

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0608762-0 A2**

(22) Data de Depósito: 27/03/2006  
(43) Data da Publicação: 15/03/2011  
(RPI 2097)



★ B R P I 0 6 0 8 7 6 2 A 2 ★

**(51) Int.Cl.:**

A24D 3/16  
B01J 20/28  
C01B 31/08  
C04B 38/00  
B01J 20/20

(54) Título: **MATERIAL DE CARBONO POROSO, ARTIGO PARA FUMAR, FILTRO PARA FUMAÇA, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UM MATERIAL**

(30) Prioridade Unionista: 29/03/2005 GB 0506278.1

(73) Titular(es): BRITISH AMERICAN TOBACCO  
(INVESTMENTS) LIMITED

(72) Inventor(es): ANDREW BLACKBURN, MARIA CASHMORE,  
OLEKSANDR KOZYCHENKO, PETER REX WHITE, STEPHEN  
ROBERT TENNISON

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT GB2006001102 de 27/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/103404 de 05/10/2006

(57) Resumo: MATERIAL DE CARBONO POROSO, ARTIGO PARA FUMAR, FILTRO PARA FUMAÇA, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UM MATERIAL Um material de carbono poroso adequado para a incorporação em filtros para fumaça para cigarros tem uma área de superfície BET de pelo menos 800 m<sup>2</sup>/g e uma estrutura de poro que inclui mesoporos e microporos. O volume de poro (como medido por adsorção de nitrogênio) é pelo menos 0,9 cm<sup>3</sup>/g e de 15 a 65% do volume de poro estão em mesoporos. A estrutura de poro do material fornece uma densidade aparente geralmente de menos do que 0,5 g/cm<sup>3</sup>. O material pode ser produzido carbonizando-se e ativando-se resinas orgânicas e pode estar na forma de pérolas para facilidade de manipulação.

“MATERIAL DE CARBONO POROSO, ARTIGO PARA FUMAR, FILTRO PARA FUMAÇA, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UM MATERIAL”

5 Esta invenção diz respeito aos materiais de carbono porosos e aos artigos para fumar e filtros para fumaça para tais incorporando tais materiais.

10 É bem conhecido incorporar materiais de carbono porosos em artigos para fumar e filtros para fumaça para tais de modo a reduzir o nível de certos materiais nocivos na fumaça. Os materiais de carbono porosos podem ser produzidos em muitos modos diferentes. As propriedades físicas de materiais de carbono porosos, incluindo a forma e tamanho de partículas, a distribuição de tamanhos de partícula em uma amostra, a taxa de atrito das partículas, o tamanho de poro, distribuição do tamanho de poro, e área de superfície, todos variam amplamente de acordo com a maneira em que eles  
15 foram produzidos. Estas variações afetam intensamente o desempenho ou adequabilidade do material como um adsorvente em ambientes diferentes.

Geralmente, quanto maior a área de superfície de um material poroso, mais eficaz ele é na adsorção. As áreas de superfície de materiais porosos são estimadas medindo-se a variação do volume de nitrogênio adsorvido pelo material com pressão parcial de nitrogênio em uma  
20 temperatura constante. A análise dos resultados por modelos matemáticos originados por Brunauer, Emmett e Teller resulta em um valor conhecido como a área de superfície BET.

25 Os materiais de carbono podem ser tratados de modo a aumentar suas áreas de superfície por um processo conhecido como ativação. Ativação pode ser efetuada, por exemplo aquecendo-se carbono que foi tratado com ácido fosfórico ou cloreto de zinco, ou aquecendo-se o carbono com vapor ou com dióxido de carbono. Ativação por dióxido de carbono é algumas vezes seguida por uma etapa de modificação de ar adicional, que

envolveu aquecimento do carbono em ar. O processo de ativação remove o material da superfície interna das partículas de carbono resultando em uma redução em peso, a perda de peso sendo proporcional ao período do tratamento.

5 A distribuição de tamanhos de poro em um material de carbono poroso também afeta suas características de adsorção. No presente relatório descritivo de patente, e de acordo com a nomenclatura usada por aqueles habilitados na técnica, poros em um material adsorvente são chamados “microporos” se seu tamanho de poro for menos do que 2 nm ( $< 2 \times 10^{-9}$  m) em diâmetro, e “mesoporos” se seu tamanho de poro estiver na faixa 10 de 2 a 50 nm. Poros são referidos como “macroporos” se seu tamanho de poro exceder 50 nm. Poros tendo diâmetros maiores do que 500 nm usualmente não contribuem significativamente para a absorvência de materiais porosos, Portanto para propósitos práticos, poros tendo diâmetros na faixa de 50 nm a 15 500 nm, mais tipicamente 50 a 300 nm ou 50 a 200 nm, podem ser classificados como macroporos.

Os volumes relativos de microporos, mesoporos e macroporos em um material poroso podem ser estimados usando técnicas de adsorção de nitrogênio e porosimetria de mercúrio bem conhecidas. Porosimetria de 20 mercúrio pode ser usada para estimar o volume de macro e mesoporos; adsorção de nitrogênio pode ser usada para estimar os volumes de micro e mesoporos, usando o assim chamado modelo matemático BJH. Entretanto, visto que as bases teóricas para as estimativas são diferentes, os valores obtidos pelos dois métodos não podem ser comparados diretamente entre si.

25 O carbono poroso pode ser produzido de fontes naturais. Por exemplo, carvão de coco é obtido pela carbonização da casca de coco; negro de fumo de fornalha é obtido pela pirólise ou combustão de resíduos de petróleo, e negro de fumo térmico é produzido de gás natural. Relatórios descritivos de Patente U.S. e Britânica N<sup>os</sup> US-3909449, US-4045368 e GB-

1383085 todos divulgam processos para produzir esferas de carvão ativado a partir de breu.

Materiais de carbono porosos também podem ser obtidos carbonizando-se resinas orgânicas. Por exemplo, a Publicação de Patente Internacional WO 02/12380 divulga um processo para produzir carbono poroso carbonizando-se uma resina orgânica que foi produzida condensando-se um componente nucleofílico tal como uma resina novolak, com um agente de reticulação eletrofilico tal como hexametileno tetramina na presença de um formador de poro tal como etileno glicol.

A Publicação de Patente Internacional WO 01/19904 divulga um processo para produzir carbono poroso monolítico carbonizando-se uma resina orgânica produzida por polimerização de um sistema tal como resorcinol/formaldeído, divinilbenzeno/cloreto de estireno vinilideno ou cloreto de vinilideno/divinilbenzeno, na presença de um tensoativo.

Materiais de carbono porosos também podem ser produzidos por aglomeração de partículas de carbono finas com aglutinantes. Por exemplo, o Relatório Descritivo de Patente U.S. US-3351071 divulga um processo para produzir partículas esféricas de carbono misturando-se agregado de cristalito de celulose e carbono ativo com água em um moinho, processando-se em esferas e secando-se. As partículas de carbono depois podem ser ativadas e usadas em filtros de cigarro.

O Relatório Descritivo de Patente U.S. US-4029600 divulga um processo para produzir material de carbono particulado misturando-se esferas de negro de fumo com uma resina aglutinante, e carbonizando-se e depois pulverizando-se a mistura.

O Relatório Descritivo de Patente Britânico GB-2395650 compara o efeito de vários materiais de carbono tendo vários volumes de microporo e mesoporo no gosto de fumaça de tabaco contendo flavorizantes tais como mentol. Os materiais de carbono com um volume de microporo de

não mais do que  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$  e um volume de mesoporo de pelo menos  $0,25 \text{ cm}^3$  por grama são estabelecidos para absorver menos mentol do que materiais com distribuições de tamanho de poro diferentes, e portanto são considerados serem mais adequados para o uso em um filtro de cigarro em  
5 cigarros flavorizados.

A Publicação de Patente Internacional Nº WO/03/059096A1 divulga cigarros compreendendo um bastão de tabaco e um componente de filtro tendo uma cavidade enchida com carbono em pérola de forma esférica com diâmetros de  $0,2$  a  $0,7 \text{ mm}$ , áreas de superfície BET na faixa de  $1000$  a  
10  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ , e uma distribuição do tamanho de poro predominantemente na faixa de microporos e mesoporos pequenos.

De acordo com esta invenção, nós identificamos uma classe de materiais de carbono porosos que são particularmente eficazes em reduzir um ou mais componentes prejudiciais de fumaça de tabaco.

15 Os materiais da presente invenção são caracterizados por uma combinação de propriedades físicas.

De acordo com um aspecto da presente invenção é fornecido um material de carbono poroso tendo uma área de superfície BET de pelo menos  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , uma densidade de não mais do que  $0,5 \text{ g/cm}^3$ , uma estrutura  
20 de poro que inclui mesoporos e microporos, e um volume de poro (como medido por adsorção de nitrogênio) de pelo menos  $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Os materiais de carbono porosos da invenção preferivelmente têm uma densidade aparente menor do que  $0,5 \text{ g/cm}^3$ . Os valores superiores típicos para a faixa de densidades dos materiais de carbono da presente  
25 invenção são  $0,45 \text{ g/cm}^3$ ,  $0,40 \text{ g/cm}^3$ , e  $0,35 \text{ g/cm}^3$ . Preferivelmente, a densidade aparente dos materiais de carbono da invenção está na faixa de  $0,5$  a  $0,2 \text{ g/cm}^3$ .

Os materiais de carbono da invenção também podem ser caracterizados por sua estrutura de poro ao invés da densidade.

De acordo com este aspecto da invenção, é fornecido um material de carbono poroso tendo uma área de superfície BET de pelo menos 800 m<sup>2</sup>/g, uma estrutura de poro que inclui mesoporos e microporos, e um volume de poro (como medido por adsorção de nitrogênio) de pelo menos 0,9 cm<sup>3</sup>/g, de 15 a 65% do qual está em mesoporos.

Os materiais de carbono porosos preferidos da invenção também podem ser caracterizados por uma estrutura de poro em que o volume de poro (como medido por adsorção de nitrogênio) é pelo menos 1,0 cm<sup>3</sup>/g, mas menos do que 20% do volume de poro está em poros de 2 a 10 nm. Usualmente menos do que 15%, e freqüentemente menos do que 10% do volume de poro combinado está em poros de 2 a 10 nm.

A densidade e estrutura de poro de material de carbono poroso são estritamente relacionadas. Geralmente, verificou-se que em amostras de materiais de carbono da invenção, quanto mais alto o volume combinado de micro-, meso- e macroporos, mais baixa a densidade, porque os poros aumentam o volume de uma massa dada de material sem aumentar seu peso. Além disso, conforme a densidade diminui, então a proporção de macro- e mesoporos para microporos aumenta. Isto quer dizer, no geral, quanto mais baixa a densidade do material de carbono da invenção, mais alta a proporção do volume de poro em mesoporos e macroporos comparada com o volume de poro em microporos. Entretanto a correlação entre densidade e volume de poro, como determinado pela adsorção de nitrogênio, não é precisa. Conseqüentemente, alguns materiais de carbono da invenção tendo a estrutura de poro definida em cada um dos dois parágrafos precedentes podem ter densidades maiores do que 0,5 g/cm<sup>3</sup>, por exemplo densidades de até 0,52, 0,55, 0,60 ou 0,65 g/cm<sup>3</sup>. Reciprocamente, alguns materiais de carbono da invenção podem ter densidades menores do que 0,5 g/cm<sup>3</sup> e uma estrutura de poros em que menos do que 15% (por exemplo, 12%, 10% ou 5%) do volume de mesoporo e microporo combinado está em mesoporos.

A falta de correlação completa entre densidade e estrutura de micro- e mesoporo surge porque a técnica de adsorção de nitrogênio usada para estimar a distribuição do tamanho de poro não é capaz de detectar tamanhos de poro maiores do que cerca de 50 nm. O volume de poro total de um material estimado por técnicas de adsorção de nitrogênio portanto corresponde aos volumes de poro combinados de microporos e mesoporos. O volume de macroporo de um material não é revelado por esta técnica. Assim, onde os materiais de carbono da invenção têm uma densidade baixa e uma proporção relativamente baixa de mesoporos, como detectado por adsorção de nitrogênio, a densidade baixa é atribuível a um volume de poro relativamente alto na faixa de macroporo imediatamente próximo à faixa de mesoporo, isto é, na faixa de 50 nm a 500 nm. Embora os volumes de poro na faixa de macroporo possam ser estimados por porosimetria de mercúrio, os resultados obtidos usando esta técnica não igualam-se àqueles obtidos usando adsorção de nitrogênio. Conseqüentemente é difícil estimar precisamente o volume de poro de um material através da faixa completa de tamanhos de poro de 2 a 500 nm.

A invenção também inclui um artigo para fumar compreendendo material para fumar e um material de carbono poroso de acordo com a invenção.

A área de superfície BET dos materiais de carbono porosos preferidos da invenção é pelo menos 800 m<sup>2</sup>/g, preferivelmente pelo menos 900 m<sup>2</sup>/g, e desejavelmente pelo menos 1000 m<sup>2</sup>/g. Os valores típicos para a área de superfície BET de materiais de carbono da invenção são de cerca de 1000, 1100, 1150, 1200, 1250 e 1300 m<sup>2</sup>/g. Os materiais de carbono porosos com áreas de superfície BET de até 1250 m<sup>2</sup>/g, por exemplo, 1000 a 1250 m<sup>2</sup>/g, são os mais preferidos.

Os materiais de carbono porosos da invenção preferivelmente têm um volume de poro (como estimado por adsorção de nitrogênio) de pelo

menos 0,95 g/cm<sup>3</sup>, e desejavelmente pelo menos 1 g/cm<sup>3</sup>. Os materiais de carbono com volumes de poro de pelo menos 1,1 cm<sup>3</sup>/g são particularmente úteis como um adsorvente para fumaça de tabaco. Os valores típicos para os volumes de poro dos materiais de carbono da invenção são 1,15 cm<sup>3</sup>/g, 1,2 cm<sup>3</sup>/g, 1,25 cm<sup>3</sup>/g e 1,3 cm<sup>3</sup>/g. Usualmente, o volume de poro combinado estará na faixa de 1,1 a 2,0 cm<sup>3</sup>/g. Os materiais de carbono de acordo com a invenção com volumes de poro significativamente mais altos do que 2,1 cm<sup>3</sup>/g, por exemplo 2,2 ou 2,3 cm<sup>3</sup>/g são baixos em densidade e portanto são menos fáceis para manusear em equipamento de produção de cigarro. Tais materiais de carbono são menos favoráveis para o uso em cigarros ou filtros para fumaça por esta razão.

Nos materiais de carbono preferidos da presente invenção, pelo menos 30% mas desejavelmente não mais do que 65% do volume de poro (como estimado por adsorção de nitrogênio) está em mesoporos. Valores mínimos típicos para o volume de mesoporos como uma porcentagem dos volumes de microporo e mesoporo combinados dos materiais de carbono da invenção são 35%, 40% ou 45%. Valores máximos típicos para tais volumes são 65%, 60% e 55%. Preferivelmente o volume de mesoporo dos materiais de carbono da invenção está na faixa de 35 a 55% do volume de mesoporo e microporo combinado.

Os materiais de carbono porosos da invenção podem ser obtidos de qualquer fonte. Entretanto, materiais de carbono porosos da invenção que são formados de resina orgânica carbonizada são preferidos para materiais de carbono porosos obtidos de outras fontes, por exemplo, carvão de coco. Exemplos de resinas adequadas incluem resinas aromáticas substituídas por hidroxila tais como àquelas derivadas de fenol, bis-fenol A, aminofenóis ou resorcinol, e resinas não fenólicas tais como àquelas derivadas de estireno e vinil pirrolidona ou de estireno e divinil benzeno. Resinas aromáticas substituídas por hidróxi são preferidas, especialmente àquelas derivadas de



fenóis.

Os materiais de carbono preferidos da invenção são obtidos condensando-se um componente nucleofílico com um agente de reticulação eletrofilico na presença de um formador de poro, como descrito na WO-A-02/12380 (incorporado aqui por referência).

A invenção especificamente inclui um processo para produzir um material de carbono poroso compreendendo as etapas de condensar um componente nucleofílico com um agente de reticulação eletrofilico na presença de um formador de poro para formar uma resina, carbonizar a resina e ativar o material de carbono resultante.

A reação para formar a resina pode ser realizada na presença de um catalisador. Um solvente também pode ser usado, mas preferivelmente o formador de poro também age como solvente. O componente nucleofílico pode ser, por exemplo, uma resina fenólica, tal como uma resina novolak, ou uma outra resina com base em copolímeros de compostos fenólicos, tais como m-amino-fenol, difenóis tais como resorcinol, hidroquinona, ou aminas tais como anilina, melamina ou uréia com aldeídos tais como formaldeído, furfural ou salicilaldeído. O agente de reticulação pode ser, por exemplo, formaldeído, furfural ou hexametileno-tetramina. O formador de poro pode ser, por exemplo, um diol, um diol-éter, um éster cíclico, uma amida cíclica ou linear substituída ou álcoois de amino. Etileno glicol e dietileno glicol são preferidos. Detalhes de materiais adequados são descritos na Publicação de Patente Internacional Nº WO 02/12380 A2, os conteúdos da qual são incorporados aqui por referência. As resinas preferidas para o uso na produção dos materiais de carbono porosos da invenção são resinas novolak reticuladas com hexametileno tetramina na presença de etileno glicol.

O formador de poro é preferivelmente usado em quantidades suficientes para dissolver os componentes do sistema de resina. A razão em peso de formador de poro para os componentes do sistema de resina é

preferivelmente pelo menos 1:1. O agente de reticulação é normalmente usado em uma quantidade de 5 a 40 partes em peso (pep) por 100 partes em peso dos componentes nucleofílicos, tipicamente de 10 a 30 (por exemplo, 10, 15 ou 20) pep de agente de reticulação por 100 pep de componente nucleofílico.

As resinas preferidas têm pesos moleculares médios ponderados (PM) na faixa de 300 a 3000 antes da reticulação. Onde resinas novolak são usadas, resinas com valores de PM na extremidade mais baixa desta escala são líquidos viscosos, e na extremidade mais alta das escalas são sólidos com pontos de fusão na zona de 100°C. Resinas novolak de PM menor do que 2000 e preferivelmente menor do que 1500 formam resinas que, na carbonização, tendem a produzir carbonos com distribuições de tamanho de poro desejadas usando quantidades mais baixas de formador de poro.

Como descrito na WO 02/12380 A2 (incorporada aqui por referência), as condições de reação para a resina podem ser controladas de modo que o material resultante esteja na forma de pérolas com uma faixa desejada do tamanho de partícula. As pérolas podem ser formadas vertendo-se uma solução de pré polímero do componente eletrofílico, o agente de reticulação nucleofílico e o formador de poro em um meio de suspensão líquida quente em que a mistura é imiscível, tal como óleo mineral, agitando a mistura, por exemplo, por agitação, para formar uma suspensão de glóbulos de resina, e permitindo que a resina solidifique em pérolas. O tamanho de partícula médio das pérolas dependerá do processo de agitação e sua intensidade, da temperatura e viscosidade do meio de suspensão, da temperatura e viscosidade da solução de pré polímero e da razão em volume da solução de pré polímero e do meio de suspensão. As condições precisas necessárias para obter um tamanho de partícula desejado podem facilmente ser estabelecidas por experimento de rotina. As pérolas depois são separadas

do meio de suspensão, completamente lavadas ou secas a vácuo, e depois aquecidas para causar carbonização.

A distribuição do tamanho de poro do material de carbono ativado é afetada por vários fatores, incluindo a natureza do componente eletrofilico e os agentes de reticulação usados, a presença de um catalisador, a presença de um solvente, e a taxa de reação. Temperaturas mais altas e a presença de um catalisador tendem a promover porosidades mais altas no material de carbono. A transferência de calor no sistema de reação também influencia a porosidade. Mudanças de temperatura repentinas ou rápidas tendem a reduzir a formação de microporos, e favorecer a formação de mesoporos. A separação do material de carbono do formador de poro em temperaturas baixas antes da carbonização, por exemplo, por lavagem ou secagem a vácuo, também afeta a distribuição do tamanho de poro. Os materiais de carbono que foram tratados para remover o formador de poro antes da carbonização têm volumes de mesoporo mais altos do que materiais similares em que o formador de poro é expelido durante a carbonização.

A carbonização da resina é preferivelmente efetuada aquecendo-se em uma atmosfera inerte a uma temperatura de 600 a 850°C ou mais. O material de carbono resultante depois pode ser ativado por exemplo por tratamento em ar a 400 a 450°C, em vapor a 750°C ou mais ou dióxido de carbono a 800°C ou mais.

Verificou-se que uma classe particular de materiais de carbono porosos é particularmente eficaz na adsorção de cianeto de hidrogênio da fase de vapor da fumaça de tabaco. Estes materiais são formados carbonizando-se uma resina orgânica contendo nitrogênio, por exemplo uma resina orgânica formada condensando-se um componente nucleofilico com um agente de reticulação contendo nitrogênio, tal como hexametilenotetramina ou melamina ou produzidos de precursores nucleofilicos tal como amino fenóis.

Sem desejar estar limitado por qualquer teoria, é considerado

que quando a resina orgânica contendo nitrogênio é carbonizada, o material de carbono poroso resultante conterá sítios de nitrogênio residual ou nitrogênio, com os quais acredita-se que o HCN interaja particular e intensamente.

- 5 O material de carbono poroso pode ser um estrutura monolítica, adaptado para o uso em um filtro para um artigo para fumar. Por exemplo o material pode ser formado em um elemento de filtro cilíndrico com uma passagem axial que permite que o fluxo em massa da fumaça através dela embora levando a fumaça em contato com o material de carbono.
- 10 Preferivelmente entretanto, o material de carbono poroso é particulado.

- Quando o material de carbono poroso particulado é incorporado nos artigos para fumar tais como cigarros, ou filtros para fumaça para tais, a quantidade de material para cada cigarro ou filtro deve ser medida e liberada com precisão alta. A forma e tamanho das partículas, e a
- 15 distribuição do tamanho de partícula afetam o fluxo e manipulação do material. Assim, carvão de coco tem uma distribuição ampla de tamanho de partícula, e uma taxa de atrito alta, e portanto tende a produzir poeira, que pode interferir com a operação do mecanismo de velocidade alta. Também, visto que partículas de carvão de coco são irregulares em forma, elas têm
- 20 características de fluxo relativamente deficientes, que criam dificuldades em medir a liberação de material no cigarro ou filtro.

- Preferivelmente o material de carbono poroso está na forma de micropérolas, isto é, partículas geralmente esféricas de 50 a 1000  $\mu\text{m}$  em tamanho. As características de fluxo de micropérolas são particularmente
- 25 favoráveis em facilitar a manipulação na fabricação de artigos para fumar e filtros para fumaça para tais.

Filtros para fumaça tipicamente compreendem um bastão curto de material absorvente tal como acetato de celulose. Um método para incorporar o material de carbono poroso particulado no filtro é formando-se

uma fibra bruta do material absorvente, passando a fibra bruta continuamente através de uma primeira estação em que a fibra bruta é impregnada com um plastificador tal como triacetina, uma segunda estação em que as partículas de material de carbono poroso são alimentadas a partir de um alimentador na fibra bruta e portanto para outro processamento em um elemento de filtro. Contanto que o fluxo de material de carbono do alimentador à fibra bruta, e a taxa de movimento da fibra bruta sejam uniformes, o carregamento da fibra bruta com material de carbono também será uniforme. Certos materiais de carbono entretanto, em particular carbono de coco, têm características de fluxo deficientes. As partículas tendem a ficar juntas devido à sua forma irregular e não uniforme. Conseqüentemente o carregamento do material à fibra bruta de filtro é difícil para controlar. Usando os materiais de carbono porosos particulados na forma de micropérolas, o risco de adesão e de carregamento irregular da fibra bruta é muito reduzido.

Uma outra vantagem de usar material de carbono poroso particulado formado de resinas orgânicas em artigos para fumar ou filtro para fumaça surgem do fato de que tais materiais têm taxas de atrito relativamente baixas comparado com carvão natural. Quanto mais alta a taxa de atrito de um material particulado, mais poeira ele gera durante a manipulação. A poeira interfere com os processos de fabricação, especialmente processos de velocidade alta como usados para fabricar cigarros ou filtros de cigarro. Na produção de materiais de carbono porosos de resina orgânica carbonizada, as condições de reação para a resina podem ser controladas de modo que as partículas resultantes de carbono tenham uma taxa de atrito reduzida quando comparado, por exemplo, com carvão de coco.

Uma outra propriedade física de material de carbono poroso particulado que afeta sua adequabilidade para o uso em artigos para fumar ou filtro para fumaça é seu tamanho de partícula, e mais particularmente sua distribuição do tamanho de partícula. Os materiais de carbono porosos da

invenção preferivelmente têm um tamanho de partícula médio na faixa de 50 a 1000  $\mu\text{m}$ , desejavelmente de 100 a 700  $\mu\text{m}$ . Para a filtração da fumaça de tabaco, materiais de carbono porosos com tamanho de partículas médio menores, por exemplo, 150 a 250  $\mu\text{m}$ , usualmente desempenham melhor do que os materiais com tamanho de partícula médio maior, por exemplo, 250 a 500  $\mu\text{m}$ , que por sua vez usualmente desempenham melhor do que materiais com uma partícula média na faixa de 500 a 1000  $\mu\text{m}$ .

Qualquer amostra de material particulado terá uma distribuição estatística de tamanhos de partícula em torno de um valor médio. A razão do nonagésimo percentil (D90) para o décimo percentil (D10) fornece uma medida (D90/D10) da difusão da distribuição de tamanho de partícula na amostra. Para o carvão de coco o tamanho de partícula médio tipicamente estará na faixa 100 a 1000  $\mu\text{m}$ , com uma razão de D90/D10 de 20 ou mais, uma proporção significativa das partículas sendo de menos do que 20  $\mu\text{m}$  em tamanho. Esta distribuição do tamanho de partícula relativamente ampla pode resultar em distribuição irregular do carvão no filtro, e um risco elevado de contaminação de fabricação por poeira.

Na produção de materiais de carbono porosos de resina orgânica carbonizada, as condições de reação para a resina podem ser controladas de modo que o material resultante tenha uma distribuição mais estreita do tamanho de partícula quando comparado, por exemplo, com carvão de coco. Os materiais de carbono da invenção preferivelmente têm uma distribuição do tamanho de partícula D90/D10 que é pelo menos 10, desejavelmente pelo menos 5, e o mais vantajosamente de cerca de 2.

Materiais que são substancialmente isentos de poeira geram menos problemas de manipulação e contaminação na fabricação de artigos para fumar e filtros para fumaça. O material de carbono poroso da invenção portanto também é preferível e substancialmente isento de partículas menores do que 10 microns. Desejavelmente ele também é substancialmente isento de

partículas menores do que 20 microns, e o mais vantajosamente ele é isento de partículas menores do que 30 microns.

Os artigos para fumar da invenção podem tomar qualquer forma. Por exemplo o artigo para fumar pode ser um em que o tabaco é fumado acendendo-se o material para fumar e inalando-se os produtos de combustão, como por exemplo em um cigarro, charuto ou cigarrilha. Alternativamente o artigo para fumar pode ser um em que o material para fumar é aquecido a uma temperatura em que a decomposição aos produtos de pirólise ocorre sem combustão. Tais artigos são bem conhecidos e incorporam meios elétricos ou outros meios de aquecimento tais como um elemento de carvão.

Em particular o artigo para fumar pode compreender um bastão de material para fumar opcionalmente em um invólucro, com ou sem um filtro. O invólucro pode ser de papel, folha de tabaco ou tabaco reconstituído. Alternativamente, onde, por exemplo, o artigo para fumar é intencionado a produzir emissões baixas de fumaça secundária, ou níveis mais baixos de produtos de pirólise na fumaça primária, o invólucro pode ser composto de material inorgânico não inflamável tal como um material cerâmico. O filtro pode ser de qualquer material adequado, por exemplo acetato de celulose fibroso, polipropileno ou polietileno, ou papel.

O material para fumar é preferivelmente tabaco mas pode ser um material para fumar que não tabaco. Exemplos de materiais para fumar que não tabaco são material vegetal bruto e curado, incluindo materiais de fruta, e um material para fumar sintético tal como pode ser produzido de alginatos e uma substância geradora de aerossol tal como etileno glicol. O material para fumar pode compreender uma combinação de materiais para fumar de tabaco e que não tabaco. Onde o material para fumar compreende tabaco, o tabaco pode ser de qualquer tipo adequado, ou uma combinação destes, incluindo lâmina ou haste curados ao ar, curados por chama, curados

por combustão, ou curados ao sol, e podem ter sido processados usando qualquer processo apropriado. Por exemplo, o tabaco pode ser cortado, picado, expandido ou reconstituído. O material para fumar também pode incluir aditivos convencionais, tais como melhoradores, corantes, umectantes  
5 (tais como glicerol e propileno glicol), e flavorizantes (tais como açúcar, alcaçuz e cacau).

O material de carbono poroso pode ser incorporado no material para fumar. Conseqüentemente, a invenção inclui material para fumar que incorpora um material de carbono poroso tendo qualquer uma das  
10 características descritas acima em relação à invenção.

Preferivelmente, o artigo para fumar compreende um filtro, e o material de carbono poroso é incorporado no filtro.

A presente invenção também inclui um filtro para fumaça para um artigo para fumar compreendendo um material de carbono poroso da  
15 invenção. O filtro para fumaça pode estar na forma de um recipiente para um artigo para fumar, tal como um recipiente de cigarro ou charuto, ou pode ser produzido como uma ponta de filtro para a incorporação de um artigo para fumar.

O filtro para fumaça pode ser de qualquer construção  
20 convencional. Por exemplo ele pode estar na forma de uma ponta de filtro “dalmatian” compreendendo uma seção de material de filtro fibroso, um tal acetato de celulose, o material de carbono poroso estando na forma particulada e distribuído por toda a seção. Alternativamente o filtro pode estar na forma de um filtro de “cavidade”, compreendendo seções múltiplas, o  
25 material de carbono poroso sendo confinado a uma tal seção. Por exemplo o material de carbono poroso pode encontrar-se entre duas seções adjacentes do material de filtro fibroso.

O filtro para fumaça também pode compreender outros materiais adsorventes tais como uma resina de troca de íon, um zeólito, sílica,



alumina ou amberlita.

Os artigos para fumar preferidos da invenção são cigarros, compreendendo um bastão de tabaco, invólucro, e um filtro, o material de carbono poroso sendo incorporado em um filtro.

5 A invenção também inclui um processo para tratar produtos de decomposição de um material para fumar compreendendo contatar os produtos de decomposição com um material de carbono poroso da invenção.

De modo que a invenção possa ser melhor entendida, formas de realização preferidas desta agora serão descritas, por via de exemplo  
10 apenas - em que a referência será feita às Figuras seguintes:

Figura 1- que é um gráfico.

Figura 2 - que é um gráfico.

Figura 3 - que é um gráfico.

Figura 4a - que é um gráfico.

15 Figura 4b - que é um gráfico.

Figura 4c - que é um gráfico.

Figura 4d - que é um gráfico.

Figura 4e - que é um gráfico.

Figura 4f - que é um gráfico.

20 Figura 4g - que é um gráfico.

Figura 4h - que é um gráfico.

Figura 4i - que é um gráfico.

Figura 4j - que é um gráfico.

Figura 4k - que é um gráfico.

25 Figura 5 - que é um gráfico.

Figura 6 - que é um gráfico.

Figura 7 - que é uma representação diagramática de um artigo para fumar.

Figura 8 - que é uma representação diagramática de um artigo

para fumar.

Referindo-se à Tabela 1, amostras de resinas orgânicas foram preparadas misturando-se 100 partes em peso das resinas de fenol-formaldeído novolak comercialmente disponíveis especificadas na Tabela 1 com formador de poro de etileno glicol nas proporções indicadas na Tabela 1 na temperatura elevada e com agitação para realçar a formação de uma solução clara, a temperatura da qual depois foi estabilizada a 65 a 70°C. Agente de reticulação de hexametileno tetramina ("hexamina") depois foi adicionado nas proporções indicadas na Tabela 1. A mistura agitada resultante depois foi aquecida até a temperatura e durante o tempo de reação especificado.

Os graus comerciais de resinas novolak usadas foram J1058F disponível da Hexion Specialty Chemicals Inc (antigamente Borden Chemical inc), com PM de cerca de 2400 e contendo 5% em peso de hexametileno tetramina, TPR210, com PM de cerca de 1030, contendo ácido salicílico para catalisar a reticulação, e J1089F, com PM de cerca de 1110.

Em cada caso, a solução viscosa resultante foi vertida como uma corrente com agitação em 2 a 4 vezes seu volume de um óleo mineral pré aquecido (115 a 120°C) contendo 0, 5% em volume de um óleo secante (conhecido comercialmente como óleo Danish) para retardar coalescência. A temperatura de emulsão resultante inicialmente caiu para 105 a 110°C, mas em outro aquecimento a reticulação ocorreu a cerca de 115 a 120°C. Outro aquecimento na taxa de cerca de 0, 5°C por minuto até 150°C foi aplicado para concluir a reação. Depois do esfriamento, as pérolas resultantes de resina foram separadas por filtração do óleo e lavadas várias vezes com água quente para remover a maioria do etileno glicol e uma quantidade pequena (menos do que 5% do total) de polímero de peso molecular baixo. A resina esférica porosa resultante, contendo água, óleo residual, formador de poro residual e fração de peso molecular baixo foi carbonizada aquecendo-se a 800°C para

produzir material de carbono poroso esférico. O material de carbono depois foi ativado com vapor superaquecido, ou dióxido de carbono para obter a redução do peso ou “remoção por combustão” indicada na Tabela 1.

Tabela 1

| Ex. Nº |                      | Precursor de Resina |                   |                                           |
|--------|----------------------|---------------------|-------------------|-------------------------------------------|
|        | Etileno Glicol (PEP) | Hexamina (PEP)      | Novolak (100 PEP) | Condições de Ativação                     |
| 1      | 200                  | 15                  | J1058F            | Vapor a 850°C                             |
| 2      | 200                  | 11                  | “                 | 34% (CO <sub>2</sub> + modificação de ar) |
| 3      | 200                  | 11                  | “                 | 34% (CO <sub>2</sub> )                    |
| 4      | 200                  | 11                  | “                 | 38                                        |
| 5      | 200                  | 11                  | “                 | 34% (CO <sub>2</sub> )                    |
| 6      | 300                  | 11                  | “                 | 33% (CO <sub>2</sub> )                    |
| 7      | 200                  | 15                  | “                 | 37% (CO <sub>2</sub> )                    |
| 8      | 400                  | 11                  | “                 | 36% (CO <sub>2</sub> + modificação de ar) |
| 9      | 400                  | 11                  | “                 | 36% (CO <sub>2</sub> )                    |
| 10     | 600                  | 11                  | “                 | 36% (CO <sub>2</sub> )                    |
| 11     | 200                  | 11                  | “                 | 53% (CO <sub>2</sub> )                    |
| 12     | 400                  | 11                  | “                 | 37% (CO <sub>2</sub> )                    |
| 13     | 400                  | 11                  | “                 | 37% (CO <sub>2</sub> + modificação de ar) |

5                      As pérolas resultantes exibiram durabilidade alta e taxa de atrito muito baixa quando comparadas com o derivado de carbono de casca de coco. Em particular, quando manipuladas fisicamente, as pérolas tiveram pouco ou nenhum efeito de sujeira nas mãos quando esfregadas, e quando fisicamente agitadas formaram muito pouca poeira. As pérolas também

10 tiveram características de fluxo excelentes, a forma esférica das pérolas fazendo com que o material fluísse facilmente e formasse montes muito mais planos, isto é, pilhas cônicas com um ângulo de queda muito mais baixo, ou ângulo de repouso, do que carbono natural.

15                      Para os propósitos de comparação, duas outras amostras do material de carbono (Exemplos comparativos B e C) foram preparadas por uma técnica similar àquela descrita acima, usando os ingredientes e condições de ativação referidos na Tabela 2. Uma amostra do carvão de coco comercialmente disponível, grau 208C também foi usada para os propósitos de comparação (Exemplo comparativo A).

Tabela 2

| Ex. Nº | Formador de poro                    | Precursor de Resina | Resina                    | Condições de Ativação  |
|--------|-------------------------------------|---------------------|---------------------------|------------------------|
| B      | 100 pep de etileno glicol           | 11 pep de hexamina  | 100 pep de Novolak J1058F | 36% (CO <sub>2</sub> ) |
| C      | água                                |                     | m-amino-fenol-formaldeído | 27% (CO <sub>2</sub> ) |
| A      | Grau 208C de carvão ativado de coco |                     |                           | -                      |

As Figuras 1 a 3 mostram a distribuição de tamanho de poro como determinado por porosimetria de mercúrio para os materiais de carbono porosos dos Exemplos 3 e 9, e Exemplo comparativo A (carvão de coco). Em cada gráfico, a ordenada à esquerda indica o logaritmo (log) da intrusão diferencial de mercúrio na amostra em ml/g, a ordenada à direita indica a intrusão cumulativa de mercúrio em ml/g e a abscissa indica, em uma escala logarítmica, o diâmetro do tamanho de poro em nanômetros na faixa de 5 nm -  $1 \times 10^6$  nm. O pico grande ao lado esquerdo de cada gráfico é causado pela intrusão de mercúrio nos espaços vazios entre partículas individuais dentro da amostra. Os picos para o lado direito do gráfico são causados pela intrusão de mercúrio nos micro, meso e macroporos.

As Figuras 4a a k mostram a distribuição de tamanho de poro para as amostras do material como determinado por adsorção de nitrogênio. Nestes desenhos, o tamanho de poro médio em unidades Angstrom é plotado em uma escala logarítmica na abscissa contra um valor indicativo do número de poros de um tamanho particular obtido de estudos de adsorção de nitrogênio, que é o diferencial do volume de poro com respeito ao logaritmo do tamanho de poro ( $dV/d\log R$ ).

A área de superfície BET e a porosidade dos materiais de carbono porosos ativados descritas nas Tabelas 1 e 2 são mostradas na Tabela 3, e as propriedades correspondentes de amostras comparativas A, B e C são mostradas na Tabela 4. As áreas de superfície BET foram calculadas usando o método BET em uma faixa de pressão parcial para nitrogênio ( $P/P_0N_2$ ) de 0,

07 a 0, 3. As figuras mostraram que a adsorção de nitrogênio é a quantidade de nitrogênio em mililitros adsorvida sob condições ambientais por grama de amostra de carbono em uma pressão de nitrogênio relativa (P/Po) de 0, 98, mas normalizada pela gravidade específica de nitrogênio líquido na temperatura correspondente.

Tabela 3

| Ex. N <sup>o</sup> | Tamanho da pérola (μm) | Área de superfície BET m/g | Absorção de nitrogênio cm <sup>3</sup> /g | Densidade aparente g/cm <sup>3</sup> | Volume de Poros Total cm <sup>3</sup> /g (por N <sub>2</sub> ) | Volume de mesoporo cm <sup>3</sup> /g (por N <sub>2</sub> ) | Volume de microporo cm <sup>3</sup> /g (por N <sub>2</sub> ) | % de Microporo (por N <sub>2</sub> ) | % de Mesoporo (por N <sub>2</sub> ) |
|--------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 1                  | 250 a 500              | 918                        | 1, 05                                     |                                      | 1, 26                                                          | 0, 66                                                       | 0, 60                                                        | 47, 62                               | 53, 38                              |
| 2                  | 250 a 500              | 1077                       | 1, 04                                     | 0, 41                                | 1, 30                                                          | 0, 58                                                       | 0, 72                                                        | 55, 38                               | 44, 62                              |
| 3                  | 250 a 500              | 1094                       | 1, 09                                     | 0, 41                                | 1, 35                                                          | 0, 62                                                       | 0, 73                                                        | 54, 07                               | 45, 93                              |
| 4                  | 250 a 500              | 1155                       | 1.16                                      | 0, 59                                | 1, 41                                                          | 0, 66                                                       | 0, 75                                                        | 53, 19                               | 46, 81                              |
| 5                  | 150 a 250              | 1057                       | 1.14                                      | 0, 39                                | 1, 42                                                          | 0, 68                                                       | 0, 74                                                        | 52, 11                               | 47, 89                              |
| 6                  | 250 a 500              | 1165                       | 1, 25                                     | 0, 27                                | 1, 51                                                          | 0, 73                                                       | 0, 78                                                        | 51, 66                               | 48, 34                              |
| 7                  | 250 a 500              | 1057                       | 1, 23                                     | 0, 36                                | 1, 51                                                          | 0, 79                                                       | 0, 72                                                        | 47, 68                               | 52, 32                              |
| 8                  | 250 a 500              | 1203                       | 1, 27                                     | 0, 23                                | 1, 53                                                          | 0, 72                                                       | 0, 81                                                        | 52, 94                               | 47, 06                              |
| 9                  | 250 a 500              | 1230                       | 1, 36                                     | 0, 23                                | 1, 62                                                          | 0, 79                                                       | 0, 83                                                        | 51, 23                               | 48, 77                              |
| 10                 | 250 a 500              | 1139                       | 1, 37                                     | 0, 25                                | 1, 62                                                          | 0, 87                                                       | 0, 75                                                        | 46, 30                               | 53, 70                              |
| 11                 | 250 a 500              | 1466                       | 1, 48                                     | 0, 33                                | 1, 68                                                          | 0, 84                                                       | 0, 84                                                        | 50, 00                               | 50, 00                              |
| 12                 | 500 a 1000             | 1085                       | 1, 44                                     | 0, 22                                | 1, 73                                                          | 0, 96                                                       | 0, 77                                                        | 44, 51                               | 55, 49                              |
| 13                 | 500 a 1000             | 1186                       | 1, 60                                     | 0, 20                                | 1, 86                                                          | 1, 08                                                       | 0, 78                                                        | 41, 94                               | 58, 06                              |

Tabela 4

| Ex N <sup>o</sup> | Tamanho da pérola (μm) | Área de superfície BET m/g | Absorção de nitrogênio cm <sup>3</sup> /g | Densidade aparente g/cm <sup>3</sup> | Volume de Poros Total cm <sup>3</sup> /g | Volume de mesoporo cm <sup>3</sup> /g | Volume de microporo cm <sup>3</sup> /g | % de Microporo | % de Mesoporo |
|-------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|----------------|---------------|
| A                 |                        | 996                        | 0, 55                                     | 0, 5                                 | 0, 78                                    | 0, 04                                 | 0, 74                                  | 94, 87         | 5, 13         |
| B                 | 250 a 500              | 1040                       | 0, 6                                      | 0, 61                                | 0, 87                                    | 0, 09                                 | 0, 78                                  | 89, 66         | 10, 34        |
| C                 | 250 a 500              | 726                        | 0, 65                                     | 0, 59                                | 0, 9                                     | 0, 31                                 | 0, 59                                  | 65, 56         | 34, 44        |

A Tabela 5 fornece outros detalhes da distribuição de tamanho de poro dos Exemplos 2, 3, 4, 7, 8, 9, 12 e 13, e dos exemplos comparativos A e C.

Tabela 5

| Exemplo Nº | Distribuição de tamanho de poro (adsorção de N <sub>2</sub> ).<br>(% de volume de poro total por tamanho de poro) |           |          |        |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------|--------|
|            | > 10 nm                                                                                                           | 5 a 10 nm | 2 a 5 nm | < 2 nm |
| 2          | 34, 62                                                                                                            | 5, 38     | 7, 69    | 52, 31 |
| 3          | 36, 30                                                                                                            | 6, 67     | 6, 67    | 50, 37 |
| 4          | 34, 04                                                                                                            | 8, 51     | 7, 80    | 49, 65 |
| 7          | 46, 00                                                                                                            | 4, 00     | 5, 33    | 44, 67 |
| 8          | 39, 87                                                                                                            | 3, 92     | 7, 84    | 48, 37 |
| 9          | 42, 59                                                                                                            | 3, 09     | 5, 56    | 48, 77 |
| 12         | 51, 45                                                                                                            | 2, 31     | 4, 05    | 42, 20 |
| 13         | 53, 76                                                                                                            | 2, 15     | 4, 84    | 39, 25 |
| A          | 1, 28                                                                                                             | 1, 28     | 7, 69    | 89, 74 |
| C          | 31, 11                                                                                                            | 1, 11     | 5, 56    | 62, 22 |

Pode ser observado a partir das Tabelas acima e Figuras 1 a 4a-k que os materiais de carbono da invenção têm distribuição de tamanho de poros que estende-se sobre as faixas de micro-, meso- e, algumas vezes, macroporo. Embora adsorção de nitrogênio não possa ser usada para estimar volumes de macroporo, a presença de volumes de macroporo significantes é indicada pelo grau de inclinação positivo da curva de distribuição de tamanho de poro em direção à extremidade superior da faixa de medição da adsorção de nitrogênio, como observado para os Exemplos 8 (Fig. 4f), 9 (Fig. 4g), 10 (Fig. 4e) 12 (Fig. 4g) e 13 (Fig. 4i). A presença de macroporos pode ser confirmada por estudos de porosimetria de mercúrio, como mostrado nas Figuras 2 e 3.

Também pode ser observado a partir das medições da adsorção de nitrogênio que existe um intervalo mínimo na distribuição de tamanho de poro dos materiais de carbono dos Exemplos da invenção, em cada caso na faixa de 2 a 10 nm. Dentro desta faixa os mesoporos respondem por menos do que 20% do meso e volumes de microporos combinados, usualmente menos do que 15% e mais freqüentemente menos do que 10% do volume combinado.

O efeito dos materiais de carbono dos exemplos em fumaça de tabaco foi testado preparando-se cigarros padrão compreendendo um bastão envolvido em papel do tabaco de estilo combinado US e um filtro para

fumaça de 27 mm em comprimento conectado ao bastão por um papel de formação da ponta. Cada filtro foi composto de dois tampões de acetato de celulose separados por uma cavidade de 3 a 5 mm contendo uma amostra de 60 mg do material, o comprimento da cavidade sendo ajustado para acomodar a amostra firmemente. Os cigarros foram fumados até dentro de 3 mm da extremidade do papel de formação da ponta em uma máquina de fumaça de cigarro convencional de acordo com um regime de fumo padrão ISO. Os níveis de compostos de carbonila voláteis foram estimados capturando-se a fumaça primária inteira para cada cigarro em 2, 4-dinitrofenil hidrazina estabilizada com um tampão, e analisados quanto aos componentes aldeídicos por cromatografia líquida (HPLC) com um sistema de detecção ultravioleta. Níveis de componentes de fase de vapor da fumaça foram estimados passando-se a fumaça primária através de uma almofada de filtro Cambridge de 44 mm para remover o material particulado, coletando a fase de vapor da fumaça em um saco 31 Tedlar, e analisando o vapor por GCMS. Níveis de cianeto de hidrogênio (HCN) na fumaça foram estimados capturando-se a fumaça primária inteira em uma solução aquosa de hidróxido de sódio e submetendo a solução à análise de fluxo contínuo. Cada teste foi repetido em quatro amostras, e as médias calculadas em cada caso. Para cada amostra, testes comparativos foram realizados usando uma amostra de controle, compreendendo um cigarro com um filtro idêntico tendo uma cavidade vazia de 4 mm em comprimento, e uma amostra com uma cavidade contendo 60 mg de carvão de coco.

A Tabela 6 resume os resultados analíticos para 1, 3-butadieno e cianeto de hidrogênio (HCN). De modo a comparar os desempenhos convenientemente com respeito ao carvão de coco, os resultados para cada amostra foram normalizados com respeito aos resultados para o carvão de coco. Os dados normalizada são plotados nas Figuras 5 e 6, que são diagramas de dispersão que esboçam a porcentagem de redução em 1, 3-

butadieno e HCN, normalizada com respeito ao carvão de coco do exemplo comparativo A, contra o volume combinado total de meso- e microporos, e a% em volume de microporo respectivamente.

Tabela 6

| Exemplo N <sup>o</sup> | % de redução de 1, 3-Butadieno v, controle | % de redução de 1, 3-Butadieno Normalizada para o Exemplo A | % de redução de HCN v, controle | % de redução de HCN Normalizada para o Exemplo A |
|------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|
| 2                      | 46, 09                                     | 1, 70                                                       | 54, 09                          | 1, 05                                            |
| 3                      | 57, 34                                     | 2, 12                                                       | 58, 55                          | 1, 14                                            |
| 4                      | 70, 68                                     | 2, 61                                                       | 60, 77                          | 1, 18                                            |
| 5                      | 64, 25                                     | 2, 38                                                       | 78, 56                          | 1, 53                                            |
| 6                      | 53, 74                                     | 1, 99                                                       | 85, 22                          | 1, 66                                            |
| 7                      | 73, 94                                     | 2, 73                                                       | 79, 38                          | 1, 54                                            |
| 8                      | 60, 03                                     | 2, 22                                                       | 78, 83                          | 1, 53                                            |
| 9                      | 71, 48                                     | 2, 64                                                       | 84, 62                          | 1, 65                                            |
| 10                     | 73, 94                                     | 2, 73                                                       | 79, 38                          | 1, 54                                            |
| 11                     | 57, 50                                     | 2, 13                                                       | 73, 18                          | 1, 42                                            |
| 12                     | 56, 58                                     | 2, 09                                                       | 75, 01                          | 1, 46                                            |
| 13                     | 50, 72                                     | 1, 88                                                       | 64, 82                          | 1, 26                                            |
| A                      | 27, 05                                     | 1, 00                                                       | 51, 41                          | 1, 00                                            |
| B                      | 20, 33                                     | 0, 75                                                       | 36, 22                          | 0, 70                                            |
| C                      | 12, 88                                     | 0, 48                                                       | 22, 24                          | 0, 43                                            |

5 Como pode ser observado dos dados e Figuras 5 e 6, os materiais de carbono da invenção, com volumes de poro totais mais altos e proporções mais altas de volumes de mesoporo do que carvão de coco desempenharam-se significativamente melhor em relação à adsorção de HCN e, especialmente 1, 3-butadieno, da fumaça de tabaco.

10 Os materiais testados mostraram características de adsorção similares em relação aos Exemplos A, B e C para acroleína, proprionaldeído, crotonaldeído, metil-etil cetona e butiraldeído.

15 A Tabela 7 resume as propriedades de cinco outros exemplos de materiais de carbono de acordo com a invenção na forma de micropérolas (Exemplos 14 a 18), juntamente com dois exemplos comparativos, também na forma de micropérolas na mesma faixa de tamanho de partícula (Exemplos D e E). Todas as pérolas tiveram um tamanho de partícula na faixa de 250 a 500 microns.

O material de carbono do Exemplo 14 é similar àquele do



exemplo comparativo C, e foi preparado a partir de uma resina (MAP) produzida polimerizando-se m-amino-fenol e formaldeído na presença de água como o formador de poro, mas as pérolas foram submetidas à ativação mais extensiva em dióxido de carbono para obter uma área de superfície mais alta. Embora os mesoporos formem uma proporção relativamente baixa do volume de meso- e microporo combinado desta amostra, sua densidade aparente também é baixa, indicando que um volume de poro significativo encontra-se em macroporos pequenos, não detectados por adsorção de nitrogênio.

10                   O material de carbono do exemplo 15 foi preparado carbonizando-se um polímero comercialmente disponível de estireno e divinil pirrolidona (SDP) e ativando-se em dióxido de carbono.

15                   O material de carbono do Exemplo 16 foi preparado a partir de uma resina de fenol-formaldeído (PF) obtida polimerizando-se 100 pep de fenol e formaldeído na presença de 200 pep de etileno glicol como o formador de poro, sem nenhum agente de reticulação adicional. O polímero resultante foi lavado, carbonizado e depois ativado em dióxido de carbono para obter remoção por combustão a 40%.

20                   O material de carbono do Exemplo 17 foi preparado a partir de uma resina de fenol formaldeído (PF) obtida em uma maneira similar àquela do Exemplo 16, mas usando 175 pep de etileno glicol, com lavagem adicional e em dióxido de carbono para obter uma remoção por combustão de 36%.

25                   O material de carbono do Exemplo 18 foi preparado a partir de uma resina de fenol formaldeído (PF) em uma maneira similar àquela do Exemplo 17, usando 150 pep de etileno glicol. Como o material do Exemplo 14, os mesoporos formam uma proporção relativamente baixa do volume de meso- e microporo combinado desta amostra, contudo sua densidade aparente também é baixa, indicando que um volume de poro significativo encontra-se em macroporos pequenos, não detectados por adsorção de nitrogênio.

O material de carbono do Exemplo comparativo D foi preparado usando um polímero de estireno vinil pirolideno similar àquele usado no Exemplo 15. O material resultante teve um volume de micro e mesoporo combinado mais baixo e uma densidade relativamente alta.

5 O material de carbono do Exemplo comparativo E foi preparado usando uma resina de fenol-formaldeído obtida em uma maneira similar àquela do Exemplo 17. O material resultante teve uma proporção mais baixa de volume de mesoporo, e uma densidade mais alta.

10 Os desempenhos dos materiais de carbono em reduzir os componentes de formaldeído, acetaldeído, 1, 3-butadieno e HCN da fumaça de tabaco foram testados, usando os mesmos procedimentos de teste como descrito acima. Os resultados são também apresentados na Tabela 7. Os desempenhos são avaliados em termos da% de reduções dos analitos na fumaça de tabaco, normalizadas com respeito às reduções correspondentes  
15 medidas usando carbono da casca de coco.

Pode ser observado que os materiais de carbono de acordo com a invenção desempenham melhor com respeito ao carbono da casca de coco na remoção de pelo menos três dos quatro analitos da fumaça testados, e que os exemplos comparativos desempenharam pior do que o carbono da  
20 casca de coco em relação a todos os quatro dos analitos.

Tabela 7

| Ex N <sup>o</sup> | Resina | S.A. BET m <sup>2</sup> /g | Densidade Aparente g/cm <sup>3</sup> | Vol. de mesoporo cm <sup>3</sup> /g | Vol. de microporo cm <sup>3</sup> /g | Vol de poro combinado cm <sup>3</sup> /g | % de vol de mesoporo | % de reduções normalizadas |             |                |      |
|-------------------|--------|----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|----------------------|----------------------------|-------------|----------------|------|
|                   |        |                            |                                      |                                     |                                      |                                          |                      | Formaldeído                | Acetaldeído | 1, 3-butadieno | HCN  |
| 14                | MAP    | 1059                       | 0,35                                 | 0,16                                | 0,75                                 | 0,91                                     | 17,6                 | 1,26                       | 1,09        | 0,79           | 1,66 |
| 15                | SVP    | 1638                       | 0,36                                 | 0,50                                | 0,91                                 | 1,41                                     | 35,5                 | 0,54                       | 1,04        | 2,06           | 1,01 |
| 16                | PF     | 1055                       | 0,25                                 | 0,90                                | 0,57                                 | 1,47                                     | ,61,2                | 2,00                       | 1,62        | 2,71           | 1,54 |
| 17                | PF     | 1119                       | 0,33                                 | 0,83                                | 0,77                                 | 1,60                                     | 51,9                 | 1,09                       | 1,07        | 1,80           | 0,96 |
| 18                | PF     | 1075                       | 0,30                                 | 0,05                                | 0,97                                 | 1,02                                     | 4,90                 | 1,42                       | 1,42        | 2,26           | 1,08 |
| D                 | SVP    | 1048                       | 0,51                                 | 0,22                                | 0,64                                 | 0,86                                     | 25,6                 | 0,52                       | 0,48        | 0,40           | 0,69 |
| E                 | PF     | 1085                       | 0,60                                 | 0,13                                | 0,81                                 | 0,94                                     | 13,8                 | 0,67                       | 0,67        | 0,60           | 0,32 |

Formas de realização específicas de artigos para fumar e filtros para fumaça de acordo com a invenção agora serão descritas por via de

exemplo apenas com referência às Figuras 6 e 7 em que a Figura 6 é uma elevação lateral, parcialmente em seção transversal longitudinal e parcialmente separada de um artigo para fumar com um filtro para fumaça de acordo com a invenção.

5 A Figura 7 é uma vista similar à Figura 6 de um artigo para fumar com um filtro para fumaça alternativo de acordo com a invenção.

Nos desenhos, que são sem escala, características similares são dadas como numerais de referência.

10 Referindo-se aos desenhos, as Figuras 7 e 8 ilustram artigos para fumar na forma de cigarros tendo um bastão 1 de tabaco envolvido em um invólucro 2 ligado a um filtro para fumaça 3 por meio de um papel de formação da ponta 4. Para clareza, o papel de formação da ponta 4 é mostrado espaçado do invólucro 2, mas de fato eles se encontrarão em contato direto.

15 Na Figura 7, o filtro para fumaça 3 compreende dois elementos de filtro cilíndricos 3a e 3b. O primeiro elemento de filtro 3a na extremidade da boca do filtro é de 15 mm em comprimento, composto de fibra bruta de acetato de celulose impregnada com 7% em peso de plastificador de triacetina tendo um 25 mm de queda de pressão de coluna d'água em seu comprimento. O segundo elemento de filtro 3b, posicionado adjacente ao bastão 1 é de 12  
20 mm em comprimento, tem uma queda de pressão de coluna d'água de 90 mm em seu comprimento, e compreende 80 mg de fibra bruta de acetato de celulose impregnada com 4% em peso de triacetina e tem 30 mg de um material de carbono ativado poroso de acordo com a invenção distribuídos uniformemente por todo seu volume em um estilo de "Dalmatian".

25 O cigarro mostrado na Figura 8 é similar àquele da Figura 7 exceto que o filtro para fumaça 3 tem três elementos de filtro cilíndricos, coaxiais 3a, 3b e 3c. O primeiro elemento de filtro 3a na extremidade da boca do cigarro é de 10 mm em comprimento, e composto de fibra bruta de acetato de celulose impregnada com 7% em peso de plastificador de triacetina. O

segundo elemento de filtro 3b, posicionado adjacente ao primeiro elemento de filtro 3a é uma cavidade de 7 mm em comprimento contendo 100 mg de um material de carbono ativado poroso de acordo com a invenção. O terceiro elemento de filtro 3c adjacente ao segundo elemento de filtro 3b é de 10 mm em comprimento e compreende fibra bruta de acetato de celulose impregnada com 7% em peso de triacetina. Um anel de furos de ventilação 5 é formado no papel de formação da ponta 4 em um plano radial A-A que libera o ar no segundo elemento de filtro 3b de cerca de 3 mm a jusante da junção com o terceiro elemento de filtro 3c quando a fumaça é inalado através do cigarro.

Em resumo, os Exemplos fornecem um material de carbono poroso adequado para a incorporação em filtros para fumaça para cigarros que tem uma área de superfície BET de pelo menos  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  e uma estrutura de poro que inclui mesoporos e microporos. O volume de poro (como medido por adsorção de nitrogênio) é de pelo menos  $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$  e de 15 a 65% do volume de poro estão nos mesoporos. A estrutura de poro do material fornece uma densidade aparente geralmente menor do que  $0,5 \text{ g/cm}^3$ . O material pode ser produzido carbonizando-se e ativando-se resinas orgânicas e pode estar na forma de pérolas para facilidade de manipulação.

Várias modificações e variações dos aspectos descritos da invenção estarão evidentes àqueles habilitados na técnica sem divergir do escopo e espírito da invenção. Embora a invenção fosse descrita em relação às formas de realização preferidas específicas, deve ser entendido que a invenção conforme reivindicada não deve ser excessivamente limitada a tais formas de realização específicas. De fato, várias modificações dos modos descritos de realizar a invenção que são óbvios àqueles habilitados nos campos relevantes são intencionados a estar dentro do escopo das reivindicações seguintes.

## REIVINDICAÇÕES

1. Material de carbono poroso, caracterizado pelo fato de que tem uma área de superfície BET de pelo menos  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , uma densidade de não mais do que  $0,5 \text{ g/cm}^3$ , uma estrutura de poro que inclui mesoporos e microporos, e um volume de poro (como medido por adsorção de nitrogênio) de pelo menos  $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

2. Material de carbono poroso, caracterizado pelo fato de que tem uma área de superfície BET de pelo menos  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , uma estrutura de poro que inclui mesoporos e microporos, e um volume de poro (como medido por adsorção de nitrogênio) de pelo menos  $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ , de 15 a 65% do qual estão nos mesoporos.

3. Material de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o volume de poro (como medido por adsorção de nitrogênio) é de pelo menos  $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$  e de 30 a 65% do volume de poro estão nos mesoporos.

4. Material de acordo com a reivindicação 2 ou reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que menos do que 20% do volume de poro estão nos poros tendo diâmetros na faixa 2 a 10 nm.

5. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 4, caracterizado pelo fato de que tem uma densidade aparente de não mais do que  $0,5 \text{ g/cm}^3$ .

6. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que tem uma área de superfície BET de 1000 a  $1250 \text{ m}^2/\text{g}$ .

7. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o volume de poro nos microporos e mesoporos é de  $1,1$  a  $2 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

8. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que de 35 a 55% do volume de poro estão nos

mesoporos.

9. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que está na forma particulada.

5 10. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de que está na forma de micropérolas.

11. Material de acordo com a reivindicação 9 ou reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que tem um tamanho de partícula médio de 50 a 1000 microns.

10 12. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações de 9 a 11, caracterizado pelo fato de que tem uma distribuição do tamanho de partícula D90/D10 de pelo menos 10.

13. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações de 9 a 12, caracterizado pelo fato de que é substancialmente isento de partículas menores do que 10 microns.

15 14. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de que é composto de uma resina orgânica carbonizada.

15. Material de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a resina orgânica contém nitrogênio.

20 16. Material de acordo com a reivindicação 14 ou reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a resina é produzida condensando-se um componente nucleofílico com um agente de reticulação eletrofílico na presença de um formador de poro.

25 17. Material de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o componente nucleofílico ou o agente de reticulação é um composto de nitrogênio orgânico.

18. Material de acordo com a reivindicação 16 ou reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o componente nucleofílico compreende uma resina novolak.

19. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 18, caracterizado pelo fato de que o agente de reticulação compreende hexametileno tetramina.

5 20. Material de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 19, caracterizado pelo fato de que o formador de poro compreende etileno glicol.

21. Artigo para fumar, caracterizado pelo fato de que compreende material para fumar e um material como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 20.

10 22. Artigo para fumar de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que compreende um bastão de material para fumar e um filtro, e o material de carbono poroso é incorporado no filtro.

15 23. Filtro para fumaça, caracterizado pelo fato de que é para um artigo para fumar compreendendo um material como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 20.

20 24. Processo para produzir um material como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 15, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de condensar um componente nucleofílico com um agente de reticulação eletrofílico na presença de um formador de poro para formar uma resina, carbonizando a resina e ativando o material de carbono resultante.

25 25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o componente nucleofílico ou o agente de reticulação é um composto de nitrogênio orgânico.

26 26. Processo de acordo com a reivindicação 24 e reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o componente nucleofílico compreende uma resina novolak.

27. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 24 a 26, caracterizado pelo fato de que o agente de reticulação compreende

hexametileno tetramina.

28. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 24 a 27, caracterizado pelo fato de que o formador de poro é etileno glicol.



FIG. 1

Exemplo A - Porosimetria  
Intrusão v diâmetro do Poro

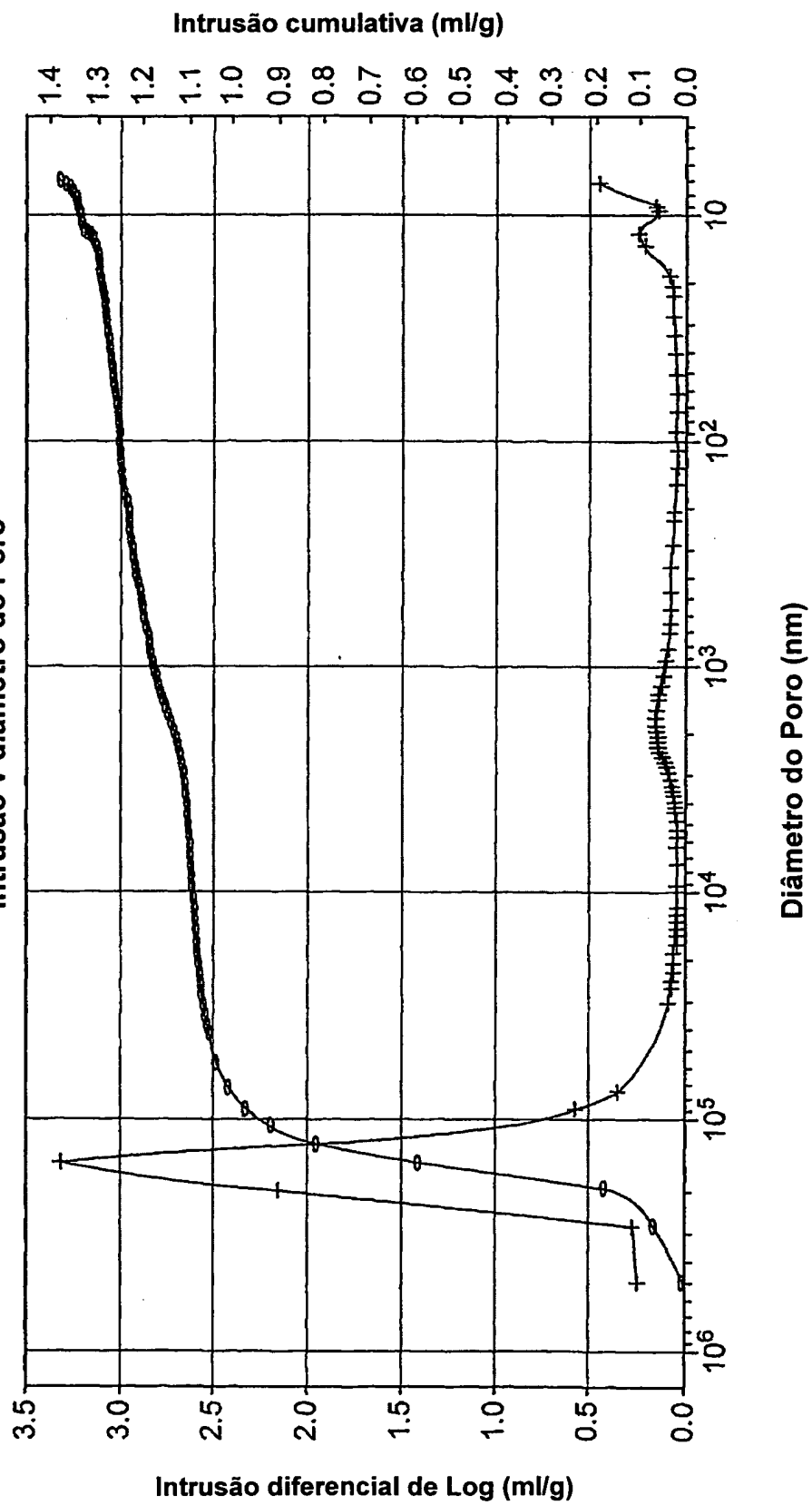


FIG. 2

Exemplo 3 -Porosimetria (Hg)  
Intrusão diferencial de Log v diâmetro do poro

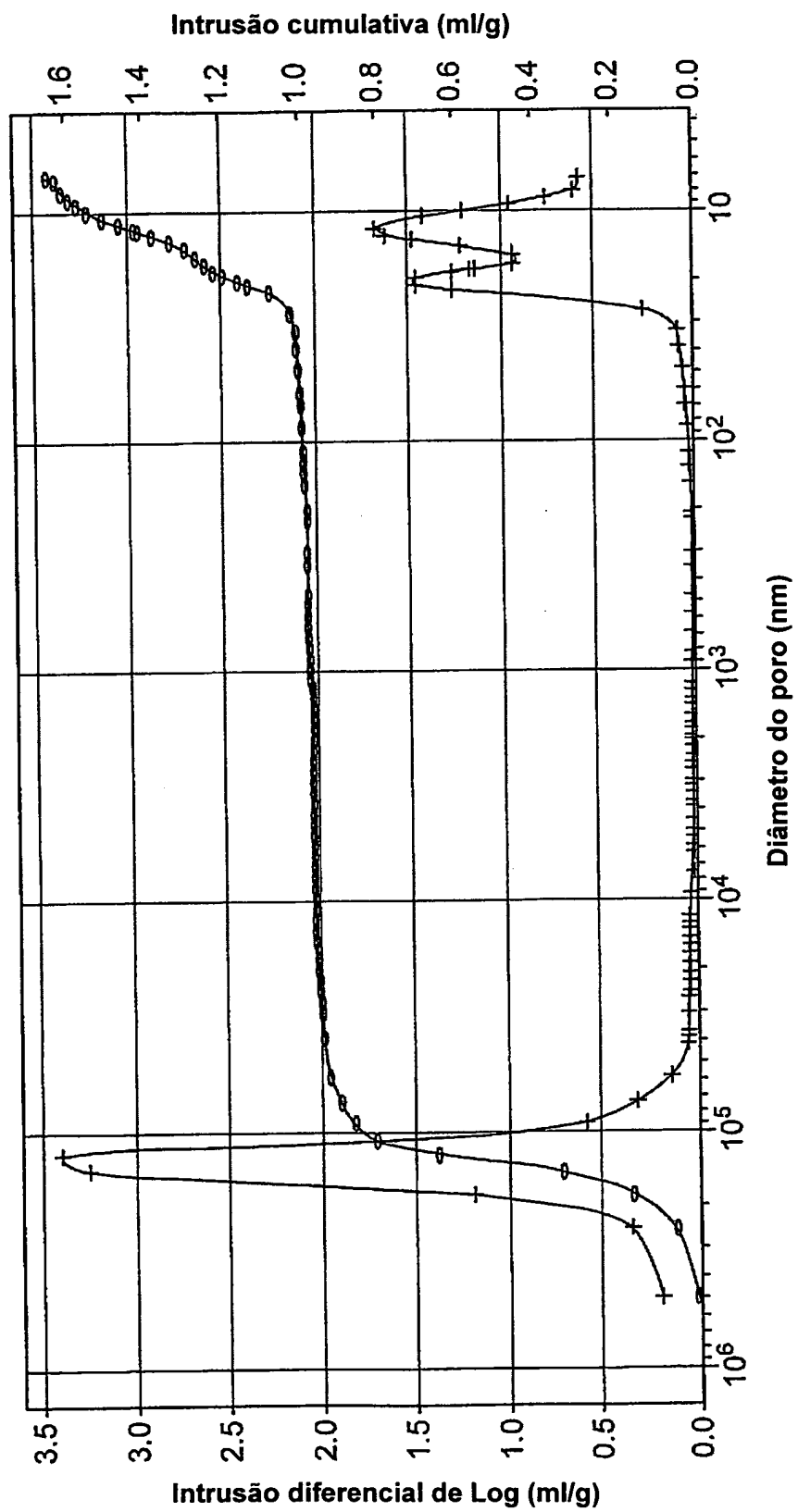


FIG. 3

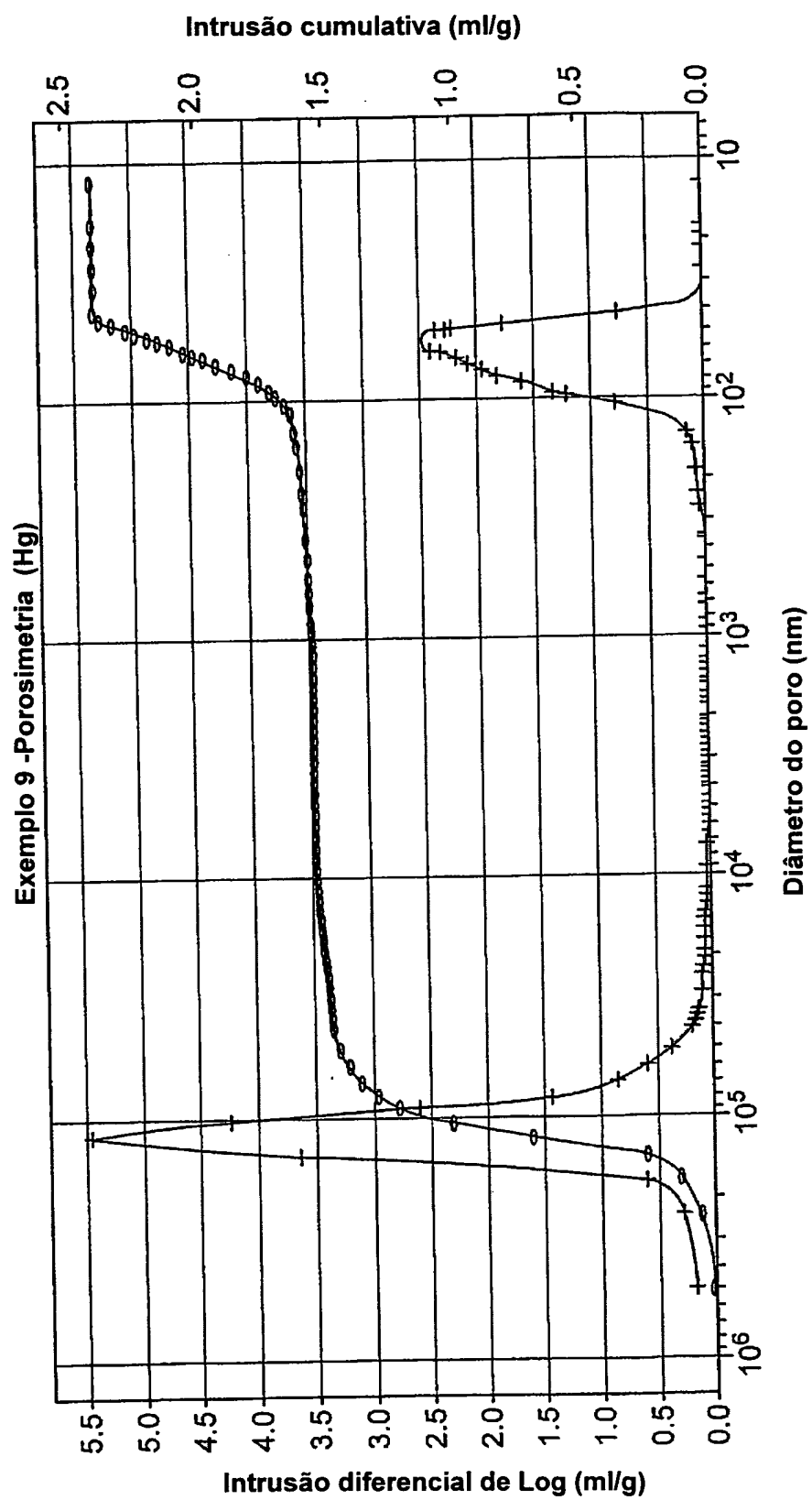


FIG. 4a

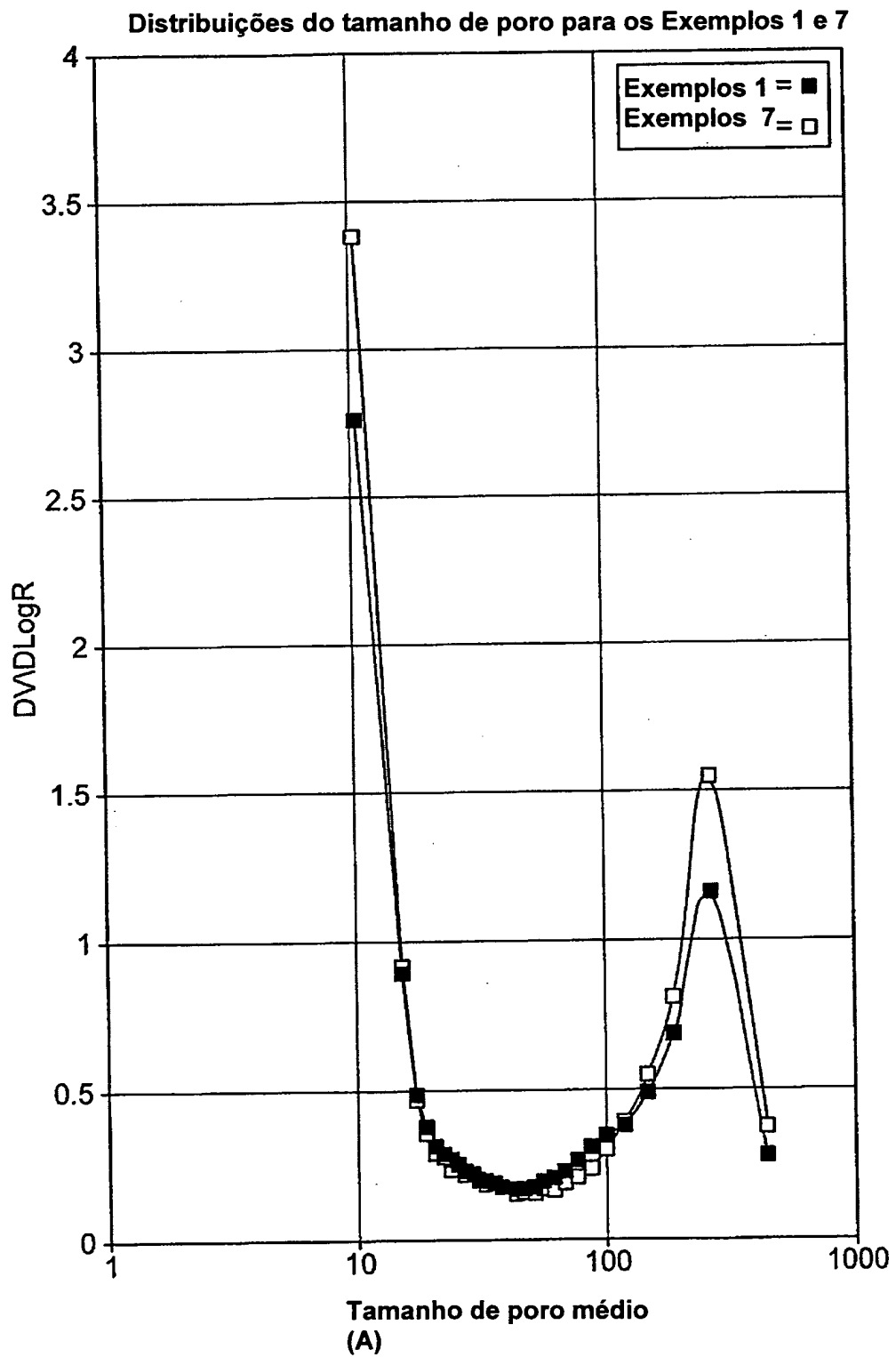


FIG. 4b

Distribuição do tamanho de poro para o Exemplo 2

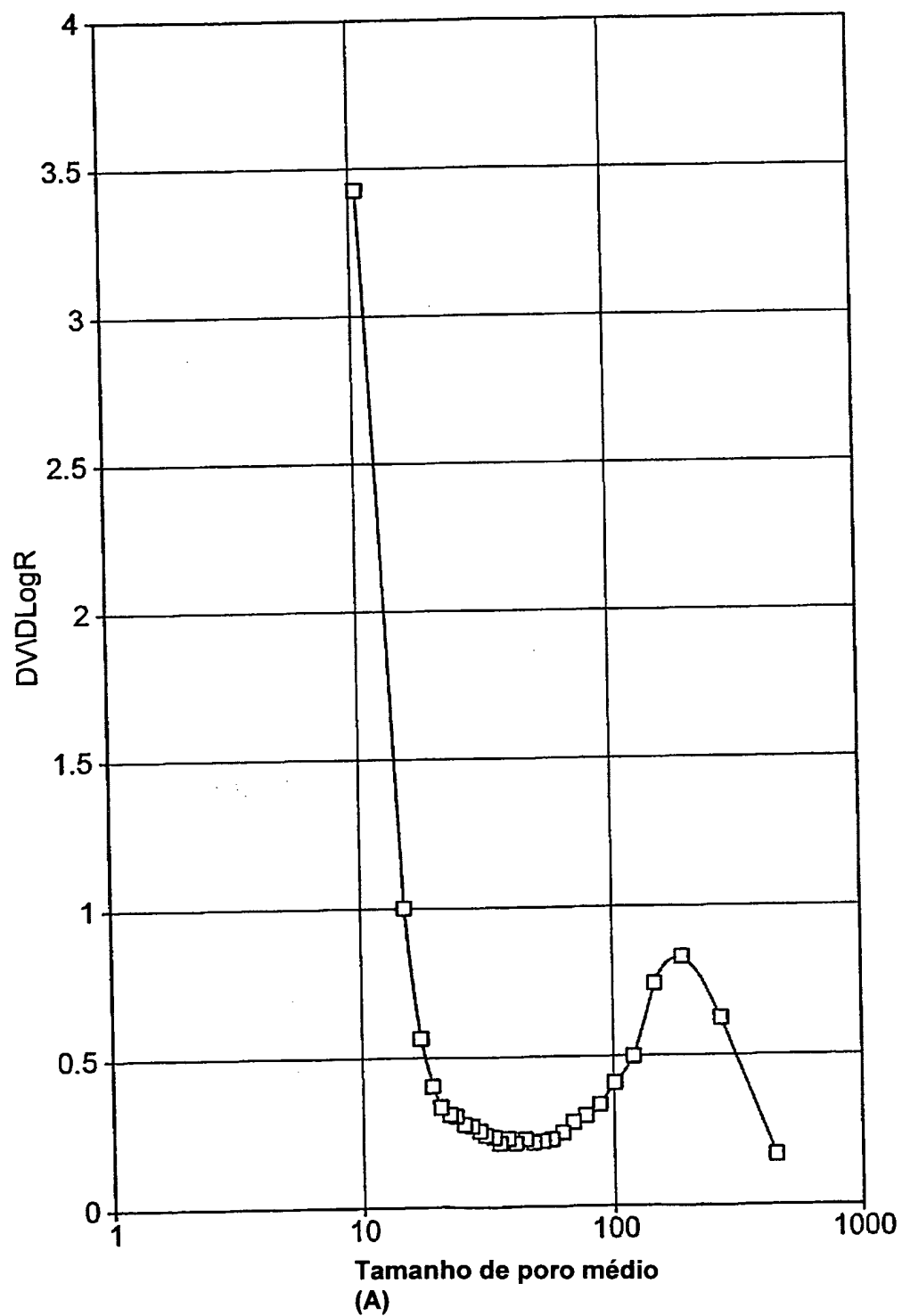


FIG. 4c

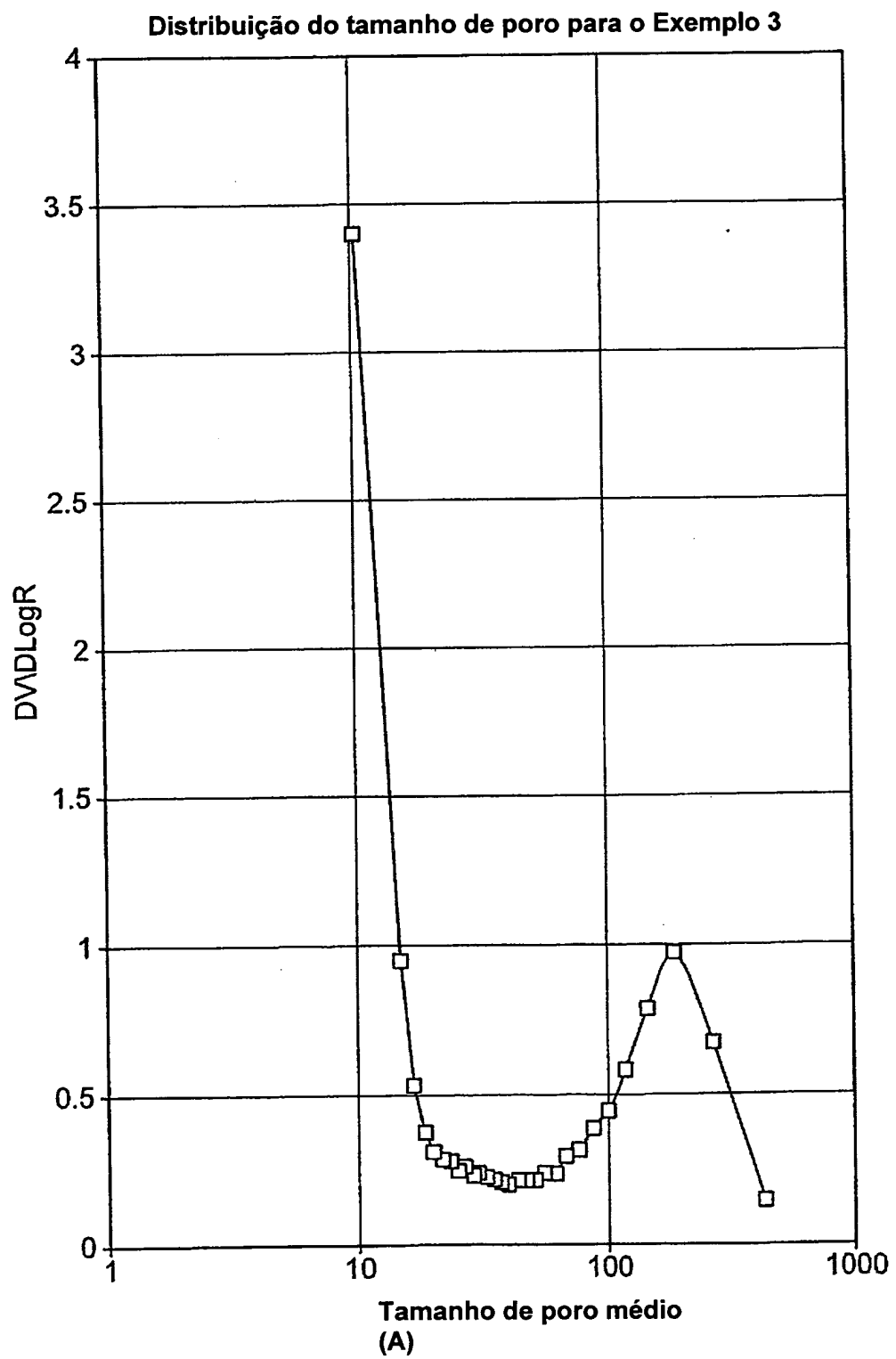


FIG. 4d

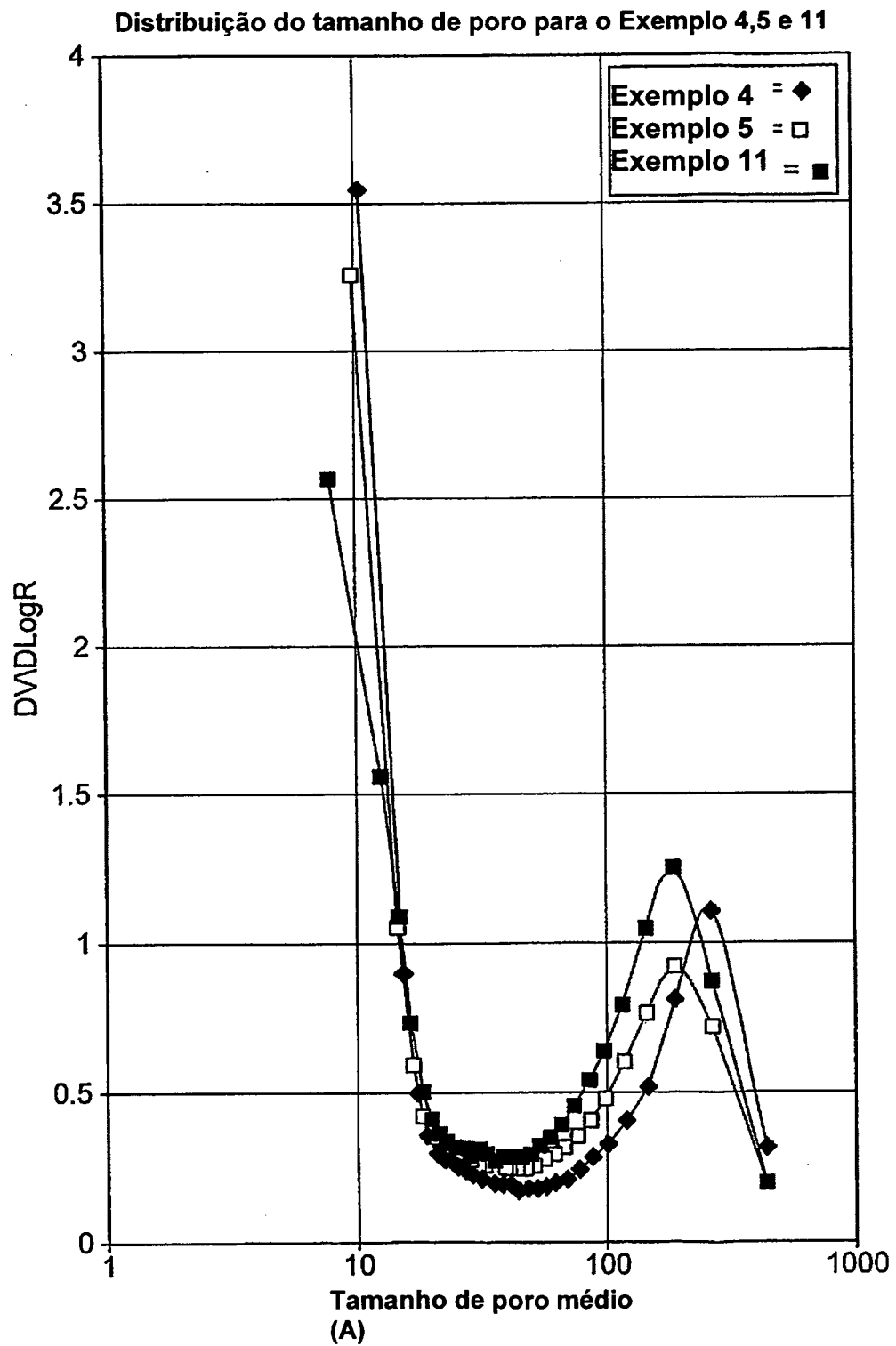


FIG. 4e

Distribuição do tamanho de poro para o Exemplo 6, 10 e B

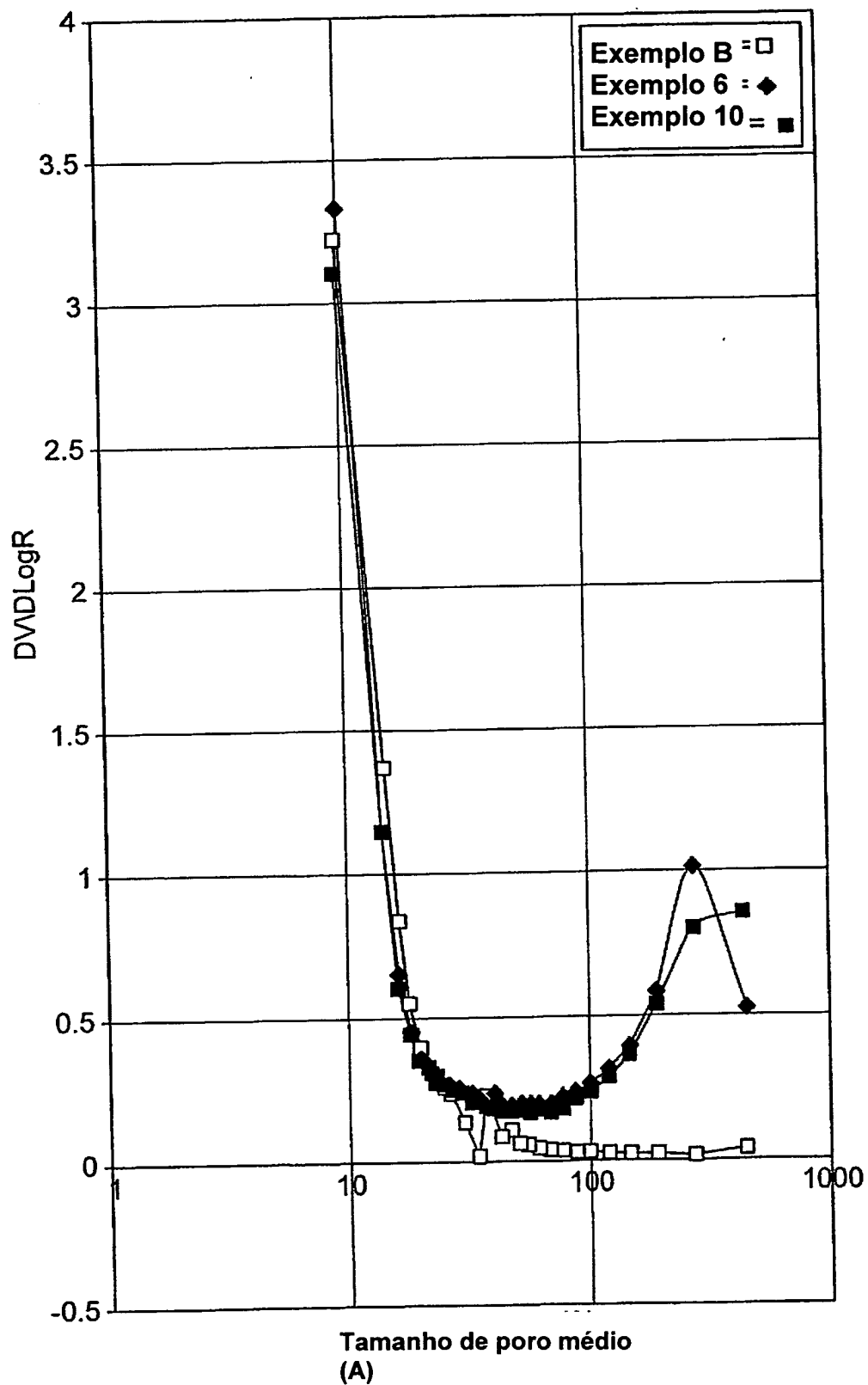




FIG. 4f

Distribuição do tamanho de poro para o Exemplo 8

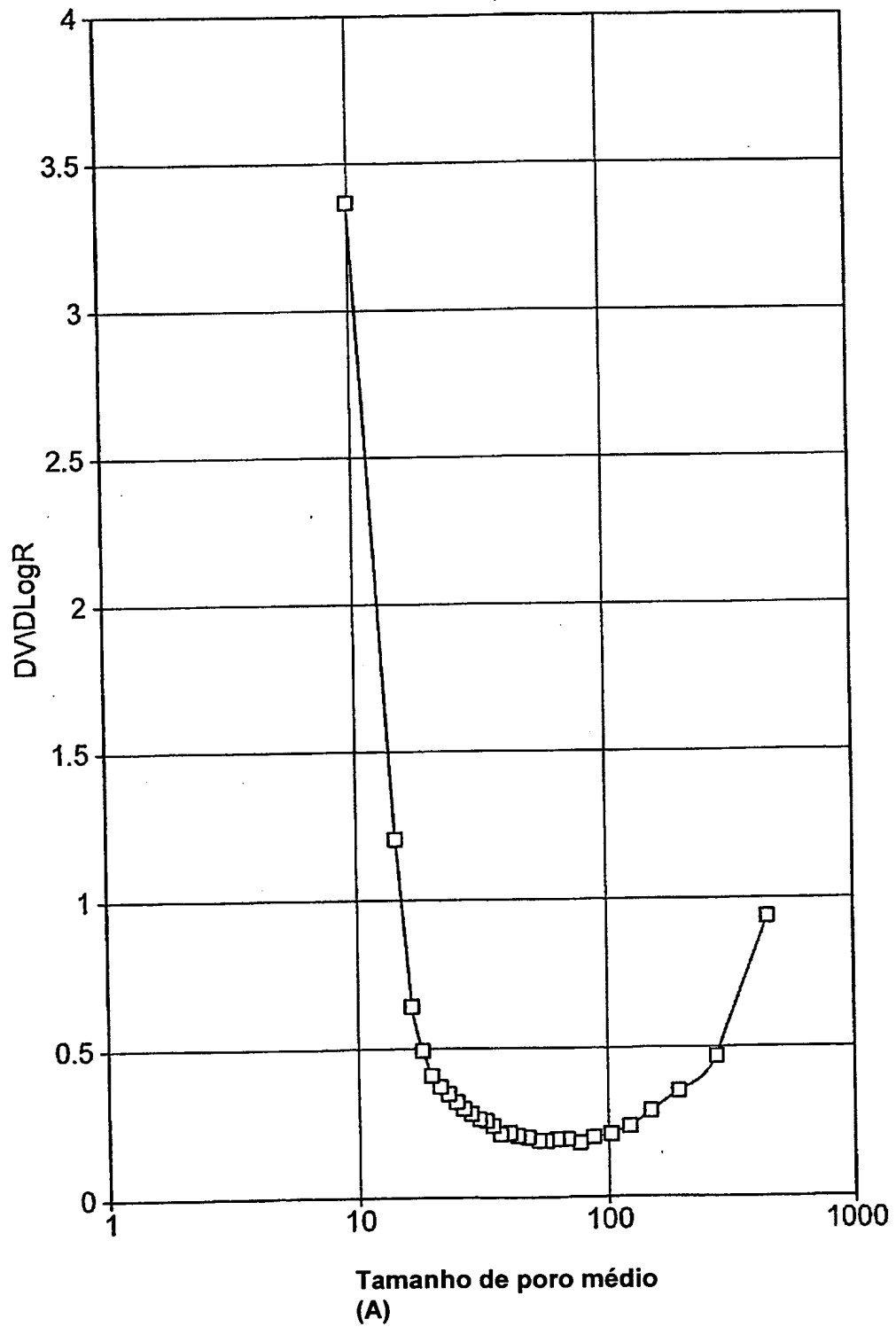


FIG. 4g

Distribuição do tamanho de poro para o Exemplo 9

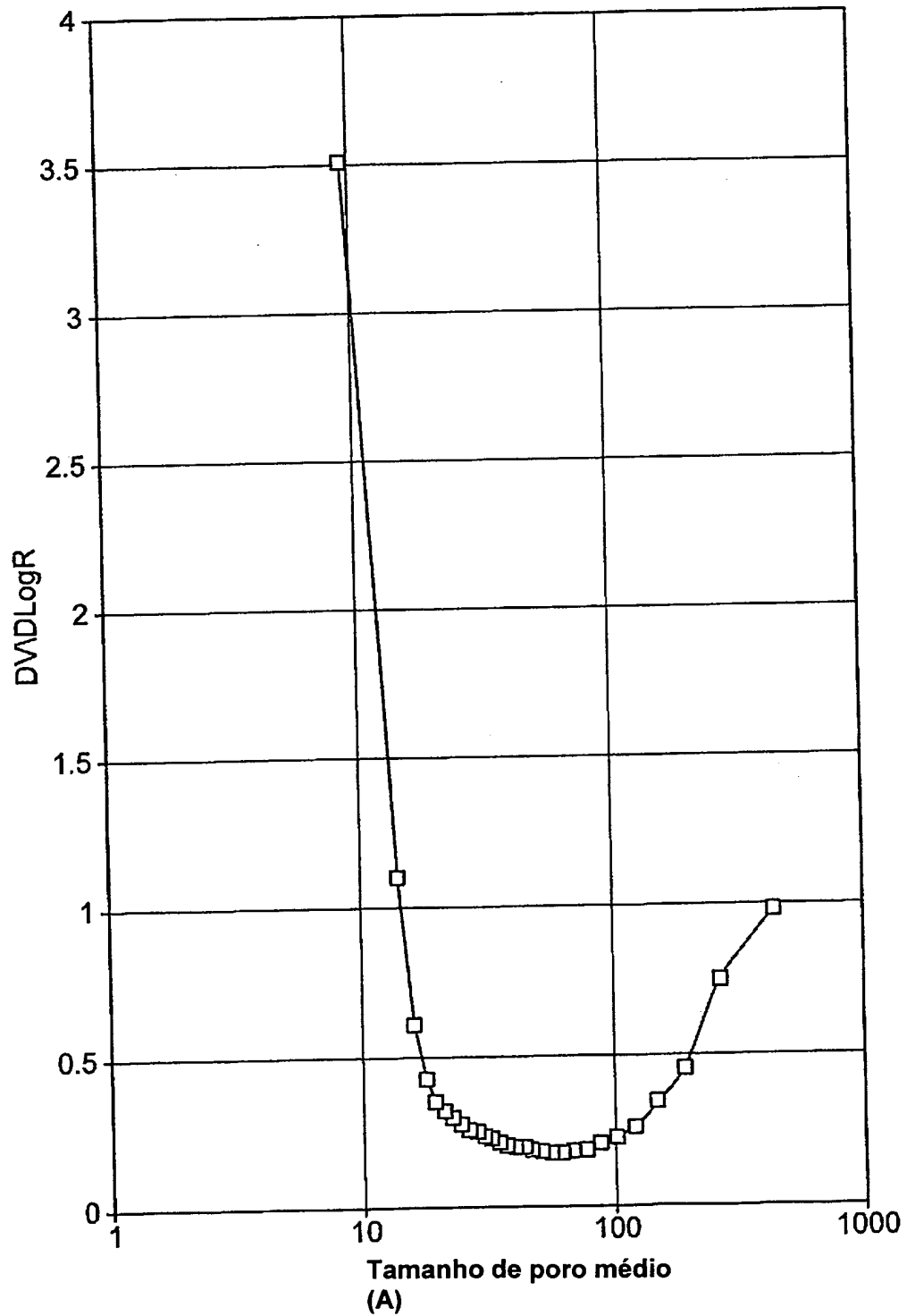


FIG. 4h

Distribuição do tamanho de poro para o Exemplo 12

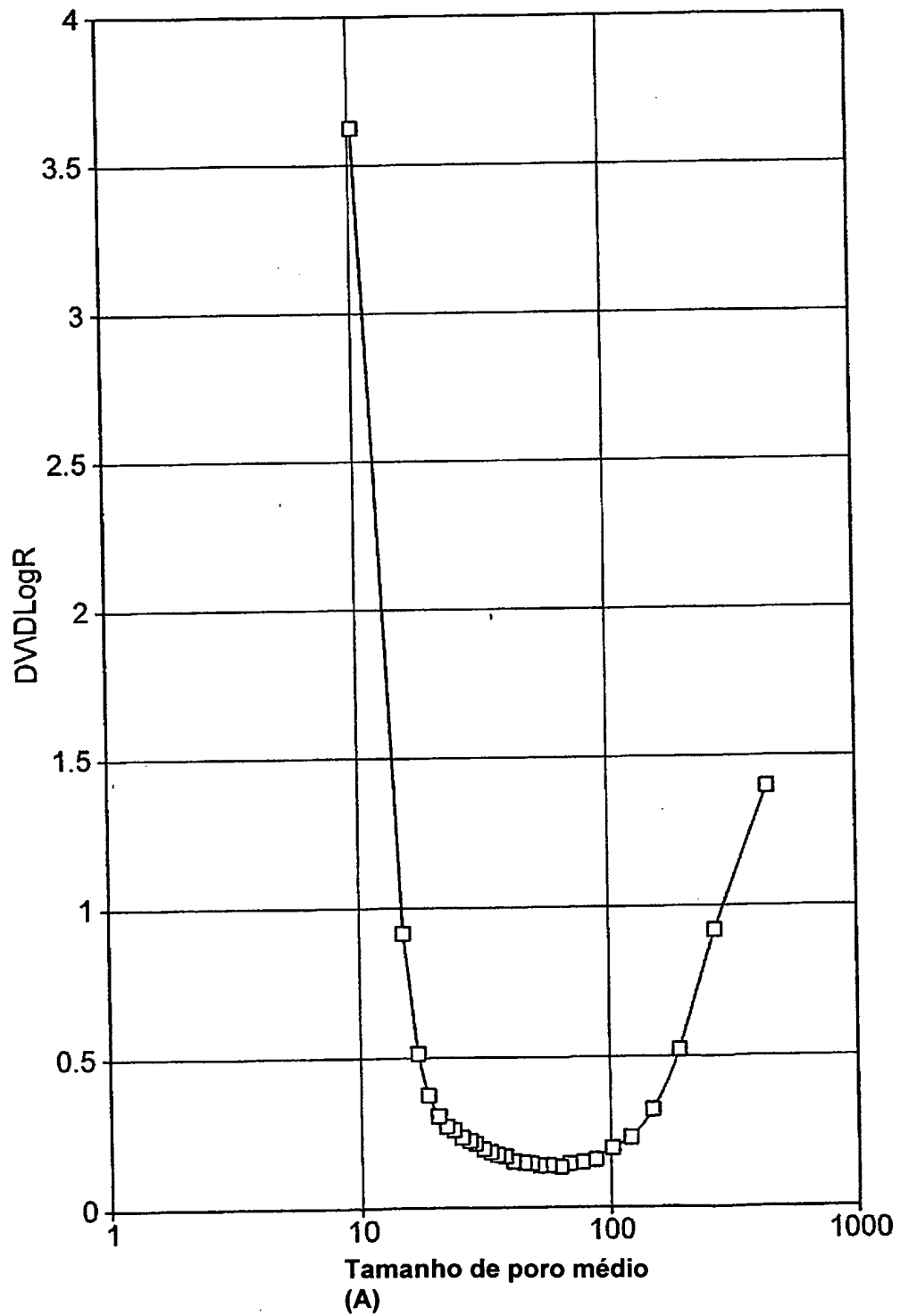


FIG. 4i

Distribuição do tamanho de poro para o Exemplo 13

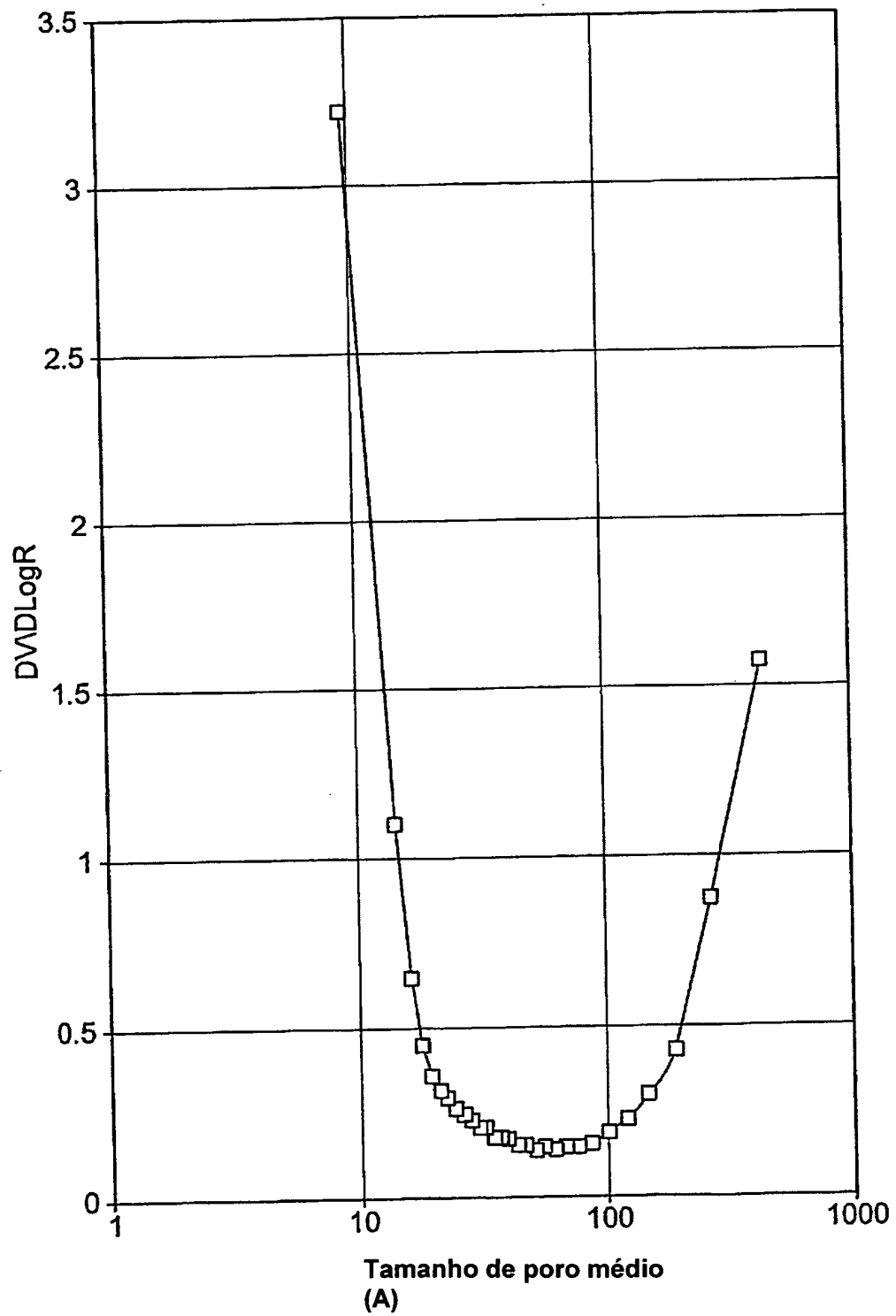


FIG. 4j

Distribuição do tamanho de poro para o Exemplo Comparativo A

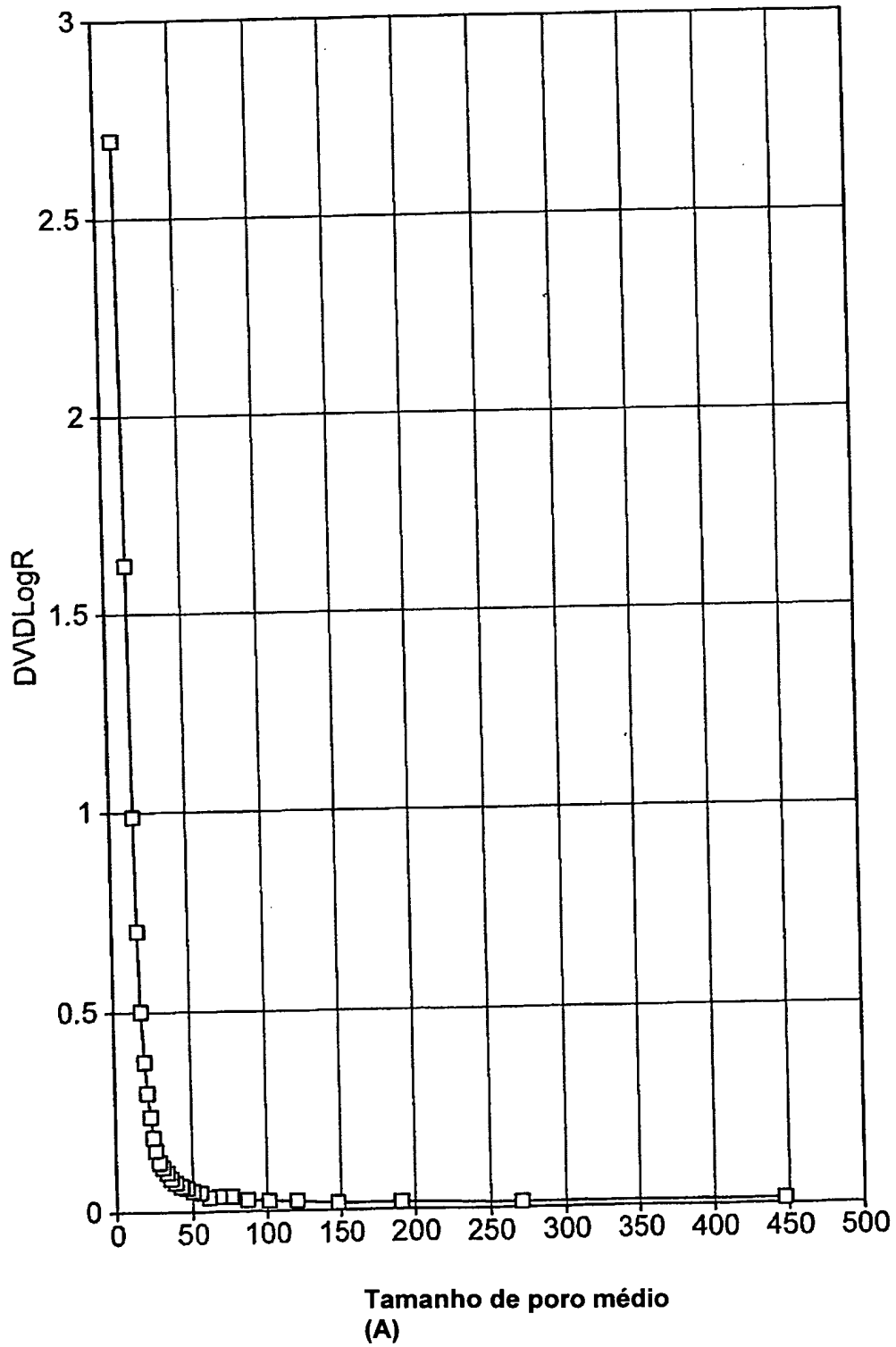


FIG. 4k

Distribuição do tamanho de poro para o Exemplo Comparativo C

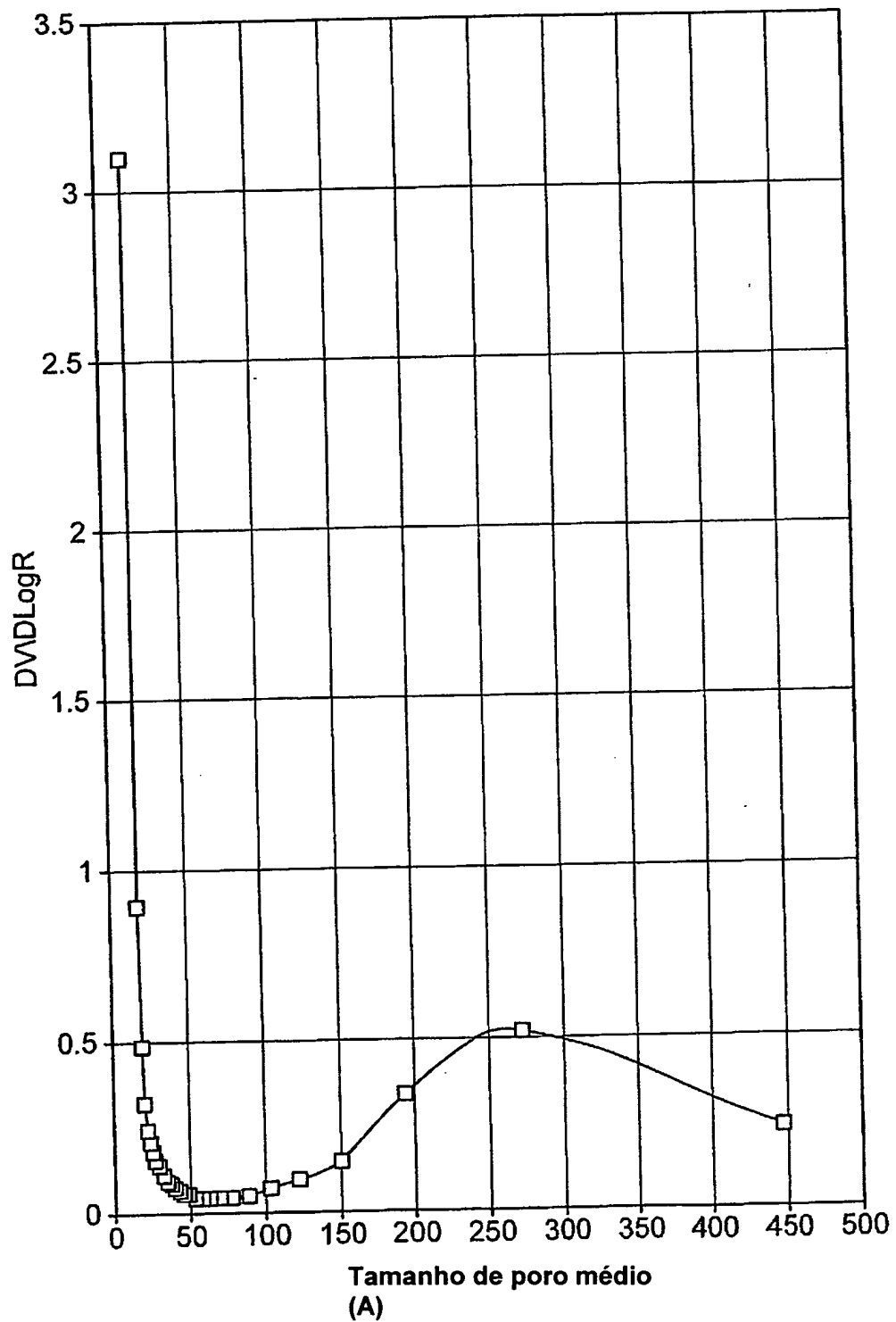


FIG. 5

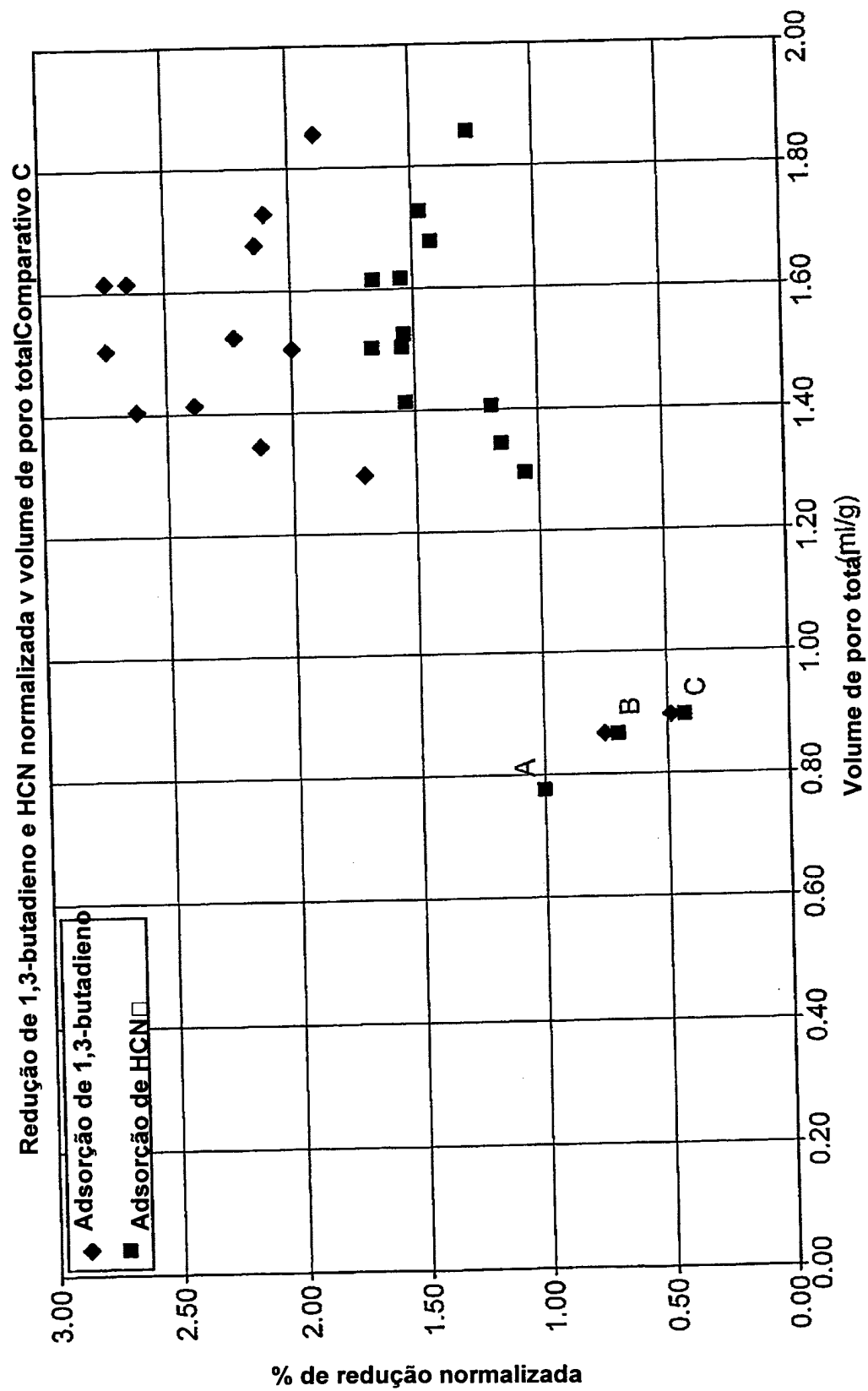
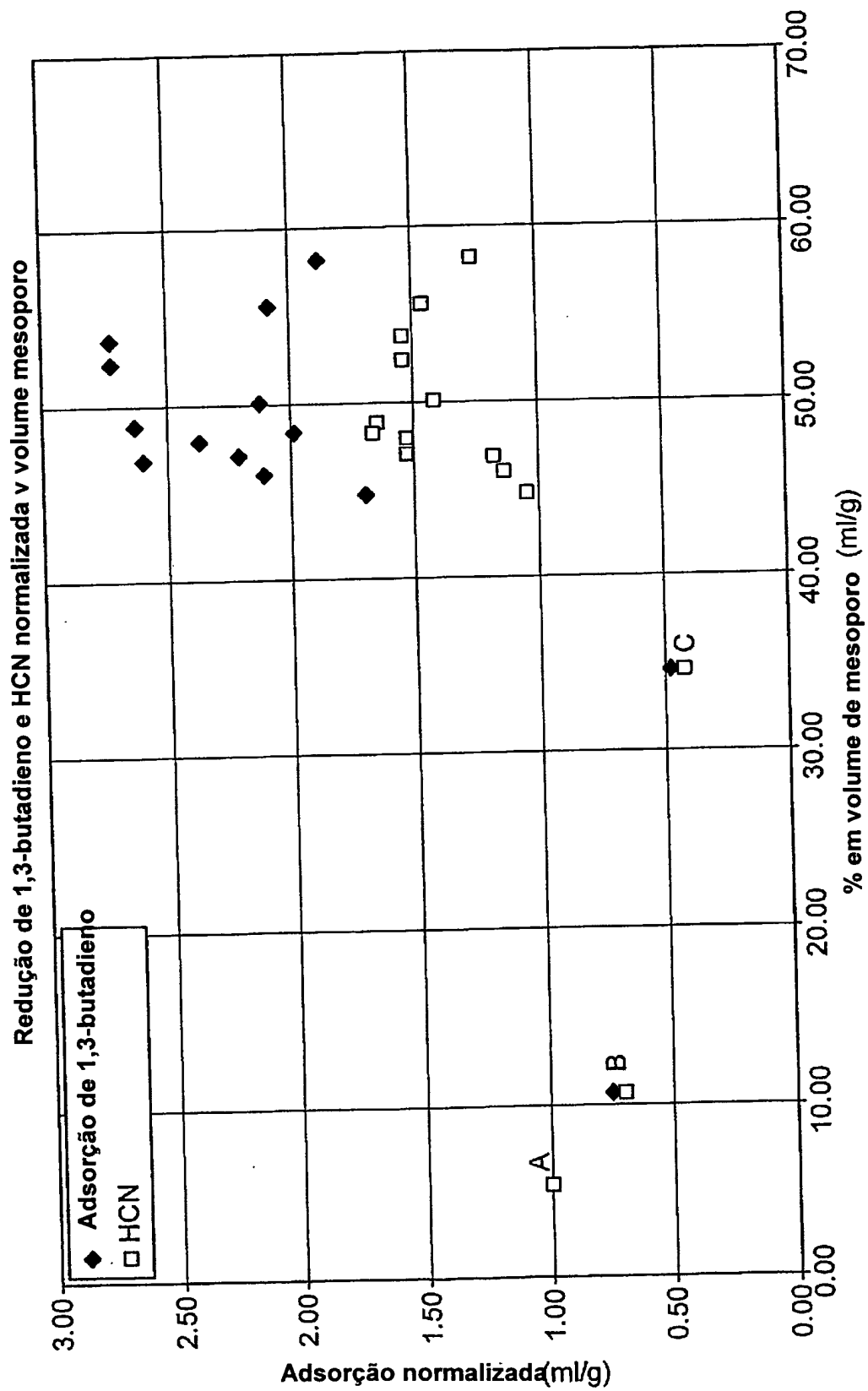
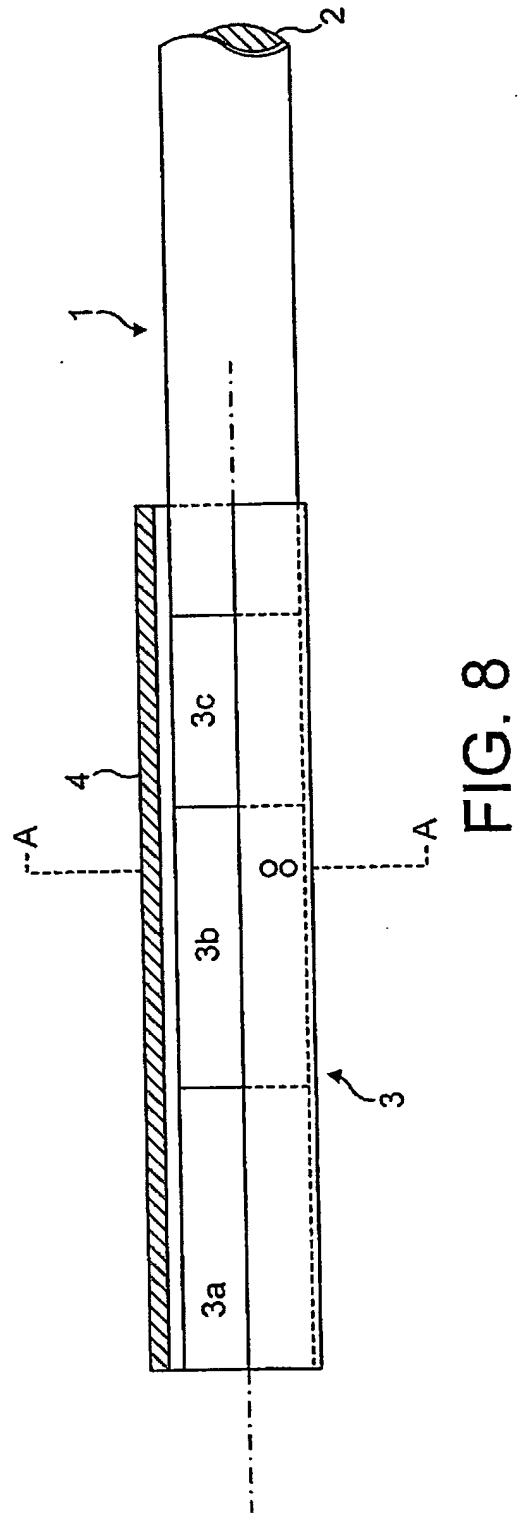
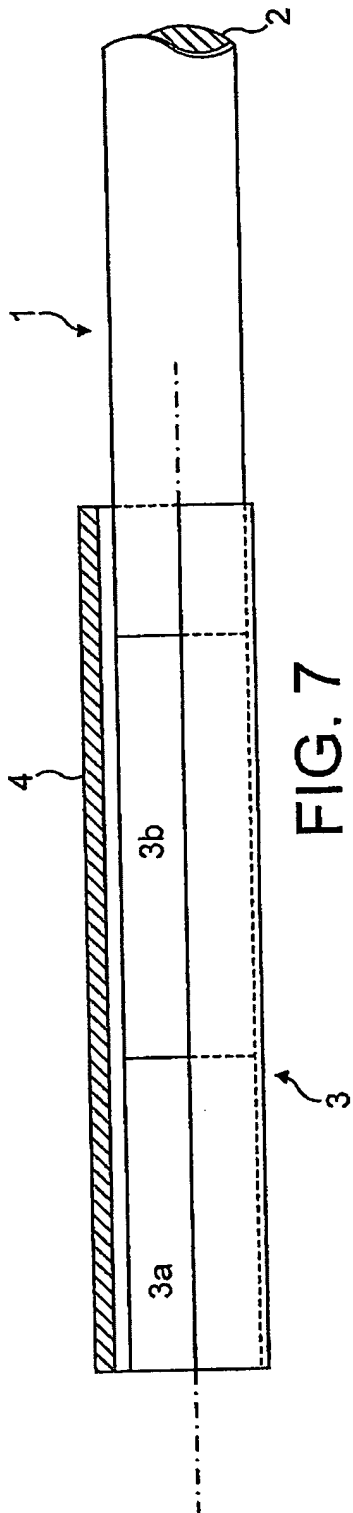


FIG. 6







RESUMO

“MATERIAL DE CARBONO POROSO, ARTIGO PARA FUMAR, FILTRO PARA FUMAÇA, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UM MATERIAL”

5                    Um material de carbono poroso adequado para a incorporação em filtros para fumaça para cigarros tem uma área de superfície BET de pelo menos  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  e uma estrutura de poro que inclui mesoporos e microporos. O volume de poro (como medido por adsorção de nitrogênio) é pelo menos  $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$  e de 15 a 65% do volume de poro estão em mesoporos. A estrutura de  
10                    poro do material fornece uma densidade aparente geralmente de menos do que  $0,5 \text{ g/cm}^3$ . O material pode ser produzido carbonizando-se e ativando-se resinas orgânicas e pode estar na forma de pérolas para facilidade de manipulação.