(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3585922号
(P3585922)
(45)発行日　平成16年11月10日(2004.11.10)　(24)登録日　平成16年8月13日(2004.8.13)

(51)Int.Cl.[7]　F I
A61F　2/02　A61F　2/02

請求項の数 18　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平5-513076
(86)(22)出願日　平成5年2月4日(1993.2.4)
(65)公表番号　特表平7-503158
(43)公表日　平成7年4月6日(1995.4.6)
(86)国際出願番号　PCT/GB1993/000232
(87)国際公開番号　WO1993/014722
(87)国際公開日　平成5年8月5日(1993.8.5)
審査請求日　平成11年12月20日(1999.12.20)
(31)優先権主張番号　9202360.5
(32)優先日　平成4年2月4日(1992.2.4)
(33)優先権主張国　英国(GB)

(73)特許権者
ダブリュ．エル．ゴア　アンド　アソシエーツ　(ユーケー)　リミティド
イギリス国，ロンドン　ダブリュシー２エー　２ジェイピー，ペル　ヤード　１
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガスフィルター

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
通気性、且つ液不透過性の硫化水素フィルターであって：
（ｉ）未焼成の顆粒型ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒子；
（ii）微粉砕した焼成延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒子；及び
（iii）粒状の水不溶性硫化水素吸着剤；
の混合物を含んで成り、これらの粒子が相互に連結した粒子の通気性・液不透過性ネットワークを形成するように互いに融合しあっている、フィルター。
【請求項２】
（ｉ）を９～50重量％；
（ii）を30～82重量％；そして
（iii）を９～30重量％；
含んで成る請求項１記載のフィルター。
【請求項３】
（ｉ）を10～40重量％；
（ii）を40～80重量％；そして
（iii）を10～20重量％；
含んで成る請求項２記載のフィルター。
【請求項４】
（ｉ）を30～50重量％；

（ii）を30～50重量％；そして
（iii）を10～30重量％；
含んで成る請求項１記載のフィルター。
【請求項５】
前記微粉砕多孔質PTFEの粒子が40～200ミクロンの範囲における粒子サイズを有する、請求項１～４のいずれか１項に記載のフィルター。
【請求項６】
前記微粉砕PTFE粒子が由来する延伸多孔質PTFEが、微粉砕にかける前に一軸延伸に付してファイバーを形成するようにされている材料である、請求項１～５のいずれか１項に記載のフィルター。
【請求項７】
前記微粉砕PTFE粒子が由来する延伸多孔質PTFEが、微粉砕にかける前に二軸延伸に付してシートを形成するようにされている、請求項１～５のいずれか１項に記載のフィルター。
【請求項８】
前記硫化水素吸着剤が酸化銅の含浸された活性化炭素である、請求項１～７のいずれか１項に記載のフィルター。
【請求項９】
0.5～1.0g/ccの比重を有する、請求項１～８のいずれか１項に記載のフィルター。
【請求項１０】
1.0～5.0mmの厚みのディスクの形状である、請求項１～９のいずれか１項に記載のフィルター。
【請求項１１】
少なくとも500cc/min/cm^2の通気性を有する、請求項１～10のいずれか１項に記載のフィルター。
【請求項１２】
通気性、且つ液不透過性の硫化水素フィルターであって：
（ｉ）９～50重量％の量の未焼成の顆粒型ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒子；
（ii）30～82重量％の量の微粉砕した焼成延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒子；及び
（iii）９～30重量％の量の粒状の水不溶性硫化水素吸着剤；
の混合物を含んで成り、これらの粒子が相互に連結した粒子の通気性・液不透過性ネットワークを形成するように互いに融合される、フィルター。
【請求項１３】
請求項１～12のいずれか１項に記載のフィルターを含んで成る人工肛門形成術バッグ。
【請求項１４】
通気性、且つ液不透過性の硫化水素フィルター材料の製造方法であって：
（Ａ）下記のものの液体懸濁物の混合物を作り
（ｉ）未焼成の顆粒型ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒子；
（ii）微粉砕した焼成延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒子；及び
（iii）粒状の水不溶性硫化水素吸着剤；
（Ｂ）この液体懸濁物を基体に適用し、次いで乾かし、そして
（Ｃ）その粒子を互いに融合させ合わせて相互に連結した粒子の通気性液不透過性ネットワークを形成せしめるようにベークする；
ことを含んで成る方法。
【請求項１５】
乾かした懸濁物の温度を１～10時間かけてベーキング温度にまで徐々に高める、請求項14記載の方法。
【請求項１６】
ベーキングを335℃～350℃で0.5～３時間行う、請求項14又は15記載の方法。
【請求項１７】

通気性液不透過性材料であって、下記の成分：
（ｉ）未焼成の顆粒型ポリテトラフルオロエチレンの粒子；及び
（ii）微粉砕した焼成延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンの粒子；
の混合物を含んで成り、これらの粒子が相互に連結した粒子の通気性・液不透過性ネットワークを形成するように互いに融合される、材料。
【請求項１８】
通気性、且つ液不透過性フィルターであって：
（ｉ）未焼成の顆粒型ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒子；
（ii）微粉砕した焼成延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒子；及び
（iii）酸化銅の含浸された活性化炭素を含んで成る粒状の水不溶性吸着剤；
の混合物を含んで成り、これらの粒子が相互に連結した粒子の通気性・液不透過性ネットワークを形成するように互いに融合しあっている、フィルター。
【発明の詳細な説明】
発明の分野
本発明は、ガスフィルター、特に結腸フィステル形成術及び回腸フィステル形成術バッグからの気体の通気を可能としながら同時に望ましくない任意の臭気、特に硫化水素を濾過するフィルター、特に人工肛門形成術フィルターに関する。
背　景
結腸フィステル形成又は回腸フィステル形成術を受けた後、患者には腸の廃棄内容物を受容する使い捨てバッグが装着される。このバッグは使い捨てであり、そして定期的な間隔でからにするか又は交換する。発酵する食物により発生する気体によりバッグが過剰に膨張してしまうことを避けるため、通気孔を施すことが所望される。しかしながら、当惑する臭気が放出するのを防ぐために、その通気孔にはフィルターが施される必要がある。
通気孔としてディスクの形をした活性化チャコールフィルターを結腸フィステル形成術バッグに設けることが現状慣用的に実施されている。例えばこのディスクは23.5mmの直径を有し、発泡ポリウレタン材料中に含まれた活性化炭素より成り、そしてその強度及び他の機械特性を向上せしめるために片面又は両面上にポリプロピレンネットフェーシングを有していることができる。しかしながら、この慣用のフィルター材料は液透過性であるという顕著な欠点を有し、従ってもし患者が座るか又は横たわるとき、フィルターを介する患者の皮膚又はその衣服上への液体の漏出の顕著な危険性がある。これは特に回腸フィステル形成術バッグの場合に当てはまり、この場合はそのバッグは腸の初期部分へと接続されており、そこには食物が大部分未消化となっており、そして発酵し続けており、且つ多くの液体を含むものである。実際には従来の回腸フィステル形成術バッグには通気孔は設けられておらず、そして結腸フィステル形成術バッグに用いられているフィルターは回腸フィステル形成術のために用いると直ちに液体で飽和となってしまうであろう。
活性炭素を含む多孔質ポリテトラフルオロエチレン構造物が英国特許出願GB 2,242,431号に開示されている。しかしながら、開示されている材料は通気性が不十分である。
本発明の目的はこれらの問題を軽減する人工肛門形成術フィルターを提供することにある。
特許明細書GB 1,399,213号は、過酸化水素の生産のための、細く分割された高表面積炭素を含む通気性の液不透過性膜を開示している。
発明の概要
本発明は通気性、且つ液不透過性の硫化水素フィルターを提供し、これは；
（ｉ）未焼成の顆粒型ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒子；
（ii）微粉砕、焼成、延伸（expanded）多孔質ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の粒子；及び
（iii）粒状水不溶性硫化水素吸着剤；
の混合物を含んで成り、
これらの粒子は相互に連結した粒子の通気性・液不透過性ネットワークを形成するように互いに融合し合っている。

かかるフィルターは直腸フィステル形成及び回腸フィステル形成術バッグ用の人工肛門形成術フィルターであってよい。

好適な態様

ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）構造物の透過性の性質はそれを形成するために用いたPTFEの粒状的性質に由来する。ベーキング条件は、そのPTFE粒子がベーキング中に一体化透過性ネットワークへと部分的に融合又は焼成するように選ぶ。

本発明の特徴は顆粒型のPTFEを成分として採用することにある。よく知られている通り、PTFEは二通りのかなり異なる形態、即ち、沈殿重合技術により生成される顆粒形状、及び分散重合工程により生成される粉末形状（即ち、微粉末PTFE）で存在しうる。このような二タイプのPTFEはかなり異なる性質を有し、従って別のものと考慮される。

未焼成顆粒PTFEは一般に、示差走査熱量測定又は赤外線技術による決定に従い、95％より大の結晶度を有する。結晶度は焼成（又はベーキング）により下がり、そして本発明の仕上げ構造物は典型的には95％未満、通常は80％未満の結晶度を有するであろう。未焼成顆粒PTFEはDuPontよりグレード7Aとして入手できる。

この顆粒型PTFEの平均粒子サイズは通常は１～500、特に１～200、特別には１～100ミクロンの範囲にある。この構造物の所望される多孔度に応じて、この粒子は実質的に同じ粒子サイズを有してよく、又は変動した範囲粒子サイズが含まれていてもよく、これらは構造物の多孔度に影響するように充填する。顆粒PTFEは微粉砕してもしなくてもよい。

微粉砕多孔質延伸ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）材料は多孔質延伸PTFEの不規則な形の粒子を含んで成る。この微粉砕延伸PTFE粒子を作る出発材料は任意の形態の焼成多孔質延伸PTFE、例えばフィルム、シート、ロッド、ファイバー又はチューブであってよい。これは延伸多孔質PTFE材料（米国特許第3,953,566号に記載の通りに製造）を５～200ミクロン、特に40～100ミクロンの粒子サイズへと微粉砕（例えば分断又は粉砕により）によって作られることが好ましい。一般に、粒子サイズの下限値は５ミクロン、好ましくは20ミクロン、そしてより好ましくは40ミクロンであり；一方、その上限値は500ミクロン、好ましくは200ミクロン、そしてより好ましくは100ミクロンである。多孔質延伸PTFEの構造はよく知られており、米国特許第3,953,566号に記載の通りフィブリルにより相互連結した結節によって、防水性であるが水蒸気透過性の多孔質材料を形成していることを特徴とする。延伸PTFEは寸法安定性を供するように、且つフィルター材料を形成するためにこの混合物をベーキングに付する際に収縮を抑えるように焼成する。この焼成多孔質PTFEの粒子は焼成多孔質延伸PTFEを小さな断片へと小さくするように細断又は分断し、次いでこれらの多孔質延伸PTFE断片を水中の接近した粉砕面の間で粉砕して多孔質延伸PTFEの剪断且つ粉砕粒子を獲得し、この剪断且つ粉砕粒子を水から分け、そしてこの分けた粒子を乾かすことにより作られうる。強靱なポリマー又はエラストマー材料を粉砕又は微粉砕するための任意の適当な装置、例えば米国特許US－Ａ－4,614,310号及びUS－Ａ－4,841,623号に開示の装置が多孔質延伸PTFE粒子の製造のために用いることができる。

人工肌門形成術バッグから漏出した気体を脱臭するため、硫化水素を吸着により濾過する。この硫化水素吸着剤は好ましくは水不溶性のH_2S－吸着物質で含浸された高表面積支持材料を含む。この支持材料は当業界に知られる任意の適当な材料、例えば活性化炭素、珪藻土等であってよい。活性化炭素は市販されており、そしてこれは例えば炭素を800～900℃にスチームで熱することによって作られる。水による除去又は不活性化を防ぐため、H_2S－吸着剤は水不溶性であり、そして典型的には水不溶性酸化銅を含んで成る。

好適な材料は酸化銅の含浸された活性化炭素である。これは活性化炭素を硝酸銅溶液の中に浸して硝酸銅を生成せしめ、次いでこの活性化炭素に付着した黒色酸化銅を作り上げるために乾燥及び強熱することにより作られる。酸化銅は水又はエタノール中で不溶性である。硫化水素は硫化銅を生成する反応により吸着される。

良好なH_2S吸着を与えるため、このフィルターは10～30重量％の含浸高表面積吸着材料を含んで成ることが好ましい。典型的には、このH_2S－吸着剤は支持材料の２～10重量％を構成する。

本発明の特に好適は態様は上記で定義した成分（ｉ）～（iii）を下記の重量％において

含んで成る：
（ｉ）９～50%、好適には10～40%（又は30～50%）；
（ii）30～82%、好適には40～80%（又は30～50%）；
（iii）９～30%、好適には10～20%（又は10～30%）。
このフィルター材料は一般には、基体に、PTFE粒子と含浸済支持材料との混合物を含んで成る懸濁物を適用し、乾かし、そして通常335～350℃の範囲における温度で0.5～３時間ベーキングすることによって形成される。しかしながらこの条件は、その工程を連続作業として行うときに変えてよく、このときは１～30分の短い加熱時間を利用してよい。その厚みは一段階で作り上げてよく又は数枚の層を適用し、そして適用間でそれぞれ乾かしてからその層状の複合体をベーキングに付してよい。一般に、この工程は実質的に大気圧で行う。スプレーイングは基体とコーティングとの間にエアーポケットが残らないことを確実とする。しかしながら、その他の公知の塗布技術、例えばドクターブレードを利用してよい。この懸濁物は通常、適当な界面活性剤、増粘剤及び／又は懸濁剤を含んで成る水系懸濁物である。かかる添加剤をベーキングの前に除去するため、その温度は数時間、例えば１～10時間かけて漸進的に上げてよい。
本発明の構造物は一般に0.5～1.0、通常は0.6～0.9の比重を有する。微粉砕PTFEの比率を高めると比重は下がる傾向にある。それに対して、充実したPTFEは典型的には2.16の比重を有する。
許容される物理強度とつり合った良好な通気性を得ることが重要である。
この通気性PTFEフィルターは事実一般に疎水性であり、そして1.5より大、好ましくは2.0 Lbs/in.^{2}の入水圧（GB 2,242,431号に記載の如く測定）を典型的に有する。従ってこれは通常の使用条件では液不透過性である。
フィルターの厚みは所望される通気性及び吸着度に応じて変わりうるが、しかし通常は0.8～6mm、好ましくは１～5mm、そして特に1.5～2.5mmの範囲にある。
当該フィルターは好ましくは少なくとも500cc/min/cm^{2}の通気性を有する。
このフィルターは好ましくは1l/hより大、好ましくは少なくとも5l/h、より好ましくは少なくとも10l/hの気体流速を可能とする。患者に由来する典型的な気体流速は約2.5l/日であるが、しかしながら一日でのピーク流速はこれを超えうる。このフィルターは好ましくは濾過された気体の中のH_2Sレベルを少なくとも20分、好ましくは40分間にわたって1ppm未満に維持することができる。患者での通常の使用では、このことはこのフィルターを毎日又は２日に一度交換することを必要とするであろうことを意味する。主な気体の流出は毎回の食事の後に生じ、なぜなら食物が消化さらるからである。このフィルターは通常はディスクの形状にあり、そしてこのディスクの面に対して垂直な方向に気体が流れるようにアレンジされていてよい。または、長めの流路に対しては、それはディスクの中心の入口点から外周へと（又はその逆）放射状に流れるようにアレンジされていてよい。これは製造中にフィルターディスクの表面にスキンニングを施し、そして中央ピンホール入口を設けることによって、又は対応の領域をマスクすることによって達せられうる。
本発明の硫化水素フィルターは高い入水圧を有し、このことはフィルターが通常の作業条件では水不透性となり、しかも良好な通気性及びH_2S除去能力を有するものにする。支持材料の中に異なる気体のための含浸物を含ませることにより、このフィルターは硫化水素以外の気体を除去するためにも適合されうる。
本発明は、取外式交換可能フィルター部品又はバッグとの一体化品（例えばバッグに熱融着）としてのフィルターを含む人工肌門形成術バッグにも関する。
好適な態様の詳細な説明
本発明の態様をこれより例示のためのみで説明する。
微粉砕延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン粒子の製造
微粉砕延伸多孔質PTFEを、シート、ロッド、ファイバー又はチューブ状の形でW.L.Gore & Associates.Inc.より入手した焼成多孔質延伸PTFE材料より作った。この多孔質延伸PTFE材料をロータリー切断ミルで最大寸法約6mm（1/4インチ）の断片に切断した。この切断材料を水と混ぜてスラリーにし、そしてこのスラリーを米国特許US－Ａ－4,841,623号に

開示の通りに近接した粉砕ミルの粉砕面の間に供給し、この多孔質延伸PTFEの断片をつぶし、且つ剪断して粒子にした。この粉砕スラリーを次に濾過又は遠心してその多孔質延伸PTFE粒子を水から分け、そしてその分けた細く分割された粒子を125℃～150℃でオーブン乾燥した。

この生成物は、不規則な形の細く粉砕された粒子を含んで成る微粉砕多孔質延伸PTFE材料である。

この微粉砕粒子は好ましくは20～500ミクロン、好ましくは40～200ミクロンの平均粒子サイズを有するであろう。粒子サイズは下記のように決定した：マグネチックスターラー及び超音波攪拌機を用い、2.5gの微粉砕PTFE粉末を60mlイソプロピルアルコールの中に分散させた。（Heat Systems－Ultrasonics,In.により製造されたUltrasonic Probe Model W－385を使用）。４～6mlの分散粒子のアリコートを分析のためのLeeds & Northup Microtrac FRA Particle Size Analyzer分析器中の約250mlの循環イソプロピルアルコールに加えた。各分析は、2l/分のサンプル循環速度で30秒間３回流し、その際に分散粒子による光散乱を自動的に測定し、そしてその粒子サイズ分布をその測定値から自動的に計算することより構成される。

これらの粒子は、Leeds and Northrup表面積分析器により測定する比表面積による決定に従い、１～3m^2/gmの平均表面積を有することが好ましいであろう。この表面積分析器は表面積を算定するのにBET（１）法を利用する。このサンプル分析において、一点分析の脱着等温線を表面積の算定のために用いた。

実施例１

英国特許公開GB 2,242,431Aに記載の一般手順に従った。テフロングレード7A樹脂（DuPont Speciality Polymers Division,Wilmington,U.S.A,平均比重2.16、そして平均粒子サイズ35ミクロン）を微粉砕PTFE（粒子サイズ50～100ミクロン）及び活性化炭素グレード209M（Stucliffe Speakman）と下記の重量％で混合した：

固形分:40％のPTFEグレード7A

40％の微粉砕PTFE

20％の活性化炭素209M

この固形分を次いでWaringブレンダーの中で５分、下記の重量組成の液体と、1kgの固形分、対、2lの液体の比で配合せしめて懸濁物を作った。

液　体:43％の水

43％のカルボキシメチルセルロース

6％のZonyl FSN 100界面活性剤

8％のPluronic L121界面活性剤

Pluronicsはポリエチレンポリプロピレングリコール非イオン性界面活性剤のクラスである。

この懸濁物を一層としての金属トレーの上のコーティングとしてスプレーした（GB 2,242,431Aに記載）。スプレー層の厚みは仕上げサンプルにおける所望の厚みより約20％大として、ベーキング中の収縮を許容させた。次いでこのコーティングを115℃のオーブンの中で30分乾かした。その温度を280℃に上げ；次いで333－348℃に漸進的に上げ、その温度で60分ベークした。

ベークしたコーティングの比重は0.78であった。入水圧は約2Lb/$in.^2$であった。

実施例２

様々な厚みの実施例１において作ったサンプル1,2及び３を径23mmのディスク（4.16cm^2）に切り、そして気体脱臭性について試験した。試験気体は80％の窒素、20％のメタン及び25ppmのH_2Sを含んで成り、そして流速は0.5l/minとした。試験装置はサンプルホルダー、試験気体入口、H_2S検出器及び読取ユニットを含んで成る。

試験中、気体を、ホルダーの中の位置にクランプしたフィルターサンプルの中心に流した。サンプルを通った気体流は軸状又は放射状（長い経路に対して）でありうる。サンプルの別の側に装着してあるH_2S検出器は硫化水素を除去するうえでのフィルターの効率をモニターする。この効率が100％を下まわり始めたら、この検出読取値を時間に対して記録

する。その結果を、電気化学検出器が０であり続ける時間（及び0.1ppmにまで動く時間）と、1.0ppmに達する時間として表わす。
その結果を表１に示す。

表１

サンプル	厚み mm	気体脱臭* リットル	[H_2S] 1.0ppmを検出までの時間（分）	通気性 cc／m
1	2.7	9	18	125
2	3.3	15	30	300
3	4.0	52.5	105	25

＊　標的値＝９

＊＊　４cmのウォーターヘッドの圧力

実施例３

実施例１の一般手順を下記の更なる２つの組成物で繰り返した：

表２

サンプル	4	5
PTFEグレード７Ａ	10%	20%
微粉砕 PTFE	80%	60%
活性化炭素 209M	10%	20%
通気性　cc／min ／cm²	4000	1000

微粉砕したPTFEを80:1に延伸させたRastex（商標）ファイバーから作り50～100ミクロンの粒子サイズであった。
採用した乾燥法は下記の通りである。ウェットスプレーコーティングを90℃で一夜オーブン乾燥させた。次いでその温度を115℃に高めた。次いでその温度を115℃から340℃まで７時間かけて漸進的に上げた。最後に、そのコーティングを340℃で30分ベークした。
比重は約0.6～0.8g/ccであった。
そのコーティングを径約23mm及び厚さ2mmのディスクに切り、そして標準プロトコールに従いGurleyデンソメーターを用いて通気性を測定した。Gurley値は100ccのエアーが１平方インチのフィルターを4.88インチの水圧差で通過する秒で表わした時間として定義される。次いでGurley値をcc/min/cm^2で表わした気体流速に変換する。その通気性は表２に示している。

フロントページの続き

(72)発明者　アラン，アンドリュー　ミラー
イギリス国，ブライアーゴーリー　ピーエイチ１０　６ユーディー，スミスフィールド　クレセント　４７
(72)発明者　カツァコグロー，アキス
イギリス国，アーブロース　ディーディー１１　４アールアール，フリオックハイム，レイズミル　１０

審査官　渡辺　仁

(56)参考文献　英国特許出願公開第０２２４２４３１（ＧＢ，Ａ）
米国特許第０４１８７３９０（ＵＳ，Ａ）
特表平０３－５０４８７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１３２１８６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－１４９１６４（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－３１７４４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１２２００８（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０４２７４８４８（ＵＳ，Ａ）
欧州特許出願公開第００４４３７２８（ＥＰ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
A61F 2/02