

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5336523号
(P5336523)

(45) 発行日 平成25年11月6日 (2013. 11. 6)

(24) 登録日 平成25年8月9日 (2013. 8. 9)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 8 L 1/12 (2006. 01)	C O 8 L	1/12
C O 8 K 3/04 (2006. 01)	C O 8 K	3/04
C O 8 K 3/36 (2006. 01)	C O 8 K	3/36
C O 8 J 3/20 (2006. 01)	C O 8 J	3/20
A 2 4 D 3/10 (2006. 01)	A 2 4 D	3/10

請求項の数 39 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-550219 (P2010-550219)	(73) 特許権者	508076598
(86) (22) 出願日	平成21年3月16日 (2009. 3. 16)		ロディア オペレーションズ
(65) 公表番号	特表2011-513572 (P2011-513572A)		RHODIA OPERATIONS
(43) 公表日	平成23年4月28日 (2011. 4. 28)		フランス国 エフ93306 オーベルビ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/053090		リエール リュー ド ラ アイ コク
(87) 国際公開番号	W02009/112591		4 O
(87) 国際公開日	平成21年9月17日 (2009. 9. 17)		4 O rue de la Haie C
審査請求日	平成22年11月12日 (2010. 11. 12)		o q F-93306 Aubervil
(31) 優先権主張番号	0801423		liers FRANCE
(32) 優先日	平成20年3月14日 (2008. 3. 14)	(74) 代理人	110000523
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		アクシス国際特許業務法人
		(72) 発明者	アンドレアス・ヒュンメル
			ドイツ連邦共和国79108フライブルグ
			、スタイングリュープルウェグ・2アー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高結合力複合材料、その製造方法及び紙巻きタバコ用フィルターへの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酢酸セルロースと、沈降シリカ及び沈降シリカと活性炭の混合物から選択される少なくとも 1 種の化合物 (C) とから形成され、しかも、

- ・ 少なくとも 150 μm のナンバーメジアン粒径、
- ・ 3.6 ~ 1000 nm の直径の細孔から構成される、少なくとも 0.4 cm^3/g の細孔容積 (Vd1)、及び
- ・ 0.40 を超える、(4 bar の空気圧圧迫後のナンバーメジアン粒径) / (空気圧圧迫なし (0 bar) のナンバーメジアン粒径) 比に等しい結合指数 $C I_N$ を有することを特徴とする、複合材料。

10

【請求項 2】

前記化合物 (C) が沈降シリカであることを特徴とする、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 3】

前記化合物 (C) が沈降シリカと活性炭の混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 4】

前記ナンバーメジアン粒径が少なくとも 250 μm であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 5】

前記ナンバーメジアン粒径が少なくとも 450 ~ 1200 μm であることを特徴とする

20

、請求項 4 に記載の複合材料。

【請求項 6】

3. 6～1000 nm の直径の細孔から構成される前記細孔容積 (V_{d1}) が少なくとも 0.5 cm³/g であることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 7】

3. 6～1000 nm の直径の細孔から構成される前記細孔容積 (V_{d1}) が 0.5～2.5 cm³/g であることを特徴とする、請求項 6 に記載の複合材料。

【請求項 8】

前記結合指数 C_{I_N} が 0.50 を超える結合力を有することを特徴とする、請求項 1～7 のいずれかに記載の複合材料。

10

【請求項 9】

前記結合指数 C_{I_N} が 0.60 を超える結合力を有することを特徴とする、請求項 8 に記載の複合材料。

【請求項 10】

前記 4 bar の空気圧圧迫後のナンバーメジアン粒径が 350 μm を超えることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 11】

3. 6～1000 nm の直径の細孔についての平均孔径が少なくとも 9 nm であることを特徴とする、請求項 1～10 のいずれかに記載の複合材料。

20

【請求項 12】

3. 6～1000 nm の直径の細孔についての平均孔径が少なくとも 12 nm であることを特徴とする、請求項 11 に記載の複合材料。

【請求項 13】

前記複合材料が少なくとも 50 m²/g の B E T 比表面積を有することを特徴とする、請求項 1～12 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 14】

前記複合材料が少なくとも 100 m²/g の B E T 比表面積を有することを特徴とする、請求項 13 に記載の複合材料。

【請求項 15】

30

前記複合材料が、少なくとも 400 μm の中央粒径、少なくとも 200 m²/g の B E T 比表面積及び 0.60 を超える、(4 bar の空気圧圧迫後のナンバーメジアン粒径) / (空気圧圧迫なし (0 bar) のナンバーメジアン粒径) 比に等しい結合指数 C_{I_N} を有することを特徴とする、請求項 1～14 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 16】

10～95 重量% の酢酸セルロース含有量及び 5～90 重量% の化合物 (C) 含有量を有することを特徴とする、請求項 1～15 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 17】

15～45 重量% の酢酸セルロース含有量及び 5～90 重量% の化合物 (C) 含有量を有することを特徴とする、請求項 16 に記載の複合材料。

40

【請求項 18】

15～45 重量% の酢酸セルロース含有量及び 55～85 重量% の化合物 (C) 含有量を有することを特徴とする、請求項 16 又は 17 に記載の複合材料。

【請求項 19】

前記複合材料が円筒形、球形又は顆粒状であることを特徴とする、請求項 1～18 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 20】

少なくとも 1 種の香気成分及び / 又は少なくとも 1 種の可塑剤をさらに含有することを特徴とする、請求項 1～19 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 21】

50

請求項 1～20 のいずれかに記載の複合材料の製造方法であって、次の連続工程：

- 1) 沈降シリカ及び沈降シリカと活性炭の混合物から選択される少なくとも 1 種の化合物 (C) と、酢酸セルロース溶液とを押し出器に導入し、ここで、該押し出器の出口は、穴の開いたプレートを用意し、該プレートは、該押し出し器とブレードとの間に設置され、該押し出器の出口は、該酢酸セルロース用の溶媒ではなくかつ該酢酸セルロース溶液に使用される溶媒と少なくとも部分的に混和できる液体を含む浴に開口しており、該ブレードは、該浴中に沈められているものとし；
 - 2) 該プレートの穴に通した後、該押し出器の出口から出た流出物を該ブレードでドロップの形態に切断し、ここで、該ドロップは該浴中で沈殿して複合材料の粒子になり；
 - 3) 該粒子を該浴から分離し；
 - 4) 該粒子を洗浄して、該酢酸セルロース溶液に使用した溶媒を少なくとも部分的に除去し；そして
 - 5) 該粒子を乾燥させること
- を含む、前記製造方法。

【請求項 22】

前記化合物 (C) 及び酢酸セルロース溶液を予め製造された混合物として前記押し出器に導入することを特徴とする、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記酢酸セルロース用の溶媒ではない前記液体が水であることを特徴とする、請求項 21 又は 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記工程 1) で使用する酢酸セルロース溶液が溶媒として酢酸を含有することを特徴とする、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 25】

前記酢酸セルロース用の溶媒ではない液体が、水又は水と酢酸の混合物であることを特徴とする、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 26】

前記化合物 (C) が沈降シリカであることを特徴とする、請求項 21～25 のいずれかに記載の方法。

【請求項 27】

前記化合物 (C) が沈降シリカと活性炭との混合物であることを特徴とする、請求項 21～25 のいずれかに記載の方法。

【請求項 28】

前記化合物 (C) が少なくとも $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 比表面積を有することを特徴とする、請求項 21～27 のいずれかに記載の方法。

【請求項 29】

使用する前記押し出器が二軸押し出器であることを特徴とする、請求項 21～28 のいずれかに記載の方法。

【請求項 30】

前記酢酸セルロース用の溶媒ではない液体を含む浴の温度が $25 \sim 80^\circ\text{C}$ であることを特徴とする、請求項 21～29 のいずれかに記載の方法。

【請求項 31】

前記ブレードが回転ブレードであることを特徴とする、請求項 21～30 のいずれかに記載の方法。

【請求項 32】

請求項 1～20 のいずれかに記載の複合材料又は請求項 21～31 のいずれかに記載の方法によって得られた複合材料の、液体の担体としての使用。

【請求項 33】

請求項 1～20 のいずれかに記載の複合材料又は請求項 21～31 のいずれかに記載の方法によって得られた複合材料の、固体の担体としての使用。

10

20

30

40

50

【請求項 3 4】

請求項 1 ～ 2 0 のいずれかに記載の複合材料又は請求項 2 1 ～ 3 1 のいずれかに記載の方法によって得られた複合材料の、添加剤としての使用。

【請求項 3 5】

請求項 1 ～ 2 0 のいずれかに記載の複合材料又は請求項 2 1 ～ 3 1 のいずれかに記載の方法によって得られた複合材料の、液体ろ過又は気体ろ過のための使用。

【請求項 3 6】

請求項 1 ～ 2 0 のいずれかに記載の複合材料又は請求項 2 1 ～ 3 1 のいずれかに記載の方法によって得られた複合材料の紙巻きタバコ用フィルターにおける使用。

【請求項 3 7】

前記複合材料が沈降シリカ及び活性炭を含むことを特徴とする、請求項 3 6 に記載の使用。

【請求項 3 8】

請求項 1 ～ 2 0 のいずれかに記載の少なくとも 1 種の複合材料又は請求項 2 1 ～ 3 1 のいずれかに記載の方法によって得られた少なくとも 1 種の複合材料を含有することを特徴とする、紙巻きタバコ用フィルター。

【請求項 3 9】

前記複合材料が沈降シリカ及び活性炭を含むことを特徴とする、請求項 3 8 に記載の紙巻きタバコ用フィルター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、高結合力材料及び高結合力材料の製造方法に関する。また、本発明は、当該材料を、特に液体の担体、触媒の担体、液体ろ過又はガスろ過用の添加剤として使用することに関するものでもある。さらに特定すると、本発明は、当該材料を紙巻きタバコ用フィルターに使用することに関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

固形物担体上、特にシリカ担体上で液体を状態調整することが知られている。また、活性炭のような化合物を、その吸着特性のため、特に液体ろ過又はガスろ過のために、特に紙巻きタバコ用フィルターに使用することも知られている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

本発明の目的の一つは、結合力が高く、好ましくは煤塵をほとんど又は全く生じず、液体の担体として又はガス若しくは液体のろ過のために特に紙巻きタバコ用フィルターにおいて特に能動フィルターとして、好ましくは活性炭の代用により及び／又は酢酸セルロースのような従来使用されているフィルターに加えて十分に使用することが可能な、新規な材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 4】

したがって、本発明の主題の一つは、複合材料であって、少なくとも 1 種の重合体 (P) と、無機酸化物、アルミノ珪酸塩及び活性炭から選択される少なくとも 1 種の化合物 (C) とから構成され、しかも

・ 少なくとも $150\ \mu\text{m}$ で、かつ、好ましくは $2000\ \mu\text{m}$ 以下のナンバーメジアン粒径 ($D_{50n(o)}$) と、

・ $3.6 \sim 1000\ \text{nm}$ の直径の細孔から構成される、少なくとも $0.4\ \text{cm}^3/\text{g}$ の細孔容積 (V_d1) と、

・ ($4\ \text{bar}$ の空気圧圧迫後のナンバーメジアン粒径) / (空気圧圧迫なし ($0\ \text{bar}$) のナンバーメジアン粒径) の比に等しい、以下で説明する試験に従うその結合指数 (結合

10

20

30

40

50

指数) CI_N が0.40を超える結合力とを有することを特徴とする複合材料である。

【発明を実施するための形態】

【0005】

重合体(P)は、多孔質重合体であることが好都合である。

当該重合体(P)は、一般に、次の重合体：セルロース及びその誘導体（特に酢酸セルロース）、デンプン及びその誘導体、アルギネート及びその誘導体、ポリエチレン、グアー及びその誘導体、ポリビニルアルコール及びその誘導体から選択される。

【0006】

重合体(P)は、例えば、以下の重合体のうちの1種：セルロース、酢酸セルロース、硫酸セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン、カルボキシメチル化デンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、アラビアガム、寒天、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸カルシウム、トラガカントガム、グアーガム、カロブビーンガム、ポリ酢酸ビニル（加水分解されていてよい）、ポリ酢酸ビニルと脂肪族カルボン酸のビニルエステルとの共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、エチレンと飽和脂肪族カルボン酸のビニルエステルとの共重合体、水和ポリシクロペンタジエンであることができる。

10

【0007】

特に、重合体(P)は、セルロース又はその誘導体の1種（特に、酢酸セルロース若しくは硫酸セルロース）、ポリエチレン、アラビアガム又はポリビニルアルコールであることができる。

20

【0008】

さらに特定すると、重合体(P)は、セルロースの誘導体（例えば、酢酸セルロース、硫酸セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース又はカルボキシメチルセルロース）であることができる。

【0009】

最も好ましくは、重合体(P)は酢酸セルロースである。

【0010】

化合物(C)は、ほとんどの場合、吸着体及び／又は触媒の担体である。

30

【0011】

化合物(C)は、特に、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄又は酸化セリウムなどの無機酸化物であることができる。

【0012】

また、化合物(C)は、アルミノ珪酸塩であることもできる。

【0013】

最後に、化合物(C)は、活性炭（特に、ココナッツ活性炭）であることができる。

【0014】

つまり、化合物(C)は、一般に、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化セリウム、アルミノ珪酸塩及び活性炭から選択される。

40

【0015】

化合物(C)は、例えば、合成非晶質シリカからなる。このものは、ヒュームドシリカ、コロイドシリカ、シリカゲル、沈降シリカ又はそれらの混合物の1種であることができる。

【0016】

本発明の好ましい一変形例によれば、化合物(C)は沈降シリカである。

【0017】

本発明の別の好ましい変形例によれば、化合物(C)は活性炭である。

【0018】

複合材料は、本発明の一実施形態によれば、1種以上の化合物(C)の混合物、特に沈

50

降シリカと活性炭の混合物を含有することができる。

【0019】

本発明に従う複合材料は、専ら少なくとも1種の重合体(P)と少なくとも1種の化合物(C)とから作製できる。

【0020】

結合力は、次の結合力試験により測定する。

MALVERN MASTERSIZER 2000レーザー粒度分析器(Malvern Instruments社製)を、Sciroccoドライモードサンプリングユニットに連結して使用する。この分析は、Fraunhofer光学模型を使用して、5秒の測定時間で実施する。

10

【0021】

最初の分析は、物質の初期寸法を得るために、当該物質を専らホッパーの振動及び吸引によって導入することにより実施される。この物質の初期寸法は、空気圧圧迫なし(0 bar)のナンバーメジアン粒径と呼ばれる、そのナンバーメジアン粒径($D_{50n(0)}$)に相当する。

【0022】

2回目の分析は、当該サンプリングユニットのノズルを介して、4 barの空気圧を注入することによって実施する。この圧力値は、専ら活性炭(この活性炭は、紙巻きタバコ用フィルターにおいて既に使用されたものである)から構成される顆粒について規定されたものである。これは、活性炭の摩耗を開始させるのに十分な応力を生じさせる。つまり、この応力レベルは、活性炭単独の場合に微粒子の外形に一致する。これは、本発明に従う複合材料を位置づけるための基準値として使用される。

20

【0023】

該物質が受ける摩擦のレベルは、一方において空気圧圧迫なし(0 bar)で測定された粒度分布と、他方において4 barの空気圧圧迫後に測定された粒度分布とを比較することによって評価される。特に、該粒度分布について使用される指標がナンバーメジアン径(D_{50n})である。

【0024】

$D_{50n(0)}$ と呼ばれる、空気圧圧迫なし(0 bar)のナンバーメジアン粒径の後に、 $D_{50n(4)}$ と呼ばれる4 barの空気圧圧迫後のナンバーメジアン粒径を測定する。

30

【0025】

$D_{50n(4)} / D_{50n(0)}$ (すなわち(4 barの空気圧圧迫後のナンバーメジアン粒径) / (空気圧圧迫なし(0 bar)のナンバーメジアン粒径)の比に等しい結合指数 C_{IN} を算出する。これは、物質が示す耐磨減性、すなわちその結合力を定量することを可能にする: 結合指数 C_{IN} が高ければ高いほど、その物質はより良好に磨減に対抗する。

【0026】

本発明に従う複合材料の結合力とは、特に、これらの材料を紙巻きタバコ用フィルターに使用する場合に喫煙者が吸入する可能性がある微粒子を相当の量で形成することなく、有利には同微粒子を全く形成することなく、これらの材料が所定レベルの応力に耐えることができることを表す。

40

【0027】

細孔容積及び細孔の直径は、水銀ポロシメーター(例えば、Micromeritics Autopore 9520ポロシメーター)により測定される。これらの測定のために、それぞれの試料の調製を次のとおりに実施することができる:それぞれの試料を、まず90℃で2時間にわたり大気圧下で乾燥させ、次いで、この乾燥後に試験容器内に5分間置き、そして、例えば真空ポンプを使用して真空下で脱ガスする。試料の寸法は0.22 g(±0.01 g)である。10番の針入度計を使用する。孔径は、接触角 $\theta = 140^\circ$ 及び484ダイン/cmに等しい表面張力 γ を用いてウォッシュバーンの方程式により算出する。本願では、3.6~1000 nmの直径を有する細孔は考慮しない。

【0028】

50

本発明に従う複合材料は、少なくとも $150\text{ }\mu\text{m}$ 、特に少なくとも $250\text{ }\mu\text{m}$ のナンバーメジアン粒径 ($D_{50n(0)}$) を有する。好ましくは、これは、 $2000\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。これは、 $150\sim1000\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $250\sim1000\text{ }\mu\text{m}$ 、例えば $250\sim900\text{ }\mu\text{m}$ であることができる。

【0029】

一般に、当該複合材料は、 $250\text{ }\mu\text{m}$ を超えるナンバーメジアン粒径（特に 250 （ 250 を除く）から $2000\text{ }\mu\text{m}$ まで、さらには $1000\text{ }\mu\text{m}$ まで幅がある）、好ましくは少なくとも $400\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $400\sim2000\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $450\sim1200\text{ }\mu\text{m}$ のナンバーメジアン粒径を有する。

【0030】

そのナンバーメジアン粒径は、概して、 $450\sim1000\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $500\sim1000\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $540\sim900\text{ }\mu\text{m}$ 、例えば $540\sim800\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0031】

本発明に従う複合材料は、例えば紙巻きタバコ用フィルターに使用しようとする場合に、 $150\sim2000\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $250\sim1500\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $400\sim800\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに $500\sim800\text{ }\mu\text{m}$ の粒度を有することができる。

【0032】

有利には、本発明に従う複合材料は多孔質である。

【0033】

当該複合材料は、 $3.6\sim1000\text{ nm}$ の直径の細孔から構成される粒子内細孔容積 ($Vd1$)（すなわち、 $3.6\sim1000\text{ nm}$ の直径の細孔による累積細孔容積）が少なくとも $0.4\text{ cm}^3/\text{g}$ 、通常は多くとも $3.0\text{ cm}^3/\text{g}$ （複合材料 1 g 当たりの cm^3 ）である。

【0034】

その細孔容積 ($Vd1$) は、概して、少なくとも $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、特に $0.5\sim3.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、例えば $0.5\sim2.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、さらに $0.5\sim2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ である。特に化合物 (C) がシリカ（好ましくは沈降シリカ）の場合には、本発明に従う複合材料の細孔容積 ($Vd1$) は、少なくとも $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 、特に $0.6\sim3.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.6\sim2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、例えば $0.7\sim1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 、さらに $0.7\sim1.4\text{ cm}^3/\text{g}$ である。さらに好ましくは、その細孔容積 ($Vd1$) は、少なくとも $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$ 、特に $0.8\sim3.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、特に $0.8\sim2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 、例えば $0.9\sim1.4\text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0035】

本発明に従う複合材料は、高い結合力を有する。

【0036】

当該複合材料は、上記試験に従う（ 4 bar の空気圧圧迫後のナンバーメジアン粒径）／（空気圧圧迫なし（ 0 bar ）のナンバーメジアン粒径）比に等しいその結合指数 $C I_N$ が 0.40 よりも大きい、好ましくは 0.50 よりも大きいという結合力を有する。

【0037】

上記結合力試験に従うその 4 bar の空気圧圧迫後のナンバーメジアン粒径 ($D_{50n(4)}$) は、 $350\text{ }\mu\text{m}$ を超える、特に $400\text{ }\mu\text{m}$ を超える、例えば $500\text{ }\mu\text{m}$ を超える。

【0038】

有利には、特に紙巻きタバコ用フィルターに使用しようとする場合で、かつ、例えば、特に化合物 (C) がシリカ（好ましくは沈降シリカ）及び／又は活性炭である場合に、その結合力は、上記試験に従う、（ 4 bar の空気圧圧迫後のナンバーメジアン粒径）／（空気圧圧迫なし（ 0 bar ）のナンバーメジアン粒径）比に等しいその結合指数 $C I_N$ が 0.60 を超える、好ましくは 0.80 を超える、特に 0.85 を超える、例えば 0.90 を超えるというものである。

【0039】

好ましくは、本発明に従う複合材料は、その取り扱い中に煤塵を発生させない。

【0040】

本発明に従う複合材料は、好ましくは、特に紙巻きタバコ用フィルターに使用される場合には、その組成物に取り入れられる化合物(C) (特に該化合物(C)が活性炭及び／又はシリカ(好ましくは沈降シリカ)である場合)のろ過性に近い、さらにはそれを超えるろ過性を有すると共に、それよりも良好な結合力を有する。これは、重合体(P)が酢酸セルロースである場合にさらに大きくなる。

【0041】

本発明に従う複合材料は、特に化合物(C)がシリカ、特に沈降シリカである場合に、3.6~1000nmの直径の細孔について、少なくとも9nm(例えば9~100nm又は9~50nm)、好ましくは11nmを超える(例えば、11(11を除く)~100nm又は11(11を除く)~50nm)、特に少なくとも12nm、例えば12~100nmの平均孔径を有することができる。これは12~50nm、特に12~25nm又は12~18nmであることができる。また、これは13~25nm、例えば13~18nmまで変動することができる。

10

【0042】

有利には固体状の本発明に従う複合材料は、通常、少なくとも50m²/gのBET比表面積を有する。一般に、そのBET比表面積は、1300m²/g以下、特に1200m²/g以下、特に1000m²/g以下、例えば900m²/g以下、さらに700m²/g以下(複合材料1グラム当たりのm²)である。これは、400m²/g未満であることができる。

20

【0043】

このBET比表面積は、「The Journal of the American Chemical Society」, 第60巻, 309頁, 1938年2月に記載され、かつ、基準法NF ISO 9277(1996年12月)に相当するルナウアー・エメット・テラー法に従って決定される。

【0044】

本発明に従う複合材料のBET比表面積は、少なくとも100m²/g、概して少なくとも160m²/g、好ましくは少なくとも200m²/g(例えば少なくとも210m²/g)であることができる; これは、200~1300m²/g、特に200~1000m²/g、例えば200~800m²/g、さらに200~700m²/g又は210~650m²/gであることができる。特に、化合物(C)がシリカ、特に沈降シリカである場合には、本発明に従う複合材料のBET比表面積は、200~600m²/g、特に200~500m²/g、例えば210~400m²/g又は210~300m²/gであることができる。

30

【0045】

本発明に従う複合材料の比表面積は、基本的に、化合物(C)の比表面積と、その化合物(C)の含有量と、当該複合材料内における化合物(C)の表面接触性との関数であり、これは重合体(P)に多孔性を付与する。好ましくは、本発明に従う複合材料は、特に重合体(P)が酢酸セルロースであり、特に化合物(C)が活性炭及び／又は特にシリカ(好ましくは沈降シリカ)である場合に、化合物(C)の比表面積の大部分を保持する。

40

【0046】

特定の一実施形態によれば、特に紙巻きタバコ用フィルターに使用しようとする場合で、かつ、例えば、特に化合物(C)がシリカ(好ましくは沈降シリカ)及び／又は活性炭である場合に、本発明に従う複合材料は、少なくとも400μm(かつ、例えば2000μm以下)、特に400~1000μm、例えば500~800μmのナンバーメジアン粒径(D_{50n(0)})と、少なくとも200m²/g(かつ、例えば1000m²/g以下)、好ましくは200~800m²/g、特に200~600m²/g、特に200~500m²/g、例えば200~400m²/g、さらに210~400m²/g又は210~300m²/gのBET比表面積と、(4barの空気圧圧迫後のナンバーメジアン粒径、すなわちD_{50n(4)})/(空気圧圧迫なし(0bar)のナンバーメジアン粒径、すなわちD

50

$50n(0)$ に等しいその結合指数 $C I_N$ が0.60を超える、特に0.80を超える、例えば0.85を超えるような結合力とを有する。

【0047】

一般に、本発明に従う複合材料は、10～95重量%、好ましくは15～45重量%の重合体(P)含有量と、5～90重量%、好ましくは55～85重量%の化合物(C)含有量とを有する。

【0048】

本発明に従う複合材料は、特に、押出物の形態、例えば円筒形、又は好ましくは顆粒状、特にほぼ球状の顆粒の形態であることができる。

【0049】

当該複合材料は、重合体(P)及び化合物(C)の他に、少なくとも1種の香気成分及び／又は少なくとも1種の可塑剤を含有することができる。

【0050】

本発明の別の主題は、複合材料、特に前記本発明に従う複合材料の製造方法であって、次の連続工程：

1) 無機酸化物、アルミノ珪酸塩及び活性炭から選択される少なくとも1種の化合物(C)と1種の重合体(P)とを押出器に導入し、ここで、該押出器の出口は、穴の開いたプレートを備え、該プレートは、該押し出し器とブレードとの間に設置され、該押出器の出口は、該重合体(P)用の非溶剤でありかつ該重合体(P)溶液に使用される溶媒と少なくとも部分的に混和できる液体を含む浴に開口し、該ブレードは、この浴中に沈められて

いるものとし；
2) 該穴の開いたプレートの穴に入った後に、該押出器の該出口から出た流出物（又は押出物）を該ブレードでドロップ（流出物（又は押出物）の部分又はセグメント）形態に切断し、該ドロップは、該浴中で沈殿して複合材料の粒子又は要素（特に顆粒）になり；

3) 該粒子（又は顆粒）を該浴から分離し；

4) 該粒子（又は顆粒）を洗浄して、該重合体(P)溶液に使用された溶媒を除去し；そして

5) 該粒子（又は顆粒）を乾燥させること

を含む、前記複合材料の製造方法である。

【0051】

使用する重合体(P)は、有利には多孔質重合体である。

【0052】

当該重合体(P)は、概して、次の重合体：セルロース及びその誘導体（特に酢酸セルロース）、デンプン及びその誘導体、アルギネート及びその誘導体、ポリエチレン、グアー及びその誘導体、ポリビニルアルコール及びその誘導体から選択される。

【0053】

重合体(P)は、例えば、以下の重合体のうちの1種：セルロース、酢酸セルロース、硫酸セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン、カルボキシメチル化デンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、アラビアガム、寒天、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸カルシウム、トラガカントガム、グアーガム、カロブビーンガム、ポリ酢酸ビニル（加水分解されていてよい）、ポリ酢酸ビニルと脂肪族カルボン酸のビニルエステルとの共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、エチレンと飽和脂肪族カルボン酸のビニルエステルと水和ポリシクロペンタジエンとの共重合体であることができる。

【0054】

特に、重合体(P)は、セルロース若しくはその誘導体の1種（特に、酢酸セルロース若しくは硫酸セルロース）、ポリエチレン、アラビアガム又はポリビニルアルコールであることができる。

【0055】

さらに詳しくは、重合体（P）は、セルロースの誘導体（例えば、酢酸セルロース、硫酸セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース又はカルボキシメチルセルロース）であることができる。

【0056】

最も好ましくは、重合体（P）は酢酸セルロースである。

【0057】

使用する化合物（C）は、ほとんどの場合、吸着体及び／又は触媒の担体である。

【0058】

当該化合物（C）は、無機酸化物、例えば、特に、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄又は酸化セリウムであることができる。

10

【0059】

また、化合物（C）はアルミノ珪酸塩であることもできる。

【0060】

最後に、化合物（C）は活性炭（特に、ココナッツ活性炭）であることができる。

【0061】

つまり、化合物（C）は、概して、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化セリウム、アルミノ珪酸塩及び活性炭から選択される。

【0062】

化合物（C）は、例えば、合成非晶質シリカからなる。

【0063】

20

このものは、ヒュームドシリカ、コロイドシリカ、シリカゲル、沈降シリカ又はそれらの混合物の1種であることができる。

【0064】

本発明の好ましい変形例によれば、化合物（C）は沈降シリカである。このものは、珪酸アルカリ金属（例えば珪酸ナトリウム）といった珪酸塩を沈殿させるために、酸性化剤（例えば硫酸）と反応させて沈降シリカの懸濁液を製造し、次いで通常は得られた沈降シリカを分離、特にろ過（ろ過ケーキの生成を伴う）し、最後に乾燥させる（通常は噴霧乾燥）ことによって製造できる。任意の方法を使用して沈降シリカを製造することができる：特に、酸性化剤を珪酸塩ストックに添加する方法、酸性化剤と珪酸塩を水及び珪酸のストックに全て同時に添加する又は一部同時に添加する方法。

30

【0065】

本発明の別の好ましい変形例によれば、化合物（C）は活性炭である。

【0066】

本発明の一実施形態によれば、1種以上の化合物（C）の混合物、特に沈降シリカと活性炭の混合物を使用する。

【0067】

本発明に従う方法の工程1）で使用する化合物（C）は、有利には、比較的高い比表面積を有する。当該化合物は、通常、特に沈降シリカ及び／又は活性炭の場合には、少なくとも $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも $200\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積、特に $450\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるBET比表面積を有する。

40

【0068】

化合物（C）は、通常、少なくとも $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $0.5\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の中央粒径を有する。

【0069】

化合物（C）が沈降シリカの場合には、この寸法は、好ましくは、特に $0.5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $0.5\sim20\text{ }\mu\text{m}$ 、例えば $2\sim15\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0070】

化合物（C）が活性炭（特にココナッツ活性炭）である場合には、この寸法は、好ましくは、特に $1\sim80\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $2\sim70\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0071】

50

本発明に従う方法の工程1)で使用する化合物(C)は、特にこれがシリカ、特に沈降シリカの場合に、好ましくは、 $260\text{ mL}/100\text{ g}$ 未満、特に $240\text{ mL}/100\text{ g}$ 未満、例えば $225\text{ mL}/100\text{ g}$ 未満のDOP吸油量を有する。そのDOP吸油量は、 $210\text{ mL}/100\text{ g}$ 未満、さらに $205\text{ mL}/100\text{ g}$ 未満であることができる。そのDOP吸油量は、少なくとも $80\text{ mL}/100\text{ g}$ であり、特に $145\text{ mL}/100\text{ g}$ を超える、例えば $180\text{ mL}/100\text{ g}$ を超えることができる。DOP吸油量は、基準法ISO 787/5に従い、フタル酸ジオクチルを使用して決定される(この測定は化合物(C)そのものについて実施される)。

【0072】

使用する化合物(C)は、特にこれがシリカ、特に沈降シリカ及び/又は活性炭の場合に、概して、 $280\text{ m}^2/\text{g}$ を超える、特に $300\text{ m}^2/\text{g}$ を超える、特に $330\text{ m}^2/\text{g}$ を超える、例えば $350\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるCTAB比表面積(基準法NF T 45007(1987年11月)に従って決定される外部表面積)を有する。これは、 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることができる。

【0073】

本発明に従う方法の工程1)では、

- ・ $260\text{ mL}/100\text{ g}$ 未満、特に $240\text{ mL}/100\text{ g}$ 未満、特に $225\text{ mL}/100\text{ g}$ 未満のDOP吸油量；
- ・ 25 nm 未満の直径の細孔から形成される、 $0.8\text{ mL}/\text{g}$ を超える、特に $0.9\text{ mL}/\text{g}$ を超える、例えば少なくとも $0.95\text{ mL}/\text{g}$ の細孔容積(V_{d25})(F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel及びJ. Rouquerol, 「Les Techniques de l'Ingénieur」, 2001年9月)に記載された、BJH法として知られているBarett、Joyner及びHalendaの方法によって決定される細孔容積)；
- ・ $280\text{ m}^2/\text{g}$ を超える、特に $300\text{ m}^2/\text{g}$ を超える、特に $330\text{ m}^2/\text{g}$ を超える、例えば $350\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるCTAB比表面積；及び
- ・好ましくは、 $450\text{ m}^2/\text{g}$ を超える、例えば $510\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるBET比表面積を有する特定の沈降シリカを特に使用することができる。

【0074】

この特定の沈降シリカは、 25 nm 未満の直径の細孔について、体積基準の細孔径分布の最大値に従い、 12 nm 未満、特に 8 nm の未満の孔径(d_p)を有することができる(Barett、Joyner及びHalendaの方法)。

【0075】

このものは、珪酸塩と酸性化剤とを反応させ、それにより沈降シリカを得、次いで、この懸濁液を分離し、乾燥させる(特に噴霧乾燥により)ことを含む方法によって製造することができる。ここで、該珪酸塩と酸性化剤との反応は、次の連続工程：

(i) 該反応に参与する珪酸塩の全量の一部を含む初期ストックを形成し、ここで、該初期ストック中の珪酸塩の濃度(SiO_2 として表される)は、 $10\sim50\text{ g/L}$ 、好ましくは $12\sim48\text{ g/L}$ 、特に $15\sim45\text{ g/L}$ であり、該初期ストックの温度は、 $40\sim65^\circ\text{C}$ であり；

(i') 随意に、 $3.5\sim8.5$ の反応媒体のpH値が得られるまで該ストックに酸性化剤を $5\sim30$ 分にわたって添加し；

(ii) 該ストックに、該酸性化剤及び残部量の珪酸塩を好ましくは同時に $20\sim150$ 分にわたって以下a)又はb)の流量で添加し、ここで、珪酸塩の添加量(SiO_2 として表される)/初期ストック中に存在する珪酸塩の量(SiO_2 として表される)の比は5を超えるものとし、

a) この同時添加の終了時に $3.5\sim8.5$ の反応媒体のpH値を生じさせる一定の流量；又は

b) 該反応媒体のpHを一定の値、すなわち $3.5\sim8.5$ に維持するように調節された酸性化剤の流量；

(iii) 工程 (ii) の終了時における反応媒体の pH 値が 6.0 を超える場合には、該反応媒体に該酸性化剤を 3～25 分にわたり添加して、3.5～6.0 の反応媒体の pH 値を得；そして

(iv) 前工程の終了時に得られた反応媒体を 5～60 分にわたり攪拌した状態を維持すること

に従って実施される。

【0076】

使用する化合物 (C) の粒子の表面は、特にこれが沈降シリカである場合に、まず、例えば少なくとも 1 個のアミノ、フェニル、アルキル、シアノ、ニトリル、アルコキシ、ヒドロキシル、アミド、チオ及び／又はハロゲン官能基を有する有機分子のグラフト又は吸収によって官能化できる。

10

【0077】

本発明の方法の一変形例によれば、化合物 (C) 及び重合体 (P) の溶液を押出器自体で、特に該押出器に一般的に備えられる 1 個以上のスクリュウの運動効果に基づき、互いに混合できる。

【0078】

本発明の方法の別の変形例によれば、化合物 (C) 及び重合体 (P) の溶液を、予め調製しておいた混合物の状態を押出器に導入する (工程 1) 。

【0079】

このときに、該混合物は、有利には、少なくとも 1 種の化合物 (C) を少なくとも 1 種の重合体 (P) 溶液と (に)、好ましくは攪拌しながら混合させる (添加する) ことによって得られる (工程 0) 。

特に、これは、最も均質な混合物を徐々に得るように、化合物 (C) を重合体 (P) 溶液に添加することによって実施される。この好ましい前工程は、化合物 (C) (固体状態) を、その溶媒の一つへの溶液の状態の重合体 (P) によって形成される媒体に分散させることになる。有利には、本発明に従う方法の工程 1) で使用される、この得られた混合物は、均質なペーストの状態である。ここで、ブレード又はピンを備える回転ミキサー、例えば Rotolab Zanchetta 型のもの、好ましくは中せん断速度回転すき刃ミキサー、特に Lodige 型のものを使用してもよいかもしれない。この混合は、室温 (設置場所の温度) で実行できる。

20

【0080】

重合体 (P) 溶液用の溶媒として、例えば次のものが使用できる：酢酸 (特に重合体 (P) が酢酸セルロースある場合)、水 (特に重合体 (P) が硫酸セルロース、ポリビニルアルコール又はアラビアガムの場合)、ナフテン系オイル (特に重合体 (P) がポリエチレンの場合) 。

30

【0081】

重合体 (P) が酢酸セルロースの場合には、当該重合体を、通常、酢酸と水の混合物に、例えば次の重量割合で溶解させる：

酢酸セルロース：10～25%；

酢酸：65～80%；及び

水：5～15%。

40

【0082】

工程 1) の前に形成される混合物又は重合体 (P) 溶液に溶媒 (例えば、重合体 (P) が酢酸セルロースである場合には酢酸) を添加して、特にその粘度を減少させることができる。

【0083】

工程 1) において使用する重合体 (P) と化合物 (C) との割合は、最終複合材料において望まれる割合に依存し、通常は、該複合材料が 10～95 重量%、好ましくは 15～45 重量%の重合体 (P) 含有量及び 5～90 重量%、好ましくは 55～85 重量%の化合物 (C) 含有量を有するようにする。

【0084】

50

好ましくは、工程 1) で使用する押出器は、二軸押出器（特に同時回転二軸押出器）、例えば、C l e x t r a l B C 2 1 型の押出器である。このとき、該押出器の作動圧力は、通常、1 0 ～ 4 0 b a r、例えば 2 0 ～ 3 0 b a r である。

【0085】

工程 1) で使用される押出器は、1 個又は好ましくは数個の穴（特に 1 ～ 2 0 0 個の穴、特に 2 0 ～ 2 0 0 個の穴、例えば 3 0 ～ 1 8 0 個の穴）の開いたプレートとその出口に備える。該開口の直径は、0. 1 ～ 2 m m、特に 0. 2 ～ 1 m m、例えば 0. 3 ～ 0. 5 m m であることができる。

【0086】

仮にこれが本発明の方法の一つの好ましくない変形例を構成するものであれば、工程 1) で使用する押出器を、該 1 個以上の穴から化合物 (C) 及び重合体 (P) 溶液を押し出すことを可能にする手段（例えばチャンバー内部のピストン）で置き換えることが可能である。

10

【0087】

この穴の開いたプレートは、押出器とブレード（切刃又はナイフ）との間に設置される。これらのブレードは、通常、造粒器を備える。例えば、2 ～ 1 0 個、特に 4 ～ 7 個のブレードが存在してよい。これらのブレードは、有利には、回転ブレード（回転切刃又は回転ナイフ）であり、それらの回転速度は、例えば、2 0 0 0 ～ 7 5 0 0 r p m、特に 3 0 0 0 ～ 5 0 0 0 r p m であることができる。

【0088】

20

一般に押出器内に収容される 1 個以上のスクリーにより、押出器内部の圧力下に置くことで、押出器に導入される材料を押出器の出口に向かって押し、そしてこれを上記穴あきプレートの 1 個以上の穴に強制的に通過させる。

【0089】

押出器（1 個以上の穴の開いたプレートを備える）の出口は、重合体 (P) 用の溶媒ではなくかつ重合体 (P) 溶液に使用される溶媒と少なくとも部分的に（好ましくは完全に）混和性のある液体を含む浴に開口している。この押出器（1 個以上の穴の開いたプレート）の出口をこの浴中に沈めることができる。

【0090】

ブレード（切刃又はナイフ。これらのブレード／ナイフは、好ましくは回転ブレード／ナイフである）を浴に沈める。これらのブレードは、押出器の出口から出て穴あきプレートの穴を通過する材料を切断するために、該穴あきプレートの 1 個以上の穴の極めて近くを通る。

30

【0091】

重合体 (P) 用の溶媒ではない液体として、例えば次のものが使用できる：水（特に重合体 (P) が酢酸セルロースであり、かつ、使用する溶媒が酢酸である場合）、酢酸の（希釈）水溶液（特に重合体 (P) が酢酸セルロースであり、かつ、使用する溶媒が酢酸である場合）、エタノール（特に重合体 (P) が硫酸セルロースであり、かつ、使用する溶媒が水の場合）、カルボン酸（特に重合体 (P) がポリビニルアルコールで、使用する溶媒が水の場合）、アルコール（特に重合体 (P) がアラビアガムで、使用する溶媒が（温）水の場合）、ヘキサン（特に重合体 (P) がポリエチレンで、使用する溶媒がナフテン系オイルの場合）。

40

【0092】

一般に、重合体 (P) 用の溶媒ではない液体として水を使用する。

【0093】

本発明に従う方法の工程 2) において、押出器内部で生じる圧力のため穴あきプレートの 1 個以上の穴を通った後に、該押出器の該出口から出た流出物（又は押出物）をブレード（又はナイフ）によりドロップの形態（流出物（又は押出物）の部分又はセグメント）に切断するが、ここで、該ドロップは、浴中で沈殿して複合材料の粒子又は要素（特に顆粒）になる。

50

【0094】

重合体（P）用の溶媒ではない液体は、随意に、工程2）の間に該浴に添加できる。

【0095】

この浴は、好ましくは、重合体（P）用の溶媒ではなくかつ重合体（P）溶液に使用される溶媒と少なくとも部分的に（好ましくは完全に）混和性のある液体の流れからなる。この流れの速度は、特に100～300 g／分、例えば200 g／分の押出器を出る処理量（流出物の）に対して、例えば5～20 L／分、特に8～15 L／分であることができる。

【0096】

重合体（P）用の溶媒ではない液体を含む浴は、一般に予備加熱される。

10

【0097】

つまり、好ましくは、本発明に従う製造方法の間、特に工程2）の間に、重合体（P）用の溶媒ではない液体を含む浴の温度は、特に重合体（P）が酢酸セルロースでありかつ該液体が水である場合には、25～80℃、特に45～70℃、例えば55～65℃である。

【0098】

工程2）においては、押出器から来る流出物（又は押出物）を切断することのほかに、重合体（P）を不溶性にする（沈殿させる）。つまり、工程2）では、用語「沈殿」は、通常、該重合体（P）用の溶媒ではなくかつ工程1）で使用される重合体（P）溶液に使用される溶媒と少なくとも部分的に（好ましくは完全に）混和性のある液体中での重合体（P）の不溶化を意味するものと解され、該重合体（P）の不溶化は、該重合体を、化合物（C）が分散される多孔質固体マトリックスに転化させる。

20

【0099】

次いで、工程2）の終了時に形成される生成物（又は複合材料の顆粒）を、任意の既知の分離又は回収手段により、浴から分離させる（工程3））。これらのものは、例えば、フィルターバッグにより回収される。

【0100】

工程4）では、回収された複合材料を洗浄して（1回以上の洗浄工程）、残留溶媒を少なくとも部分的に、好ましくは完全に除去する。この洗浄は、特に重合体（P）のために使用する溶媒が酢酸の場合には、水で実施できる（例えば、水中に数時間浸漬させることにより）。

30

【0101】

続いて、実行可能な（好ましくは光）ワイピング工程の後に、本発明に従う方法は、特に工程4）で使用した洗浄液を除去するための乾燥工程5）を含む。

【0102】

特に洗浄液が水であり、かつ、特に重合体（P）が酢酸セルロースの場合には、乾燥工程は、40～110℃の温度で、例えば通風装置（特にオープン又は流動床）内において通常2～60時間にわたり、特に4～30時間の間で実施できる。

【0103】

本発明に従う方法は、バッチ式で、又は好ましくは特にその工程1）及び2）において連続的に行うことができる。

40

【0104】

本発明に従う方法は、特に従来の顆粒の製造方法と比較して、とりわけ、少ない数の工程しか含まないという利益を与える。つまり、有利には、押出物は、該穴の開いたプレートの穴に入った後に、液体に開口（特に浸漬により）した押出器の出口にあるブレードにより切断されて、所望のサイズを有する顆粒になる。ここで、これらの顆粒は、互いにくっつくことなく直接硬化すると共に、洗浄工程及び乾燥工程しか必要としない。つまり、較正、篩い分け及び／又は粉碎工程は全く必要ない。

【0105】

本発明に従う方法は、有利には、特に化合物（C）が活性炭及び／又は特にシリカ（好

50

ましくは沈降シリカ)の場合には、使用する化合物(C)のろ過性と少なくとも同程度に高い、通常はそれよりも高いろ過性を有する複合材料を製造することを可能にする。この可能性は、使用する重合体(P)が酢酸セルロースの場合にはさらに大きくなり得る。

【0106】

同様に、好ましい態様では、本発明に従う方法は、特に重合体(P)が酢酸セルロースの場合で、特に化合物(C)が活性炭及び／又は特にシリカ(好ましくは沈降シリカ)の場合に、使用する化合物(C)の比表面積の大部分を保持する複合材料を得ることを可能にする。

【0107】

本発明に従う複合材料又は本発明の方法によって得られる(得ることができる)複合材料は、特に液体の担体として使用できる。

10

【0108】

液体としては、有機液体、例えば、有機酸、界面活性剤、ゴム／重合体用の有機添加剤及び農薬が挙げられる。

【0109】

液体としては次のものを使用することができる：防腐剤(特に燐酸及びプロピオン酸)、香料、着色剤、特に動物飼料用の液状補助食品(特に、ビタミン類(例えばビタミンE)及び塩化コリン)。

【0110】

本発明に従う複合材料又は本発明の方法によって得られる(得ることができる)複合材料は、触媒の担体として使用できる。

20

【0111】

また、当該複合材料は、特にバルク材又は薄膜材料用の添加剤としても使用できる。このものは、紙用の添加剤、塗料用の添加剤又は電池セパレーターを製造するための添加剤として使用できる。

【0112】

本発明に従う複合材料又は本発明の方法によって得られる(得ることができる)複合材料は、液体ろ過(例えばビールをろ過するための)又はガスろ過(特にクロマトグラフィーの際)のために使用できる。

【0113】

30

このものは、紙巻きタバコ用フィルターが特に有益な用途である。当該材料を、例えば、空洞フィルターに導入したり、又は該フィルターの部分の一つを構成する繊維のネットワーク内に分散させたりすることができる。当該材料は、有利には、タバコの煙の揮発性成分及び半揮発性成分の被吸収性が良好である。そのろ過性は、好ましくは、化合物(C)単独のろ過性に近く、さらにはそれを超える。その特徴は、そのフィルターにわたる圧力降下を適度に増大させ、しかも、タバコを吸ったときに、活性炭及びシリカといった従来の添加剤の場合よりもその煙中における微粒子の混入を少なくすることを可能にする。

【0114】

本発明の別の主題は、本発明に従う少なくとも1種の複合材料又は本発明の方法によって得られる(得ることができる)少なくとも1種の複合材料を含有する紙巻きタバコ用フィルターである。該複合材料は、少なくとも2種の異なる化合物(C)、例えば沈降シリカ及び活性炭を含むことができる。

40

【0115】

つまり、有利には、異なるタイプの数種の化合物(C)を含有する複合材料を、あたかも単一の添加剤であるかのように、慣用技術を使用して上記フィルターに導入することができる。したがって、本発明は、コスト及びフィルターの種類の点で利益を提供することを可能にする。

【0116】

次の実施例は本発明を例示するものであって、その範囲を限定するものではない。

【実施例】

50

【0117】

例1～4

例1～3では、化合物(C)として、粉末状の沈降シリカを出発材料として使用する。これは次の特徴を有する：

- ・BET比表面積： $550\text{ m}^2/\text{g}$ ；
- ・吸油量(DOP)： $200\text{ mL}/100\text{ g}$ ；
- ・中央粒径： $23\text{ }\mu\text{m}$ ；及び
- ・湿度(ISO 787/2基準法， 105°C ，2時間)：7%。

例1～3では、重合体(P)として、酢酸セルロースの酢酸溶液(酢酸セルロース溶液)を出発材料として使用する。具体的にいうと、使用した酢酸セルロース溶液は、18%の酢酸セルロース、11%の水及び71%の酢酸(重量%)を含有する。

【0118】

例1(本発明)

まず、 1390 g の沈降シリカを 3000 g の酢酸セルロース溶液に添加することによって混合物を調製した。

これを行うために、沈降シリカを酢酸セルロース溶液に徐々に添加し、ここで、この添加は攪拌しながら実施し(フレイムパドルを備えた攪拌器モーター)、均質な混合物を得た。得られた生成物をRotolab Zanchetta造粒器のボール内に置き、そこで該生成物を室温で5分間にわたり攪拌した(ローター速度： 500 rpm)。

次いで、得られた混合物を、液圧により作動するピストンプレスに導入した。このピストンプレスの出口は、同時回転二軸押出器(Clextral BC21)の入口に連結されている。使用した押出器の出口には、穴が36個開いたプレートが備えられており、この穴の直径は 0.5 mm である。

この36個の穴の開いたプレートを押出器と造粒器の7個の切刃との間に設置する。これらの切刃を回転ディスクに搭載し、穴あきプレートと直接接触した状態で 4950 rpm で回転させて上記穴を通過する混合物を切断した。これらの切刃を管によって囲まれた水の流れ中に沈めた。該水の流れを 60°C の一定温度で保持し、そして 150 L の容量の容器から水を循環状態でポンプによりくみ上げて、該回転ナイフのそばを通る管に送り、続いてフィルターバッグに通し、そして該容器に戻した。

ピストンプレス内部の圧力下に置いた状態で、沈降シリカと酢酸セルロースとの混合物を該液圧プレスの出口に向かって押出し、該押出器に押し入れる。次いで、該混合物をさらに 20 bar までの該押出器内部の圧力下に置き(ここで、該押出器は、 80 rpm で作動する)、それによって穴あきプレートの穴を通過させる。

該穴あきプレートのこれらの穴を通して押出器から出てくる流出物(すなわち押出物)を、該回転ディスク上に搭載された切刃によりドロップの形態に切断する。該ドロップは、水の流れ中で沈殿して顆粒となる。該水の流れを、該顆粒がこの流れによりフィルターバッグに運ばれるように調節する。該フィルターバッグのメッシュサイズは、得られた顆粒よりも小さく、そのため水の循環流れから顆粒を効果的に分離するのが確実になる。

次いで、顆粒をフィルターバッグから回収し、そして24時間にわたり水で洗浄して残留酢酸を除去する。

ワイピング後に、これらの顆粒を通風オープン内で24時間にわたり 80°C の温度で乾燥させた。

このようにして得られた複合材料(CM1)の特徴を表1に与える。

【0119】

例2(本発明)

ここでは、沈降シリカと酢酸セルロース溶液とを押出器自体において該押出器のスクリュウの運動効果により互いに混合させた。

これを行うために、沈降シリカを同時回転二軸押出器(Clextral BC21)の入口に重量測定供給器(Ktron)により1時間当たり 1.42 kg の速度で連続的に投入し、同時に、酢酸セルロース溶液を該押出器の入口にギア型ポンプにより1時間当

たり 3.15 kg の速度で連続的に投入した。

この同時回転二軸押出器は、90 cm の全長のスクリーを備えていた。該押出器の入口側には、まず 50 cm の長さにならって運搬部材が備えられ、続いて該スクリー中央には 10 cm の長さにならって混合（混練）部材が備えられ、続いて出口側には 30 cm の長さにならって運搬部材が備えられていた。

使用した押出器の出口には、穴が 36 個開いたプレートが備えられており、該穴の直径は 0.5 mm であった。

この 36 個の穴の開いたプレートを押出器と造粒器の 7 個の切刃との間に設置した。この切刃を回転ディスク上に搭載し、該穴あきプレートと直接接触した状態で 4950 rpm で回転させて、該穴を通過する混合物を切断した。これらの切刃を管によって囲まれた水の流れ中に沈めた。該水の流れを 60℃ の一定温度で保持し、そして 150 L の容量の容器から水を循環状態でポンプによりくみ上げて、該回転ナイフのそばを通る管に送り、続いてフィルターバッグに通し、そして該容器に戻した。

10

沈降シリカ及び酢酸セルロース溶液を押出器（80 rpm で作動する）に投入することによって、これらの材料を混合（混練）部材に輸送した。得られた混合物を押出器の出口に向かってさらに輸送し、そして 20 bar までの圧力下に置き、そして穴あきプレートの穴に通過させた。

該穴あきプレートのこれらの穴を通して押出器から出てくる流出物（すなわち押出物）を、該回転ディスク上に搭載された切刃によりドロップの形態に切断する。該ドロップは、水の流れ中で沈殿して顆粒となる。該水の流れを、該顆粒がこの流れによりフィルターバッグに運ばれるように調節する。該フィルターバッグのメッシュサイズは、得られた顆粒よりも小さく、そのため水の循環流れから顆粒を効果的に分離するのが確実になる。

20

次いで、顆粒をフィルターバッグから回収し、そして 24 時間にわたり水で洗浄して残留酢酸を除去する。

ワイピング後に、これらの顆粒を通風オープン内で 24 時間にわたり 80℃ の温度で乾燥させた。

このようにして得られた複合材料（CM2）の特徴を表 1 に与える。

【0120】

例 3（比較例）

まず、139 g の沈降シリカを 300 g の酢酸セルロース溶液に添加することによって混合物を調製した。

30

これを行うために、沈降シリカを酢酸セルロース溶液に徐々に添加し、ここで、この添加は攪拌しながら実施し（フレイムパドルを備えた攪拌器モーター）、均質な混合物を得た。得られた生成物を Rotolab Zanchetta 造粒器のボール内に置き、そこで該生成物を室温で 5 分間にわたり攪拌した（ローター速度：500 rpm）。

次いで、得られた混合物を Fuji Paudal 押出器の円筒スクリーン（500 μm の直径の穴が開いている）に導入し、該混合物を該スクリーンに通すローターを回転させることによって押出を実施し、これにより 500 μm の直径の円筒形押出物を生成させた。気流の適用により、数個の円筒形押出物が結合するのを制限することができた。

次いで、得られた押出物を、60℃ に予備加熱しておいた水に注ぎ、その際に、これらのものを 15 分間放置し、当該水を攪拌した。

40

この水から押出物を取り出した後に、この押出物を冷水で 5 回洗浄して（各洗浄時間：15 分）残留酢酸を除去した。

光ワイピング後に、この押出物を通風オープン内において 12 時間にわたり 95℃ の温度で乾燥させた。

このようにして得られた複合材料（参照番号 CCM）の特徴を表 1 に与える。

【0121】

【表 1】

表 1

	CM1	CM2	CMM
中央粒径 (μm)	583	595	715
Vd1 (cm^3/g)	0.94	1.01	0.55
結合指数 CI_N^*	0.91	0.89	0.02
平均孔径 (nm)	16.2	14.1	11.7
BET比表面積 (m^2/g)	287	290	380
シリカ含有量 (%)	70	70	70
酢酸セルロース含有量 (%)	30	30	30

* 本明細書に記載した結合力試験により測定

【0122】

特に、本発明に従う複合材料 (CM1、CM2) は、比較複合材料 (CMM) 及び活性炭単独 (結合指数 CI_N が 0.11 に等しい) よりも高い結合力を有することが分かる。

【0123】

例 4

タバコの煙流中における揮発性化合物及び半揮発性化合物の吸収特性を評価するために、例 1 及び 2 で得られた複合材料を、手作業で取り付けられた空洞フィルターが付属した基準 *Coresta Monitor* 番号 4 試料のタバコ部分から作られたタバコ試料に使用した。

このフィルターは、8mmの長さの酢酸セルロース部分であって、試験される添加剤で空洞が完全に充填されたもの (デッドボリュームなし) と、別の 8mm 長の酢酸セルロース部分とから作られている。試験される添加剤は、参考として、例 1 及び 2 からの複合材料の一つか、又はシリカ単独若しくは活性剤単独 (上記例において出発材料として使用したものに相当する) かのいずれかから作られている。これら後者の 2 つの場合には、フィルターにおけるシリカ又は炭素の使用量は、例 1 又は 2 からの複合材料を含有するフィルター中に存在するシリカの量に等しい。該添加剤を含有する空洞の長さは、約 9mm である。

このフィルターを手作業で取り付けた後に、それぞれのタバコ試料を 90 時間にわたり 60% の相対湿度及び 22℃ の温度で状態調整し、次いで *Borgwaldt* (RM20H) 20 位置回転喫煙機で喫煙を行った。

フィルターから出る煙は、気相しか通さない「ケンブリッジ」フィルターに入り、次いで、これはメタノールで満たされた冷却トラップによって回収される。

このようにして回収された揮発性化合物及び半揮発性化合物を、ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) によって分析した。

以下の表 2 に示した揮発性種及び半揮発性種の減少率は、同じタイプのタバコであるがただし 2 個の酢酸セルロース部分の間にある 9mm 長の空洞を空にしたままのものから得られた減少率に対して決定した。

【0124】

【表 2】

表 2

	CM1	CM2	シリカ	活性炭
シリカ含有量(%)	70	70	100	—
活性炭含有量(%)	—	—	—	100
使用量(mg)	107	107	75	75
	減少率(%)			
ピリジン	81	80	75	55
クロトンアルデヒド	44	45	34	71
アクロレイン	53	55	52	69
アセトン	66	66	64	68
アセトニトリル	58	60	52	61

10

【0125】

本発明に従う複合材料（CM1、CM2）は、非常に満足できる吸収特性を有することが分かる。これらの材料は、シリカ単独で得られる揮発性種及び半揮発性種の減少率を超える減少率を得ること及び活性炭単独で得られる減少率に全体として同等の減少率を得ることが可能であると共に、良好な結合力を獲得することを可能にする。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
A 2 4 D	3/16	(2006.01)	A 2 4 D	3/16
B 2 9 B	9/06	(2006.01)	B 2 9 B	9/06

(72)発明者 カーステン・ハベック
ドイツ連邦共和国79117フライブルグ、ニューハウザーストラッセ・10アー
(72)発明者 ジャンーフランソワ・ヴィオ
フランス国エフ69540イリニー、シャンテメール・インパス4
(72)発明者 フィリップ・ラペルゾンヌ
ドイツ連邦共和国79244ムンスタータル、ブララテンウェグ7

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開昭50-076219 (JP, A)
特開平05-339410 (JP, A)
特開2006-265468 (JP, A)
特開昭58-019339 (JP, A)
特表2010-503391 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1 / 1 2
C 0 8 K 3 / 0 4
C 0 8 K 3 / 3 6