



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 A01N 33/12, 43/40, 43/60 A61L 2/16, 9/01, C08G 81/00	A1	(11) 国際公開番号 (43) 国際公開日 WO 92/09198 1992年6月11日 (11. 06. 1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01639		(81) 指定国 AT (欧州特許), AU, BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US :
(22) 国際出願日 1991年11月28日 (28. 11. 91)		
(30) 優先権データ 特願平2/325405 1990年11月29日 (29. 11. 90) JP 特願平2/325406 1990年11月29日 (29. 11. 90) JP 特願平3/306857 1991年10月26日 (26. 10. 91) JP 特願平3/306858 1991年10月26日 (26. 10. 91) JP		添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ヤトロン (IATRON LABORATORIES, INC.) [JP/JP] 〒101 東京都千代田区東神田1丁目11番4号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 阿部康次 (ABE, Koji) [JP/JP] 〒386 長野県上田市中央2丁目14番10号 Nagano, (JP) 田中満直 (TANAKA, Mitsunao) [JP/JP] 稻葉 翔 (INABA, Satoshi) [JP/JP] 秋本 雅治 (AKIMOTO, Masaharu) [JP/JP] 〒101 東京都千代田区東神田1丁目11番4号 株式会社ヤトロン内 Tokyo, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 森田憲一 (MORITA, Kenichi) 〒174 東京都板橋区志村2丁目14番18号 秀和志村城山レジデンス204号 Tokyo, (JP)		

(54) Title : POLYELECTROLYTE COMPLEX ANTIBACTERIAL AGENT AND ANTIBACTERIAL MATERIAL

(54) 発明の名称 高分子電解質錯体抗菌剤及び抗菌性材料

(57) Abstract

An antibacterial agent containing a polyelectrolyte complex prepared by the reaction of a cationic polymer containing N₊ atoms in the repeating units with an anionic polymer containing -COO⁻, -SO₃⁻ or -PO₃⁻ groups in the repeating units; and an antibacterial material comprising the polyelectrolyte complex carried on a support.

(57) 要約

繰返し単位中に N^+ 原子を含有するカチオンポリマーと繰返し単位中に $-COO^-$ 基、 $-SO_3^-$ 基又は $-PO_3^-$ 基を含有するアニオンポリマーとを反応させることによって得られる高分子電解質錯体を含有することを特徴とする抗菌剤、並びに前記高分子電解質錯体を担体上に担持する抗菌性材料。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	ML マリ
AU オーストラリア	FI フィンランド	MN モンゴル
BB バルバードス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GI ギニア	NL オランダ
BG ブルガリア	GB イギリス	NO ノルウェー
BJ ベナン	GR ギリシャ	PL ポーランド
BR ブラジル	HU ハンガリー	RO ルーマニア
CA カナダ	IT イタリー	SD スーダン
CF 中央アフリカ共和国	JP 日本	SE スウェーデン
CG コンゴー	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SN セネガル
CH スイス	KR 大韓民国	SU*ソヴィエト連邦
CI コート・ジボアール	LI リヒテンシュタイン	TD チャード
CM カメルーン	LK スリランカ	TG トーゴ
CS チェコスロバキア	LU ルクセンブルグ	US 米国
DE ドイツ	MC モナコ	
DK デンマーク	MG マダガスカル	

*SUの指定はロシア連邦の指定としての効力を有する。しかし、その指定が旧ソヴィエト連邦のロシア連邦以外の他の国で効力を有するかは不明である。

明細書

高分子電解質錯体抗菌剤及び抗菌性材料

技術分野

本発明は、高分子電解質錯体からなる抗菌剤及びその高分子電解質錯体を担持してなる抗菌性材料に関する。

背景技術

正電荷を有する有機化合物は、それが低分子化合物であるか高分子化合物であるかを問わず、抗菌性を示すことが知られている。この性質を利用した応用技術は医療分野から一般衣料品にまで広く普及している。例えば、塩化ベンザルコニウム等に代表される第4級アンモニウム化合物は水溶性であるため、それ自体が殺菌・消毒用液として用いられている。しかし、逆に、水溶性であるために抗菌剤としての使用範囲が限られている。

また、合成高分子成形品の表面にアニオン性基を導入し、続いて第4級アンモニウム塩基で処理することにより、長期間持続的に抗菌性を示す材料を得て、エアーフィルターや透析用の汎過材として用いることも行なわれている。更に、この技術を繊維材料に応用し、抗菌性を有する衣料品あるいは創傷保護剤として利用されている。

例えば、高分子材料表面に第4級アンモニウムを導入し、抗菌性を持続的に示す素材を得る手段として、特開昭54-86584号公報には、酸性基含有モノマーを重合させて得た高分子物質を第4級アンモニウム塩基の水溶液と接触させる方法が記載されている。また、特開昭59-164342号公報には、

アニオン性基含有ビニルモノマーをグラフト重合等によって合成高分子成形品の表面に導入し、続いて第4級アンモニウム塩基で処理する方法が開示されている。

しかしながら、従来法では、抗菌性を発現する第4級アンモニウム塩基の導入率が必ずしも十分なものではなく、持続性も満足できるものではなかった。更に、その製造方法も煩雑であった。

本発明者は、正荷電有機化合物の抗菌性を維持したままで溶媒（特に水）不溶性の性質を有し、しかも持続的な抗菌作用を有する材料を得ることを目的に鋭意研究を行なったところ、特定のアニオンポリマーと特定のカチオンポリマーとを反応させて得られる高分子電解質錯体によってこれらの目的を達成することができることを見出した。本発明はかかる知見に基づくものである。

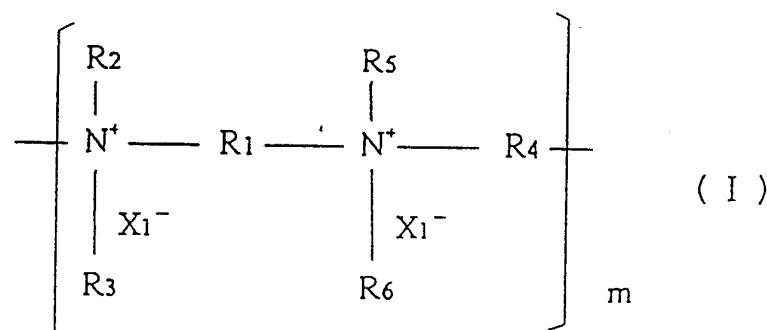
発明の開示

従って、本発明は、(A) 繰返し単位中に N^+ 原子を含有するカチオンポリマーと(B) 繰返し単位中に $-COO^-$ 基、 $-SO_3^-$ 基又は $-PO_3^-$ 基を含有するアニオンポリマーとを反応させることによって得られる高分子電解質錯体を含有することを特徴とする抗菌剤に関する。

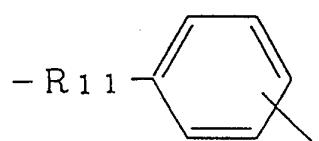
また、本発明は前記の高分子電解質錯体を担体上に担持することを特徴とする抗菌性材料にも関する。

本発明の好ましい態様によれば、カチオンポリマー(A)として

(a1) 一般式(I)

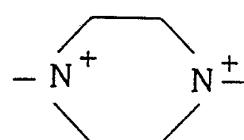


[式中、R₁及びR₄はそれぞれ独立に炭素数1～10個のアルキレン基、好ましくは炭素数2～8個の直鎖又は分枝鎖のアルキレン基、一般式

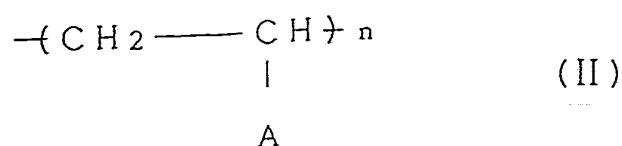
R₁₂-

(式中、R₁₁及びR₁₂は、それぞれ独立に、炭素数1又は2個のアルキレン基であり、好ましくはR₁₁及びR₁₂はp位で結合しているものとする)

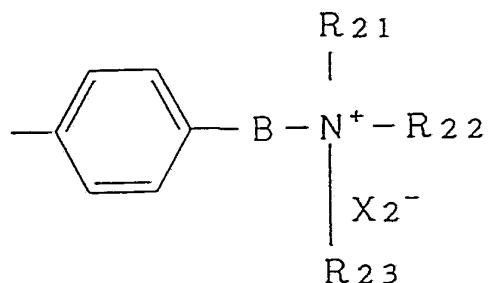
で表される基又はアリーレン基であって、R₂、R₃、R₅及びR₆はそれぞれ独立に炭素数1～3個のアルキル基であるか、又はR₁は式中の2個の窒素原子及びR₂、R₃、R₅及びR₆と一緒にになって式



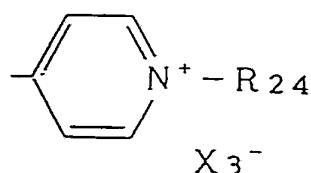
で表される基であってR₄は前記と同じ意味であるものとし、
そしてX₁⁻は対イオンであり、mは5以上の数である]
で表される化合物〔即ち4級アンモニウム塩ポリマー〕、
(a 2) 一般式(II)



[式中、Aは一般式

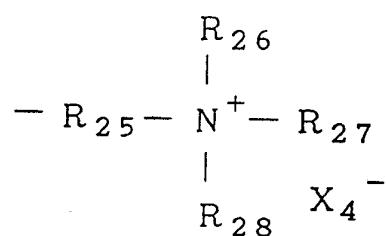


(式中、Bは炭素数1又は2個のアルキレン基であり、
R₂₁、R₂₂及びR₂₃はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1
～3個のアルキル基であり、X₂⁻は対イオンである)
で表される基であるか、一般式



(式中、R₂₄は炭素数1～3個のアルキル基又はベンジル基であり、X₃⁻は対イオンである)

で表される基であるか、又は一般式

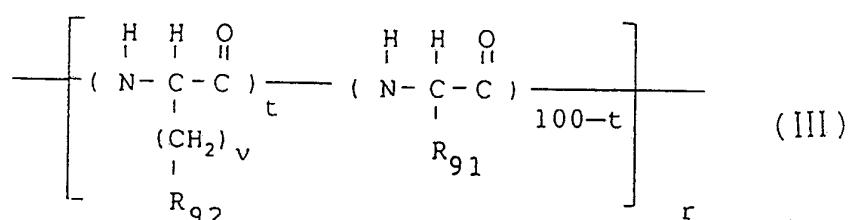


(式中、R₂₅は炭素数1又は2個のアルキル基であり、R₂₆、R₂₇及びR₂₈はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3個のアルキル基であり、X₄⁻は対イオンである)

で表される基であり、nは10以上の数である]

で表される化合物〔即ち4級アンモニウム塩ポリマー〕、

(a3) 一般式(III)



(式中、vは3又は4であり、R₉₁は水素原子；炭素数1～4個のアルキル基；ヒドロキシ基、メルカプト基若しくは炭素数1～3個のアルキルチオ基で置換された炭素数1～4個のアルキル基；又はイミダゾリルメチル基若しくはインドリルメチル基；例えば、メチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、メチ

ルチオエチル基、メルカプトメチル基、5-イミダゾリルメチル基又は3-イミダゾリルメチル基であり、R₉₂は-N⁺H₂X₅⁻又は-N⁺HC(NH)NH₂X₆⁻であり、X₅⁻及びX₆⁻はそれぞれ独立に対イオンであり、tは20～100であり、そしてrは10以上の整数である)

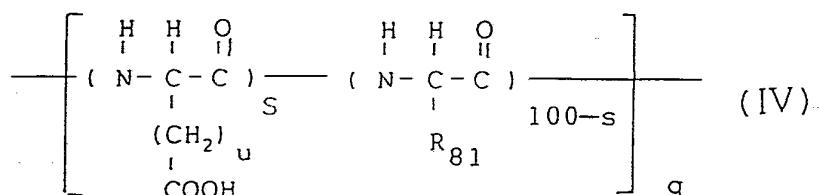
で表される化合物〔即ち塩基性アミノ酸ポリマー〕、及び

(a4) カチオン性多糖類

からなる群から選んだ少なくとも1種の化合物を用いる。

また、アニオンポリマー(B)としては、

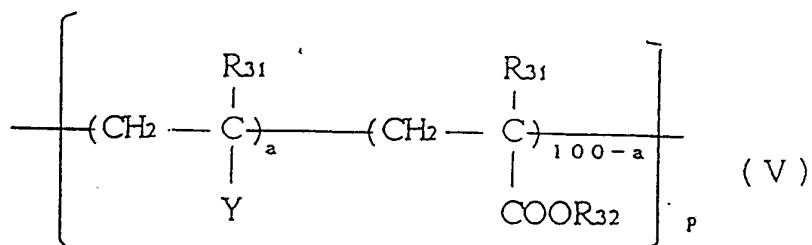
(b1) 一般式(IV)



(式中、uは1又は2であり、R₈₁は水素原子；炭素数1～4個のアルキル基；ヒドロキシ基、メルカプト基若しくは炭素数1～3個のアルキルチオ基で置換された炭素数1～4個のアルキル基；又はイミダゾリルメチル基若しくはインドリルメチル基；例えば、メチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-アブチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、メチルチオエチル基、メルカプトメチル基、5-イミダゾリルメチル基又は3-イミダゾリルメチル基であり、sは20～100であり、そしてqは10以上の整数である)

で表される化合物〔即ち酸性アミノ酸ポリマー〕、

(b 2) 一般式 (V)



(式中、R₃₁は水素原子又はメチル基であり、R₃₂は炭素数6～18個のアルキル基、好ましくは炭素数6～14個の直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基であり、Yはカルボン酸基若しくはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、リン酸基若しくはその塩、又は、カルボン酸基若しくはその塩、スルホン酸基若しくはその塩又はリン酸基若しくはその塩を含有するアリール基であり、aは20～100、好ましくは50～100の数であり、pは10以上の数である)

で表される化合物〔即ちアクリル酸系ポリマー〕、及び

(b 3) アニオン性多糖類

からなる群から選んだ少なくとも1種の化合物を用いる。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いることのできる高分子電解質錯体

(polyelectrolyte complex: 以下、PECと称することがある)は、それ自体公知の物質である。高分子電解質錯体(PEC)は、例えば特開昭49-8581号公報に記載されているように、正荷電を有する高分子電解質であるカチオンポリマーの溶液と負荷電を有する高分子電解質

であるアニオンポリマーの溶液とを混合することにより瞬時に形成することができる。こうして得られたP E Cは、特殊な3元系溶媒（例えば、特定の組成からなる、水／アセトン／低分子塩）には溶解するが、一般的な溶媒には不溶性である。P E C膜は、種々の低分子化合物に対して高い透過性を示すので、透析膜として用いることができる。P E Cは、出発ポリマー（高分子電解質）の種類、それらの混合比、調製条件などにより、多様な性質を有する各種の材料を提供することができるが、P E Cが抗菌性を有することは従来知られていなかった。

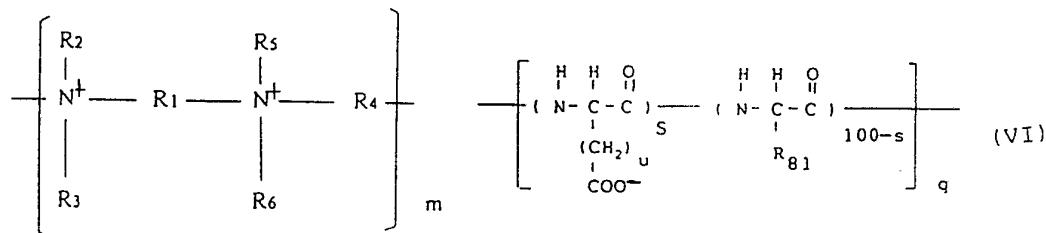
本明細書において、炭素数1～3個のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、又はn-若しくはi-プロピル基である。炭素数1～4個のアルキル基は、前記炭素数1～3個のアルキル基の他に、例えば、n-、i-、s-、又はt-ブチル基である。炭素数1又は2個のアルキレン基は、例えば、メチレン基、エチレン基又はエチリデン基である。炭素数1～10個の直鎖又は分枝鎖のアルキレン基は、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、エチルエチレン基、又はエチルトリメチレン基である。炭素数6～18個の直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基は、例えば、炭素数6～18個の直鎖アルキル基、炭素数1～3個の直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基1個又はそれ以上で置換された炭素数6～15個のアルキル基、特には、炭素数1～3個の直鎖アルキル基1個で置換された炭素数6～10個のアルキル基である。アリーレン基は、例えば、フェニレン基又はナフチレン基である。カ

ルボン酸基又はスルホン酸基の塩は、例えば、アルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウム）、又はアルカリ土類金属（例えば、カルシウム、マグネシウム）との塩である。また、スルホン酸基若しくはその塩を含有するアリール基は、例えば、スルホフェニル基である。

出発材料のカチオンポリマー（A）及びアニオンポリマー（B）中に存在する対イオンは、両者の反応の結果、PEC生成物中には存在しなくなる。従って、両者の反応を阻害しないものならいかなるイオンであってもよい。好ましい対イオンはハロゲン原子イオン、特には塩素イオン、臭素イオン又はヨウ素イオンである。

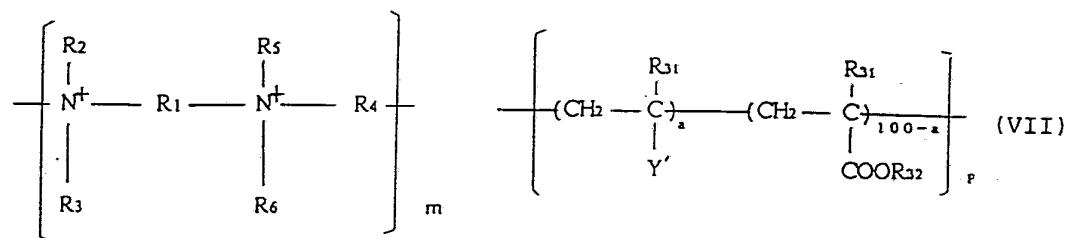
カチオンポリマー（A）とアニオンポリマー（B）との反応によって得られるPECは、カチオンポリマーのN⁺部位とアニオンポリマーの酸（例えば、カルボン酸、スルホン酸、リン酸）部位とがクーロン力で次々に結合した構造を有する。すなわち、高分子同士がイオン結合により橋かけされ、溶媒不溶性のゲルとなっている。

例えば、一般式（I）で表されるカチオンポリマー（a1）と一般式（IV）で表されるアニオンポリマー（b1）とから生成されるPECは以下の一般式（VI）で表される。



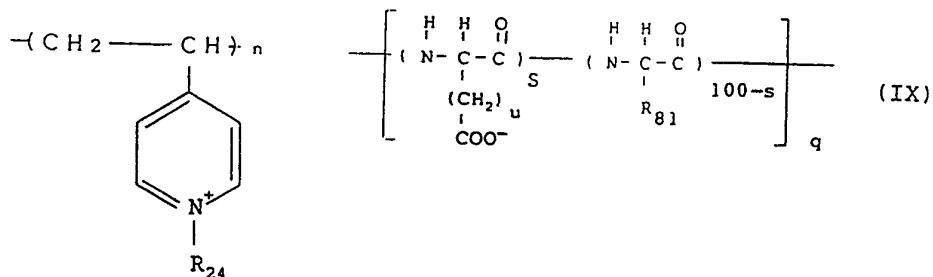
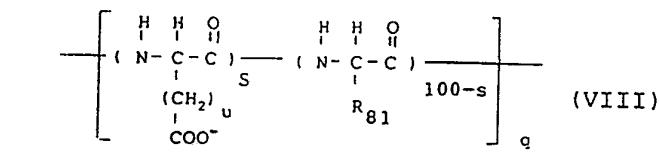
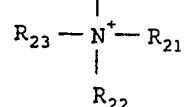
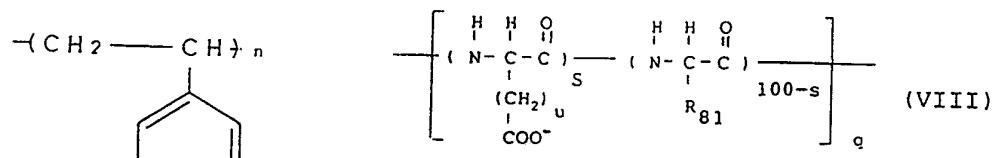
式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_{31} 、 m 、 u 、 s 及び q は前記と同じ意味であるが、但し $0.25 \leq 2m/q \leq 4.0$ であるものとする。

また、一般式(I)で表されるカチオンポリマー(a1)と一般式(V)で表されるアニオンポリマー(b2)とから生成されるPECは以下の一般式(VII)で表される。



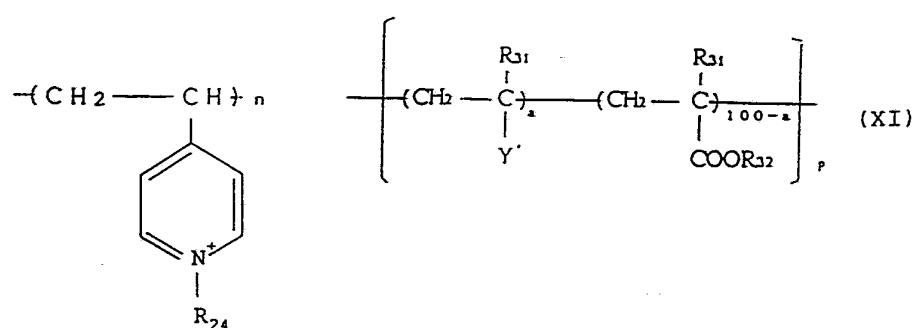
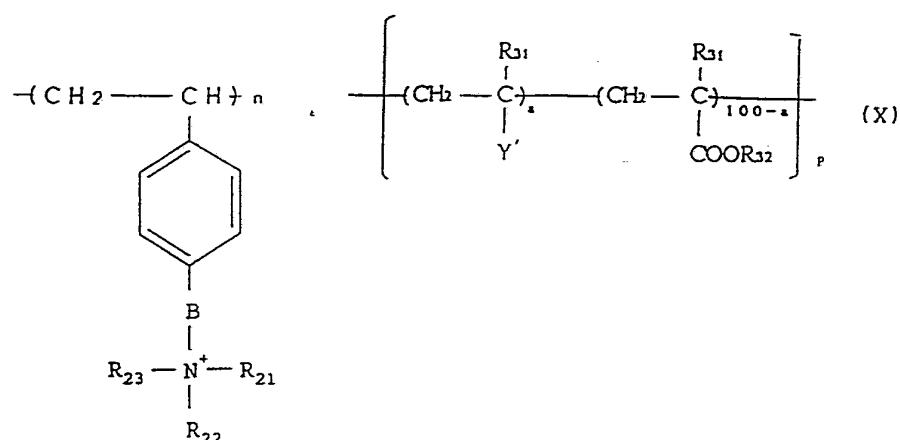
式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_{31} 、 R_{32} 、 m 、 a 及び p は前記と同じ意味であり、 Y' は $-COO^-$ 基、 $-SO_3^-$ 基又は $-PO_3^-$ 基、又は $-COO^-$ 基、 $-SO_3^-$ 基若しくは $-PO_3^-$ 基を含有するアリール基であり、そして $0.25 \leq 2m/p \leq 4.0$ であるものとする。

更に、一般式(II)で表されるカチオンポリマー(a2)と一般式(IV)で表されるアニオンポリマー(b1)とから生成されるPECは以下の一般式(VIII)又は(IX)で表される。



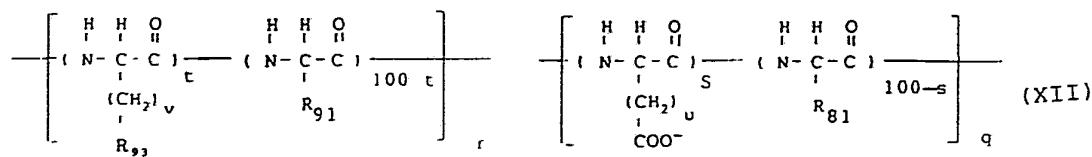
上記の各式 (VIII) 及び (IX) で、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{81} 、 n 、 u 、 s 及び q は前記と同じ意味であるが、但し $0.25 \leq n/q \leq 4.0$ であるものとする。

一般式 (II) で表されるカチオンポリマー (a_2) と一般式 (V) で表されるアニオノンポリマー (b_2) とから生成される PEC は以下の一般式 (X) 又は (XI) で表される。



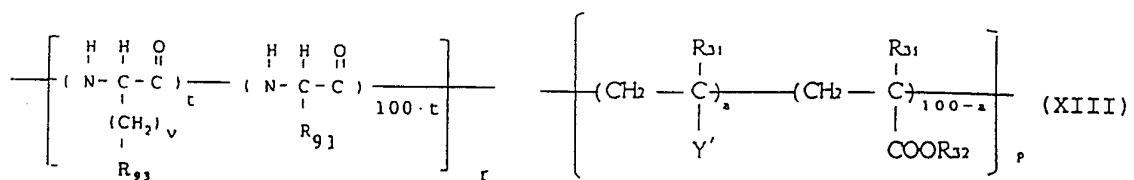
上記の各式(X)及び(XI)で、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 Y' 、 n 、 a 及び p は前記と同じ意味であるが、但し $0.25 \leq n/p \leq 4.0$ であるものとする。

一般式(III)で表されるカチオンポリマー(a3)と一般式(IV)で表されるアニオンポリマー(b1)とから生成されるPECは以下の一般式(XII)で表される。



式中、 R_{91} 、 R_{81} 、 r 、 t 、 v 、 q 、 u 及び s は前記と同じ意味であり、 R_{93} は $-N^+H_2$ 基、又は $-N^+HC(NH)NH_2$ 基であるが、但し $0.25 \leq r/q \leq 4.0$ であるものとする。

更に、一般式(III)で表されるカチオンポリマー(a3)と一般式(V)で表されるアニオンポリマー(b2)とから生成されるPECは以下の一般式(XIII)で表される。



式中、 R_{91} 、 R_{93} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 Y' 、 r 、 t 、 v 、 a 及び p は前記と同じ意味であるが、但し $0.25 \leq r/p \leq 4.0$ であるものとする。

本発明で抗菌剤として用いることのできるPECは、溶媒不溶性の固体であればよく、その平均分子量は特に制限されるものではないが、一般には、イオン席の数にして、10～1000、好ましくは、20～100である。出発材料であるカチオンポリマー(a1)～(a4)、並びにカチオンポリマー(b1)～(b3)の平均分子量も特に制限されるものではないが、好ましい平均分子量範囲は、一般式(I)で表されるカチオンポリマー(a1)では、 m が5～500(特には5～100)であり、一般式(II)で表されるカチオンポリマー(a2)では、 n が10～1000(特には10～500)であり、一般式(III)で表されるカチオンポリマー(a3)では、

r が10～1000（特には10～500）である。これに対し、一般式(IV)で表されるカチオンポリマー(b1)では、 q が10～1000（特には10～500）であり、一般式(V)で表されるカチオンポリマー(b2)では、 p が10～1000（特には10～500）である。

前記一般式(I)のカチオンポリマー(a1)の具体例を挙げれば、第4級ポリエチレンイミンクロライド、ポリ(N,N,N',N'-テトラメチル-アルキレン-p-キシレンジアンモニウムジクロライド)、ポリ(N,N,N',N'-テトラメチル-アルキレン-ジアンモニウムジクロライド)、ポリ(N,N-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアンモニウムクロライド)、ポリ(2-ヒドロキシ-3-メタクロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド)、ポリ(2-メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド)、ポリ(グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド)、ポリ[(ジメチルイミニオ)エチレン(ジメチルイミニオ)メチレン-1,4-フェニレンメチレンジクロライド]【一般に、2Xと称される】、ポリ[(ジメチルイミニオ)ヘキサメチレン(ジメチルイミニオ)メチレン-1,4-フェニレンメチレンジクロライド]【一般に、6Xと称される】、ポリ[(ジメチルイミニオ)ヘキサメチレンクロライド]【一般に、6,6と称される】、ポリ(N-エチル-4-ビニルピリジニウムブロマイド)、ポリ(ジメチルジアリルアンモニウムクロライド)等である。

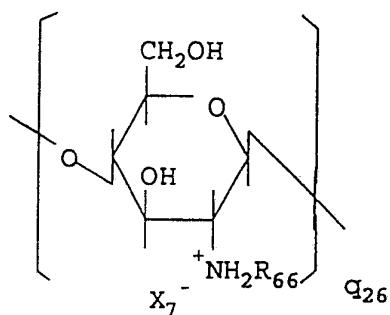
前記一般式(II)のカチオンポリマー(a2)の具体例を挙げれば、ポリ(ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロラ

イド)、ポリビニルピリジニウムクロライド、ポリ(N-ベンジル-4-ビニルピリジニウムクロライド)等である。

前記一般式(III)のカチオンポリマー(a3)の具体例を挙げれば、ポリリジン、ポリアルギニン又はこれらポリマーを構成する単量体のコポリマー、更に、これら単量体とグリシン、アラニン、フェニルアラニン、チロシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、メチオニン、システイン、ヒスチジン、プロリン、及び/又はトリプトファンなどとのコポリマーである。

カチオン性多糖類(a4)の具体例を挙げれば以下の通りである。

(1) キトサン及びその誘導体：



式中、 R_{66} は水素原子又はアセチル基であり、 X_7^- は対イオンであり、脱アセチル化度は50～100%、好ましくは70～100%、 q_{26} は20～3000、好ましくは50～1000である。なお、式中の $-N^+H_2R_{66}$ 基の N^+ 原子とアニオンポリマーのアニオン基とが結合する。

(2) 中性多糖類のジエチルアミノエチル誘導体：

中性多糖類としては、デキストラン、セルロース、マンナン、

スターチ又はアガロース等を挙げることができる。これら誘導体のジエチルアミノエチル置換度は、糖残基1個当たり0.5～2.0基、好ましくは0.7～1.5基であり、重合度は、50～5000、好ましくは100～1000である。なお、ジエチルアミノエチル基の窒素原子とアニオンポリマーのアニオン基とが結合する。

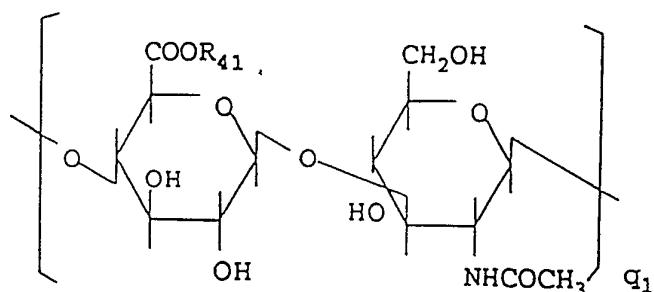
前記一般式(IV)のアニオンポリマー(b1)の具体例を挙げれば、ポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸又はこれらポリマーを構成する単量体のコポリマー、更に、これら単量体とグリシン、アラニン、フェニルアラニン、チロシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、メチオニン、システイン、ヒスチジン、プロリン、及び/又はトリプトファンなどとのコポリマーである。

なお、一般式(III)及び(IV)で示されるポリアミノ酸は、一般的な酸無水物モノマー法、活性エステル化法、メリーフィールド法等によって合成することができる。

前記一般式(V)のアニオンポリマー(b2)の具体例を挙げれば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸モノエステル、ポリマレイン酸モノエステル、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、これらポリマーを構成する単量体のいずれか2種以上のコポリマー、更に、これら単量体とその単量体のカルボキシル基にエステル結合によって結合した炭素数6～18個のアルキル基を有するカルボン酸誘導体とのコポリマーである。

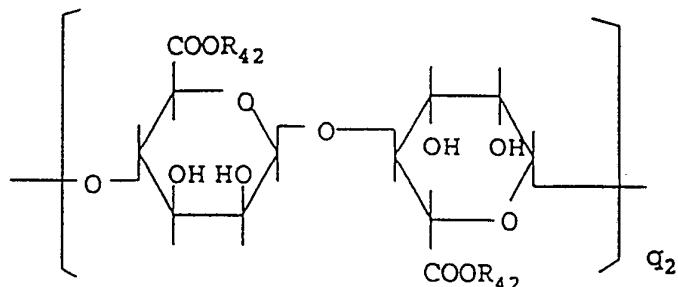
アニオン性多糖類(b3)の具体例を挙げれば以下の通りである。

(1) ヒアルロン酸及びその誘導体：



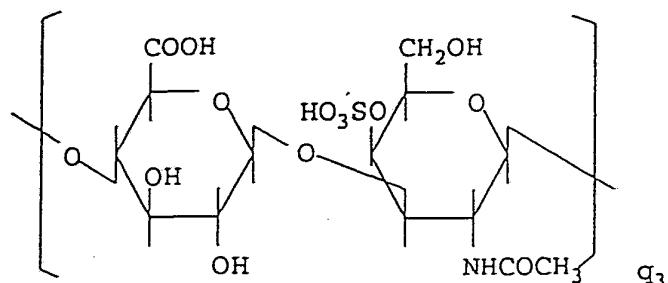
式中、R₄₁は水素原子又はアルカリ金属（例えば、ナトリウム又はカリウム）であるが、カチオンポリマーとの反応によってPEC生成物中には少なくとも一部が存在しなくなり、q₁は100～12000、好ましくは200～8000である。

(2) アルギン酸及びその誘導体：



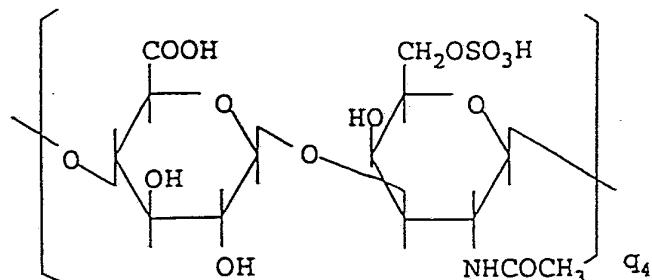
式中、R₄₂は水素原子又はアルカリ金属（例えば、ナトリウム又はカリウム）であるが、カチオンポリマーとの反応によってPEC生成物中には少なくとも一部が存在しなくなり、q₂は100～10000、好ましくは200～5000である。

(3) コンドロイチン硫酸A：



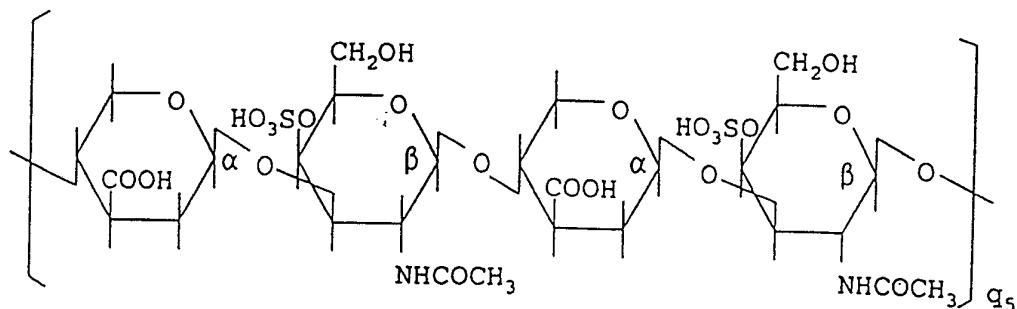
式中、 q_3 は10～100、好ましくは10～50であり、式中のCOOH基及び／又はSO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応によりCOO⁻基及び／又はSO₃⁻基となる。

(4) コンドロイチン硫酸C：



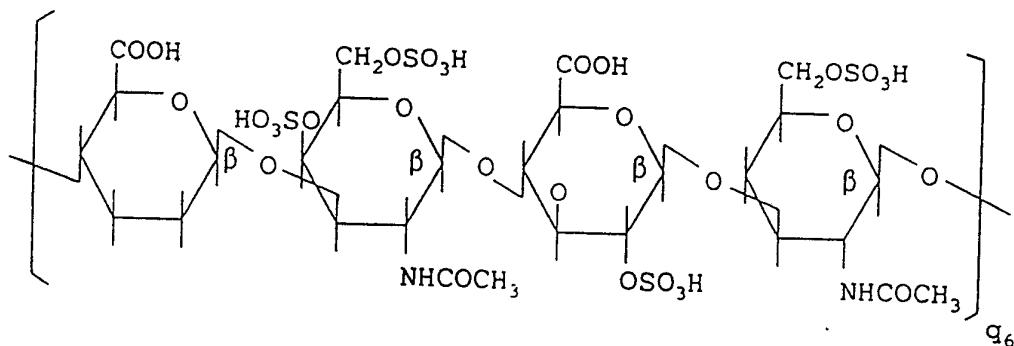
式中、 q_4 は10～100、好ましくは10～50であり、式中のCOOH基及び／又はSO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応によりCOO⁻基及び／又はSO₃⁻基となる。

(5) コンドロイチン硫酸B（デルマタン硫酸）及びその誘導体：



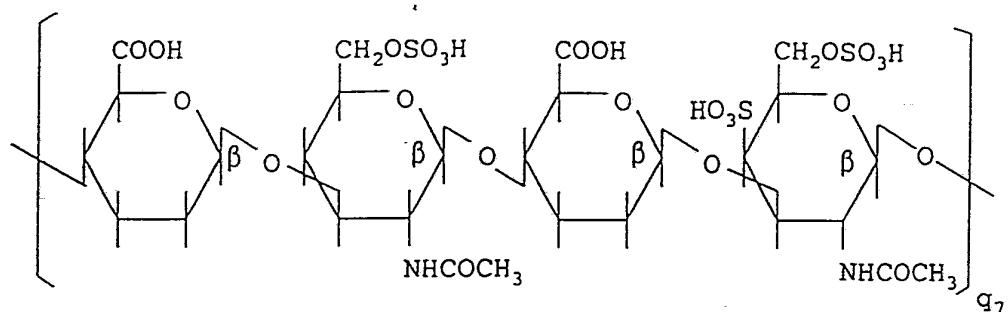
式中、 q_5 は20～100、好ましくは40～50であり、式中のCOOH基及び／又はSO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応によりCOO⁻基及び／又はSO₃⁻基となる。

(6) コンドロイチン硫酸D及びその誘導体：



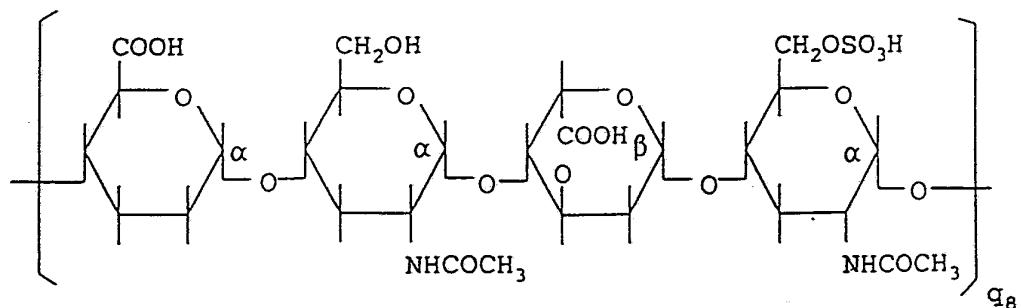
式中、 q_6 は10～500、好ましくは20～100であり、式中のCOOH基及び／又はSO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応によりCOO⁻基及び／又はSO₃⁻基となる。

(7) コンドロイチン硫酸E及びその誘導体：



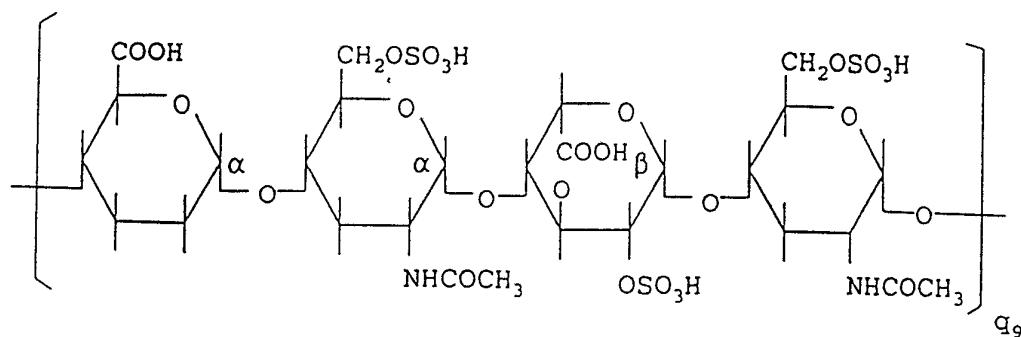
式中、 q_7 は10～300、好ましくは20～100であり、式中のCOOH基及び／又はSO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応によりCOO⁻基及び／又はSO₃⁻基となる。

(8) ヘパラン硫酸及びその誘導体：



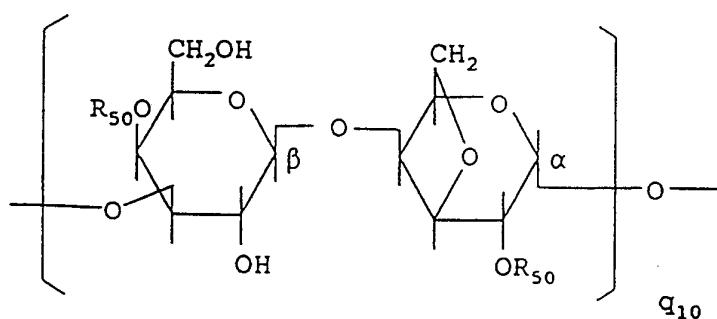
式中、 q_8 は7～200、好ましくは10～100であり、式中のCOOH基及び／又はSO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応によりCOO⁻基及び／又はSO₃⁻基となる。

(9) ヘパリン及びその誘導体：



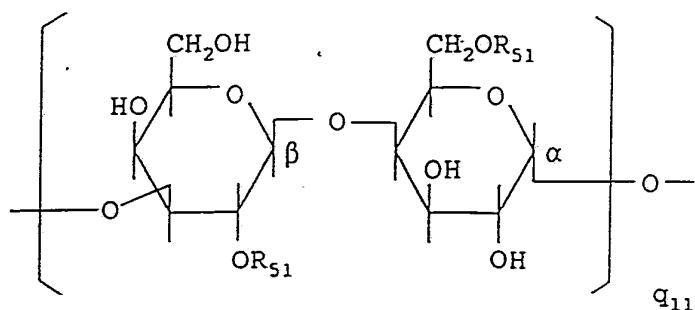
式中、 q_9 は100～500、好ましくは100～300であり、式中のCOOH基及び／又はSO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応によりCOO⁻基及び／又はSO₃⁻基となる。

(10) κ -カラゲナン及びその誘導体：



式中、R₅₀は水素原子又はSO₃H基であり、 q_{10} は100～10000、好ましくは100～500であり、式中のSO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応によりSO₃⁻基となる。

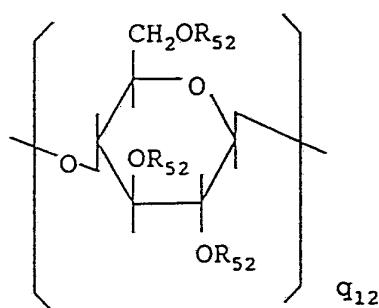
(11) λ -カラゲナン及びその誘導体：



式中、R₅₁は水素原子又はSO₃H基であり、q₁₁は100～10000、好ましくは100～500であり、式中のSO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応によりSO₃⁻基となる。

また、中性の天然多糖類をカルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化などの処理によってアニオン性多糖類（b3）として使用することができ、それらの変性多糖類の例を挙げれば以下の通りである。

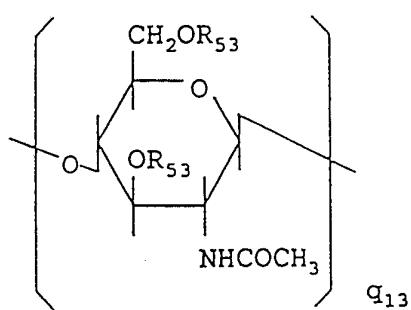
(12) セルロース誘導体：



式中、R₅₂は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又は

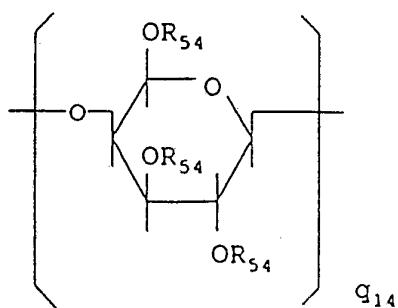
リン酸基であり、 q_{12} は100～15000、好ましくは200～5000であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

(13) キチン誘導体：



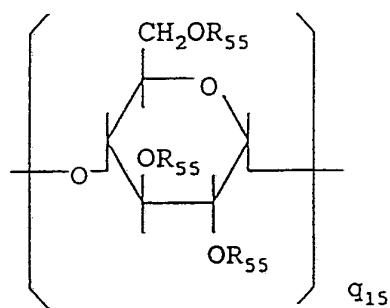
式中、R₅₃は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又はリン酸基であり、q₁₃は50～8000、好ましくは100～5000であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

(14) カルボキシメチル starch 及びその誘導体：



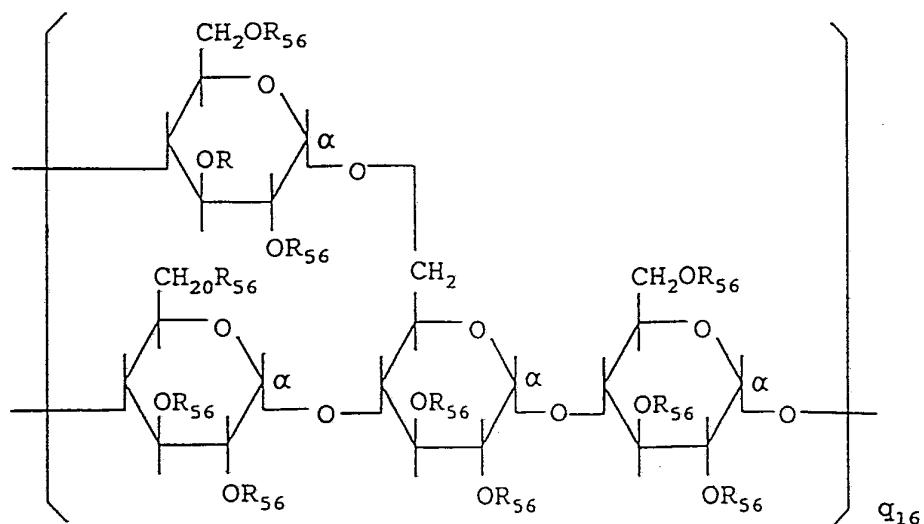
式中、R₅₄は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又はリン酸基であり、q₁₄は100～8000、好ましくは200～5000であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

(15) アミロース誘導体：



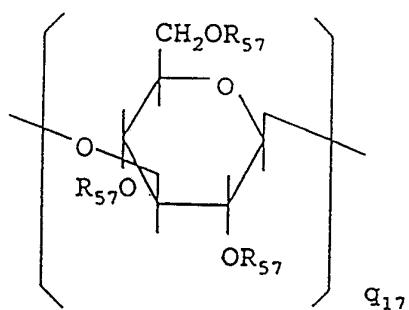
式中、R₅₅は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又はリン酸基であり、q₁₅は100～8000、好ましくは100～5000であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

(16) アミロペクチン誘導体：



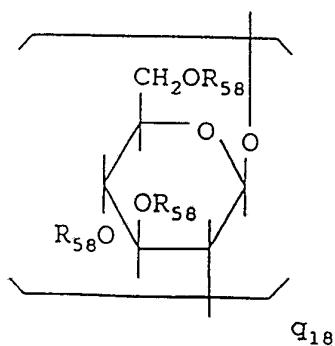
式中、R₅₆は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又はリン酸基であり、q₁₆は100～100000、好ましくは100～10000であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

(17) β-1, 3'-グルカン誘導体（例えばカードラン）：



式中、R₅₇は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又はリン酸基であり、q₁₇は50～1000、好ましくは100～300であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

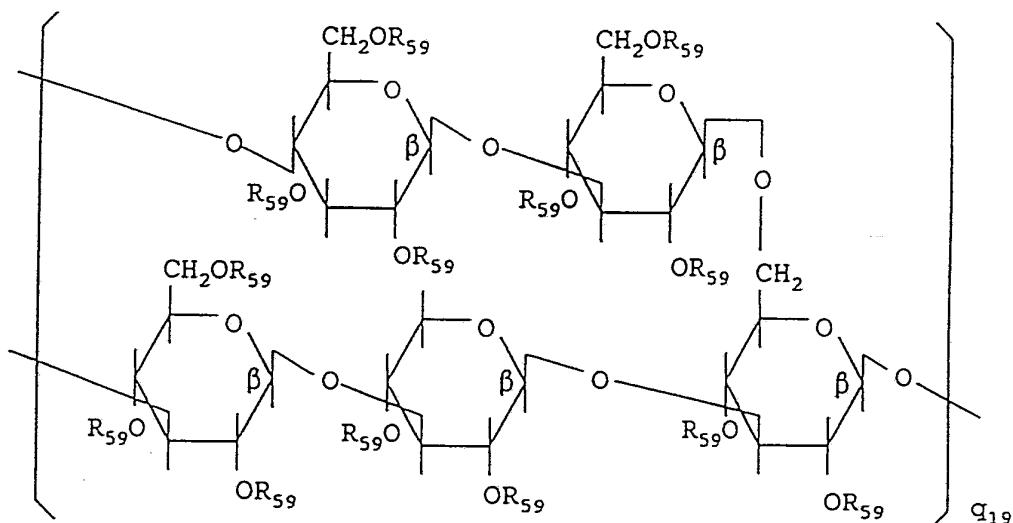
(18) β-1, 2'-グルカン誘導体：



式中、R₅₈は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又は

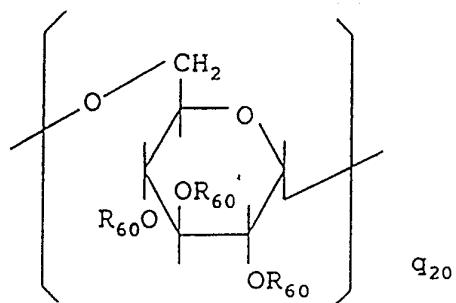
リン酸基であり、 q_{18} は100～4000、好ましくは100～3500であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

(19) β -1, 3' - ; β -1, 6' - グルカン(例えばレンチナン、シゾフィラン、コリオラン)誘導体：



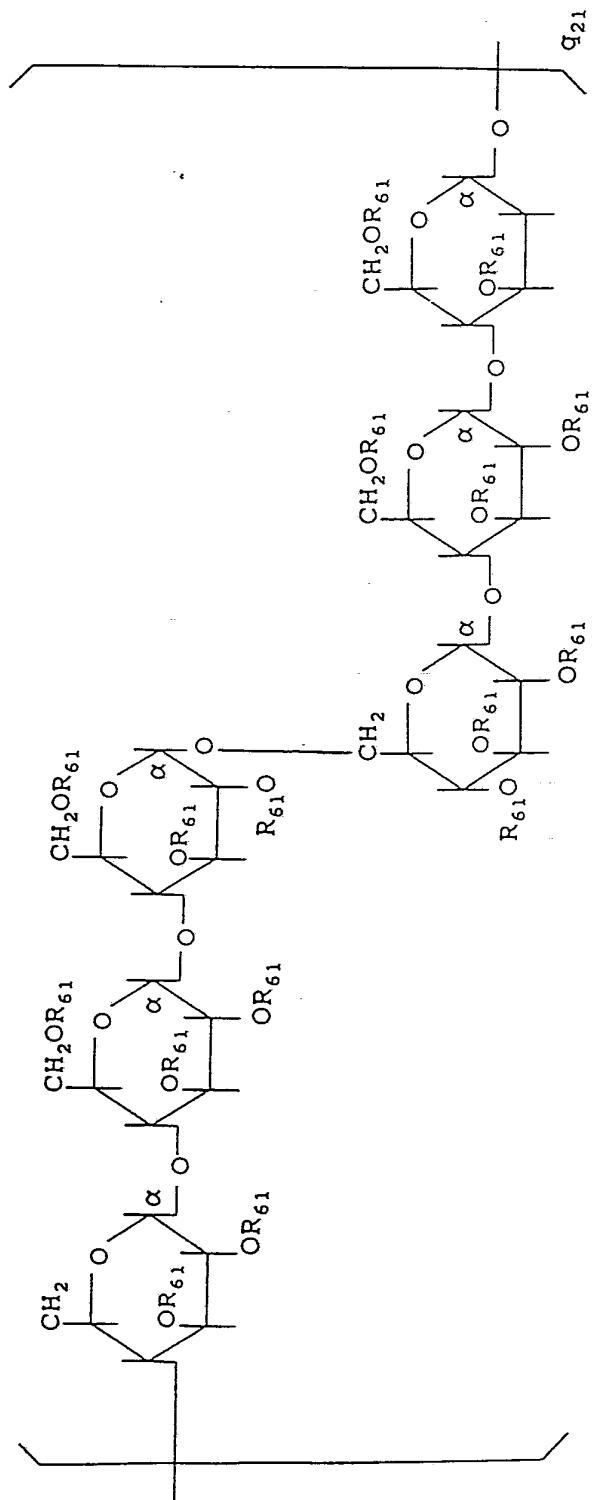
式中、R₅₉は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又はリン酸基であり、 q_{19} は100～100000、好ましくは100～50000であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

(20) デキストラン誘導体：



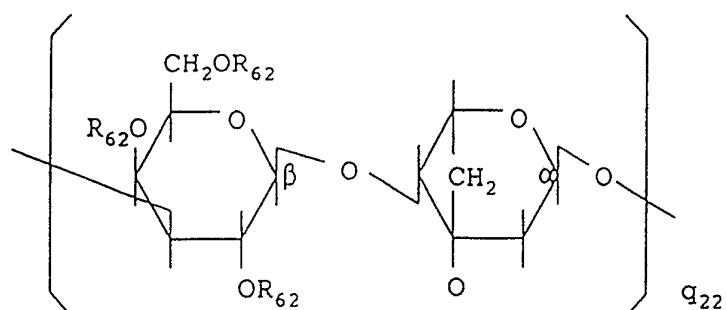
式中、R₆₀は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又はリン酸基であり、q₂₀は100～300000、好ましくは200～100000であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

(21) プルラン誘導体：



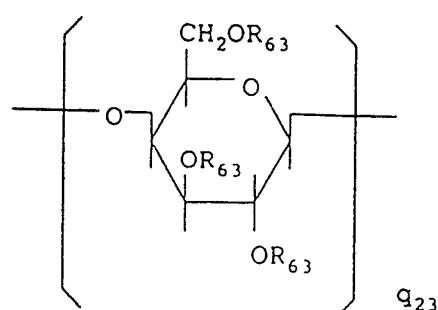
式中、R₆₁は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又はリン酸基であり、q₂₁は300～2000、好ましくは500～1500であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

(22) アガロース誘導体：



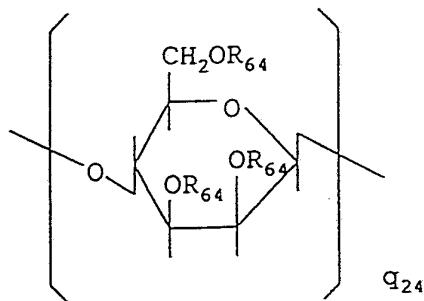
式中、R₆₂は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又はリン酸基であり、q₂₂は20～200、好ましくは20～100であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

(23) β-1, 4'-ガラクタン誘導体：



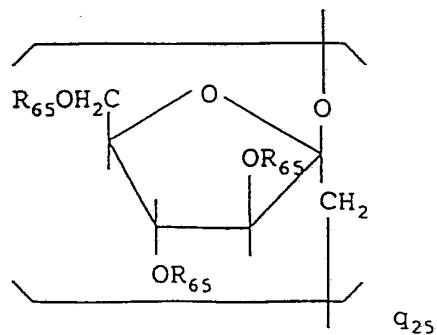
式中、R₆₃は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又はリン酸基であり、q₂₃は50～200、好ましくは50～200であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

(24) マンナン誘導体：



式中、R₆₄は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又はリン酸基であり、q₂₄は50～5000、好ましくは100～3000であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

(25) イヌリン誘導体：



式中、R_{6,5}は水素原子、カルボキシメチル基、硫酸基又はリン酸基であり、q_{2,5}は20～100、好ましくは20～80であり、式中のCOOH基、SO₃H基及び／又はPO₃H基の少なくとも一部はカチオンポリマーとの反応により、COO⁻基、SO₃⁻基及び／又はPO₃⁻基になる。

本発明で用いる高分子電解質錯体（P E C）は通常の方法で調製することができる。即ち、前記のカチオンポリマー及びアニオンポリマーの各水溶液（10⁻⁵モル／リットル～10⁻²モル／リットル）を、カチオンポリマーのカチオン席とアニオンポリマーのアニオン席との濃度比（カチオン席／アニオン席）が0.25～4.0の範囲内、好ましくは0.4～2.5の範囲内で、水溶液中で反応させる。カチオン席とアニオン席との濃度比（カチオン席／アニオン席）が0.25～4.0の範囲外になると、高分子電解質錯体（P E C）が形成され難くなるので好ましくない。この反応は比較的活性が高いので、溶液のpH、イオン強度、温度などは比較的広い範囲であることができるが、一般的にはpH 3～9、イオン強度0～1.0及び20～40℃で実施する。

本発明で用いるP E Cの荷電バランスは-6～+6、好ましくは-4.5～+4.5である。ここで荷電バランスとは、P E Cの荷電状態を、その出発材料であるカチオンポリマー及びアニオンポリマーの、各々のカチオン席及びアニオン席の濃度比で表現するものである。例えば、使用するカチオンポリマーのカチオン席及びアニオンポリマーのアニオン席の濃度が等しい場合は、生成するP E Cの荷電バランスは±0となる。濃度比がこれより大きければ（即ち、カチオン席の濃度の方が高ければ

れば) 荷電バランスは正となり、小さければ(即ち、アニオン席の濃度の方が高ければ)負となる。また、濃度比が1.5の場合は荷電バランスは+2となり、濃度比が0.5の場合は荷電バランスは-3.3となる。荷電バランスの調整は、等濃度のカチオンポリマー水溶液及びアニオンポリマー水溶液の混合量を変化させることによって容易に行なうことができる。荷電バランスの調整により、カチオン過剰又はアニオン過剰の状態とすることができます。

高分子電解質錯体(PEC)は、反応液からゲル状の沈殿物として得られるので、そのゲル状沈殿物のままで、又はそのゲル状沈殿物から直接に成形・加工して適当な形状(例えば、繊維状、フィルム状、シート状、塊状、ラテックス状又はゲル状)とし、そのまま湿润状態又は乾燥状態の抗菌性材料として用いることができる。また、PECはほとんどすべての材料に付着又は接着させることができるので、適当な担体にコーティングして、抗菌性材料を調製することができる。また、用途によつては(液自体に抗菌性をもたせる場合)、PEC反応液をそのまま(懸濁液)の状態で用いることもできる。

有機材料からなる担体としては、例えば、有機高分子材料、例えば、合成若しくは天然樹脂、合成若しくは天然ゴム、合成若しくは天然纖維、生体高分子材料、皮革、木材、パルプ、紙を挙げることができる。

合成樹脂としては、例えば、炭化水素重合体(例えば、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー1、ポリ-4-メチルペンテンー1、スチレン樹脂、ポリアセチレン);ハロゲン化炭化水素重合体(例えば、ポリ塩化ビニル、

ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂）；不飽和アルコール又はエーテル重合体（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、アセタール樹脂、ポリエーテル、ポリビニルブチラール、ポリエーテルスルホンエポキシ樹脂）；不飽和アルデヒド又はケトン重合体（例えば、フェノール樹脂、ユリア樹脂）；不飽和カルボン酸重合体（例えば、ポリアクリレート、アクリル樹脂）；不飽和エステル重合体（例えば、ポリビニルエステル、ポリアリレート、全芳香族ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリブチレンジアリルフタレート、不飽和ポリエステル樹脂）；不飽和ニトリル重合体（例えば、ポリアクリロニトリル、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂）；不飽和アミン重合体（例えば、ポリビニルアミン、ポリイミド、ポリアミド、メラミン樹脂、ポリエチレンイミン、ポリウレタン）；その他、シリコーン樹脂、上記の共重合体、ブレンド樹脂、熱可塑性エラストマーなどを挙げることができる。天然樹脂としては、例えば、繊維素誘導体樹脂を挙げることができる。

合成ゴムとしては、例えば、ステレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ニトリロゴム、クロロpreneゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリルゴム、塩素系ポリエチレンゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴムを挙げることができる。

合成繊維としては、例えば、再生セルロース（ビスコースレーヨン、キュプラ）アセテート、トリアセテート、ポリアミド、アクリル、ビニロン、ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエス

テル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリベンゾエート、ポリクラール、アラミドフェノール系纖維、ポリウレタン系纖維、フッ素纖維、ポリビニルアルコール、炭素纖維、炭化硅素纖維を挙げることができる。天然纖維としては、例えば、木綿、絹、羊毛、麻、木材を挙げができる。

担体としては無機材料、例えば、ガラス、鉱物（例えば、石綿）、磁瑠、セメント、セラミックス、人造石、金属（例えば、鉄、鋼、非鉄金属、合金）を用いることもできる。担体の形状及び形態は特に制限されず、纖維状、フィラメント状、フィルム状、シート状、織布、不織布、棒状、紐状、球状、粉体、粒体、多孔質体、中空体、凝集体、発泡体、ゲル状体等、いかなるものでもよい。

PECを担体に担持させるには、任意の公知の方法、例えば、塗布、噴霧又は浸漬などの方法で行なうことができる。PEC溶液を担体に単に接触させるだけでもよい。例えば、カチオンポリマー水溶液とアニオンポリマー水溶液とを反応容器内で混合した後、反応溶液を直ちに所定の容器に移し、一昼夜程度静置してPECを十分に析出させた後、上澄液を除去し、生理食塩水及び蒸留水で1～3回程度洗浄し、60～100°Cで6～12時間乾燥してアニーリングすると、その容器の底面にPECを強固に付着させることができる。その容器の内面全体をコーティングするには、一昼夜程度回転振盪してPECを十分に析出させた後、上澄液を除去し、前記と同様に洗浄し、アニーリングするとPECを容器面に強固に付着させることができる。

また、纖維状、ビーズ状又は織布状等の材料の場合には、それらの材料をPEC液に一昼夜程度浸漬し、続いて前記と同様

に処理すればよい。また、特開昭50-63096号公報に記載されているように、PEC合成を水可溶性有機溶媒（例えば、水とアセトンと臭化ナトリウムとの混合物）の存在下に行ない、反応液をそのまま塗料として用いて塗布、噴霧、又は浸漬することもできる。

PECを担持させる担体表面の疎水性が高い場合（例えば、ポリカーボネート製担体）には、その表面に親水性を付与する処理（次亜塩素酸処理、有機溶媒処理、プラズマ処理、紫外線処理など）を予め行なうのが好ましい。

こうして得られたPEC担持担体は抗菌性材料としてそのまま利用するか、あるいはその抗菌性材料を用いて各種の抗菌性製品を調製することができる。そのまま利用することのできる抗菌性材料としては、繊維材料（例えば、繊維、フィラメント、織布、不織布）の表面の少なくとも1部分（好ましくは全体）にPECを担持させたもの、例えば、PECを担持したガーゼ、脱脂綿、生地（医療、衛生若しくは美容用の無菌衣料製品用）を挙げることができる。これらのPEC担持繊維材料から、例えば、マスク、眼帯、包帯、シーツ、吸収パッド（例えば、耳用、鼻用、口腔用若しくは月経用タンポン）、ナプキンを簡単に調製することができる。

更に、各種の無菌衣類、例えば、下着（シャツ、肌着、靴下類など）、ベビー用リンネル製品（例えば、ベビー用パンツ、よだれ掛け、産着、胴着など）、ハンカチ、コルセット、ガードル、ブラジャー、海水着、手術用衣服、外科医用又は患者用エプロン、救命具、潜水服、実験室着、保護着（手術用手袋）、マスク、手術用帽子を調製することもできる。

P E C 担持抗菌性材料を用いて調製する抗菌性製品としては、微生物の増殖を抑制することが好ましい製品であれば特に制限されるものではない。例えば、医療関連器具類、衛生関連器具類（例えば、病院用ベッドカバー、シーツ、無菌衣服、包帯、おむつ、眼帯ガーゼ、タンポン、コンタクトレンズ、コンタクトレンズ容器、医薬品保存容器、輸血用容器）、食品関連器具（例えば、食品用包装材料、食品保存容器）、生活関連器具類（例えば、食卓用具、台所用具例えば、食器棚下敷きシート、サニタリー用品例えば、便座カバー）、理美容器具類、スライムが発生し易い器具（例えば、透析膜、沪過材）、その他理化学機械器具（例えば加湿器、洗浄器、恒温槽）等を挙げることができる。

本発明のP E C 担持抗菌性材料を用いて調製する抗菌性製品として特に好ましい医療関連器具類（好ましくは、使い捨て用医療関連器具類）について以下に列記する。また、それらの好ましい担体材料を括弧内に示す。

一般医療及び看護用具としては、例えば、アダプター〔又はコネクター〕（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド）、イルリガートル（ポリ塩化ビニル）、インジケータ（和紙、紙）、エプロン（不織布）、オムツ（ポリプロピレン纖維、不織布、紙、綿、ポリアミド、パルプ）、ガーゼ（不織布、紙、紙綿、ポリアミド、アクリル、ポリエステル）、カップ〔検体入れ〕（ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、紙）、カテーテル〔チューブ〕（ポリ塩化ビニル、ゴム、シリコーン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド）。カバー（不織布、ポリエチレン）、カフ（ポリ塩化ビニル、ゴム）、眼帯（ガ-

ゼ、不織布、合成纖維)、浣腸器(合成纖維)、キャップ(不織布、紙)、吸引器(ポリ塩化ビニル、プラスチック、ゴム)、クランプ[クリップ](スポンジ、ゴム、金属、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、アセタール樹脂)、検査衣(不織布)、コイル[血液加温用](ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン)、酸素テント(ポリエチレン、ポリ塩化ビニル)、三方活栓[スリーウェー](ポリアミド、ポリアセタール、デルリン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルペンテン)、人口鼻(紙、ポリプロピレン)、ストッパー(ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン)、輸血セット(ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ゴム、ポリ塩化ビニル、金属)、タオル(不織布)、腔鏡(ポリ塩化ビニル)、注射器(ゴム、ポリプロピレン、医用シリコーン油、ポリメチルペンテン)、注射針(ポリエチレン、ステンレススチール、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル)、聴診器(ポリ塩化ビニル)、直腸鏡(ポリ塩化ビニル)、テープ[絆創膏](アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、綿、和紙、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、レーヨン)、T字帯(不織布、紙)、手袋[グローブ](ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ゴム)、点眼器(ポリエチレン、ポリプロピレン)、トレー(圧縮パルプ、紙)、尿器(ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、A B S、ゴム)、ネームバンド(ポリ塩化ビニル、ポリエチレン)、膣盆(紙、パルプ)、バッグ(ポリ塩化ビニル、ステンレススチール、ポリエチレン、ポリスチレン、ゴム、紙)、パット[綿](綿、ガーゼ、ポリエステル製ビーズ、不織布、紙)、ハリ治療針(ステンレススチール)、副子[シーネ](ポリイソプレン)、腹帶(スパン

デックス)、ギブス包帯(綿、ガーゼ、メリヤス、不織布、石膏、ポリアミド)、マウスピース(ポリスチレン、紙)、マスク(ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、不織布)、マット(ポリエチレン、アルミニウム、接着剤)、マノメータ[圧柱](ポリスチレン)、綿球(綿)、綿棒(白樺材)、指サック(ポリエチレン、ゴム)、留置針(ステンレススチール、ポリ塩化ビニル、ABS、ゴム、金属、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂)、連結管(ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ゴム、金属、ポリプロピレン、ポリアミド)等を挙げることができる。

また、麻酔及び手術室用具としては、例えば、血管注射用イントラファューザー(ポリ塩化ビニル、ABS、ポリエチレン、ポリプロピレン、ゴム、金属、テフロン)、エアウェー(ポリ塩化ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体)、開瞼器(タンタル)、ガウン(不織布)、カテーテル(ポリ塩化ビニル、シリコーン混合ポリ塩化ビニル、ラテックス、ステンレススチール、テフロン)、靴用カバー(不織布)、カフ(ラテックス)、キップ(不織布、セルロース)、吸引器(吸引管)(ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリプロピレン)、咽頭鏡(ポリ塩化ビニル)、コネクター(ポリエチレン)、血管注射用セット(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、テフロン、ポリ塩化ビニル、金属、シリコーン)、タオル(不織布)、対極板(アルミニウム箔、銅、ステンレススチール箔、ボース紙、ステンレススチール板)、テープ(不織布、フィラメント)、手袋(ゴム、ポリエチレン)、ドレープ[覆い布](ポリ塩化ビニル、ポリエチレンフィルム、不織布)、ドレーン(ポリ塩

化ビニル、ゴム、シリコーンゴム)、バイオプシー針(ステンレススチール、P B S、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、金属)、縫合糸(絹、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエステル、ステンレススチール、カットグート)、マスク(ポリエステル、不織布、グラスファイバー、ポリエチレン)、メス(ステンレススチール、ポリ塩化ビニル、A B S)等を挙げることができる。

更に、検査及び検査室用具としては、例えば、カバーガラス(ガラス)、採血管(ガラス、アクリル、ポリプロピレン、天然ゴム、合成ゴム)、採血ビン(ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン)、試験管(ポリプロピレン、ポリエチレン、スチレン樹脂、ガラス)、シャーレ(ポリスチレン、紙、ガラス)、スピッツ管(ポリプロピレン、ポリスチレン、アセチルセルロース、アクリル)、スポット(ポリエチレン)、スライドグラス(ガラス)、テープ(紙)、電極[心電図用など](合成纖維、紙、リード線、ポリエチレン、ゲル)、培養器(ポリエチレン、ガラス、アクリル、合成ゴム、ポリスチレン)、ビーカー(ポリプロピレン)、ピペット(ガラス、ポリプロピレン)、ラベル(紙)等を挙げることができる。

また、人口臓器及び人口腎室用具としては、例えば、カテーテル[カニューレ](テフロン、シリコーンゴム、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、綿)、血液回路(ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリアミド、セルロース)、コネクター(ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ゴム、シリコーン、テフロン)、人口血管(シリコーン、ダクロン、テフロン)、人口肺(ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリアミド、ウ

レタンフォーム、ポリ塩化ビニル)、ダイアライゼー(キュプロファン、ポリプロピレン、ポリスチレン、シリコーンゴム、ポリ塩化ビニル、不織布、和紙)、透析膜(キュプロファン、ポリアクリロニトリル)、熱交換器(シリコーンゴム、ステンレススチール)、針(ポリエチレン、ステンレススチール、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ゴム、テフロン)、フィルター(ポリカーボネート、ダクロンウール、ポリプロピレン)等を挙げることができる。また、無菌的雰囲気を保つための各種設備(壁、床、備品、エアフィルター等)や、内視鏡等、直接人体に接するものへの利用も可能である。

カチオンポリマーのようなカチオン性高分子電解質では、担持されている対イオンが一般に低分子量対イオン(例えばハロゲンイオン)であるので、その対イオンがポリマーから脱離してポリマー中のカチオン部位が露出することは比較的容易である。これに対して、本発明で用いるP E Cでは、対イオンが相互に高分子化合物であるので、出発カチオンポリマーが有していた第4級アンモニウムの性質は或る程度中和された形で存在している。こうした構造を有するP E Cが抗菌活性を示すことは驚くべきことであり、その理由は現在のところ解明されていないが、ポリマー本体内に化学的に強固に結合して含有されている第4級アンモニウム部分が持続的な抗菌活性を示すものと思われる。更に、一般にP E Cは、親水性のミクロドメイン構造、表面の水の構造変化、荷電バランスなどの変化によって著しく多様な性質を示すので、本発明においてもこれらの影響も相俟って抗菌性を発現しているものと考えられる。

実施例

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。なお、以下の実施例に記載の平均分子量は蒸気圧降下法で測定した数平均分子量である。

調製例1：P E C (2 X - C L A) の調製

カチオンポリマーであるポリ〔(ジメチルイミニオ)エチレン(ジメチルイミニオ)メチレン-1,4-フェニレンメチレンジクロライド〕(2X)(平均分子量約6000)

0.015g(カチオン席として 1×10^{-4} モル)とアニオンポリマーであるアクリル酸/ラウリルアクリレートのランダム共重合体(CLA)(アクリル酸含量約80モル%；平均分子量約10,000)0.018g(アニオン席として 1×10^{-4} モル)と、それぞれ別々に生理食塩水(pH7.4)10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(荷電バランス： ± 0)を形成した。

前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液7mlとアニオンポリマー水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(荷電バランス：+4)を形成した。

更に、前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液3mlとアニオンポリマー水溶液7mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(荷電バランス：-4)を形成した。

調製例2：P E C (2 X - C O A) の調製

カチオンポリマーであるポリ〔(ジメチルイミニオ)エチレ

ン(ジメチルイミニオ)メチレン-1,4-フェニレンメチレンジクロライド](2X)(平均分子量約3000)

0.015g(カチオン席として 1×10^{-4} モル)とアニオンポリマーであるアクリル酸/2-エチルヘキシルアクリレートのランダム共重合体(COA)(アクリル酸含量約60モル%; 平均分子量約8000)0.021g(アニオン席として 1×10^{-4} モル)とを、それぞれ別々に蒸留水(pH8.0)10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(荷電バランス:±0)を形成した。

前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液7mlとアニオンポリマー水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(荷電バランス:+4)を形成した。

更に、前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液3mlとアニオンポリマー水溶液7mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(荷電バランス:-4)を形成した。

調製例3: PEC(PVBMA-COA)の調製

カチオンポリマーであるポリ(ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド)(PVBMA)(平均分子量約15000)0.021g(カチオン席として 1×10^{-4} モル)とアニオンポリマーであるアクリル酸/2-エチルヘキシルアクリレートのランダム共重合体(COA)(アクリル酸含量約60モル%; 平均分子量約8000)0.021g(アニオン席として 1×10^{-4} モル)とを、それぞれ別々に蒸留水(pH8.0)10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯

体ゲル（荷電バランス：±0）を形成した。

前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液7mlとアニオンポリマー水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：+4）を形成した。

更に、前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液3mlとアニオンポリマー水溶液7mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：-4）を形成した。

調製例4：PEC(PVBMA-CLA)の調製

カチオンポリマーであるポリ(ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド)(PVBMA)(平均分子量約100000)0.106g(カチオン席として 5×10^{-4} モル)とアニオンポリマーであるアクリル酸/ラウリルアクリレートのランダム共重合体(CLA)(アクリル酸含量約80モル%；平均分子量約4000)0.090g(アニオン席として 5×10^{-4} モル)とを、それぞれ別々に生理食塩水(pH7.4)10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(荷電バランス：±0)を形成した。

前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液7mlとアニオンポリマー水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(荷電バランス：+4)を形成した。

調製例5：PEC(2X-アルギン酸ナトリウム)の調製

カチオンポリマーであるポリ[(ジメチルイミニオ)エチレン(ジメチルイミニオ)メチレン-1,4-フェニレンメチレンジクロライド](2X)(平均分子量約6000)0.015g(カチオン席として 1×10^{-4} モル)と多糖類で

あるアルギン酸ナトリウム（平均分子量約500,000）0.020g（アニオン席として 1×10^{-4} モル）とを、それぞれ別々に蒸留水（pH8.0）10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：±0）を形成した。

同様に、前記カチオンポリマー0.075g（カチオン席として 5×10^{-4} モル）と多糖類0.100g（アニオン席として 5×10^{-4} モル）とを、それぞれ別々に蒸留水（pH8.0）10mlに溶解させ、カチオンポリマー水溶液7mlと多糖類水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：+4）を形成した。

調製例6：PEC（PVBMA-アルギン酸ナトリウム）の調製

カチオンポリマーであるポリ（ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド）（PVBMA）（平均分子量約15,000）0.106g（カチオン席として 5×10^{-4} モル）と多糖類であるアルギン酸ナトリウム（平均分子量約100,000）0.100g（アニオン席として 5×10^{-4} モル）とを、それぞれ別々に蒸留水（pH8.0）10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：±0）を形成した。

前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液7mlと多糖類水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：+4）を形成した。

調製例7：PEC（2X-ポリグルタミン酸）の調製

カチオンポリマーであるポリ [(ジメチルイミニオ) エチレン (ジメチルイミニオ) メチレン - 1 , 4 - フェニレンメチレンジクロライド] (2X) (平均分子量約 6000)

0.015 g (カチオン席として 1×10^{-4} モル) とアニオンポリマーであるポリグルタミン酸 (PGA) (平均分子量約 4000) 0.013 g (アニオン席として 1×10^{-4} モル) とを、それぞれ別々に生理食塩水 (pH 7.4) 10 ml に溶解させ、こうして得られた 2 つの水溶液 5 ml づつをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル [2X-PGA] (荷電バランス : ± 0) を形成した。

前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液 7 ml とアニオンポリマー水溶液 3 ml とをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル (荷電バランス : +4) を形成した。

調製例 8 : PEC (PVBMA-アスパラギン酸/アラニン共重合体) の調製

カチオンポリマーであるポリ (ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド) (PVBMA) (平均分子量約 15000) 0.106 g (カチオン席として 5×10^{-4} モル) とアニオンポリマーであるアスパラギン酸/アラニンのランダム共重合体 [C (Asp/A1a)] (アスパラギン酸含量約 65 モル% ; 平均分子量約 8000) 0.090 g (アニオン席として 5×10^{-4} モル) とを、それぞれ別々に蒸留水 (pH 9.0) 10 ml に溶解させ、こうして得られた 2 つの水溶液 5 ml づつを室温でビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル [PVBMA-C (Asp/A1a)] (荷電バランス : ± 0) を形成した。

前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液7mlとアニオニンポリマー水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：+4）を形成した。

調製例9：PEC〔ポリ(L-リジン)-CLA〕の調製

カチオンポリマーであるポリ(L-リジン)(PLL)（平均分子量約3000）1.3mg（カチオン席として 1×10^{-5} モル）とアニオニンポリマーであるアクリル酸/ラウリルアクリレートのランダム共重合体(CLA)（アクリル酸含量約80モル%；平均分子量約5000）1.8mg（アニオニン席として 1×10^{-5} モル）とを、それぞれ別々に0.5モル/リットルの塩化ナトリウム水溶液(pH6.5)10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつを室温でビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル〔PLL-CLA〕（荷電バランス：±0）を形成した。

前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液7mlとアニオニンポリマー水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：+4）を形成した。

調製例10：PEC(リジン/セリン共重合体-ポリグルタミン酸)の調製

カチオンポリマーであるリジン/セリンのランダム共重合体〔C(Lys/Ser)〕（リジン含量約70モル%；平均分子量約10000）0.019g（カチオン席として 1×10^{-4} モル）とアニオニンポリマーであるポリグルタミン酸(PGA)（平均分子量約2000）0.013g（アニオニン席として 1×10^{-4} モル）とを、それぞれ別々に生理食塩水(pH7.4)10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5

mlづつをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル〔C(Lys/Ser)-PGA〕(荷電バランス:±0)を形成した。前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液7mlとアニオンポリマー水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(荷電バランス:+4)を形成した。

調製例11：PEC〔ポリ(L-リジン)-アルギン酸ナトリウム〕の調製

カチオンポリマーであるポリ(L-リジン)(PLL)(平均分子量約3000)1.3mg(カチオン席として 1×10^{-5} モル)とアニオンポリマーであるアルギン酸ナトリウム(Arg)(平均分子量約40000)1.8mg(アニオン席として 1×10^{-5} モル)とを、それぞれ別々に0.5モル/リットルの塩化ナトリウム水溶液(pH6.5)10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつを室温でビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル〔PLL-Arg〕(荷電バランス:±0)を形成した。

前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液7mlとアニオンポリマー水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(荷電バランス:+4)を形成した。

調製例12：PEC(リジン/セリン共重合体-カルボキシメチルキチン)の調製

カチオンポリマーであるリジン/セリン〔C(Lys/Ser)〕のランダム共重合体(リジン含有量約70モル%)(平均分子量約10000)0.019g(カチオン席として 1×10^{-4} モル)とアニオンポリマーであるカルボキシメチル

キチン（C M - C h n）（カルボキシメチル化度約0.65／单糖）（平均分子量約5000）0.018g（アニオン席として 1×10^{-4} モル）とを、それぞれ別々に生理食塩水（pH 7.4）10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつを室温でビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル〔C（Lys/Ser）-C M - C h n〕（荷電バランス：±0）を形成した。

前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液7mlとアニオンポリマー水溶液3mlとをビーカーにて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：+4）を形成した。

調製例13：P E C（キトサン-アルギン酸ナトリウム）の調製

カチオン性多糖類であるキトサン（脱アセチル化度100%；平均分子量約2000）0.020g（カチオン席として 1×10^{-4} モル）とアニオンポリマーであるアルギン酸ナトリウム（Arg）（平均分子量約4000）0.018g（アニオン席として 1×10^{-4} モル）とを、それぞれ別々に生理食塩水（pH7.4）10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（キトサン-Arg）（荷電バランス：±0）を形成した。

前記と同様に調製したカチオン性多糖類水溶液7mlとアニオンポリマー水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：+4）を形成した。

調製例14：P E C（キトサン-硫酸化セルロース）の調製

カチオン性多糖類であるキトサン（脱アセチル化度約70%；

平均分子量約5000) 0.102g(カチオン席として 5×10^{-4} モル)とアニオンポリマーである硫酸化セルロース(S·c e 1)(硫酸化度約0.8/单糖;平均分子量約8000) 0.110g(アニオン席として 5×10^{-4} モル)と、それぞれ別々に蒸留水(pH5.0)10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつを室温でビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(キトサン-S·c e 1)(荷電バランス:±0)を形成した。

前記と同様に調製したカチオン性多糖類水溶液7mlとアニオンポリマー水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(荷電バランス:+4)を形成した。

調製例15: P E C (ジエチルアミノエチルデキストラン-カルボキシメチルキチン)の調製

カチオン性多糖類であるジエチルアミノエチルデキストラン(DEAE·Dex)(導入率60%;平均分子量約3000)2.0mg(カチオン席として 1×10^{-5} モル)とアニオンポリマーであるカルボキシメチルキチン(CM·Chn)(カルボキシメチル化度約0.65/单糖;平均分子量約5000)1.8mg(アニオン席として 1×10^{-5} モル)とを、それぞれ別々に0.5モル/リットルの塩化ナトリウム水溶液(pH8.0)10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつを室温でビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル(DEAE·Dex-CM·Chn)(荷電バランス:±0)を形成した。

前記と同様に調製したカチオン性多糖類水溶液7mlとアニオンポリマー水溶液3mlとをビーカー中にて一挙に混合させ、高

分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：+4）を形成した。

調製例16：PEC（キトサン-ポリグルタミン酸）の調製

カチオンポリマーであるキトサン（脱アセチル化度100%）（平均分子量約2000）0.020g（カチオン席として 1×10^{-4} モル）とアニオンポリマーであるポリグルタミン酸（PGA）（平均分子量約4000）0.013g（アニオン席として 1×10^{-4} モル）とを、それぞれ別々に生理食塩水（pH7.4）10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつを室温でビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（キトサン-PGA）（荷電バランス：±0）を形成した。

前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液7mlとアニオンポリマー水溶液3mlとをビーカーにて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：+4）を形成した。

調製例17：PEC（キトサン-CLA）の調製

カチオンポリマーであるキトサン（脱アセチル化度70%）（平均分子量約3000）0.021g（カチオン席として 1×10^{-4} モル）とアニオンポリマーであるアクリル酸／ウラリルアクリレートのランダム重合体（CLA）（アクリル酸含量約80モル%）（平均分子量約4000）0.018g（アニオン席として 1×10^{-4} モル）とを、それぞれ別々に0.3モル／リットルの塩化ナトリウム水溶液（pH6.5）10mlに溶解させ、こうして得られた2つの水溶液5mlづつを室温でビーカー中にて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（キトサン-CLA）（荷電バランス：±0）を形成した。

前記と同様に調製したカチオンポリマー水溶液7mlとアニオ

ンポリマー水溶液3mlとをビーカーにて一挙に混合させ、高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：+4）を形成した。

固定例1：担体（ポリエチレン製チューブ）への固定

調製例1～17で調製したPECゲルそれぞれ2mlを、ポリエチレン製チューブ（内径1.0cm）に分注し、ローターで60rpmで8時間回転させた。ポリエチレン製チューブの内壁にPECをコーティングした後、上澄液を除去し、60℃で4時間乾燥し、蒸留水10mlで3回チューブ内を洗浄し、更に80℃で4時間乾燥させ、PEC固定化チューブを得た。

固定例2：担体（ガーゼ）への固定

調製例1～17で調製したそれぞれのPECゲル液に、木綿ガーゼ（10cm×10cm）を8時間浸漬した。ガーゼを取り出して蒸留水20mlで洗浄し、60℃で4時間乾燥させ、更に蒸留水10mlで3回洗浄し、80℃で4時間乾燥させ、PEC固定化ガーゼを得た。

固定例3：担体（ガラスビーズ）への固定

調製例1～6で調製したそれぞれのPECゲル液に、ガラスビーズ（直径0.2mm：東芝バロティーニ社製）を6時間浸漬した。ガラスビーズにPECをコーティングした後、上澄液を除去し、60℃で4時間乾燥し、蒸留水10mlで3回ビーズを洗浄し、更に80℃で4時間乾燥させ、PEC固定化ビーズを得た。

固定例4：担体〔コンタクトレンズ材質（ポリメチルメタクリレート）〕への固定

調製例7～17で調製したそれぞれのPECゲル液に、コンタクトレンズと同材質のポリメチルメタクリレート板を直径8

mmに打ち抜いた円形小片（以下円形小片ともいう）を室温で10時間浸漬した。PECをコーティングした後、上澄液を除去し、60°Cで3時間乾燥し、蒸留水10mlで2回、生理食塩水で2回洗浄し、更に、80°Cで4時間乾燥させ、PEC固定化円形小片を得た。

薬理試験例1：抗菌性の確認

以下の微生物を用いて抗菌性を調べた。

大腸菌 (Escherichia coli) ATCC25932

ブドウ球菌 (Staphylococcus aureus) ATCC25923

靈菌 (Serratia marcescens) IFO3046

緑膿菌 (Pseudomonas aeruginosa) ATCC10145

ブレインハートインフュージョン (BHI) 培地で37°Cにて16時間培養した各種の菌液を、0.85%食塩含有M/15リン酸緩衝液 (PBS, pH 6.8) で希釈し、菌濃度約 1×10^4 個/mlの菌浮遊液を調製した。PD培地 (リン酸二カリウム7.0g、リン酸一カリウム2.0g、硫酸マグネシウム0.1g、硫酸アンモニウム1.0g、クエン酸ナトリウム0.5g、ブドウ糖10.0g、及びバクトペプトン10.0gを精製水1000mlに溶解したもの) 10mlを前記固定例1で調製したPECコーティングポリエチレン製チューブに添加し、前記の各菌浮遊液0.1mlを加えて混合した後、30°Cに保温した。各チューブを30°Cで24時間振盪培養し、その培地の濁りを目視観察して抗菌効果を確認した。結果を表1に示す。

薬理試験例2：抗菌性の確認

PD培地50mlを坂口フラスコに取り、固定例2で得たPE

C固定化ガーゼ（6cm×6cm）3枚をそのフラスコに入れ、前記薬理試験例1と同様の各菌浮遊液1mlを用いて約1×10⁴個植菌した。同様に、空試験用フラスコ及びPECを固定していないガーゼ（6cm×6cm）3枚をフラスコに入れ、前記と同様に植菌したものも用意した。各フラスコを30℃で16時間振盪培養し、その培地の濁りを目視観察して抗菌効果を確認した。結果を表2に示す。

薬理試験例3：抗菌性の確認

PD培地10mlを滅菌ポリエチレン製チューブに取り、固定例3で得たPEC固定化ガラスピーズ1gを添加し、前記薬理試験例1と同様の各菌浮遊液0.1mlを加え混合した後30℃に保温した。同様に、空試験用チューブ及びPECを固定していないガラスピーズ1gを添加し、前記と同様に植菌したものも用意した。各チューブを30℃で24時間振盪培養し、その培地の濁りを目視観察して抗菌効果を確認した。結果を表3に示す。

薬理試験例4：抗菌性の確認

PD培地10mlを滅菌ポリエチレン製チューブに取り、固定例4で得たPEC固定化円形小片2gを添加し、前記薬理試験例1と同様の各菌浮遊液0.1mlを加えて混合した後、30℃に保温した。同様に、空試験用チューブ及びPECを固定していない円形小片2gを添加し、前記と同様に植菌したものも用意した。各チューブを30℃で24時間振盪培養し、その培地の濁りを目視観察して抗菌効果を確認した。結果を表4に示す。

薬理試験例5：抗菌効果の持続性の確認

固定例1で調製した各PEC固定化チューブに精製水10ml

を加え、振盪器で2分間激振した後、洗浄液を捨てた。同様の洗浄操作を更に4回（合計5回）行ない、各チューブを60℃で2時間乾燥した。こうして前処理したチューブを用い、大腸菌（ATCC25932）により薬理試験例1と同様の操作で抗菌効果の持続性を調べた。結果を表5に示す。

薬理試験例6：抗菌効果の持続性の確認

固定例2で調製した各PEC固定化ガーゼを1000mlのビーカーに入れ、精製水500mlを加え、マグネットスターラーを用いて5分間攪拌した後、洗浄液を捨てた。同様の洗浄操作を更に4回（合計5回）行ない、各ガーゼを取り出し、60℃で4時間乾燥した。こうして前処理したガーゼを用い、大腸菌（ATCC25932）により薬理試験例2と同様の操作で抗菌効果の持続性を調べた。結果を表6に示す。

薬理試験例7：抗菌効果の持続性の確認

固定例3で調製した各PEC固定化ガラスビーズを滅菌ポリエチレン製チューブに入れ、精製水10mlを加え、振盪器で2分間激振した後、洗浄液を捨てた。同様の洗浄操作を更に4回（合計5回）行ない、各ガーゼを取り出し、60℃で4時間乾燥した。こうして前処理したチューブを用い、大腸菌（ATCC25932）により薬理試験例3と同様の操作で抗菌効果の持続性を調べた。結果を表7に示す。

薬理試験例8：抗菌効果の持続性の確認

固定例4で調製した各PEC固定化円形小片を滅菌ポリエチレン製チューブに入れ、精製水10mlを加え、振盪器で2分間激振した後、洗浄液を捨てた。同様の洗浄操作を更に4回（合計5回）行ない、円形小片を取り出し、60℃で4時間乾燥し

た。こうして前処理した円形小片を用い、大腸菌(ATCC25932)により薬理試験例4と同様の操作で抗菌効果の持続性を調べた。結果を表8に示す。

薬理試験例9：抗菌性の確認

調製例1～17で調製したそれぞれのPECゲル液に、沪紙(TOYO、No. 5B)を8時間浸漬した。沪紙を取り出して蒸留水20mlで洗浄し、60℃で4時間乾燥させ、更に蒸留水10mlで3回洗浄し、80℃で4時間乾燥させた。得られた沪紙を直径13mmの円盤状に切り抜き、ガス滅菌処理を行い、後記の抗菌効果試験用ディスクとした。一方、PECゲル液に浸漬していない同様の円盤状沪紙を同様にガス滅菌処理して対照用ディスクとした。

薬理試験例1に記載の4種の菌を、薬理試験例1と同様の方法でBHI培地で一夜振盪培養し、BHI培地で3回遠心処理した後、同じくBHI培地で希釈し、菌濃度約 1×10^7 個/mlの菌浮遊液を調製した。この菌浮遊液 $20\mu l$ を前記の抗菌効果試験用ディスク及び対照用ディスクに接種し、37℃で2時間放置した後、トリプトソーヤ寒天平板上に、ディスク接種面と寒天平板とを接するように置き、37℃で1時間放置してから、各ディスクを取り除いた。更に、37℃で一昼夜培養を行った後、平板上に出現したコロニー形成を観察した。結果を表9に示す。

実施例1～11

前記の各調製例と同様にして各種のPECを調製し、担体に固定してから薬理作用を調べた。即ち、表10に示す各カチオンポリマーと表11に示す各アニオンポリマーとをそれぞれ表

10及び表11の「採取量」欄に示す量で表10の「溶媒」欄に示す溶媒10mlに各々溶解させ、得られた各溶液5mlづつをビーカー中で一挙に混合させて高分子電解質錯体ゲル（荷電バランス：±0）を形成した。同様にカチオンポリマー溶液7mlとアニオンポリマー溶液3mlとから荷電バランス+4、そしてカチオンポリマー溶液3mlとアニオンポリマー溶液7mlとから荷電バランス-4の各高分子電解質錯体ゲルを形成した。これらを固定例2と同様の方法で担体（ガーゼ）へ固定し、薬理試験例2と同様の方法で抗菌性を確認した。それらの結果を表12に示す。なお、表10及び表11では、各ポリマーを略号で示す。それらの意味は以下の通りである（前記調製例で用いた略号は同じ意味であるので説明を除く）。

6X：ポリ〔（ジメチルイミニオ）ヘキサメチレン（ジメチルイミニオ）メチレン-1,4-フェニレンメチレンジクロライド〕

PAA：ポリアクリル酸

PSS：ポリスチレンスルホン酸

SLA65：スチレンスルホン酸/ラウリルアクリレートのランダム共重合体（スチレンスルホン酸含有量約65モル%）

C SA74：アクリル酸/ステアリルアクリレートのランダム共重合体（アクリル酸含有量約74モル%）

CLA66：アクリル酸/ラウリルアクリレートのランダム共重合体（アクリル酸含有量約66モル%）

QPA1·Am：4級化ポリアリルアミン

以下の表1～表8及び表12において、記号は以下の意味で

ある。

+++ : 強い混濁、

++ : 混濁、

+ : やや混濁、

± : 変化しない、

- : 透明。

表1

P E C	荷電バ ランス	大腸菌 球菌	ブドウ	靈菌	緑膿菌
2 X -	± 0	-	-	-	±
CLA	+ 4	-	-	-	-
	- 4	++	++	+++	+++
2 X -	± 0	+	++	+++	+++
COA	+ 4	-	-	-	±
	- 4	++	++	+++	+++
PVBMA -	± 0	-	-	++	++
COA	+ 4	-	-	+	++
	- 4	++	++	+++	+++
PVBMA -	± 0	+	+	++	++
CLA	+ 4	++	++	++	++
2 X -	± 0	-	-	-	-
<u>アルギン酸</u>	+ 4	-	-	-	-
PVBMA -	± 0	-	-	+	+
<u>アルギン酸</u>	+ 4	±	-	++	++
2 X - PGA	± 0	+	+	+	+
	+ 4	-	-	±	±

P V B M A -	± 0	\pm	+	+	\pm
C(Asp/Ala)	+4	-	-	\pm	\pm
P L L -	± 0	-	-	-	-
C L A	+4	-	-	-	-
C(Lys/Ser)-	± 0	+	++	++	++
P G A	+4	\pm	-	-	-
P L L -	± 0	-	\pm	\pm	+
A r g	+4	-	-	-	\pm
C(Lys/Ser)-	± 0	\pm	+	+	+
C M - chn	+4	-	\pm	-	\pm
キトサン-	± 0	+	+	+	+
A r g	+4	-	-	\pm	\pm
キトサン-	± 0	\pm	\pm	\pm	\pm
S · c e l	+4	-	-	-	-
DEAE · Dex -	± 0	-	-	-	-
C M · Chn	+4	-	-	-	-
キトサン-	± 0	+	+	\pm	+
P G A	+4	-	-	-	\pm
キトサン-	± 0	+	+	+	+
C L A	+4	-	-	\pm	\pm
空試験		++	++	+++	+++

表2

P E C	荷電バ ランス	大腸菌	ブドウ	靈菌	綠膿菌 球菌
-------	------------	-----	-----	----	-----------

<u>2X-</u>	± 0	-	-	+	+
CLA	+4	-	-	-	-
	<u>-4</u>	++	++	+++	+++
<u>2X-</u>	± 0	++	++	++	++
COA	+4	-	-	\pm	+
	<u>-4</u>	++	++	+++	+++
PVBMA-	± 0	-	-	++	++
COA	+4	\pm	\pm	++	+++
	<u>-4</u>	+	+	++	+++
PVBMA-	± 0	\pm	\pm	+++	+++
CLA	+4	+	++	+++	+++
<u>2X-</u>	± 0	-	-	-	-
<u>アルギン酸</u>	+4	-	-	-	-
PVBMA-	± 0	-	-	+	++
<u>アルギン酸</u>	+4	\pm	\pm	++	++
<u>2X-PGA</u>	± 0	+	+	+	+
	<u>+4</u>	-	-	\pm	\pm
PVBMA-	± 0	\pm	+	+	\pm
<u>C(Asp/Ala)</u>	+4	-	-	\pm	\pm
<u>PLL-</u>	± 0	-	-	-	-
<u>CLA</u>	+4	-	-	-	-
<u>C(Lys/Ser)-</u>	± 0	+	++	++	++
<u>PGA</u>	+4	\pm	-	-	-
<u>PLL-</u>	± 0	-	\pm	\pm	+
<u>Arg</u>	+4	-	-	-	\pm

C(Lys/Ser)-	± 0	\pm	+	+	+
<u>CM-chn</u>	<u>+4</u>	-	\pm	-	\pm
キトサン-	± 0	+	+	+	+
<u>A r g</u>	<u>+4</u>	-	-	\pm	\pm
キトサン-	± 0	\pm	\pm	\pm	\pm
<u>S · c e l</u>	<u>+4</u>	-	-	-	-
DEAE · Dex -	± 0	-	-	-	-
<u>CM · Chn</u>	<u>+4</u>	-	-	-	-
キトサン-	± 0	+	+	\pm	+
<u>P G A</u>	<u>+4</u>	-	-	-	\pm
キトサン-	± 0	+	+	+	+
<u>C L A</u>	<u>+4</u>	-	-	\pm	\pm
空試験		++	++	+++	+++
ガーゼのみ		++	++	+++	+++

表3

P E C	荷電バ	大腸菌	ブドウ	霊菌	緑膿菌
	ランス	球菌			
2X-	± 0	-	-	+	+
CLA	<u>+4</u>	-	-	-	-
	<u>-4</u>	++	++	+++	+++
2X-	± 0	++	++	++	++
COA	<u>+4</u>	-	-	\pm	+
	<u>-4</u>	++	++	+++	+++

PVBMA-	± 0	-	-	++	++
COA	+ 4	±	±	++	+++
	- 4	+	+	++	+++
PVBMA-	± 0	±	±	+++	+++
CLA	+ 4	+	++	+++	+++
2X-	± 0	-	-	-	-
アルギン酸	+ 4	-	-	-	-
PVBMA-	± 0	-	-	+	++
アルギン酸	+ 4	±	±	++	++
空試験		++	++	+++	+++
ビーズのみ		++	++	+++	+++

表4

P E C	荷電バ ランス	大腸菌	ブドウ	球菌	
				靈菌	緑膿菌
2X-PGA	± 0	+	+	+	+
	+ 4	-	-	±	±
PVBMA-	± 0	±	+	+	±
CLA	+ 4	-	-	±	±
PLL-	± 0	-	-	-	-
PLL-	+ 4	-	-	-	-
C(Lys/Ser)-	± 0	+	++	++	++
PGA	+ 4	±	-	-	-
PLL-	± 0	-	±	±	+
Arg	+ 4	-	-	-	±

C(Lys/Ser)-	± 0	±	+	+	+
<u>CM-chn</u>	+ 4	-	±	-	±
キトサン-	± 0	+	+	+	+
<u>A r g</u>	+ 4	-	-	±	±
キトサン-	± 0	±	±	±	±
<u>S · c e l</u>	+ 4	-	-	-	-
DEAE · Dex -	± 0	-	-	-	-
<u>CM · Chn</u>	+ 4	-	-	-	-
キトサン-	± 0	+	+	±	+
<u>P G A</u>	+ 4	-	-	-	±
キトサン-	± 0	+	+	+	+
<u>C L A</u>	+ 4	-	-	±	±
<u>空試験</u>		++	++	+++	+++
<u>円形小片のみ</u>		++	++	+++	+++

表5

P E C	荷電バランス	大腸菌
2 X -	± 0	-
C L A	+ 4	-
	- 4	++
2 X -	± 0	+
C O A	+ 4	-
	- 4	++
PVBMA -	± 0	-
C O A	+ 4	-
	- 4	++

PVBMA-	± 0	+
<u>C L A</u>	<u>+ 4</u>	<u>++</u>
2 X -	± 0	-
<u>アルギン酸</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
PVBMA-	± 0	-
<u>アルギン酸</u>	<u>+ 4</u>	<u>\pm</u>
2 X - P G A	± 0	+
	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
P V B M A -	± 0	\pm
<u>C(Asp/Ala)</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
P L L -	± 0	-
<u>C L A</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
C(Lys/Ser)-	± 0	\pm
<u>P G A</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
P L L -	± 0	-
<u>A r g</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
C(Lys/Ser)-	± 0	\pm
<u>C M - c h n</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
キトサン-	± 0	+
<u>A r g</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
キトサン-	± 0	\pm
<u>S . c e l</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
DEAE · Dex -	± 0	-
<u>C M · C h n</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
キトサン-	± 0	+
<u>P G A</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>

キトサン-	± 0	+
C L A	+ 4	-
<u>空試験</u>		++

表6

P E C	荷電バランス	大腸菌
2 X -	± 0	-
C L A	+ 4	-
	- 4	++
2 X -	± 0	++
C O A	+ 4	-
	- 4	++
PVBMA -	± 0	-
C O A	+ 4	\pm
	- 4	+
PVBMA -	± 0	\pm
C L A	+ 4	+
2 X -	± 0	-
<u>アルギン酸</u>	+ 4	-
PVBMA -	± 0	-
<u>アルギン酸</u>	+ 4	\pm
2 X - P G A	± 0	+
	+ 4	-
P V B M A -	± 0	\pm
<u>C(Asp/Ala)</u>	+ 4	-

P L L -	± 0	-
<u>C L A</u>	+ 4	-
C(Lys/Ser)-	± 0	+
<u>P G A</u>	+ 4	\pm
P L L -	± 0	-
<u>A r g</u>	+ 4	-
C(Lys/Ser)-	± 0	\pm
<u>CM-chn</u>	+ 4	-
キトサン-	± 0	+
<u>A r g</u>	+ 4	-
キトサン-	± 0	\pm
<u>S · c e l</u>	+ 4	-
DEAE · Dex -	± 0	-
<u>CM · Chn</u>	+ 4	-
キトサン-	± 0	+
<u>P G A</u>	+ 4	-
キトサン-	± 0	+
<u>C L A</u>	+ 4	-
空試験		++
ガーゼのみ		++

表7

P E C	荷電バランス	大腸菌
2 X -	± 0	-
C L A	+ 4	-
	- 4	++

2 X -	± 0	++
C O A	+ 4	-
	- 4	++
PVBMA -	± 0	-
C O A	+ 4	\pm
	- 4	+
PVBMA -	± 0	\pm
<u>C L A</u>	<u>+ 4</u>	<u>+</u>
2 X -	± 0	-
<u>アルギン酸</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
PVBMA -	± 0	-
<u>アルギン酸</u>	<u>+ 4</u>	<u>\pm</u>
<u>空試験</u>		++
<u>ビーズのみ</u>		++

表8

P E C	荷電バランス	大腸菌
2 X - P G A	± 0	+
	+ 4	-
P V B M A -	± 0	\pm
<u>C(Asp/Ala)</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
P L L -	± 0	-
<u>C L A</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>
C(Lys/Ser) -	± 0	\pm
<u>P G A</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>

P L L -	± 0	-
<u>A r g</u>	+ 4	-
C(Lys/Ser)-	± 0	±
<u>CM-chn</u>	+ 4	-
キトサン-	± 0	+
<u>A r g</u>	+ 4	-
キトサン-	± 0	±
<u>S · c e l</u>	+ 4	-
DEAE · Dex -	± 0	-
<u>CM · Chn</u>	+ 4	-
キトサン-	± 0	+
<u>P G A</u>	+ 4	-
キトサン-	± 0	+
<u>C L A</u>	+ 4	-
<u>空試験</u>		++
<u>円形小片のみ</u>		++

以下の表9において、記号はコロニー形成の程度を示すものであり、その程度は以下のとおりである。

+++ : 大、 ++ : 中程度、
 + : 少、 ± : 極めて少、
 - : 変化しない。

表9

P E C	荷電バ ランス	大腸菌	ブドウ	霊菌	緑膿菌 球菌

<u>2X-</u>	± 0	-	-	+	++
CLA	+4	\pm	-	\pm	+
	-4	++	++	+++	+++
<u>2X-</u>	± 0	++	++	++	++
COA	+4	-	\pm	+	++
	-4	++	++	+++	+++
PVBMA-	± 0	-	-	++	++
COA	+4	\pm	\pm	+	++
	-4	+	+	++	+++
PVBMA-	± 0	+	+	+++	++
<u>CLA</u>	+4	+	++	+++	+++
<u>2X-</u>	± 0	-	-	-	\pm
<u>アルギン酸</u>	+4	-	-	-	\pm
PVBMA-	± 0	-	-	\pm	++
<u>アルギン酸</u>	+4	\pm	-	-	++
<u>2X-PGA</u>	± 0	+	+	+	+
	+4	-	-	\pm	\pm
PVBMA-	± 0	\pm	+	+	\pm
<u>C(Asp/Ala)</u>	+4	-	-	\pm	\pm
PLL-	± 0	-	-	-	-
<u>CLA</u>	+4	-	-	-	-
<u>C(Lys/Ser)-</u>	± 0	\pm	\pm	\pm	\pm
<u>PGA</u>	+4	-	-	-	-
PLL-	± 0	-	\pm	\pm	+
<u>Arg</u>	+4	-	-	-	\pm

C(Lys/Ser)-	± 0	±	+	+	+
<u>CM-chn</u>	+ 4	-	±	-	±
キトサン-	± 0	+	+	+	+
<u>Arg</u>	+ 4	-	-	-	±
キトサン-	± 0	±	±	±	±
<u>S · c e l</u>	+ 4	-	-	-	-
DEAE · Dex -	± 0	-	-	±	±
<u>CM · Chn</u>	+ 4	-	-	-	-
キトサン-	± 0	+	+	±	+
<u>PGA</u>	+ 4	-	-	-	±
キトサン-	± 0	+	+	+	+
<u>CLA</u>	+ 4	-	-	±	±
<u>対照</u>		+++	+++	+++	+++

表10

実施例	カチオン ポリマー	平均 分子量	採取量 (g)	カチオン席 (モル)	溶媒
1	6X	12000	0.020	1×10^{-4}	蒸留水 (pH 8.5)
2	2X	8000	0.007	5×10^{-5}	蒸留水 (pH 9.0)
3	2X	20000	0.0015	1×10^{-5}	0.5Mの塩化ナトリウム溶液 (pH 5.0)
4	2X	6000	0.015	1×10^{-4}	蒸留水 (pH 7.0)

5	6X	12000	0.201	1×10^{-3}	0.2Mの塩化ナトリウム溶液 (pH 6.5)
6	QPA1	13600	0.013	1×10^{-4}	蒸留水 ·Am (pH 8.0)
7	2X	6000	0.015	1×10^{-4}	蒸留水 (pH 6.0)
8	6X	6000	0.020	1×10^{-4}	0.8Mの塩化ナトリウム溶液 (pH 4.5)
9	6X	10000	0.010	5×10^{-5}	蒸留水 (pH 10.0)
10	6X	10000	0.020	1×10^{-4}	蒸留水 (pH 9.0)
11	キトサン	4000	0.008	5×10^{-5}	蒸留水 (pH 7.2)

表11

実施例	アニオン ポリマー	平均 分子量	採取量 (g)	アニオン席 (モル)
1	CLA 66	15000	0.021	1×10^{-4}
2	PAA	35000	0.005	5×10^{-5}
3	PSS	40000	0.0021	1×10^{-5}
4	ソルビ酸化キチン	7000	0.032	1×10^{-4}
5	コンドロイチン 硫酸タイプ-A	23000	0.460	1×10^{-3}

6	アルギン酸Na	500000	0. 040	1×10^{-4}
7	リン酸化 セルロース	23000	0. 029	1×10^{-4}
8	S L A 6 5	15000	0. 031	1×10^{-4}
9	C S A 7 4	10800	0. 011	5×10^{-5}
10	カルボキシ メチルセルロース (置換度100)	22000	0. 022	1×10^{-4}
11	カルボキシ メチルセルロース (置換度90)	23000	0. 012	5×10^{-5}

表12

P E C	荷電 バランス	大腸菌	ブドウ 球菌	靈菌	緑膿菌
6 X -	- 4	+	±	±	+
C L A 6 6	± 0	-	-	-	-
	+ 4	-	-	-	-
2 X -	- 4	+	+	++	++
P P A	± 0	-	-	-	-
	+ 4	-	-	-	-
2 X -	± 0	++	++	+++	+++
P S S	+ 4	+	±	+	+
2 X -	- 4	+	+	++	++
リン酸化キチン	± 0	±	±	±	±
	+ 4	-	-	-	-

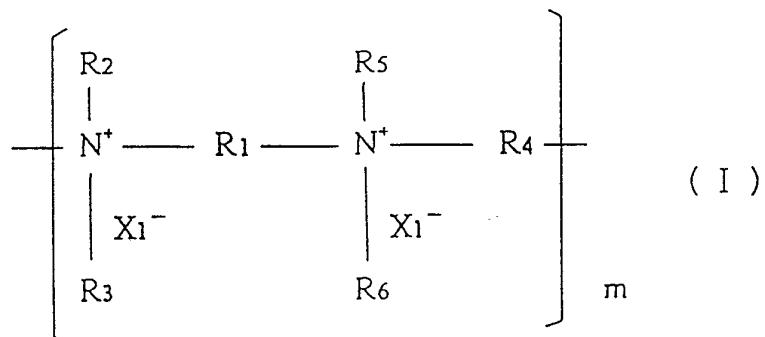
6 X-	- 4	+	+	+++	+++
コンドロイチン	± 0	-	-	++	+
<u>硫酸タイプ-A</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>	<u>-</u>	<u>±</u>	<u>±</u>
Q P A 1	- 4	+	+	++	++
A m-	± 0	-	-	+	±
<u>アルギン酸Na</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>	<u>-</u>	<u>-</u>	<u>-</u>
2 X-	- 4	+	+	++	++
リン酸化	± 0	-	-	-	-
<u>セルロース</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>	<u>-</u>	<u>-</u>	<u>-</u>
6 X-	± 0	+	+	++	+++
<u>S L A 6 5</u>	<u>+ 4</u>	<u>+</u>	<u>+</u>	<u>±</u>	<u>+</u>
6 X-	- 4	±	±	±	+
C S A 7 4	± 0	-	-	-	-
	+ 4	-	-	-	-
<u>6X-カルボキシ</u>	<u>- 4</u>	<u>±</u>	<u>++</u>	<u>++</u>	<u>++</u>
メチルセルロース	± 0	-	±	-	-
<u>(置換度100)</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>	<u>-</u>	<u>-</u>	<u>-</u>
キトサン-カルボキシ	- 4	+	+	+++	+++
メチルセルロース	± 0	-	±	+	+
<u>(置換度90)</u>	<u>+ 4</u>	<u>-</u>	<u>-</u>	<u>-</u>	<u>-</u>
<u>対照</u>		<u>++</u>	<u>++</u>	<u>+++</u>	<u>+++</u>

産業上の利用可能性

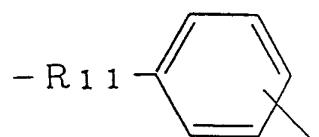
本発明の抗菌剤は、溶媒に一般に不溶性であるので広範な用途に用いることができる。また、抗菌活性を長期間持続して維持することができる。更に、抗菌強度の異なる種々の抗菌剤を容易に提供することができる。

請求の範囲

1. 繰返し単位中に N^+ 原子を含有するカチオンポリマーと繰返し単位中に $-COO^-$ 基、 $-SO_3^-$ 基又は $-PO_3^-$ 基を含有するアニオンポリマーとを反応させることによって得られる高分子電解質錯体を含有することを特徴とする抗菌剤。
2. カチオンポリマーのカチオン席とアニオンポリマーのアニオン席との濃度比（カチオン席／アニオン席）が 0.25～4.0 である請求項 1 記載の抗菌剤。
3. カチオンポリマーとして、
(a) 一般式 (I)



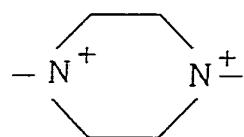
[式中、 R_1 及び R_4 はそれぞれ独立に炭素数 1～10 個のアルキレン基、一般式



R 12 -

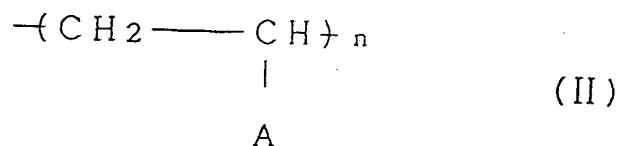
(式中、R₁₁及びR₁₂は、それぞれ独立に、炭素数1又は2個のアルキレン基である)

で表される基又はアリーレン基であって、R₂、R₃、R₅及びR₆はそれぞれ独立に炭素数1～3個のアルキル基であるか、又はR₁は式中の2個の窒素原子及びR₂、R₃、R₅及びR₆と一緒にになって式

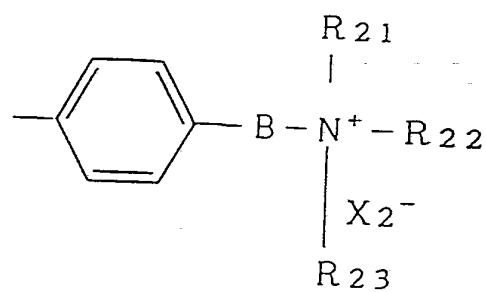


で表される基であってR₄は前記と同じ意味であるものとし、そしてX₁⁻は対イオンであり、mは5以上の数である】
で表される化合物、

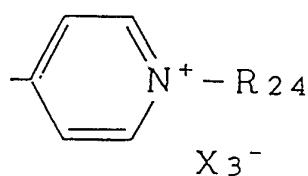
(a2) 一般式(II)



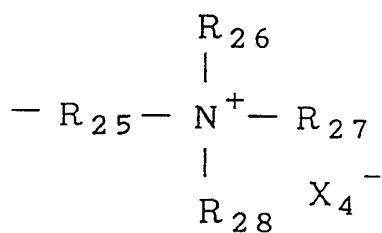
[式中、Aは一般式



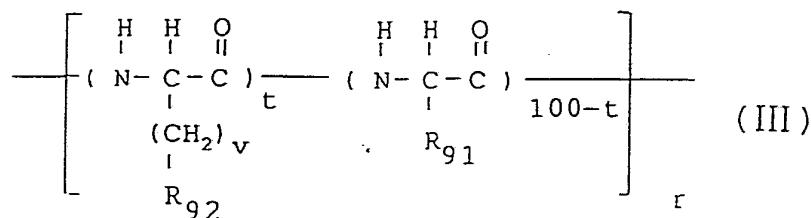
(式中、Bは炭素数1又は2個のアルキレン基であり、R₂₁、R₂₂及びR₂₃はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3個のアルキル基であり、X₂⁻は対イオンである)
で表される基であるか、一般式



(式中、R₂₄は炭素数1～3個のアルキル基又はベンジル基であり、X₃⁻は対イオンである)
で表される基であるか、又は一般式



(式中、R₂₅は炭素数1又は2個のアルキル基であり、R₂₆、R₂₇及びR₂₈はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3個のアルキル基であり、X₄⁻は対イオンである)
で表される基であり、nは10以上の数である]
で表される化合物、
(a3) 一般式(III)



(式中、vは3又は4であり、R₉₁は水素原子；炭素数1～4個のアルキル基；ヒドロキシ基、メルカプト基若しくは炭素数1～3個のアルキルチオ基で置換された炭素数1～4個のアルキル基；又はイミダゾリルメチル基若しくはインドリルメチル基であり、R₉₂は-N⁺H₂X₅⁻又は-N⁺H C (NH) N H₂X₆⁻であり、X₅⁻及びX₆⁻はそれぞれ独立に対イオンであり、tは20～100であり、そしてrは10以上の整数である)

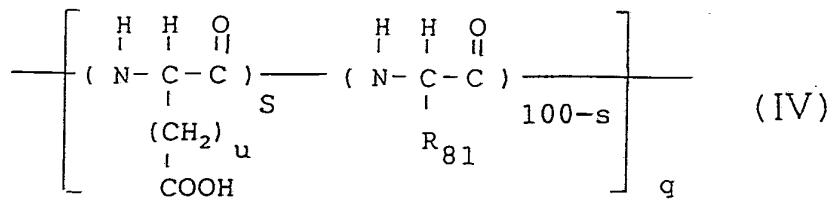
で表される化合物、及び

(a 4) カチオン性多糖類

からなる群から選んだ少なくとも1種の化合物を用いる請求項1記載の抗菌剤。

4. アニオンポリマーとして、

(b 1) 一般式 (IV)

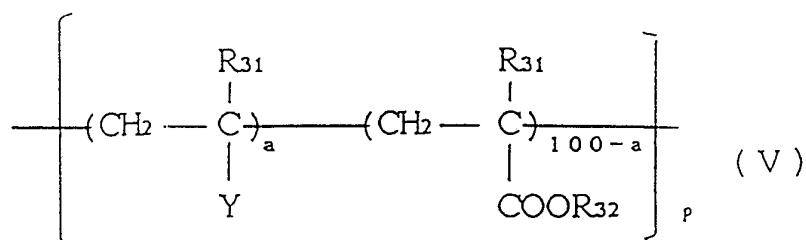


(式中、uは1又は2であり、R₈₁は水素原子；炭素数1～

4個のアルキル基；ヒドロキシ基、メルカプト基若しくは炭素数1～3個のアルキルチオ基で置換された炭素数1～4個のアルキル基；又はイミダゾリルメチル基若しくはインドリルメチル基であり、sは20～100であり、そしてqは10以上の整数である）

で表される化合物、

(b2) 一般式(V)



（式中、R₃₁は水素原子又はメチル基であり、R₃₂は炭素数6～18個のアルキル基であり、Yはカルボン酸基若しくはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、又はスルホン酸基若しくはその塩を含有するアリール基であり、aは20～100の数であり、pは10以上の数である）

で表される化合物、及び

(b3) アニオン性多糖類

からなる群から選んだ少なくとも1種の化合物を用いる請求項1記載の抗菌剤。

5. 前記一般式(I)においてR₁及びR₄がそれぞれ独立に炭素数2～8個の直鎖又は分枝鎖のアルキレン基であり、R₁₁及びR₁₂がp位で結合している前記一般式(I)で表される化合物(a1)を用いる請求項3記載の抗菌剤。

6. 前記一般式(III)においてR₉₁が水素原子、メチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、メチルチオエチル基、メルカプトメチル基、5-イミダゾリルメチル基又は3-イミダゾリルメチル基である前記一般式(III)で表される化合物(a3)を用いる請求項3記載の抗菌剤。
7. カチオン性多糖類(a4)としてキトサン、キトサンの誘導体、又は中性多糖類のジエチルアミノエチル誘導体を用いる請求項3記載の抗菌剤。
8. 前記一般式(IV)においてR₈₁が水素原子、メチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、メチルチオエチル基、メルカプトメチル基、5-イミダゾリルメチル基又は3-イミダゾリルメチル基である前記一般式(IV)で表される化合物(b1)を用いる請求項4記載の抗菌剤。
9. 前記一般式(V)においてR₃₂が炭素数6～14個の直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基であり、aが50～100である前記一般式(V)で表される化合物(b2)を用いる請求項4記載の抗菌剤。
10. アニオン性多糖類としてヒアルロン酸及びその誘導体、アルギン酸及びその誘導体、コンドロイチン硫酸A、コンドロイチン硫酸C、コンドロイチン硫酸B(デルマタン硫酸)及びその誘導体、コンドロイチン硫酸D及びその誘導体、コンドロイチン硫酸E及びその誘導体、ヘパラン硫酸及びその誘導体、ヘパリン及びその誘導体、κ-カラゲナン及びその誘導体、ι-カラゲナン及びその誘導体、カルボキシメチル化、硫酸化又

はリン酸化したセルロース誘導体、カルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化したキチン誘導体、カルボキシメチルスターチ及びその誘導体、カルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化したアミロース誘導体、カルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化したアミロペクチン誘導体、カルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化した β -1, 3'-グルカン誘導体、カルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化した β -1, 2'-グルカン誘導体、カルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化した β -1, 3'-； β -1, 6'-グルカン誘導体、カルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化したデキストラン誘導体、カルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化したフルラン誘導体、カルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化したアガロース誘導体、カルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化した β -1, 4'-ガラクトン誘導体、カルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化したマンナン誘導体、及びカルボキシメチル化、硫酸化又はリン酸化したイヌリン誘導体からなる群から選んだ少なくとも1種のアニオニ性多糖類（b3）を用いる請求項4記載の抗菌剤。

11. 請求項1～10のいずれか一項に記載の高分子電解質錯体を担体上に担持することを特徴とする抗菌材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01639

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC
 Int. Cl⁵ A01N33/12, A01N43/40, A01N43/60,
 A61L2/16, A61L9/01, C08G81/00

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
IPC	A01N33/12, A01N43/40, A01N43/60, C08G73/00, C08G81/00, A61K31/74

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 59-164342 (Toyobo Co., Ltd.), September 17, 1984 (17. 09. 84), Claim, line 20, upper left column, page 2 to line 14, upper left column, page 3 (Family: none)	1-11
A	JP, A, 54-86584 (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), July 10, 1979 (10. 07. 79), Claim, line 16, lower right column, page 1 to line 1, upper right column, page 3 & GB, A, 2010851 & DE, A, 2833290 & FR, A, 2414916	1-11
A	JP, A, 50-63096 (Fujikura Ltd.), May 29, 1975 (29. 05. 75), Line 13, upper left column, page 2 to line 7, lower right column, page 3 (Family: none)	1-11
A	JP, A, 59-8581 (Hidetoshi Tsuchida), January 25, 1974 (25. 01. 74), Line 14, upper left column to	1-11

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
February 15, 1992 (15. 02. 92)	March 3, 1992 (03. 03. 92)
International Searching Authority Japanese Patent Office	Signature of Authorized Officer

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 91/ 01639

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類 (IPC) Int. Cl.

A01N33/12, A01N43/40, A01N43/60,
A61L2/16, A61L9/01, C08G81/00

II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系	分類記号
IPO	A01N33/12, A01N43/40, A01N43/60, C08G73/00, C08G81/00, A61K31/74

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

III. 関連する技術に関する文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 59-164342 (東洋紡績株式会社), 17. 9月. 1984 (17. 09. 84), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄20行-第3頁左上欄14行, (ファミリーなし)	1-11
A	JP, A, 54-86584 (日東電気工業株式会社), 10. 7月. 1979 (10. 07. 79), 特許請求の範囲, 第1頁右下欄16行-第3頁右上欄1行, &GB, A, 2010851&DE, A, 2833290 &FR, A, 2414916	1-11
A	JP, A, 50-63096 (藤倉電線株式会社), 29. 5月. 1975 (29. 05. 75), 第2頁左上欄13行-第3頁右下欄7行, (ファミリーなし)	1-11
A	JP, A, 49-8581 (土田英俊),	1-11

※引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の
 日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出
 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解
 のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新
 規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の
 文献との、当業者にとって自明である組合せによって進
 步性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリーの文献

IV. 認証

国際調査を完了した日 15. 02. 92	国際調査報告の発送日 03.03.92
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 花田吉秋 (印) 4H 8930

第2ページから続く情報

(直欄の続き)

25. 1月. 1974 (25. 01. 74), 第2頁左上欄14
行—第3頁右上欄2行,
&DE, A, 2323189&FR, A, 2184705
&JP, A, 49-8599&GB, A, 1407350
&US, A, 3929750&CA, A, 1021097

V. 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。

2. 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかつたので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____

3. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかつたので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____

4. 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかつた。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかつた。