, caractérisé en ce qu'il possède une surface spécifique BET comprise entre 320 et 1000 m²/g.
- 49- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 11, 47 et 48, caractérisé en ce qu'il possède une surface spécifique BET comprise entre 320 et 700 m²/g.
- 50- Matériau composite selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en polymère (P) comprise entre 15 et 45 %, en poids.
- 51- Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 12 et 50, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en composé (C) comprise entre 55 et 85 %, en poids.
- 52- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étape 2) est réalisée par granulation ou par extrusion.
- 53- Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que ledit composé (C) possède une surface spécifique BET d'au moins 200 m²/g.
- 54- Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que ledit composé (C) possède une surface spécifique BET supérieure à 450 m²/g.

55- Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le granulateur est un granulateur Zanchetta.