(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 6 月 22 日(22.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/104676 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 20/34 (2006.01) *A61P 31/04* (2006.01)
A01N 37/12 (2006.01) *C08F 8/30* (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01) *C08F 20/70* (2006.01)
A61K 31/785 (2006.01) *A01N 33/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087108

(22) 国際出願日: 2016 年 12 月 13 日(13.12.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-242866 2015 年 12 月 14 日(14.12.2015) JP

(71) 出願人: ＪＳＲ株式会社(JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 Tokyo (JP). 国立感染症研究所長が代表する日本国(JAPAN AS REPRESENTED BY DIRECTOR-GENERAL OF NATIONAL INSTITUTE OF INFECTIOUS DISEASES) [JP/JP]; 〒1628640 東京都新宿区戸山一丁目２３番１号 Tokyo (JP). ＪＳＲライフサイエンス株式会社(JSR LIFE SCIENCES CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 成瀬 秀則(NARUSE, Hidenori); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 淳史(ITOU, Atsushi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 井川 茂(IKAWA, Shigeru); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 下川 努(SHIMOKAWA, Tsutomu); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 仁人(SUZUKI, Masato); 〒1628640 東京都新宿区戸山一丁目２３番１号 国立感染症研究所内 Tokyo (JP). 松井 真理(MATSUI, Mari); 〒1628640 東京都新宿区戸山一丁目２３番１号 国立感染症研究所内 Tokyo (JP). 鈴木 里和(SUZUKI, Satowa); 〒1628640 東京都新宿区戸山一丁目２３番１号 国立感染症研究所内 Tokyo (JP). 柴山 恵吾(SHIBAYAMA, Keigo); 〒1628640 東京都新宿区戸山一丁目２３番１号 国立感染症研究所内 Tokyo (JP). 一久 和弘(IKKYUU, Kazuhiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲライフサイエンス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所(THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町１丁目３番８号 沢の鶴人形町ビル Tokyo (JP).

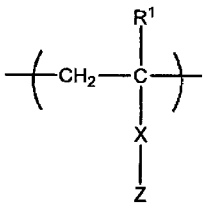
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: POLYMER, ANTIMICROBIAL AGENT, DISINFECTANT, ANTIMICROBIAL MATERIAL, DISINFECTANT MATERIAL, ANTIMICROBIAL METHOD, AND DISINFECTING METHOD

(54) 発明の名称 : 重合体、抗菌剤、殺菌剤、抗菌材料、殺菌材料、抗菌方法及び殺菌方法



(1)

(57) Abstract: To provide a polymer having antibacterial/disinfectant properties against a wide range of types of germs. A polymer having a polymer chain having repeating units represented by formula (1), and a partial structure (excluding the polymer chain) derived from a compound including a group represented by –NH-. [In formula (1), R^1 represents a hydrogen atom or a methyl group, Z represents a group forming an organic ammonium salt, $-NR^5R^6$ (where R^5 and R^6 each independently represent a hydrogen atom or a substituted or unsubstituted hydrocarbon group), or a substituted or unsubstituted nitrogen-containing heterocyclic group, and X represents a single bond or a divalent linking group.]

(57) 要約: 広範な種類の菌に対して抗菌・殺菌性を有する重合体を提供すること。 下記式（１）で表される繰り返し単位を有するポリマー鎖と、－ＮＨ－で表される基を含む化合物に由来する部分構造（但し、前記ポリマー鎖を除く。）と、を有する、重合体。〔式（１）において、 Ｒ^{1}は、水素原子又はメチル基を示し、 Ｚは、有機アンモニウム塩を形成する基、－ＮＲ^{5}Ｒ^6（但し、Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。）、又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、 Ｘは、単結合又は２価の連結基を示す。〕

WO 2017/104676 A1

ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

重合体、抗菌剤、殺菌剤、抗菌材料、殺菌材料、抗菌方法及び殺菌方法

技術分野

[0001] 本発明は、重合体、抗菌剤、殺菌剤、抗菌材料、殺菌材料、抗菌方法及び殺菌方法に関する。

背景技術

[0002] 抗菌剤、殺菌剤は、日用品、医療用品等、様々な分野で使用されている。例えば、医療・衛生用品のコーティング材料、衣類やコンタクトレンズの洗浄組成物、食品工場や病院内における消毒液や内装塗料に使用されている。また、抗菌剤、殺菌剤を配合することにより抗菌性、殺菌性を付与した繊維、プラスチック、フィルム等の材料も広く利用されている。

[0003] このような抗菌剤、殺菌剤を構成する抗菌性、殺菌性ポリマーとしては、例えば、特許文献１で提案されているカチオン性重合体が知られているが、低濃度になると抗菌性、殺菌性が落ちるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２００３－５０９５４６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記のような背景の下、本出願人は、第４級アンモニウム基等を含む重量平均分子量３，０００以下の共重合体が、低濃度でも抗菌・殺菌性を有することを見出し、先に特許出願したが（ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６９１５８）、より広範な種類の菌に対する抗菌・殺菌性が望まれる。

本発明が解決しようとする課題は、広範な種類の菌に対して抗菌・殺菌性を有する重合体を提供することにある。

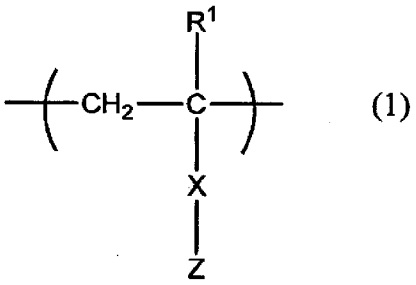
課題を解決するための手段

[0006] そこで、本発明者らは鋭意検討した結果、特定のポリマー鎖と特定の部分構造とを有する重合体が、広範な種類の菌に対して抗菌・殺菌性を有することを見出し、本発明を完成した。

[0007] すなわち、本発明は、以下の＜１＞～＜１２＞を提供するものである。

[0008] ＜１＞ 下記式（１）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（１）」とも称する。）を有するポリマー鎖（以下、「特定ポリマー鎖」とも称する。）と、－ＮＨ－で表される基（以下、「特定官能基」とも称する。）を含む化合物に由来する部分構造（但し、前記ポリマー鎖を除く。また、以下、この部分構造を「特定部分構造」とも称する。）と、を有する、重合体（以下、「特定重合体」とも称する。）。

[0009] [化1]



(1)

[0010] 〔式（１）において、

R^1は、水素原子又はメチル基を示し、

Ｚは、有機アンモニウム塩を形成する基、－ＮＲ^{5}Ｒ^6（但し、Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。）、又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、

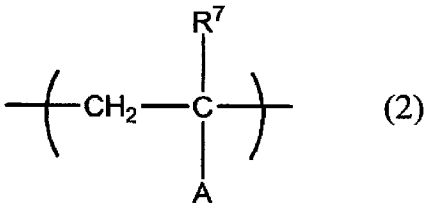
Ｘは、単結合又は２価の連結基を示す。〕

[0011] ＜２＞ 前記部分構造が、前記化合物から特定官能基に由来する水素原子の一部又は全部を除いた残余である、前記＜１＞に記載の重合体。

＜３＞ 前記ポリマー鎖の末端が前記部分構造と結合している、前記＜１＞又は＜２＞に記載の重合体。

＜４＞　前記ポリマー鎖が、さらに下記式（２）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（２）」とも称する。）を有する、前記＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の重合体。

[0012] [化2]



(2)

[0013] 〔式（２）において、

R^7は、水素原子又はメチル基を示し、

Ａは、芳香族炭化水素基、－（Ｃ＝Ｏ）ＯＲ^8、－（Ｃ＝Ｏ）ＮＨＲ^9、又は－ＯＲ^{10}（但し、R^8～R^{10}は、炭化水素基又は鎖状若しくは環状のエーテル構造を有する基を示す。）を示す。〕

[0014] ＜５＞　前記ポリマー鎖が、Ｍｗ（但し、Ｍｗはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算重量平均分子量を意味し、前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける移動相はテトラヒドロフランである。）が３，０００以下のポリマー鎖である、前記＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の重合体。

＜６＞　前記ポリマー鎖が、式（１）で表される繰り返し単位として、Ｚが$-N^+R^2R^3R^4Y^{y-}$（但し、R^2～R^4は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示し、Y^{y-}はｙ価の対アニオンを示す。）である繰り返し単位（１）のみを有するか、又はＺが$-N^+R^2R^3R^4Y^{y-}$（R^2～R^4及びY^{y-}は前記と同義である。）である繰り返し単位（１）と、Ｚが$-NR^5R^6$である繰り返し単位（１）とを有する、前記＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の重合体。

＜７＞　前記式（１）におけるＸが、－（Ｃ＝Ｏ）ＯＲ^{11}－（＊）、－（Ｃ＝Ｏ）ＮＨＲ^{12}－（＊）、又は－ＡｒＲ^{13}－（＊）（但し、R^{11}～R^{13}は、メチレン基、アルキレン基又はアルキレンオキシアルキレン基を示し、Ａｒは、

アリーレン基を示し、「＊」は、前記Ｚに結合する結合手であることを示す。）である、前記＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の重合体。

＜８＞　前記化合物が、第１級アミノ基、第２級アミノ基及びカルバモイル基から選ばれる少なくとも１種を含む化合物である、前記＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の重合体。

＜９＞　前記化合物が、－ＮＨ－で表される基を複数含む化合物である、前記＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の重合体。

＜１０＞　前記化合物が、ポリアジリジン系重合体、ポリアジリジン系重合体変性物、ジアミン系化合物、ビグアニド系化合物、アミノ酸、アミノ酸誘導体、ペプチド、アミノ糖、ポリアミノ糖又は抗菌薬である、前記＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の重合体。

＜１１＞　前記ポリマー鎖が、環状エーテル基が開環してなる２価の基を有し、当該環状エーテル基が開環してなる２価の基が、前記部分構造と結合している、前記＜１＞～＜１０＞のいずれかに記載の重合体。

[0015]　＜１２＞　抗菌剤、殺菌剤、又は抗菌及び殺菌剤（以下、これらを「抗菌及び／又は殺菌剤」とも総称する。）であって、前記＜１＞～＜１１＞のいずれかに記載の重合体を有効成分とする剤。

＜１３＞　抗菌材料、殺菌材料、又は抗菌及び殺菌材料（以下、これらを「抗菌及び／又は殺菌材料」とも総称する。）であって、前記＜１＞～＜１１＞のいずれかに記載の重合体を含有する材料。

＜１４＞　抗菌方法、殺菌方法、又は抗菌及び殺菌方法（以下、これらを「抗菌及び／又は殺菌方法」とも総称する。）であって、前記＜１＞～＜１１＞のいずれかに記載の重合体を用いる方法。

発明の効果

[0016]　本発明の重合体は、広範な種類の菌に対して抗菌・殺菌性を有する。

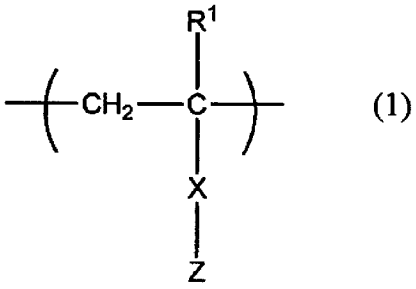
発明を実施するための形態

[0017]〔特定重合体〕

まず、本発明の特定重合体について説明する。

本発明の特定重合体は、下記式（１）で表される繰り返し単位を有するポリマー鎖と、－ＮＨ－で表される基を含む化合物に由来する部分構造（但し、前記ポリマー鎖を除く。）とを有するものである。

[0018] [化3]



(1)

[0019] 〔式（１）において、

R^1は、水素原子又はメチル基を示し、

Ｚは、有機アンモニウム塩を形成する基、－ＮＲ^{5}Ｒ^6（但し、Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。）、又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、

Ｘは、単結合又は２価の連結基を示す。〕

[0020] （繰り返し単位（１））

繰り返し単位（１）は、上記式（１）で表されるものである。

上記式（１）において、Ｚは有機アンモニウム塩を形成する基、－ＮＲ^{5}Ｒ^{6}又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示す。

上記有機アンモニウム塩を形成する基としては、例えば－$N^+R^2R^3R^4Y^{y-}$、－（Ｃ＝Ｏ）$O^-N^+HR^2R^3R^4$、－（Ｃ＝Ｏ）O^-A^+、－ＯＰ（＝Ｏ）（－O^-）$OC_2H_4N^+R^2R^3R^4$（但し、Ｒ^2～Ｒ^{4}は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示し、Y^{y-}はｙ価の対アニオンを示し、A^+は４級アンモニウムカチオンを示す。）等が挙げられるが、－$N^+R^2R^3R^4Y^{y-}$が好ましい。

Ｒ^2～Ｒ^{6}は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。ここで、本発明において「炭化水素基」とは、脂肪族炭化水素基

、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含する概念であり、直鎖状、分岐状及び環状のいずれの形態であってもよく、また飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよく、不飽和結合を末端及び非末端のいずれに有していてもよい。

[0021] 上記脂肪族炭化水素基としては、炭素数１～２０（好ましくは１～１２）のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等が挙げられる。また、上記脂環式炭化水素としては、炭素数３～２０（好ましくは３～１２）の脂環式炭化水素基が好ましく、炭素数３～２０（好ましくは３～１２）のシクロアルキル基がより好ましい。具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。更に、上記芳香族炭化水素基としては、炭素数６～２０（好ましくは６～１０）の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数６～２０（好ましくは６～１０）のアリール基、炭素数７～２０（好ましくは炭素数７～１６）のアラルキル基がより好ましい。ここで、本発明において「アリール基」とは、単環～３環式芳香族炭化水素基をいい、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基等が挙げられる。アラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、α－メチルベンジル基、２－フェニルプロパン－２－イル基等が挙げられる。

これらの中でも、R^2～R^6における炭化水素基としては、抗菌性、殺菌性の点から、炭素数１～１２（更に好ましくは１～６、特に好ましくは１～４）のアルキル基、炭素数７～１６（更に好ましくは７～１２、特に好ましくは７～９）のアラルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ベンジル基が特に好ましい。

なお、R^2～R^6における置換基としては、例えば、炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、ベンゾイル基、置換又は非置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、炭素数１～６のアルコキシ基を挙げる

ことができる。

[0022] Y^{y-}は、１価の対アニオンでも多価の対アニオンでもよい。また、単原子のアニオンでも多原子のアニオンでもよい。

多価の対アニオンとしては、多価アニオン性化合物由来のものが挙げられる。多価アニオン性化合物とは、水に溶解させたときに電離して２価以上の負電荷を帯びる有機又は無機化合物のことをいう。多価アニオン性化合物としては、例えば、ガム類やポリアクリル酸誘導体等の高分子化合物、クエン酸及びその塩やＥＤＴＡ等のキレート剤として知られる化合物が挙げられる。

１価の対アニオンとしては、Cl^-、Br^-、I^-等のハロゲンイオン；ClO_4^-、BF_4^-、$CH_3(C=O)O^-$、PF_6^-等の酸の対アニオンが挙げられる。

Y^{y-}としては、１～６価の対アニオン（ｙが１～６の整数のもの）が好ましく、１～３価の対アニオン（ｙが１～３の整数のもの）がより好ましく、１価の対アニオンが更に好ましく、ハロゲンイオンが特に好ましい。

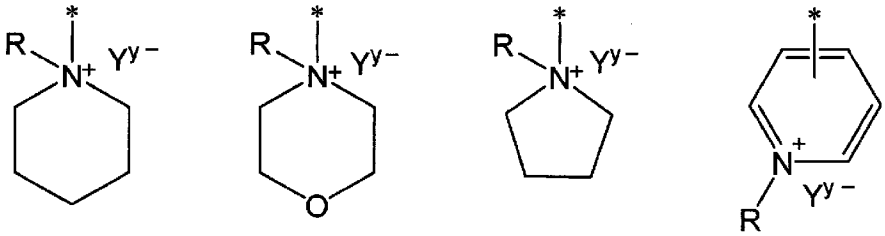
[0023] また、本発明において「含窒素複素環基」とは、環の構成要素として少なくとも１個の窒素原子を有する複素環基をいい、複素単環基、又はこれらが２個縮合してなる縮合複素環基であることが好ましい。これら複素環基は、不飽和環でも飽和環でもよく、窒素原子以外のヘテロ原子（例えば、酸素原子、硫黄原子）を環内に有していてもよい。

不飽和複素環としては、例えば、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イミダゾリン環、テトラヒドロピリミジン環等が挙げられる。また、飽和複素環としては、例えば、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピロリジン環等が挙げられる。なお、含窒素複素環基における置換基としては、例えば、炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、水酸基、アミノ基、アミド基、チオール基、チオエーテル基等が挙げられる。

[0024] 上記複素単環基としては、５～７員環のものが好ましく、具体的には、下

記式（１－１）又は（１－２）で表される基本骨格を有する基が挙げられ、これら複素単環基は置換基を有していてもよい。

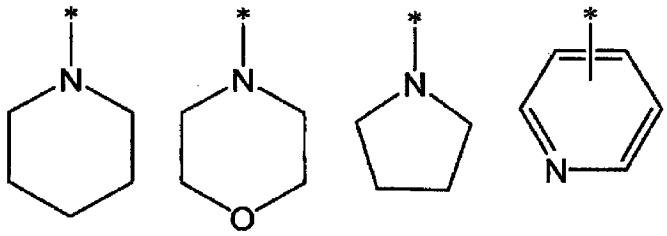
[0025] [化4]



(1-1)

[0026] 式（１－１）において、Ｒは水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示し、Y^{y-}はｙ価の対アニオンを示し、「＊」は結合手であることを示すが、Ｒにおける炭化水素基としては上記R^2と同様のものが挙げられ、Y^{y-}としては上記$-N^+R^2R^3R^4Y^{y-}$におけるY^{y-}と同様のものが挙げられる。

[0027] [化5]

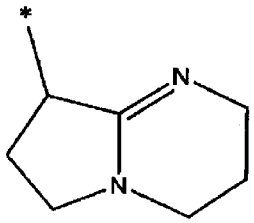


(1-2)

[0028] 式（１－２）において、「＊」は結合手であることを示す。

[0029] また、上記縮合複素環基としては、具体的には、下記式（１－３）～（１－５）で表される基本骨格を有する基が挙げられ、これら縮合複素環基は置換基を有していてもよい。

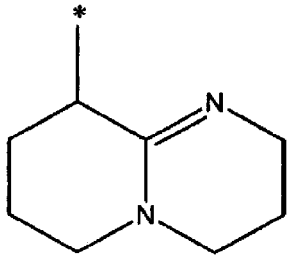
[0030] [化6]



(1-3)

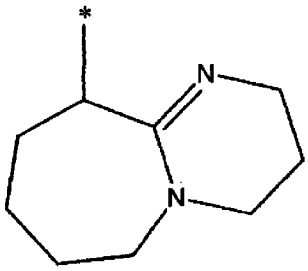
[0031]

[化7]



(1-4)

[0032] [化8]



(1-5)

[0033] 式（１－３）～（１－５）において、「＊」は結合手であることを示す。

[0034] 上記式（１）において、Ｘで示される２価の連結基としては、例えば、メチレン基、アルキレン基、アリーレン基、－（Ｃ＝Ｏ）ＯＲ[11]－（＊）、－（Ｃ＝Ｏ）ＮＨＲ[12]－（＊）、又は－ＡｒＲ[13]－（＊）（但し、Ａｒは、アリーレン基を示し、「＊」は、上記Ｚに結合する結合手であることを示す。）等が挙げられる。本発明における「アリーレン基」としては、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントレニレン基等が挙げられる。また、Ｒ[11]～Ｒ[13]は、相互に独立に、メチレン基、アルキレン基、又はアルキレンオキシアルキレン基である。

[0035] Ｘ及びＲ[11]～Ｒ[13]で示されるアルキレン基としては、炭素数２～１０（好ましくは２～６、より好ましくは炭素数２～４）のアルキレン基が好ましい。アルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、具体的には、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、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

また、アルキレンオキシアルキレン基に含まれるアルキレン基としては、

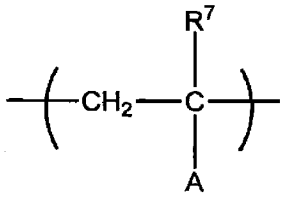
上記アルキレン基と同様のものが好ましい。アルキレンオキシアルキレン基としては、C_{2-4}アルキレンオキシC_{2-4}アルキレン基が好ましく、具体的にはエチレンオキシエチレン基等が挙げられる。

[0036] Xとしては、特定重合体の製造し易さ等の点から、－（Ｃ＝Ｏ）ＯＲ^{11}－（＊）、－（Ｃ＝Ｏ）ＮＨＲ^{12}－（＊）、又は－ＡｒＲ^{13}－（＊）が好ましく、－（Ｃ＝Ｏ）ＯＲ^{11}－（＊）が特に好ましい。また、Ｒ^{11}～Ｒ^{13}としては、炭素数２～６（より好ましくは炭素数２～４）のアルキレン基が特に好ましい。

[0037] （繰り返し単位（２））

特定ポリマー鎖としては、所望の効果を高める点から、繰り返し単位（１）に加えて、下記式（２）で表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

[0038] [化9]



(2)

[0039] 〔式（２）において、

Ｒ^{7}は、水素原子又はメチル基を示し、

Ａは、芳香族炭化水素基、－（Ｃ＝Ｏ）ＯＲ^{8}、－（Ｃ＝Ｏ）ＮＨＲ^{9}、又は－ＯＲ^{10}（但し、Ｒ^{8}～Ｒ^{10}は、炭化水素基又は鎖状若しくは環状のエーテル構造を有する基を示す。）を示す。〕

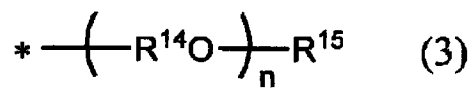
[0040] 上記式（２）のＡにおいて、芳香族炭化水素基としては、炭素数６～２０（好ましくは６～１０）のアリール基が好ましく、フェニル基が特に好ましい。

また、上記式（２）のＡにおいて、Ｒ^{8}～Ｒ^{10}は炭化水素基又は鎖状若しくは環状のエーテル構造を有する基を示す。該炭化水素基としては、上記Ｒ^{2}と同様のものの他、飽和縮合多環炭化水素基、飽和橋かけ環炭化水素基、飽和スピロ炭化水素基、飽和環状テルペン炭化水素基等の脂環式炭化水素基が挙げ

られる。R^8～R^{10}の炭化水素基としては、炭素数１～２０（好ましくは１～１５）のアルキル基、炭素数６～２０（好ましくは６～１４）のアリール基、炭素数７～２０（好ましくは炭素数７～１６）のアラルキル基、炭素数３～２０（好ましくは４～１５）の脂環式炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、２－エチルヘキシル基、イソデシル基、ドデシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、ｔ－ブチルシクロヘキシル基、デカヒドロ－２－ナフチル基、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イル基、アダマンチル基、ジシクロペンテニル基、ペンタシクロペンタデカニル基、トリシクロペンテニル基、イソボルニル基が特に好ましい。

[0041] 一方、R^8～R^{10}における鎖状のエーテル構造を有する基としては、下記式（３）で表される基が好ましい。

[0042] [化10]



$$*-\left(R^{14}O\right)_n R^{15} \qquad (3)$$

[0043] 〔式（３）において、

R^{14}は、相互に独立に、炭素数２～４のアルキレン基を示し、

R^{15}は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基又は置換若しくは非置換のアリール基を示し、

ｎは２～１５０の整数を示し、

「＊」は結合手であることを示す。〕

[0044] R^{14}としては、２種以上のアルキレン基により構成されていてもよく、エチレン基及び／又はプロピレン基が好ましい。

R^{15}における炭素数１～６のアルキル基としては、炭素数１～４のアルキル基が好ましく、炭素数１又は２のアルキル基がより好ましい。アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ

ｅｒｔ－ブチル基が挙げられる。

R^{15}におけるアリール基としてはフェニル基が好ましい。アリール基には、α－クミル基等が置換していてもよい。

R^{15}としては、水素原子、炭素数１～６のアルキル基が好ましい。

ｎは、２～２０の整数が好ましく、２～１０の整数がより好ましく、２～５の整数が特に好ましい。

[0045] また、R^{8}～R^{10}における環状のエーテル構造を有する基としては、下記式（４）で表される基が好ましい。

[0046] [化11]

$$*\text{---}R^{16}\text{---}CE \qquad (4)$$

[0047] 〔式（４）において、

R^{16}は、メチレン基、炭素数２～１２のアルキレン基を示し、

ＣＥは置換基としてアルキル基を有してもよい環状エーテル基を示し、

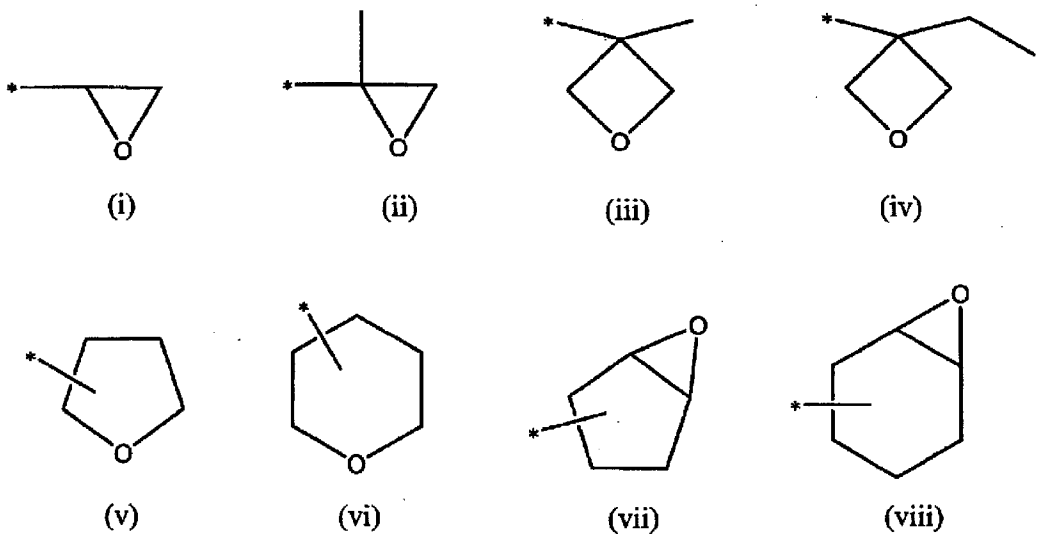
「＊」は結合手であることを示す。〕

[0048] 上記式（４）において、R^{16}としては、メチレン基、炭素数２～６のアルキレン基が好ましい。アルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。R^{16}としては、具体的には、メチレン基、エチレン基、エタン－１，１－ジイル基、トリメチレン基、プロパン－１，１－ジイル基、プロパン－１，２－ジイル基、プロパン－２，２－ジイル基、テトラメチレン基、ブタン－１，２－ジイル基、ブタン－１，３－ジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などを挙げることができる。

[0049] 上記式（４）において、ＣＥとしては、環を構成する原子数が３～７個の環状エーテル基であることが好ましく、その具体例としては、下記式（ｉ）～（ｖｉｉｉ）で表される環状エーテル基などを挙げることができる。

[0050]

[化12]



[0051] 〔式（ｉ）～（ｖｉｉｉ）において、「＊」はR^{16}と結合する結合手であることを示す。〕

[0052] 本発明において、上記R^{8}～R^{10}としては、菌の生育を抑制する効果の点から、炭化水素基が好ましい。

[0053] 特定ポリマー鎖は、繰り返し単位（１）、（２）以外の繰り返し単位（以下、他の繰り返し単位とも称する。）を有していてもよい。このような繰り返し単位の例としては、アニオン性基を有するビニル系単量体に由来する繰り返し単位が挙げられる。アニオン性基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アニオン性を示す水酸基などが挙げられ、中でもカルボキシル基、スルホン酸基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。

アニオン性基を有するビニル系単量体の好適な具体例としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、スチレンスルホン酸、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、（メタ）アクリルスルホン酸、スルホプロピル（メタ）アクリレート、こはく酸モノ〔２－（メタ）アクリロイロキシエチル〕、ω－カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、ｐ－ビニル安

息香酸、ｐ－ヒドロキシスチレン、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンなどの酸性基を有するビニル系単量体、これらの塩が挙げられる。これらは１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中では、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が好ましい。その他、他の繰り返し単位を構成する単量体としては、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミドの如きＮ－位置換マレイミド；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートの如き水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド系単量体等が挙げられる。特定ポリマー鎖は、他の繰り返し単位に該当するものを１種又は２種以上有していてよい。

なお、本発明において「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート又はメタクリレート」を意味するものとする。

[0054] 特定ポリマー鎖において、繰り返し単位（１）の共重合割合は、全繰り返し単位中、好ましくは１０～９９質量%、より好ましくは１５～９５質量%、特に好ましくは２０～９０質量%である。繰り返し単位（２）の共重合割合は、全繰り返し単位中、好ましくは１～８０質量%、より好ましくは５～７５質量%、特に好ましくは１０～７０質量%である。各繰り返し単位をこのような割合で共重合することにより、所望の効果をより高めることができる。また、繰り返し単位（１）の共重合割合と繰り返し単位（２）の共重合割合との質量比率〔（１）／（２）〕としては、１５／８５～９９／１が好ましく、２０／８０～９５／５がより好ましく、３０／７０～９０／１０が特に好ましい。

なお、共重合割合や共重合比は熱分解ガスクロマトグラフィー測定等により測定することができる。例えば後述する合成例１においては、各クロマトグラムのピークのフラグメントから、ＤＡＭＡ、ｎＢＭＡ、ＭＭＡ、ＥＨＭＡ由来のピークを同定して定量し、共重合比を算出することができる。測定

条件の一例を下記に示す。なお、共重合比はＮＭＲによっても測定できる。

＜重合体の組成比確認＞

装置：熱分解ガスクロマトグラム質量分析装置（熱分解部：日本分析工業製パイロホイルサンプラJPS-350、ガスクロマトグラフ部：Agilent Technologies 7890A GC System、質量分析計部：Agilent Technologies 5975 inert XL Mass Selective detector）

カラム：BPX-5

温度：熱分解温度５９０℃×５秒、カラム注入口２８０℃、カラム温度（開始温度を５０℃として１分間に１０℃ずつ３５０℃まで昇温）

流量：Ｈｅ　１．０ｍＬ/ｍｉｎ．

イオン化法：電子イオン化法（ＥＩ法）

検出部：ＭＳ四重極、Ａｕｘ－２

[0055] 特定ポリマー鎖は、繰り返し単位（１）に該当するものを１種又は２種以上有していてよく、また、繰り返し単位（２）に該当するものを１種又は２種以上有していてよいが、特定ポリマー鎖は、繰り返し単位（１）として、Ｚが有機アンモニウム塩を形成する基である繰り返し単位（１）のみが含有されているか、Ｚが有機アンモニウム塩を形成する基である繰り返し単位（１）と、Ｚが－ＮＲ^{5}Ｒ^{6}である繰り返し単位（１）の両方が含有されていることが好ましい。

また、繰り返し単位（１）は、所望の効果を高める点から、Ｚが有機アンモニウム塩を形成する基である繰り返し単位を、好ましくは３０モル％以上、より好ましくは４０モル％以上、更に好ましくは５０モル％以上、特に好ましくは６０モル％以上含有していることが好ましい（なお、この含有量の上限値は特に限定されるものではなく、例えば１００モル％である。）。Ｚが有機アンモニウム塩を形成する基である繰り返し単位と、Ｚが－ＮＲ^{5}Ｒ^{6}である繰り返し単位の両方を含む場合、Ｚが有機アンモニウム塩を形成する基である繰り返し単位と、Ｚが－ＮＲ^{5}Ｒ^{6}である繰り返し単位との共重合比（モル比）は、２０／８０～９９／１が好ましく、３０／７０～９８／２がより

好ましく、４０／６０～９５／５が特に好ましい。

[0056] 特定ポリマー鎖が繰り返し単位（１）及び繰り返し単位（２）を有する場合、特定ポリマー鎖はブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれであってもよく特に限定されるものではないが、所望の効果を高める点から、ランダム共重合体であることが好ましい。

なお、上記ブロック共重合体としては、繰り返し単位（２）を有さず、繰り返し単位（１）を有するＡブロックと、繰り返し単位（１）を有さず、繰り返し単位（２）を有するＢブロックとを含む、ブロック共重合体が挙げられる。該ブロック共重合体としては、Ａ－Ｂ型ブロック共重合体が挙げられる。Ａブロック中において、繰り返し単位（１）は、１つのＡブロック中に２種以上含有されていてもよく、その場合、各々の繰り返し単位は、該Ａブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。また同様に、Ｂブロック中において、繰り返し単位（２）は、１つのＢブロック中に２種以上含有されていてもよく、その場合、各々の繰り返し単位は、該Ｂブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。

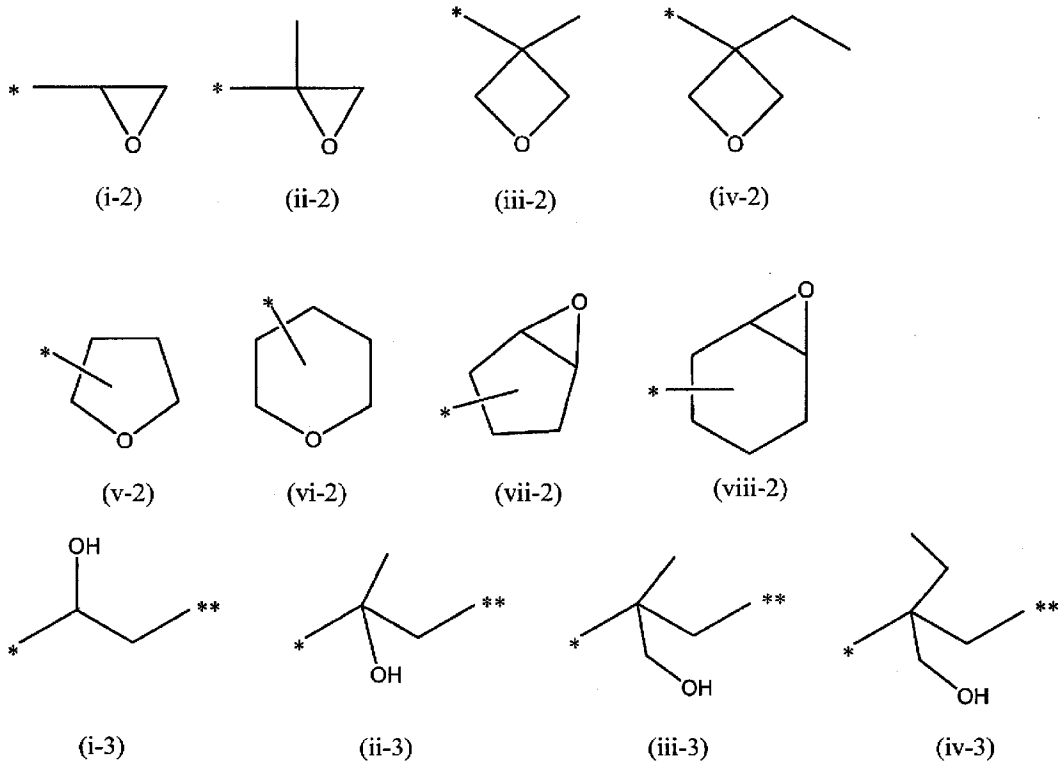
[0057] 特定ポリマー鎖の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ、移動相：テトラヒドロフラン）により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量Ｍｗが、好ましくは３，０００以下、より好ましくは３００～３，０００、更に好ましくは５００～２，５００である。また、特定ポリマー鎖のＭｗと、ＧＰＣ（移動相：テトラヒドロフラン）で測定したポリスチレン換算の数平均分子量Ｍｎとの比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、好ましくは１．０～１．８、より好ましくは１．０～１．７、特に好ましくは１．１～１．５である。特定ポリマー鎖をこのような態様にすることにより、所望の効果を高めることができる。

[0058] 特定ポリマー鎖は、その末端が特定部分構造と結合していることが好ましく、特に、その末端が特定部分構造中の特定官能基由来のＮ原子と結合していることが好ましい。また、特定ポリマー鎖としては、環状エーテル基が開

環してなる２価の基を有するものが好ましく、高い反応性を有する点から、環状エーテル基が開環してなる２価の基をポリマー鎖の末端に有するものがより好ましい。また、特定重合体は、上記環状エーテル基が開環してなる２価の基が、特定部分構造と結合しているものが好ましく、特に、上記環状エーテル基が開環してなる２価の基が、特定部分構造中の特定官能基由来のＮ原子と結合しているものが好ましい。

環状エーテル基が開環してなる２価の基としては、環を構成する原子数が３～７個の環状エーテル基が開環してなる２価の基が好ましく、式（ｉ－２）～（viii－２）で表される環状エーテル基が開環してなる２価の基がより好ましく、式（ｉ－２）で表される環状エーテル基が開環してなる２価の基（開環エポキシ基）が特に好ましい。なお、式（ｉ－２）～（iv－２）で表される環状エーテル基が開環してなる２価の基は、具体的には下記式（ｉ－３）～（iv－３）で表される。

[0059] [化13]



[0060] 〔各式において、「＊」は繰り返し単位（１）（特定ポリマー鎖が繰り返し

単位（１）及び繰り返し単位（２）を有する場合は繰り返し単位（１）又は（２））と結合する結合手であることを示し、「＊＊」は、特定部分構造中の特定官能基由来のＮ原子と結合する結合手であることを示す。〕

[0061] また、繰り返し単位（１）（特定ポリマー鎖が繰り返し単位（１）及び繰り返し単位（２）を有する場合は繰り返し単位（１）又は（２））と環状エーテル基が開環してなる２価の基は、２価の連結基を介して結合していてもよい。

２価の連結基としては、メチレン基、炭素数２～１２のアルキレン基が好ましい。アルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。２価の連結基としては、具体的には、メチレン基、エチレン基、エタン－１，１－ジイル基、トリメチレン基、プロパン－１，１－ジイル基、プロパン－１，２－ジイル基、プロパン－２，２－ジイル基、テトラメチレン基、ブタン－１，２－ジイル基、ブタン－１，３－ジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などを挙げることができる。

[0062] 特定ポリマー鎖の含有量としては、特定重合体全量に対し、４０～９９質量％が好ましく、４５～９７質量％がより好ましく、５０～９５質量％が特に好ましい。

なお、特定ポリマー鎖の含有量は熱分解ガスクロマトグラフィー等により測定することができる。例えば後述する合成例１においては、各クロマトグラムのピークのフラグメントから、特定重合体と、特定ポリマー鎖に対応するピークを同定して定量し、特定ポリマー鎖の含有量を算出することができる。測定条件の一例を下記に示す。なお、特定ポリマー鎖の含有量は、ＮＭＲによっても測定できる。

＜重合体の組成比確認＞

装置：熱分解ガスクロマトグラム質量分析装置（熱分解部：日本分析工業製パイロホイルサンプラJPS-350、ガスクロマトグラフ部：Agilent Technologies 7890A GC System、質量分析計部：Agilent Technologies 5975 inert XL Mass Selective detector）

カラム：BPX-5

温度：熱分解温度５９０℃×５秒、カラム注入口２８０℃、カラム温度（開始温度を５０℃として１分間に１０℃ずつ３５０℃まで昇温）

流量：Ｈｅ　１．０ｍＬ/ｍｉｎ．

イオン化法：電子イオン化法（ＥＩ法）

検出部：ＭＳ四重極、Ａｕｘ－２

[0063]（特定部分構造）

特定部分構造は、特定官能基を含む化合物に由来する部分構造である。但し、特定部分構造は、特定ポリマー鎖を含まない概念である。特定部分構造は、前記化合物から特定官能基に由来する水素原子の一部又は全部を除いた残余であることが好ましい。

特定官能基を含む化合物としては、抗菌性、殺菌性の点から、第１級アミノ基、第２級アミノ基、カルバモイル基（－Ｃ（＝Ｏ）－NH_2）及びアミド結合（－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－）から選ばれる少なくとも１種を特定官能基含有基として含む化合物が好ましく、第１級アミノ基、第２級アミノ基及びカルバモイル基から選ばれる少なくとも１種を含む化合物がより好ましく、第１級アミノ基及び第２級アミノ基から選ばれる少なくとも１種を含む化合物が特に好ましい。また、特定官能基を含む化合物は、特定官能基を１個含む化合物であっても複数含む化合物であってもよいが、特定官能基を複数含む化合物であることが好ましい。

特定部分構造は、低分子（非重合体型の）化合物由来のものでも高分子（重合体型の）化合物由来のものでもよいが、緑膿菌等に対しても優れた抗菌・殺菌性を示し、より広範な種類の菌に対して優れた抗菌・殺菌性が得られる点から、高分子（重合体型）のアミン化合物由来のものが好ましく、アミン化合物のうち多分岐型重合体に由来するものが特に好ましい。アミン化合物が多分岐型重合体である場合には、特定重合体は、特定部分構造をコア部とし特定ポリマー鎖をアーム部とする多分岐型星型重合体となる。なお、重合体型のアミン化合物の重量平均分子量は、好ましくは１００以上、より好

ましくは１５０以上であり、また、好ましくは３０００以下、より好ましくは２５００以下、更に好ましくは２０００以下、特に好ましくは１５００以下である。

また、特定官能基を含む化合物が第１級アミノ基及び第２級アミノ基から選ばれる少なくとも１種を含む化合物である場合、特定部分構造は、特定官能基を含む化合物由来のアミノ基の一部又は全部が有機アンモニウム塩化していてもよい。

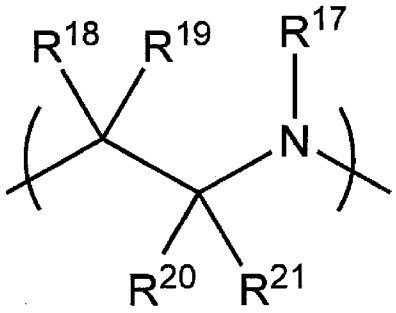
[0064] また、上記特定官能基を含む化合物としては、例えば、ポリアジリジン系重合体；そのアルキルイソシアネート変性物、アルキレンオキサイド変性物等のポリアジリジン系重合体変性物；芳香族ジアミン系化合物等のジアミン系化合物；ビグアニド系化合物（低分子（非重合体）でも高分子（重合体）でもよい）；アミノ酸；アミノ酸誘導体；ペプチド；アミノ糖；ポリアミノ糖：その他抗菌薬等を挙げることができる。特定重合体は、これらに由来する特定部分構造のうち１種を有していても２種以上を有していてもよい。

これらの中でも、特定官能基を含む化合物としては、ポリアジリジン系重合体、ジアミン系化合物、ビグアニド系低分子化合物、アミノ酸、アミノ酸誘導体が好ましく、緑膿菌等に対しても優れた抗菌・殺菌性を示し、より広範な種類の菌に対して優れた抗菌・殺菌性が得られる点から、ポリアジリジン系重合体、ジアミン系化合物がより好ましく、ポリアジリジン系重合体、芳香族ジアミン系化合物が更に好ましく、ポリアジリジン系重合体が特に好ましい。なお、ポリアジリジン系重合体の重量平均分子量は、上記と同様に、好ましくは１００以上、より好ましくは１５０以上であり、また、好ましくは３０００以下、より好ましくは２５００以下、更に好ましくは２０００以下、特に好ましくは１５００以下である。また上記したように、特定官能基を含む化合物がポリアジリジン系重合体である場合には、特定重合体は、特定部分構造をコア部とし特定ポリマー鎖をアーム部とする多分岐型星型重合体となる。

[0065] ポリアジリジン系重合体としては、下記式（１１）で表される繰り返し単

位を有するものが挙げられる。

[0066] [化14]



（１１）

[0067] 〔式（１１）において、

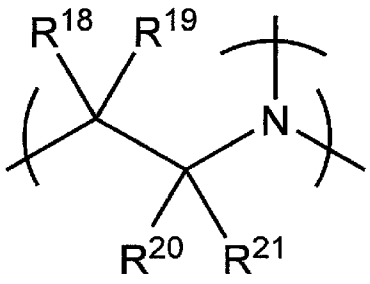
R^{17}は、水素原子又は他の繰り返し単位（１１）と結合する結合手を示し、

R^{18}～R^{21}は、相互に独立に、水素原子又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。

但し、R^{18}及びR^{19}がともに炭化水素基である場合は、R^{18}及びR^{19}が一緒になって環を形成していてもよく、R^{18}及びR^{20}がともに炭化水素基である場合は、R^{18}及びR^{20}が一緒になって環を形成していてもよく、R^{20}及びR^{21}がともに炭化水素基である場合は、R^{20}及びR^{21}が一緒になって環を形成していてもよい。〕

[0068] R^{17}が他の繰り返し単位（１１）と結合する結合手である場合、式（１１）は、具体的には下記式（１１－２）で表される。ポリアジリジン系重合体としては、R^{17}が水素原子の繰り返し単位と式（１１－２）で表される３価の繰り返し単位の両方を有するものが好ましい。

[0069] [化15]



（１１－２）

[0070] 〔式（１１－２）において、R^{18}～R^{21}は、式（１１）中のR^{18}～R^{21}と同義である。〕

[0071] R^{18}～R^{21}で示される炭化水素基は上記R^{2}～R^{6}と同様に、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含する概念であり、直鎖状、分岐状及び環状のいずれの形態であってもよく、また飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよく、不飽和結合を末端及び非末端のいずれに有していてもよい。R^{18}～R^{21}で示される炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数１～２０（好ましくは１～１２、より好ましくは１～４）のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等が挙げられる。

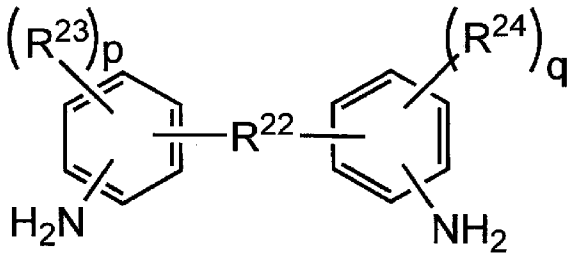
また、R^{18}及びR^{19}、R^{18}及びR^{20}、R^{20}及びR^{21}がそれぞれ形成していてもよい環としては、シクロヘキサン環、メチルシクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環等の炭素数３～１０のシクロアルカン環が挙げられる。

R^{18}～R^{21}における置換基としては、例えば、炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

[0072] ポリアジリジン系重合体の具体例としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、ポリ（２，２－ジメチルアジリジン）、ポリ（２，３－ジメチルアジリジン）、ポリ（２，２，３，３－テトラメチルアジリジン）、ポリ（２－エチルアジリジン）、ポリ（２－ヘキシルアジリジン）、ポリ（７－アザビシクロ［４．１．０］ヘプタン）、ポリ（１－アザスピロ［２．５］オクタン）、ポリ（１－メチル－７－アザビシクロ［４．１．０］ヘプタン）、ポリ（３－メチル－７－アザビシクロ［４．１．０］ヘプタン）等を挙げることができる。中でも、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミンが好ましく、ポリエチレンイミンが特に好ましい。

[0073] ジアミン系化合物としては、下記（１２）又は（１３）で表されるものが挙げられる。

[0074] [化16]



（１２）

[0075] 〔式（１２）において、

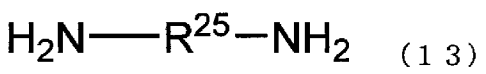
R^{22}は、単結合、エーテル結合、アミド結合、エステル結合、チオ基又は２価の有機基を示し、

R^{23}及びR^{24}は、相互に独立に、置換又は非置換の炭化水素基を示し、

ｐ及びｑは、相互に独立に、０～４の整数を示す。

但し、R^{22}が２価の有機基であり、且つｐ及びｑのうち少なくともいずれかが０～３の整数のとき、R^{22}は隣接するフェニレン基と縮合環を形成していてもよい。〕

[0076] [化17]



（１３）

[0077] 〔式（１３）において、R^{25}は、置換若しくは非置換の２価の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは非置換の２価の含窒素複素環基を示す。〕

[0078] 式（１２）において、R^{22}は、単結合、エーテル結合、アミド結合、エステル結合、チオ基又は２価の有機基を示す。これらの中では、単結合、エーテル結合、チオ基、２価の有機基が好ましく、２価の有機基がより好ましい。

２価の有機基としては、置換又は非置換の２価の炭化水素基、当該置換又は非置換の２価の炭化水素基の炭素原子の一部がエーテル結合、アミド結合、エステル結合及びチオ基から選ばれる１種以上に置き換わった基がより好ましく、置換又は非置換の２価の炭化水素基、当該置換又は非置換の２価の炭化水素基の炭素原子の一部がエーテル結合及びエステル結合から選ばれる１種以上に置き換わった基が更に好ましく、置換又は非置換の２価の炭化水

素基の炭素原子の一部がエステル結合に置き換わった基が特に好ましい。また、２価の有機基の炭素数としては、１～５０が好ましく、２～４０がより好ましく、３～３０が更に好ましく、５～２０が特に好ましい。なお、置換又は非置換の２価の炭化水素基の炭素原子の一部がエーテル結合、アミド結合、エステル結合及びチオ基から選ばれる１種以上に置き換わった基において、エーテル結合、アミド結合、エステル結合、チオ基は１つでもよく、２つ以上でもよい。

R^{22}における「２価の炭化水素基」としては、２価の脂肪族炭化水素基、２価の脂環式炭化水素基、２価の芳香族炭化水素基のいずれでもよい。また、これらが連結した２価の基であってもよい。

上記２価の脂肪族炭化水素基の炭素数としては、１～５０が好ましく、２～４０がより好ましく、３～３０が更に好ましく、５～２０が特に好ましい。なお、２価の脂肪族炭化水素基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。また、２価の脂肪族炭化水素基は分子内に不飽和結合を有していてもよいが、好ましくはアルカンジイル基である。アルカンジイル基の具体例としては、メタン－１，１－ジイル基、エタン－１，１－ジイル基、エタン－１，２－ジイル基、プロパン－１，１－ジイル基、プロパン－１，２－ジイル基、プロパン－１，３－ジイル基、プロパン－２，２－ジイル基、ブタン－１，１－ジイル基、ブタン－１，２－ジイル基、ブタン－１，３－ジイル基、ブタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，１－ジイル基、ペンタン－１，２－ジイル基、ペンタン－１，３－ジイル基、ペンタン－１，４－ジイル基、ペンタン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，１－ジイル基、ヘキサン－１，２－ジイル基、ヘキサン－１，３－ジイル基、ヘキサン－１，４－ジイル基、ヘキサン－１，５－ジイル基、ヘキサン－１，６－ジイル基、ヘプタン－１，７－ジイル基、オクタン－１，８－ジイル基、ノナン－１，９－ジイル基、デカン－１，１０－ジイル基等が挙げられる。

上記２価の脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは３～２０であり、より好ましくは３～１６であり、更に好ましくは３～１２であり、特に好まし

くは３～８である。具体的には、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基が挙げられる。

上記２価の芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは６～１８であり、より好ましくは６～１２である。具体的には、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントレン基、アンスリレン基の他、フルオレニレン基（フルオレン環由来の２価の基）等が挙げられる。

なお、２価の脂環式炭化水素基の結合部位及び２価の芳香族炭化水素基の結合部位は、環上のいずれの炭素上でもよい。

R^{22}における置換基としては、例えば、炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

[0079] 式（１２）において、R^{23}及びR^{24}は、相互に独立に、置換又は非置換の炭化水素基を示す。R^{23}及びR^{24}で示される炭化水素基は上記R^{2}～R^{6}と同様に、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含する概念であり、直鎖状、分岐状及び環状のいずれの形態であってもよく、また飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよく、不飽和結合を末端及び非末端のいずれに有していてもよい。R^{23}及びR^{24}で示される炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数１～２０（好ましくは１～１２、より好ましくは１～４）のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等が挙げられる。R^{23}及びR^{24}における置換基としては、例えば、ハロゲン原子を挙げることができる。

式（１２）において、ｐ及びｑは、相互に独立に、０～４の整数を示す。ｐ、ｑとしては、０又は１が好ましく、０がより好ましい。なお、ｐが２～４の整数の場合、ｐ個のR^{23}は同一であっても異なっていてもよく、また、ｑが２～４の整数の場合、ｑ個のR^{24}は同一であっても異なっていてもよい。

[0080] 式（１３）において、R^{25}は、置換若しくは非置換の２価の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは非置換の２価の含窒素複素環基を示す。

上記２価の芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは６～１８であり、より好ましくは６～１２である。具体的には、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントレン基、アンスリレン基の他、フルオレニレン基（フルオレン環由来の２価の基）等が挙げられる。

上記２価の含窒素複素環基の炭素数は、好ましくは４～１８であり、より好ましくは４～１０である。具体的には、ピリジニレン基（ピリジン環由来の２価の基）、ピリミジニレン基（ピリミジン環由来の２価の基）、アクリジニレン基（アクリジン環由来の２価の基）、カルバゾール環由来の２価の基等が挙げられる。

なお、２価の芳香族炭化水素基の結合部位及び２価の含窒素複素環基の結合部位は、環上のいずれの炭素上でもよい。

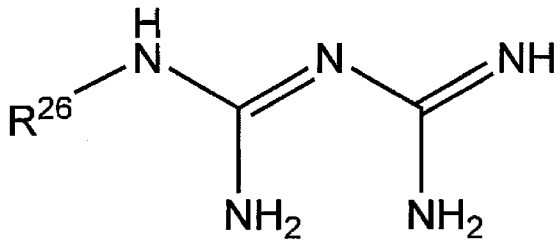
R^{25}における置換基としては、例えば、炭素数１～６のアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシル基を挙げることができる。

[0081] ジアミン系化合物の具体例としては、例えば、アジピン酸ビス（４－アミノフェニルエチル）、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－（ｐ－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、４，４’－（ｍ－フェニレンジイソプロピリデン）ビスアニリン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、１－（４－アミノフェニル）－２，３－ジヒドロ－１，３，３－トリメチル－１Ｈ－インデン－５－アミン、１－（４－アミノフェニル）－２，３－ジヒドロ－１，３，３－トリメチル－１Ｈ－インデン－６－アミン、ｐ－フェニレンジアミン、１，５－ジアミノナフタレン、２，７－

ジアミノフルオレン、３，５－ジアミノ安息香酸、２，６－ジアミノピリジン、３，４－ジアミノピリジン、２，４－ジアミノピリミジン、３，６－ジアミノアクリジン、３，６－ジアミノカルバゾール等を挙げることができる。

[0082] ビグアニド系化合物は、分子中に少なくとも１つのビグアニド骨格を有するものであればよく、１つのビグアニド骨格を含む低分子の化合物であっても、ポリヘキサメチレンビグアニドのような、ビグアニド骨格を含む繰り返し単位を複数有する化合物でもよい。中でも、所望の効果を高める点から、１つのビグアニド骨格を含む低分子の化合物が好ましい。１つのビグアニド骨格を含む低分子の化合物としては、下記式（１４）で表されるものが挙げられる。

[0083] [化18]



（１４）

[0084] 〔式（１４）において、R^{26}は、有機基を示す。〕

[0085] 式（１４）において、R^{26}で示される有機基としては、置換又は非置換の炭化水素基が好ましい。

R^{26}で示される炭化水素基は上記R^{2}～R^{6}と同様に、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含する概念であり、直鎖状、分岐状及び環状のいずれの形態であってもよく、また飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよく、不飽和結合を末端及び非末端のいずれに有していてもよい。

上記脂肪族炭化水素基としては、炭素数１～２０（好ましくは１～１２、より好ましくは１～６、特に好ましくは１～４）のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－

ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等が挙げられる。また、上記脂環式炭化水素としては、炭素数３～２０（好ましくは３～１２）の脂環式炭化水素基が好ましく、炭素数３～２０（好ましくは３～１２）のシクロアルキル基がより好ましい。具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。更に、上記芳香族炭化水素基としては、炭素数６～２０（好ましくは６～１０）の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数６～２０（好ましくは６～１０）のアリール基、炭素数７～２０（好ましくは炭素数７～１６）のアラルキル基がより好ましい。アリール基とは、単環～３環式芳香族炭化水素基をいい、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基等が挙げられる。アラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、α－メチルベンジル基、２－フェニルプロパン－２－イル基等が挙げられる。

これらの中でも、R^{26}における炭化水素基としては、炭素数１～１２（更に好ましくは１～６、特に好ましくは１～４）のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基が好ましく、炭素数６～１０のアリール基が特に好ましい。

なお、R^{26}における置換基としては、例えば、炭素数１～６のアルキル基（メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等）、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシ基を挙げることができる。

[0086] ビグアニド系化合物の好適な具体例としては、例えば、エチルビグアニド、１－ブチルビグアニド、１－オクタデシルビグアニド、フェニルビグアニド、１－ｏ－トリルビグアニド、１－ｐ－トリルビグアニド、１－（２－フェニルエチル）ビグアニド、１－（２，３－キシリル）ビグアニド、１－（４－メトキシフェニル）ビグアニド等を挙げることができる。

[0087] また、アミノ酸、アミノ酸誘導体としては、公知のアミノ酸、アミノ酸誘導体が挙げられる。また、ペプチド、抗菌薬としては、公知のオリゴペプチド、ポリペプチド、ペプチド構造や第１級アミノ基、第２級アミノ基を含む

抗生物質等が挙げられる。

上記アミノ酸誘導体としては、Ｎ－アシルアミノ酸が好ましく、Ｎ－アルカノイルアミノ酸がより好ましい。Ｎ－アルカノイルアミノ酸におけるアルカノイル基としては、炭素数２～１０のアルカノイル基が好ましく、炭素数２～６のアルカノイル基がより好ましい。アルカノイル基としては、具体的には、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。アミノ酸誘導体としては、Ｎ－アセチルアミノ酸が特に好ましい。

アミノ酸、アミノ酸誘導体、ペプチド、抗菌薬としては、具体的には、リジン、グリシン、アラニン、グルタミン、グルタミン酸、Ｎ－アセチル－Ｌ－グルタミン、Ｎ－アセチル－Ｌ－グルタミン酸、ポリリジン、グリシルグリシン、グリシルサルコシン、グルタチオン、Ｌ－アラニル－Ｌ－グルタミン、ダプトマイシン、バンコマイシン、コリスチン、アンピリシン、セフジトレンピボキシル、セファロスポリンＣ、アズトレオナム、チゲモナム、ストレプマイシン、ゲンタマイシン、アルベカシン、ミノサイクリン、トスフロサキシン、トリメトプリム、スルファメトキサゾール、アシクロビル、バラシクロビル、ラミブジン、ナイスタチン等を挙げることができる。

また、アミノ糖、ポリアミノ糖としては、グルコサミン、ガラクトサミン、マンノサミン、ヘキソサミン、キトサン等を挙げることができる。

[0088] 特定部分構造の含有量としては、特定重合体全量に対し、１～６０質量％が好ましく、３～５５質量％がより好ましく、５～５０質量％が特に好ましい。

また、特定ポリマー鎖と特定部分構造との含有量の質量比率としては、４０／６０～９９／１が好ましく、４５／５５～９７／３がより好ましく、５０／５０～９５／５が特に好ましい。

なお、特定部分構造の含有量は熱分解ガスクロマトグラフィー等により測定することができる。

[0089] 次に、特定重合体の製造方法について説明する。

特定重合体は、公知の方法を適宜組み合わせることにより製造できるが、

以下の工程１及び２を含む方法により得ることが好ましい。

（工程１）繰り返し単位（１）を有する重合体（好ましくは繰り返し単位（１）及び繰り返し単位（２）を有する共重合体）と環状エーテル基を有する化合物とを接触させ、前記重合体に環状エーテル基を導入する工程

（工程２）工程１で得られた環状エーテル基含有重合体と、特定官能基を含む化合物とを接触させ、前記環状エーテル基と前記特定官能基を反応させる工程

[0090] （工程１）

工程１は、繰り返し単位（１）を有する重合体と環状エーテル基を有する化合物とを接触させ、前記重合体に環状エーテル基を導入する工程である。

繰り返し単位（１）を有する重合体は、市販品を用いても化学合成して用いてもよいが、上記各繰り返し単位を与える単量体をリビング重合することにより製造することが好ましい。リビング重合法としては、リビングラジカル重合、リビングアニオン重合等、公知の方法を採用することができる。

[0091] 繰り返し単位（１）を与える単量体であって、式（１）におけるＺが有機アンモニウム塩を形成する基又は－ＮＲ^{5}Ｒ^{6}である単量体としては、例えば、（メタ）アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリ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、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチル（４－ベンゾイルベンジル）ジメチルアンモニウムブロマイド、（メタ）アクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルベンジルジエチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアンモニウム塩型カチオン性官能基又はアミノ基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類や、これらに対応する（メタ）アクリルアミド類が挙げられる。

なお、Ｚが有機アンモニウム塩を形成する基である繰り返し単位（１）は

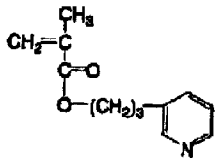
、Ｚが－ＮＲ^{5}Ｒ^{6}である単量体（例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート）を共重合した後や工程１の後、或いは工程２の後に、塩化ベンジル等のハロゲン化炭化水素化合物を反応させ、アミノ基を４級化させて得ることが好ましく、特に、工程２の後にアミノ基を４級化させて得ることが好ましい。

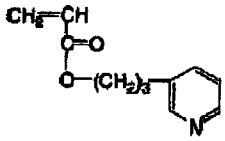
[0092] また、繰り返し単位（１）を与える単量体であって、式（１）におけるＺが含窒素複素環基である単量体としては、例えば、下記式の化合物群α（モノマー１～１８）、下記式（５）で表される化合物、４－ビニルピリジン、これらの塩等が挙げられる。なお、繰り返し単位（１）を与える単量体は、単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

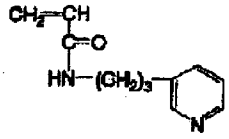
[0093]

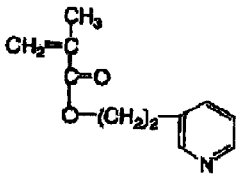
[化19]

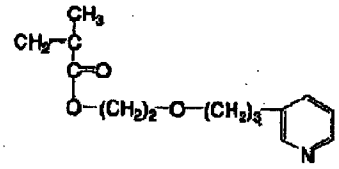
〔化合物群α〕

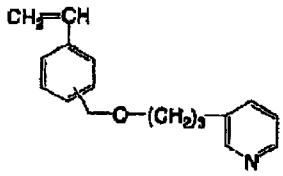

(モノマー1)

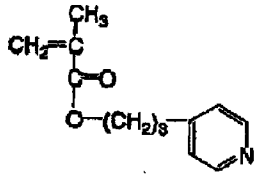

(モノマー2)

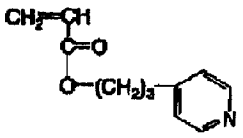

(モノマー3)

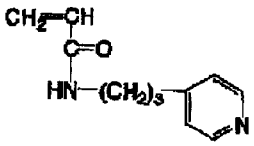

(モノマー4)

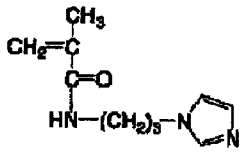

(モノマー5)

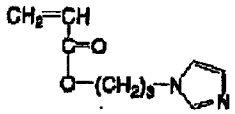

(モノマー6)

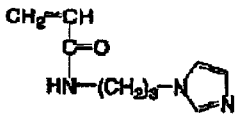

(モノマー7)

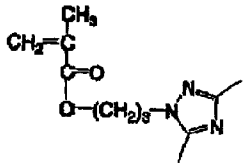

(モノマー8)

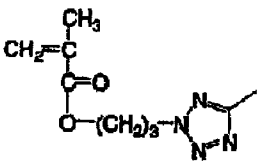

(モノマー9)

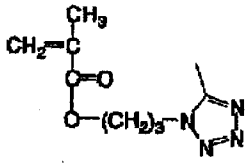

(モノマー10)

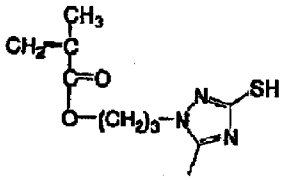

(モノマー11)

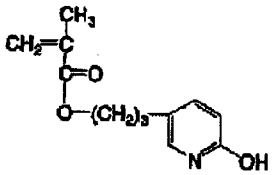

(モノマー12)

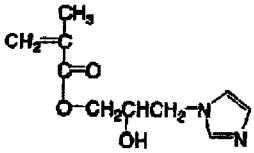

(モノマー13)


(モノマー14)


(モノマー15)

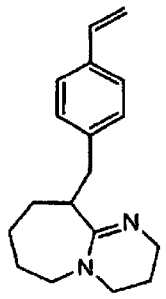

(モノマー16)


(モノマー17)


(モノマー18)

[0094]

[化20]



(5)

[0095] また、繰り返し単位（２）を与える単量体としては、Ａが芳香族炭化水素基である繰り返し単位（２）を与える単量体として、例えば、スチレン、α－メチルスチレンが挙げられる。また、Ｒ[8]～Ｒ[10]が炭化水素基である繰り返し単位（２）を与える単量体として、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキセニル（メタ）アクリレート、トリシクロ［５．２．１．０[2,6]］デカン－８－イル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、デカヒドロ－２－ナフチル（メタ）アクリレート、ペンタシクロペンタデカニル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；これらに対応する（メタ）アクリルアミド類；エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類が挙げられる。また、Ｒ[8]～Ｒ[10]が鎖状又は環状のエーテル構造を有する基である繰り返し単位（２）を与える単量体として、ポリエチレングルコール（ｎ＝２～１０）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングルコール（ｎ＝２～１０）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングルコール（ｎ＝２～１０）エチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングルコール（ｎ＝２～

１０）エチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（ｎ＝２～１０）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（ｎ＝２～１０）モノ（メタ）アクリレート、パラクミルフェノールのエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、３－〔（メタ）アクリロイルオキシメチル〕オキセタン、３－〔（メタ）アクリロイルオキシメチル〕－３－エチルオキセタン、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等の鎖状又は環状のエーテル構造を有する（メタ）アクリル酸エステル類；これらに対応する（メタ）アクリルアミド類；３－（ビニルオキシメチル）－３－エチルオキセタン等のビニルエーテル類が挙げられる。これらは、単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0096] また、繰り返し単位（１）及び繰り返し単位（２）以外の繰り返し単位を与える単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、スチレンスルホン酸、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、（メタ）アクリルスルホン酸、スルホプロピル（メタ）アクリレート、こはく酸モノ〔２－（メタ）アクリロイロキシエチル〕、ω－カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、ｐ－ビニル安息香酸、ｐ－ヒドロキシスチレン、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレンなどの酸性基を有するビニル系単量体；Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミドの如きＮ－位置換マレイミド；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートの如き水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド系単量体等が挙げられる。これらは、単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0097] 環状エーテル基を有する化合物は、繰り返し単位（１）を有する重合体に環状エーテル基を導入できるものであればよいが、例えば、エピクロロヒド

リン、エピブロモヒドリン、エピフルオロヒドリン、エピヨードヒドリン等のエピハロヒドリン等を挙げることができる。これらは、単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

環状エーテル基を有する化合物の使用量は、繰り返し単位（１）を有する重合体に対して、通常０．０５～０．２モル当量程度である。

工程１の反応時間は通常０．５～２．５時間であり、反応温度は通常－７８～２０℃である。

[0098] （工程２）

工程２は、工程１で得られた環状エーテル基含有重合体と、特定官能基を含む化合物とを接触させ、前記環状エーテル基と前記特定官能基を反応させる工程である。

特定官能基を含む化合物は、特定部分構造を与えるものとして挙げたものを使用すればよい。

特定官能基を含む化合物の使用量は、環状エーテル基含有重合体に対して、通常０．７～１．３モル当量程度である。

工程２は有機リン化合物の存在下で行ってもよい。有機リン化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリス（３－メチルフェニル）ホスフィン、トリス（４－メチルフェニル）ホスフィン、トリス（３，５－ジメチルフェニル）ホスフィン、ジフェニル（ペンタフルオロフェニル）ホスフィン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホスフィン、トリス（４－クロロフェニル）ホスフィン、トリス［４－（メチルチオ）フェニル］ホスフィン等のトリフェニルホスフィンやその誘導体が好ましい。これらは１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用できる。

工程２の反応時間は通常１０～４０時間であり、反応温度は通常４０～８０℃である。

[0099] なお、前記各工程は、溶媒存在下又は非存在下で行ってよい。溶媒としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコー

ル、ｔ－ブチルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテ－ト、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのエチレングリコール誘導体；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコール誘導体；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、乳酸エチル、γ－ブチルラクトンなどのエステル類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルプロピレン尿素、テトラメチル尿素、Ｎ－メチルピロリドンなどのアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；トルエン、キシレン、ニトロベンゼンなどの芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、ジエチルエーテル、モルホリンなどのエーテル類などが挙げられ、これらのうち１種を単独で使用しても２種以上を組み合わせて使用してもよい。

また、前記各工程において、各反応生成物の単離は、必要に応じて、ろ過、洗浄、乾燥、再結晶、再沈殿、透析、遠心分離、各種溶媒による抽出、中和、クロマトグラフィー等の通常の手段を適宜組み合わせて行えばよい。

[0100] そして、特定重合体は、広範な種類の菌に対して抗菌・殺菌性を有し、更に細胞毒性も低い。また、水溶性、分散性も充分に備える。

したがって、特定重合体をそのまま、或いは他の成分と組み合わせる等し

て、抗菌及び／又は殺菌剤、抗菌及び／又は殺菌材料として用いることができる。

[0101] 〔抗菌及び／又は殺菌剤〕

本発明の抗菌及び／又は殺菌剤は、特定重合体を有効成分とするものである。特定重合体の含有量は、所望の効果を高める点や細胞毒性を抑える点から、抗菌及び／又は殺菌剤全量に対し、10^{-8}～１０質量％が好ましく、０．０００１～５質量％がより好ましく、０．００５～１質量％が更に好ましく、０．００１～０．１質量％が特に好ましい。

本発明の抗菌及び／又は殺菌剤は、広範な種類の菌に対して抗菌・殺菌性を有する。本発明の抗菌及び／又は殺菌剤は、細菌の生育を抑制するのに特に有用である。

細菌としては、グラム陽性菌、グラム陰性菌等を挙げることができ、これらグラム陽性菌、グラム陰性菌の両方を抗菌、殺菌することができる。

グラム陽性菌としては、例えば、黄色ブドウ球菌（Staphylococcus aureus）等のブドウ球菌；リステリア属細菌；バチルス属細菌；アリサイクロバチルス属細菌を挙げることができる。また、グラム陰性菌としては、例えば、大腸菌（Escherichia coli）等のエシェリキア属細菌；サルモネラ属細菌；ビブリオ属細菌；緑膿菌（Pseudomonas aeruginosa）等のシュードモナス属細菌；アシネトバクターバウマニ（A. baumannii）等のアシネトバクター属細菌；肺炎桿菌（Klebsiella pneumoniae）等のクレブシエラ属細菌を挙げることができる。また、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌（MRSA）のような耐性菌にも本発明の抗菌及び／又は殺菌剤は有効である。

[0102] 〔抗菌及び／又は殺菌材料〕

本発明の抗菌及び／又は殺菌材料は、特定重合体を含有するものであり、特定重合体が他の成分と併用されて、溶液、分散液、ゲル、カプセル、ペレット、フィルム、シート、繊維等の任意の形態にある材料である。

[0103] 例えば、特定重合体は、水、有機溶剤等の溶剤；アニオン性、カチオン性、ノニオン性等の界面活性剤；ゼラチン、多糖類、セルロース等の増粘剤；

多官能アクリレート、多官能エポキシ化合物等の硬化性モノマー等と併用されることにより、抗菌及び／又は殺菌のためのコーティング材料とすることができる。配合安定性や機能発現性の観点からは、例えば、特開２００４－１０７７９号公報、特開２００８－２４８０１４号公報、特開平９－１１１１５１号公報、特開２０１２－１４９１４１号公報に開示されている水系コーティング材に配合して使用するのが好ましい。

抗菌及び／又は殺菌のためのコーティング材料は、例えば、医療機器、医療器具等医療用品のコーティング材料；トイレ用品、キッチン用品等日用品のコーティング材料；パソコン、エアコン、冷蔵庫等の家電製品のコーティング材料；住宅の内壁や床材、病院、高齢者施設、食品工場等における内装塗料の他、船体やタッチスクリーンパネルのコーティング材料として使用することができる。

[0104] また、特定重合体は、ポリオレフィン、ポリウレタン、ＡＢＳ、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、アクリルポリマー、塩化ビニル、シリコーン、セルロース等の有機高分子材料と配合することにより、また、これらの有機高分子材料や金属、セラミックス等の無機材料から製造された成形体を特定重合体により表面処理することにより、抗菌性及び／又は殺菌性を付与したプラスチック、フィルム、繊維、ゴム、セラミックス、ガラス等の材料とすることができる。このような材料は、例えば、マスク、手術着、手術用覆布、血液バック、創傷被覆材等の医療用品；ベットシーツ、タオル、ゴミ箱、三角コーナー、椅子等の日用品；スマートフォン、タブレット端末、カーナビ等のタッチパネル機器に使用することができる。また、壁紙、タイル、ドアノブ等の建築資材；飲食品、医療器具の包装材（ペットボトル等）として使用することができる。

[0105] 〔抗菌及び／又は殺菌方法〕

本発明の抗菌及び／又は殺菌方法は特定重合体を用いるものである。

その方法は、特に限定されるものではないが、例えば、特定重合体と溶剤を含有する液状組成物を、対象物の表面に塗布する工程を含む方法が挙げら

れ、これによって対象物に抗菌性及び／又は殺菌性を付与することができる。この際、特定重合体を含む液状組成物には、溶剤の他、界面活性剤、増粘剤、硬化性モノマー等を配合することができる。塗布手段としては、スプレーコーティング、コーターコーティング、ディッピング、刷毛塗り、ロールコーティング等の通常の塗布手段を採用することができる。また、対象物としては、例えば、フィルム、樹脂基板、繊維、セラミックス、金属、ガラス、木材等の基材；壁、床、天井等の内装；カテーテル、輸液チューブ、血液バッグ、ドレッシング材等の医療器具；食器等の食卓用又は台所用器具が挙げられる。特定重合体の含有量は、所望の効果を高める点や細胞毒性を抑える点から、液状組成物全量に対し、10^{-8}～１０質量％が好ましく、０．０００１～５質量％がより好ましく、０．００５～１質量％が更に好ましく、０．００１～０．１質量％が特に好ましい。

[0106] また、上記特定重合体を含む液状組成物を、スプレー等を用いて対象物に散布する工程を含む方法により、対象物に抗菌性及び／又は殺菌性を付与したり、対象物を殺菌したりすることもできる。この際、特定重合体を含む液状組成物には、溶剤の他、界面活性剤、香料等を配合することができる。

[0107] また、上記特定重合体を含む洗浄剤を用いて対象物を洗浄する工程を含む方法により、対象物の洗浄に加え抗菌及び／又は殺菌することもできる。この際、洗浄剤の形態は特に限定されず、固体でも液状でもよい。また、洗浄剤には、上記と同様に溶剤の他、界面活性剤、香料等を配合することができる。

[0108] また、上記特定重合体を含む液状組成物中に、コンタクトレンズ等の対象物を浸漬させる工程を含む方法により、対象物を殺菌・消毒することができる。上記特定重合体を含む液状組成物を不織布に含浸させて、対象物をふき取る工程を含む方法により、対象物を殺菌・消毒することもできる。この際、特定重合体を含む液状組成物には、溶剤の他、界面活性剤、香料、酵素、緩衝液等を配合することができる。

[0109] また、特定重合体を有機高分子材料と配合する工程を含む方法により、抗

菌性及び／又は殺菌性を付与したプラスチック、フィルム、繊維、ゴム等の材料とすることができる。

[0110] また、本発明の特定重合体を、インプラント等の立体的な造形物を製造するための組成物に添加することにより、抗菌性や殺菌性が付与された造形物を製造することができる。また、上記のように製造された造形物の表面に本発明の特定重合体が添加されたコーティング材料を用いてコーティングしてもよい。以下、医療用のインプラントを例に造形物の製造法について説明するが、本発明の特定重合体の使用方法はこれらの例示に限定されず、あらゆる機器として使用される造形物にも適用できる。

[0111] 医療用のインプラントは、例えば、歯科治療における適用部（例えば患部）の形状をＣＴスキャン等の放射線を用いた断層撮影方法、核磁気共鳴法（ＭＲＩ）などの方法で立体的な情報として把握し、この情報に基づいて治療に適した形状の造形物を積層造形法により製造される。その際に、造形物の材料となる組成物に本発明の特定重合体を添加することで造形物に抗菌性、殺菌性を付与することができる。例えば、造形物は、（ａ）レーザーによる粉体造形法（粉体焼結積層法）、（ｂ）粉末固着積層法、（ｃ）溶融物堆積法、（ｄ）薄板積層法、（ｅ）光造形法などの造形法等により製造することができ、これら造形法に使用する組成物に本発明の特定重合体を添加するといった実施態様が例示される。

[0112] （ａ）レーザーによる粉体造形法としては、例えば、３次元粉体造形法（レーザーを用いた粉末焼結積層法）を用いることができる。すなわち、本方法によれば、本発明の特定重合体を含む平均粒径０．００１～０．３ｍｍをもつ粉体が、予めＣＡＤ等において設計された３次元造形モデルの寸法情報に基づいて制御され、所定の距離及び厚みに正確に対応するように支持体のうえに供せられる。必要に応じてワイパー等で粉体表面を平滑にしてもよい。次いで、当該モデルに対応するように炭酸ガスレーザー等のレーザーを照射し、前記粉体を溶解、固化せしめる。この操作を垂直方向に支持体を移動せしめ、繰返し行うことで、当該モデルに対応する物体が造形できる。本造

形法で用いるレーザーは、特に限定されるものでなく、例えば赤外線レーザー、炭酸ガスレーザー、ＹＡＧ等の固体レーザー、エキシマレーザーなどが利用できる。これらレーザーの出力及び口径は、用いる生体適合材料、物体の形状等により適宜選択される。

[0113] （ｂ）粉体固着積層法には、プリンターなどで使用されるインクジェットの技術を応用して、加熱溶融したワックスのような液滴を連続的に滴下させ堆積固化させる方法（堆積法）や、金属粉末、セラミック粉末、デンプンの粉末、石膏の粉末にバインダーをインクジェットヘッドより吐出して、粉末を接着させて積層造形する方法（バインダー法）や、樹脂粉末をインクジェットヘッドより吐出した後、光により硬化させる方法（光硬化法）などがある。本発明の特定重合体は上記の液滴や粉体等に添加することができる。例えば、ＣＴスキャン等の放射線を用いた断層撮影方法、核磁気共鳴法（ＭＲＩ）等で輪切り状に画像化した患部の断面図を複数用意し、粉末を薄く（例えば約０．１μｍ）敷いたシートに、プリンターなどで使用されるインクジェットで断面図どおりに固化剤（例えば、コラーゲン、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、エラスチン等）を噴霧し、粉末をシート上に固定化する。これを断面図毎に行い、得られるシートを重ねることで所望の形状の造形物を製造する方法である。

[0114] （ｃ）溶融物堆積法には、ＣＴスキャン等の放射線を用いた断層撮影方法、核磁気共鳴法（ＭＲＩ）等で得られた患部の情報を基にして製造する造形物の形状を決定し、本発明の特定重合体を添加した熱可塑性樹脂（例えば、ポリカーボネート樹脂など）を加熱し、溶融状態でノズルから連続して吐出（例えば線状で吐出）しつつ、ＸＹプロッター方式などで走査して溶融させ、溶融物を押し出して固化させて面上に積層する方法などがある。この方法では、樹脂は硬化するまでに互いに付着する。

[0115] （ｄ）薄板積層法には、（ｃ）溶融物堆積法の場合と同様にして患部の情報を基にして製造する造形物の形状を決定し、接着剤をコーティングしたシート状の素材などを重ねてローラー等で圧着（例えば、熱圧着）し、レーザ

ーやナイフ等の手段で輪郭の不要な部分をカットし、これを繰り返して所望の形状の膜を製造する方法などがある。本方法においては、接着剤又はシートに本発明の特定重合体を添加するといった実施態様が挙げられる。

[0116] （ｅ）光造形法には、液状の光硬化性樹脂をレーザー等の光ビームで一層ずつ硬化させて、積層することにより立体形状の造形物を製造する方法などがある。本造形法は、複雑な形状も容易に作製でき、また寸法精度が高い造形物を製造できる。本方法においては、液状の光硬化性樹脂に本発明の特定重合体を添加するといった実施態様が挙げられる。

実施例

[0117] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例で使用した原料等の略称は、次のとおりである。

ＴＨＦ　　：テトラヒドロフラン

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

ＭＭＡ　　：メチルメタクリレート

ｎＢＭＡ　：ノルマルブチルメタクリレート

ＤＡＭＡ　：ジメチルアミノエチルメタクリレート

ＥＨＭＡ　：２－エチルヘキシルメタクリレート

[0118] ＜Ｍｗ及びＭｗ／Ｍｎの測定条件＞

以下の各合成例で測定したＭｗ及びＭｎは、下記仕様のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の測定値である。

装置　：ＧＰＣ－１０４（昭和電工株式会社製）

カラム：ＬＦ－６０４を３本とＫＦ－６０２を結合して用いた

移動相：ＴＨＦ

温度　：４０℃

流量　：０．６ｍＬ／ｍｉｎ．

[0119] ＜重合体の合成＞

合成例１

３００ｍＬフラスコにＴＨＦ１２５ｍＬ、塩化リチウム１．３１ｇ、ジイソプロピルアミン３．８ｇを加え－６０℃まで冷却した後、ｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（濃度１．６ｍｏｌ／Ｌ）２３．５ｍＬを加え１５分間撹拌した。続けて、イソ酪酸メチル３．８ｇを加え１５分間撹拌後、ＭＭＡ７．５ｇ、ｎＢＭＡ５ｇ、ＥＨＭＡ７．５ｇ、ＤＡＭＡ３０ｇの混合液を滴下し、１時間反応を継続した。その後ＧＣを測定し、モノマーの消失を確認した後、エピクロロヒドリン３．６ｇを加えて２時間撹拌した。その後、２時間かけて２５℃まで反応温度を上げた後、水を１００ｍＬ入れて水洗を行い分層し水層を除去した後、減圧濃縮による溶剤置換により、４０質量％濃度のＰＧＭＥＡ溶液に調整した。このようにして、末端にエポキシ基を有し、ＤＡＭＡ、ＭＭＡ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位を有するランダム共重合体ａ－１を得た。得られた重合体のＭｗ（重量平均分子量）は２０２０であり、Ｍｗ／Ｍｎ（分子量分布）は１．２１であった。

[0120] 次いで、得られた４０質量％のポリマー溶液１００．０ｇにポリエチレンイミン３００（ＰＥＩ３００）を７．０ｇ、トリフェニルホスフィンを０．２ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルを３０．０ｇ加え４５℃で２５時間反応を行い、重合体ａ－１とポリエチレンイミンとを反応させた。次いで、ベンジルクロライドを１１．５ｇ添加し、その後ゆるやかに撹拌して、ポリマー溶液の温度を７５℃に上昇させ、この温度を８時間保持して、ＤＡＭＡ由来のジメチルアミノ基を部分的に４級アンモニウム化した。反応溶液をＨＰＬＣにて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、ポリエチレンイミン側鎖に、ＤＡＭＡ、ＭＭＡ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位を有し、その一部が４級アンモニウム化された重合体を得た。得られた重合体を「重合体（Ａ－１）」とする。

[0121] 合成例２

３００ｍＬフラスコにＴＨＦ１２５ｍＬ、塩化リチウム１．３１ｇ、ｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（濃度１．６ｍｏｌ／Ｌ）２３．５ｍＬを加

え－６０℃まで冷却した後、ジイソプロピルアミン３．８ｇを加え１５分間撹拌した。続けて、イソ酪酸メチル３．８ｇを加えて１５分間撹拌後、ＭＭＡ５．５ｇ、ｎＢＭＡ４ｇ、ＥＨＭＡ５．５ｇ、ＤＡＭＡ３５ｇの混合液を滴下し、３０分間反応を継続した。その後ＧＣを測定し、モノマーの消失を確認した後、エピクロロヒドリン３．６ｇを加えて２時間撹拌した後、２時間かけて２５℃まで温度を上げた。続けて、水１００ｍＬにて水洗を行い分層し水層を除去した後、減圧濃縮による溶剤置換により、４０質量％濃度のＰＧＭＥＡ溶液に調整した。このようにして、末端にエポキシ基を有し、ＤＡＭＡ、ＭＭＡ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位を有するランダム共重合体ａ－２を得た。得られた重合体のＭｗ（重量平均分子量）は１９８０であり、Ｍｗ／Ｍｎ（分子量分布）は１．２３であった。

[0122] 次いで、得られた４０質量％のポリマー溶液１００．０ｇにポリエチレンイミン６００（ＰＥＩ６００）を１３．９ｇ、トリフェニルホスフィンを０．２ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルを４０．０ｇ加え６０℃で２０時間反応を行い、重合体ａ－２とポリエチレンイミンとを反応させた。次いで、ベンジルクロライドを１６．３ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルを４０．０ｇ添加し、その後ゆるやかに撹拌して、ポリマー溶液の温度を７５℃に上昇させ、この温度を８時間保持して、ＤＡＭＡ由来のジメチルアミノ基を部分的に４級アンモニウム化した。反応溶液をＨＰＬＣにて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、ポリエチレンイミン側鎖に、ＤＡＭＡ、ＭＭＡ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位を有し、その一部が４級アンモニウム化された重合体を得た。得られた重合体を「重合体（Ａ－２）」とする。

[0123] 合成例３

３００ｍＬフラスコにＴＨＦ１２５ｍＬ、塩化リチウム１．３１ｇ、ジイソプロピルアミン３．８ｇを加え－６０℃まで冷却した。続けて、ｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（濃度１．６ｍｏｌ／Ｌ）１８．８ｍＬを加え、

５分間撹拌後、イソ酪酸メチル３．４ｇを加えて１５分間撹拌した。ＭＭＡ７．５ｇ、ｎＢＭＡ５ｇ、ＥＨＭＡ７．５ｇ、ＤＡＭＡ３０ｇの混合液を滴下し、１５分間反応を継続した。その後ＧＣを測定し、モノマーの消失を確認した後、エピクロロヒドリン３．５ｇを加えて２時間撹拌した後、２時間かけて２５℃まで温度を上げて反応を停止した。続けて、水１００ｍＬにて水洗を行い分層し水層を除去した後、減圧濃縮による溶剤置換により、４０質量％濃度のＰＧＭＥＡ溶液に調整した。このようにして、末端にエポキシ基を有し、ＤＡＭＡ、ＭＭＡ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位を有するランダム共重合体ａ－３を得た。得られた重合体のＭｗ（重量平均分子量）は２４８０であり、Ｍｗ／Ｍｎ（分子量分布）は１．２５であった。

[0124] 次いで、得られた４０質量％のポリマー溶液１００．０ｇにポリエチレンイミン３００（ＰＥＩ３００）を４．７ｇ、トリフェニルホスフィンを０．２ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルを４０．０ｇ加え７０℃で１６時間反応を行い、重合体ａ－３とポリエチレンイミンとを反応させた。次いで、ベンジルクロライドを１１．５ｇ添加し、その後ゆるやかに撹拌して、ポリマー溶液の温度を７５℃に上昇させ、この温度を８時間保持して、ＤＡＭＡ由来のジメチルアミノ基を部分的に４級アンモニウム化した。反応溶液をＨＰＬＣにて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、ポリエチレンイミン側鎖に、ＤＡＭＡ、ＭＭＡ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位を有し、その一部が４級アンモニウム化された重合体を得た。得られた重合体を「重合体（Ａ－３）」とする。

[0125] 合成例４

３００ｍＬフラスコにＴＨＦ１２５ｍＬ、塩化リチウム１．３１ｇ、ジイソプロピルアミン３．８ｇを加え－６０℃まで冷却した後、ｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（濃度１．６ｍｏｌ／Ｌ）２３．５ｍＬを加え１５分間撹拌した。続けて、イソ酪酸メチル３．８ｇを加え１５分間撹拌後、ＭＭＡ７．５ｇ、ｎＢＭＡ５ｇ、ＥＨＭＡ７．５ｇ、ＤＡＭＡ３０ｇの混合液を滴

下し、１時間反応を継続した。その後ＧＣを測定し、モノマーの消失を確認した後、エピクロロヒドリン３．６ｇを加えて２時間撹拌した。その後、２時間かけて２５℃まで反応温度を上げた後、水を１００ｍＬ入れて水洗を行い分層し水層を除去した後、減圧濃縮による溶剤置換により、４０質量％濃度のＰＧＭＥＡ溶液に調整した。このようにして、末端にエポキシ基を有し、ＤＡＭＡ、ＭＭＡ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位を有するランダム共重合体ａ－４を得た。得られた重合体のＭｗ（重量平均分子量）は２０２０であり、Ｍｗ／Ｍｎ（分子量分布）は１．２１であった。

[0126] 次いで、得られた４０質量％のポリマー溶液１００．０ｇにフェニルビグアニドを５．４ｇ、トリフェニルホスフィンを０．２ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルを３０．０ｇ加え７０℃で１６時間反応を行い、重合体ａ－４とフェニルビグアニドとを反応させた。次いで、ベンジルクロライドを１１．５ｇ添加し、その後ゆるやかに撹拌して、ポリマー溶液の温度を７５℃に上昇させ、この温度を８時間保持して、ＤＡＭＡ由来のジメチルアミノ基を部分的に４級アンモニウム化した。反応溶液をＨＰＬＣにて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、フェニルビグアニド由来の部分構造と、ＤＡＭＡ、ＭＭＡ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位とを有し、その一部が４級アンモニウム化された重合体を得た。得られた重合体を「重合体（Ａ－４）」とする。

[0127] 合成例５

３００ｍＬフラスコにＴＨＦ１２５ｍＬ、塩化リチウム１．３１ｇ、ジイソプロピルアミン３．８ｇを加え－６０℃まで冷却した後、ｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（濃度１．６ｍｏｌ／Ｌ）２３．５ｍＬを加え１５分間撹拌した。続けて、イソ酪酸メチル３．８ｇを加え１５分間撹拌後、ＭＭＡ７．５ｇ、ｎＢＭＡ５ｇ、ＥＨＭＡ７．５ｇ、ＤＡＭＡ３０ｇの混合液を滴下し、１時間反応を継続した。その後ＧＣを測定し、モノマーの消失を確認した後、エピクロロヒドリン３．６ｇを加えて２時間撹拌した。その後、２

時間かけて２５℃まで反応温度を上げた後、水を１００ｍＬ入れて水洗を行い分層し水層を除去した後、減圧濃縮による溶剤置換により、４０質量％濃度のＰＧＭＥＡ溶液に調整した。このようにして、末端にエポキシ基を有し、ＤＡＭＡ、ＭＭＡ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位を有するランダム共重合体ａ－５を得た。得られた重合体のＭｗ（重量平均分子量）は２０２０であり、Ｍｗ／Ｍｎ（分子量分布）は１．２１であった。

[0128] 次いで、得られた４０質量％のポリマー溶液１００．０ｇに１－（ｏ－トリル）ビグアニドを５．８ｇ、トリフェニルホスフィンを０．２ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルを３０．０ｇ加え７０℃で１６時間反応を行い、重合体ａ－５と１－（ｏ－トリル）ビグアニドとを反応させた。次いで、ベンジルクロライドを１１．５ｇ添加し、その後ゆるやかに撹拌して、ポリマー溶液の温度を７５℃に上昇させ、この温度を８時間保持して、ＤＡＭＡ由来のジメチルアミノ基を部分的に４級アンモニウム化した。反応溶液をＨＰＬＣにて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、１－（ｏ－トリル）ビグアニド由来の部分構造と、ＤＡＭＡ、ＭＭＡ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位とを有し、その一部が４級アンモニウム化された重合体を得た。得られた重合体を「重合体（Ａ－５）」とする。

[0129] 合成例６

３００ｍＬフラスコにＴＨＦ１２５ｍＬ、塩化リチウム１．３１ｇ、ジイソプロピルアミン３．８ｇを加え－６０℃まで冷却した後、ｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（濃度１．６ｍｏｌ／Ｌ）２３．５ｍＬを加え１５分間撹拌した。続けて、イソ酪酸メチル３．８ｇを加え１５分間撹拌後、ＭＭＡ７．５ｇ、ｎＢＭＡ５ｇ、ＥＨＭＡ７．５ｇ、ＤＡＭＡ３０ｇの混合液を滴下し、１時間反応を継続した。その後ＧＣを測定し、モノマーの消失を確認した後、エピクロロヒドリン３．６ｇを加えて２時間撹拌した。その後、２時間かけて２５℃まで反応温度を上げた後、水を１００ｍＬ入れて水洗を行い分層し水層を除去した後、減圧濃縮による溶剤置換により、４０質量％濃

度のＰＧＭＥＡ溶液に調整した。このようにして、末端にエポキシ基を有し、ＤＡＭＡ、ＭＭＡ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位を有するランダム共重合体ａ－６を得た。得られた重合体のＭｗ（重量平均分子量）は２０２０であり、Ｍｗ／Ｍｎ（分子量分布）は１．２１であった。

[0130] 次いで、得られた４０質量％のポリマー溶液１００．０ｇにアジピン酸ビス（４－アミノフェニルエチル）を６．６ｇ、トリフェニルホスフィンを０．２ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルを３０．０ｇ加え７０℃で１６時間反応を行い、重合体ａ－６とアジピン酸ビス（４－アミノフェニルエチル）とを反応させた。次いで、ベンジルクロライドを１１．５ｇ添加し、その後ゆるやかに撹拌して、ポリマー溶液の温度を７５℃に上昇させ、この温度を８時間保持して、ＤＡＭＡ由来のジメチルアミノ基を部分的に４級アンモニウム化した。反応溶液をＨＰＬＣにて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、アジピン酸ビス（４－アミノフェニルエチル）由来の部分構造と、ＤＡＭＡ、ＭＭＡ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位とを有し、その一部が４級アンモニウム化された重合体を得た。得られた重合体を「重合体（Ａ－６）」とする。

[0131] 合成例７

合成例１と同様にして重合体ａ－１を得た。次いで、得られた４０質量％のポリマー溶液１００．０ｇにＮ－アセチル－Ｌ－グルタミンを４．３ｇ、トリフェニルホスフィンを０．２ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルを３０．０ｇ加え４５℃で２５時間反応を行い、重合体ａ－１とＮ－アセチル－Ｌ－グルタミンとを反応させた。次いで、ベンジルクロライドを１１．５ｇ添加し、その後ゆるやかに撹拌して、ポリマー溶液の温度を７５℃に上昇させ、この温度を８時間保持して、ＤＡＭＡ由来のジメチルアミノ基を部分的に４級アンモニウム化した。反応溶液をＨＰＬＣにて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、Ｎ－アセチル－Ｌ－グルタミン由来の部分構造と、ＤＡＭＡ、ＭＭ

Ａ、ｎＢＭＡ及びＥＨＭＡ由来の繰り返し単位とを有し、その一部が４級アンモニウム化された重合体を得た。得られた重合体を「重合体（Ａ－７）」とする。

[0132] 上記各合成例で得た重合体ａ－１～重合体ａ－６における各単量体の共重合割合（質量％）、及び単量体全量の合計１００質量部に対するエピクロロヒドリンの含有割合（質量部）を表１に示す。

また、重合体ａ－１～重合体ａ－６のＭｗ、Ｍｗ／Ｍｎについてもあわせて表１に示す。

[0133] [表1]

	重合体a-1	重合体a-2	重合体a-3	重合体a-4	重合体a-5	重合体a-6
DAMA （質量%）	60.0	70.0	60.0	60.0	60.0	60.0
MMA （質量%）	15.0	11.0	15.0	15.0	15.0	15.0
nBMA （質量%）	10.0	8.0	10.0	10.0	10.0	10.0
EHMA （質量%）	15.0	11.0	15.0	15.0	15.0	15.0
繰り返し単位合計 （質量%）	100	100	100	100	100	100
エピクロロヒドリン （質量部）	7.2	7.2	7.0	7.2	7.2	7.2
Mw	2020	1980	2480	2020	2020	2020
Mw／Mn	1.21	1.23	1.25	1.21	1.21	1.21

[0134] 比較合成例１

３００ｍＬフラスコにＴＨＦ１２５ｍＬ、塩化リチウム２．６２ｇを加え、－６０℃まで冷却した。ｎ－ブチルリチウムのヘキサン溶液（濃度１．６ｍｏｌ／Ｌ）２３．５ｍＬを加え、５分間撹拌後、ジフェニルエチレン（６．８ｇ）を加えて１５分間撹拌した。ＭＭＡ７．５ｇ、ｎＢＭＡ５ｇの混合液を滴下し、１５分間反応を継続した。ＧＣを測定し、モノマーの消失を確認した後、ＥＨＭＡ７．５ｇを滴下し、滴下後１５分間反応を継続した。ＧＣを測定し、モノマーの消失を確認した。次に、ＤＡＭＡ３０ｇを滴下し、滴下後３０分間反応を継続した。ＧＣを測定し、モノマーの消失を確認した後、エタノール２ｇを加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、４０質量％濃度のＰＧＭＥＡ溶液に調整した。このようにして、ＤＡＭＡ由来の繰り返し単位を有するＡブロックと、ＥＨＭＡ由来の繰り返し単位を有するＢ１ブロックと、ＭＭＡ及びｎＢＭＡ由来の繰り返し単位を有するＢ２ブ

ロックからなるブロック共重合体を得た。得られた重合体のＭｗ（重量平均分子量）は１１００であり、Ｍｗ／Ｍｎ（分子量分布）は１．２であった。

次いで、得られたポリマー溶液１００ｇにベンジルクロライド１３．１ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル３０．０ｇを添加し、その後ゆるやかに撹拌して、ポリマー溶液の温度を９０℃に上昇させ、この温度を８時間保持して、ＤＡＭＡ由来のジメチルアミノ基を部分的に４級アンモニウム化した。反応溶液をＨＰＬＣにて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、ＤＡＭＡ由来の繰り返し単位を有し、その一部が４級アンモニウム化されたＡブロックと、ＥＨＭＡ由来の繰り返し単位を有するＢ１ブロックと、ＭＭＡ及びｎＢＭＡ由来の繰り返し単位を有するＢ２ブロックからなるブロック共重合体を得た。得られた共重合体を「重合体（Ｐ－１）」とする。

[0135] 上記各合成例、比較合成例で使用したポリマー鎖を与える重合体（重合体ａ－１～重合体ａ－６、重合体ｐ－１）、特定部分構造を与える化合物、及びベンジルクロライドの使用割合を表２に示す。

[0136]

[表2]

	合成例1 (A−1)	合成例2 (A−2)	合成例3 (A−3)	合成例4 (A−4)	合成例5 (A−5)	合成例6 (A−6)	合成例7 (A−7)	比較合成例1 (P−1)
重合体a−1～重合体a−6又は重合体p−1（質量部）	40	40	40	40	40	40	40	40
PEI300（質量部）	7.0	—	4.7	—	—	—	—	—
PEI600（質量部）	—	13.9	—	—	—	—	—	—
フェニルビグアニド（質量部）	—	—	—	5.4	—	—	—	—
1−(o−トリル)ビグアニド（質量部）	—	—	—	—	5.8	—	—	—
アジピン酸ビス(4−アミノフェニルエチル)（質量部）	—	—	—	—	—	6.6	—	—
N−アセチル−L−グルタミン（質量部）	—	—	—	—	—	—	4.3	—
ベンジルクロライド（質量部） DAMA対比(eq)	11.5 0.8	16.3 0.9	11.5 0.8	11.5 0.8	11.5 0.8	11.5 0.8	11.5 0.8	13.1 0.8

[0137] ＜試験例1　抗菌・殺菌性試験＞

上記合成例で得られた重合体１０ｇをヘキサン５００ｍＬに２時間かけて滴下を行ったのち、４０℃の真空乾燥で２４時間乾燥を行った。このようにして得られた粉末を用いて試験を行った。

[0138] 実施例１

（液体培地の調製）

培地（Ｍｕｅｌｌｅｒ　Ｈｉｎｔｏｎ　ＩＩ）を３０．４ｇ測りとり、８００ｍＬの滅菌水に溶解させ、１２１℃、２気圧で１５分オートクレーブ処理した。

（菌液の調製）

上記「液体培地の調製」で得られた液体培地１ｍＬに以下の（１）～（８）の菌をそれぞれ懸濁させＯＤ６００を測定し、菌量が1×10^{8}ｃｆｕ／ｍＬとなるように液体培地を加えることで、各菌液を調製した。

（１） E. coli（薬剤感受性株、DH5α）

（２） S. aureus（薬剤感受性株、ATCC29213）

（３） E. coli（NDM-1産生株）

（４） E. coli（IMP-1産生株、ST131）

（５） Klebsiella pneumoniae（KPC-2産生株、ST258）

（６） A. baumannii（OXA-23産生株、ST2）

（７） Pseudomonas aeruginosa（MP-1産生株、ST235）

（８） MRSA（S. aureus メチシリン耐性株）

（測定）

重合体（Ａ－１）と水を混合し、１０ｍｇ／ｍＬの重合体水溶液を調製した。調製した液体培地８９７．６μＬに対して上記重合体水溶液を１０２．４μＬ加え、重合体の濃度を１０２４μｇ／ｍＬとした。この溶液を９６ウェルプレートのウェル中で２倍希釈していき、１０２４μｇ／ｍＬ～０．０１５６２５μｇ／ｍＬの希釈系列を作製した。次いで、菌液を５μＬずつ各ウェルに添加し、３７℃、１６時間インキュベートした。

各ウェルの濁度を目視で判別し、菌の生育状態を確認した。濁りがなく抗

菌・殺菌されていると目視で判断された希釈系列の濃度を、表３に示す。

[0139] 実施例２～７及び比較例１～４

実施例１において、重合体（Ａ－１）の代わりに、表３に示す各化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして抗菌・殺菌性を評価した。表３に評価結果を示す。なお、表中のＰＥＩ３００はポリエチレンイミン３００を、ＰＥＩ６００はポリエチレンイミン６００をそれぞれ意味する。

[0140]

[表3]

		化合物	E. coli (薬剤感受性株、DH5α)	S. aureus (薬剤感受性株、ATCC29213)	E. coli (NDM-1産生株)	E. coli (IMP-1産生株、ST131)	Klebsiella pneumoniae (KPC-2産生株、ST258)	A. baumannii (OXA-23産生株、ST2)	Pseudomonas aeruginosa (MP-1産生株、ST235)	MRSA
実施例	1	重合体 (A－1)	64	64	16	64	128	64	128	64
	2	重合体 (A－2)	64	64	128	128	128	128	64	64
	3	重合体 (A－3)	32	64	32	32	64	64	64	16
	4	重合体 (A－4)	32	64	16	64	256	32	1024	16
	5	重合体 (A－5)	32	64	16	64	256	64	1024	16
	6	重合体 (A－6)	16	64	16	32	64	32	256	16
	7	重合体 (A－7)	64	128	8	128	16	64	1024	32
比較例	1	PEI300	256	512	512	512	512	>1024	32	>1024
	2	PEI600	256	512	512	512	512	>1024	>1024	>1024
	3	フェニルビグアニド	>1024	>1024	1024	1024	>1024	1024	>1024	>1024
	4	重合体 (P－1)	32	128	32	-	>1024	256	>1024	256

[0141] 表３に示すとおり、重合体（Ａ－１）～（Ａ－７）は、広範な種類の菌に

対して抗菌・殺菌性を有するものであった。中でも、重合体（Ａ－１）～（Ａ－３）、（Ａ－６）、特に重合体（Ａ－１）～（Ａ－３）は、緑膿菌（Pseudomonas aeruginosa）に対しても優れた抗菌・殺菌性を有するものであった。

[0142] ＜試験例２　細胞毒性試験＞

ＣＣＫ－８　ａｓｓａｙ　ｋｉｔ（同仁化学）を用いて重合体（Ａ－３）の細胞毒性を評価した。

すなわち、９６ウェルの細胞培養プレート（ＩＷＡＫＩ製）にＨｅｐＧ２細胞を１００００ｃｅｌｌ／ウェルで播種し、１０質量％血清入りダルベッコＭＥＭで２４時間培養した。重合体（Ａ－３）を１０ｍｇ／ｍＬの水溶液とし、１０質量％血清入りダルベッコＭＥＭで終濃度を１０００、１００、１０μｇ／ｍＬの３種類に調整した。培養したプレートの培地をアスピレータで除去し、重合体（Ａ－３）含有培地溶液をそれぞれｎ＝３となるようウェルに添加し、２４時間培養した。ＣＣＫ－８試薬を１０μＬ／ウェルで添加し、２時間培養後４５０ｎｍ（ｒｅｆ　５９８ｎｍ）の吸光度を測定し、重合体を添加していないポジティブコントロールに対する細胞生存率を求めた。細胞毒性試験の結果を以下の表４に示す。

[0143] [表4]

ポリマー濃度（μg／mL）	細胞生存率（%）
1000	14.1
100	9.1
10	106.7

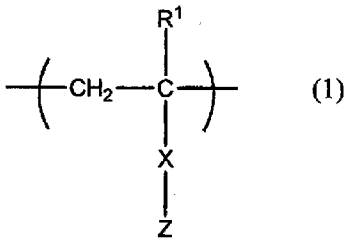
請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される繰り返し単位を有するポリマー鎖と、

－ＮＨ－で表される基を含む化合物に由来する部分構造（但し、前記ポリマー鎖を除く。）と、を有する、

重合体。

[化1]



(1)

〔式（１）において、

R^1は、水素原子又はメチル基を示し、

Ｚは、有機アンモニウム塩を形成する基、－ＮＲ^{5}Ｒ^6（但し、Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。）、又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、

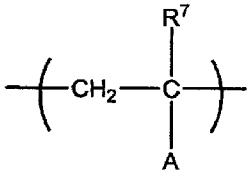
Ｘは、単結合又は２価の連結基を示す。〕

[請求項2] 前記部分構造が、前記化合物から－ＮＨ－で表される基に由来する水素原子の一部又は全部を除いた残余である、請求項１に記載の重合体。

[請求項3] 前記ポリマー鎖の末端が前記部分構造と結合している、請求項１又は２に記載の重合体。

[請求項4] 前記ポリマー鎖が、さらに下記式（２）で表される繰り返し単位を有する、請求項１～３のいずれか１項に記載の重合体。

[化2]



(2)

〔式（２）において、

R^7は、水素原子又はメチル基を示し、

Ａは、芳香族炭化水素基、－（Ｃ＝Ｏ）ＯＲ^8、－（Ｃ＝Ｏ）ＮＨＲ^9、又は－ＯＲ^{10}（但し、R^8～R^{10}は、炭化水素基又は鎖状若しくは環状のエーテル構造を有する基を示す。）を示す。〕

[請求項5] 前記ポリマー鎖が、Ｍｗ（但し、Ｍｗはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算重量平均分子量を意味し、前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける移動相はテトラヒドロフランである。）が３，０００以下のポリマー鎖である、請求項１～４のいずれか１項に記載の重合体。

[請求項6] 前記ポリマー鎖が、式（１）で表される繰り返し単位として、Ｚが－$N^+R^2R^3R^4Y^{y-}$（但し、R^2～R^4は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示し、Y^{y-}はｙ価の対アニオンを示す。）である繰り返し単位（１）のみを有するか、又はＺが－$N^+R^2R^3R^4Y^{y-}$（R^2～R^4及びY^{y-}は前記と同義である。）である繰り返し単位（１）と、Ｚが－ＮＲ^{5}Ｒ^{6}である繰り返し単位（１）とを有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の重合体。

[請求項7] 前記式（１）におけるＸが、－（Ｃ＝Ｏ）ＯＲ^{11}－（＊）、－（Ｃ＝Ｏ）ＮＨＲ^{12}－（＊）、又は－ＡｒＲ^{13}－（＊）（但し、R^{11}～R^{13}は、メチレン基、アルキレン基又はアルキレンオキシアルキレン基を示し、Ａｒは、アリーレン基を示し、「＊」は、前記Ｚに結合する結合手であることを示す。）である、請求項１～６のいずれか１項に記載の重合体。

[請求項8] 前記化合物が、第１級アミノ基、第２級アミノ基及びカルバモイル基から選ばれる少なくとも１種を含む化合物である、請求項１～７のいずれか１項に記載の重合体。

[請求項9] 前記化合物が、－ＮＨ－で表される基を複数含む化合物である、請求項１～８のいずれか１項に記載の重合体。

[請求項10] 前記化合物が、ポリアジリジン系重合体、ポリアジリジン系重合体変性物、ジアミン系化合物、ビグアニド系化合物、アミノ酸、アミノ酸誘導体、ペプチド、アミノ糖、ポリアミノ糖又は抗菌薬である、請求項１～９のいずれか１項に記載の重合体。

[請求項11] 前記ポリマー鎖が、環状エーテル基が開環してなる２価の基を有し、当該環状エーテル基が開環してなる２価の基が、前記部分構造と結合している、請求項１～１０のいずれか１項に記載の重合体。

[請求項12] 抗菌剤、殺菌剤、又は抗菌及び殺菌剤であって、

請求項１～１１のいずれか１項に記載の重合体を有効成分とする剤。

[請求項13] 抗菌材料、殺菌材料、又は抗菌及び殺菌材料であって、

請求項１～１１のいずれか１項に記載の重合体を含有する材料。

[請求項14] 抗菌方法、殺菌方法、又は抗菌及び殺菌方法であって、

請求項１～１１のいずれか１項に記載の重合体を用いる方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/087108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F20/34(2006.01)i, *A01N37/12*(2006.01)i, *A01P3/00*(2006.01)i, *A61K31/785*(2006.01)i, *A61P31/04*(2006.01)i, *C08F8/30*(2006.01)i, *C08F20/70*(2006.01)i, *A01N33/12*(2006.01)n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F20/00-20/70, A01N37/00-37/52, A01P3/00, A61K31/00-31/80, C08F8/00-8/50, A01N33/00-33/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 9-154573 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 17 June 1997 (17.06.1997), claim 1; paragraphs [0001], [0007], [0010], [0012], [0030]; examples (Family: none)	1,2,4-8 12-14 3,9-11
Y	JP 2-36211 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 06 February 1990 (06.02.1990), claims; examples (Family: none)	12-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent 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 when the document is taken alone
"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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)	07 March 2017 (07.03.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/087108

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/16523 A1 (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 11 February 2010 (11.02.2010), entire text & JP 5223082 B & US 2011/0136965 A1 entire text & EP 2311920 A1 & KR 10-2011-0042103 A	1-14
A	JP 53-6394 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 January 1978 (20.01.1978), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2006-96920 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), entire text & CN 1919883 A	1-14
A	JP 2003-34704 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 07 February 2003 (07.02.2003), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2002-228558 A (Japan Marine Science and Technology Center.), 14 August 2002 (14.08.2002), entire text & US 2002/0139583 A1 entire text & CN 1369612 A	1-14
A	JP 2015-3958 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 08 January 2015 (08.01.2015), entire text (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８７１０８

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F20/34(2006.01)i, A01N37/12(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, A61K31/785(2006.01)i, A61P31/04(2006.01)i, C08F8/30(2006.01)i, C08F20/70(2006.01)i, A01N33/12(2006.01)n

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F20/00-20/70, A01N37/00-37/52, A01P3/00, A61K31/00-31/80, C08F8/00-8/50, A01N33/00-33/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN)

C.　関連すると認められる文献

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	関連する請求項の番号
X Y A	JP 9-154573 A（日本合成ゴム株式会社）1997.06.17, 請求項１，段落【0001】，【0007】，【0010】，【0012】，【0030】，実施例（ファミリーなし）	1,2,4-8 12-14 3,9-11
Y	JP 2-36211 A（工業技術院長）1990.02.06, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	12-14

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　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」国際出願日前の出願または特許であるが、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歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２８．０２．２０１７	０７．０３．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４５１５
岡▲崎▼　忠
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

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	関連する請求項の番号
A	WO 2010/16523 A1 (大日精化工業株式会社) 2010.02.11, 文献全体 & JP 5223082 B & US 2011/0136965 A1, 文献全体 & EP 2311920 A1 & KR 10-2011-0042103 A	1-14
A	JP 53-6394 A (富士写真フイルム株式会社) 1978.01.20, 文献全体 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2006-96920 A (第一工業製薬株式会社) 2006.04.13, 文献全体 & CN 1919883 A	1-14
A	JP 2003-34704 A (東邦化学工業株式会社) 2003.02.07, 文献全体 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2002-228558 A (海洋科学技術センター) 2002.08.14, 文献全体 & US 2002/0139583 A1, 文献全体 & CN 1369612 A	1-14
A	JP 2015-3958 A (株式会社日本触媒) 2015.01.08, 文献全体 (ファミリーなし)	1-14