世界知的所有権機関
国際事務局

**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 | | (11) 国際公開番号 | **WO 94/14872** |
|---|---|---|---|
| **C08G 73/00, A01N 33/12, 43/40, 55/00** | **A1** | (43) 国際公開日 | 1994年7月7日(07.07.94) |

(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01847
(22) 国際出願日 1993年12月21日(21. 12. 93)

(30) 優先権データ
特願平4/356485 1992年12月22日(22. 12. 92) JP
特願平4/356486 1992年12月22日(22. 12. 92) JP

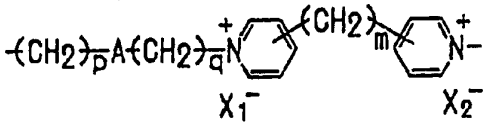
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
財団法人 相模中央化学研究所
(SAGAMI CHEMICAL RESEARCH CENTER)〔JP/JP〕
〒100 東京都千代田区丸の内一丁目11番1号 Tokyo, (JP)
ケイ・アイ化成株式会社
(K・I CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)〔JP/JP〕
〒437-12 静岡県磐田郡福田町塩新田浜野328番地
Shizuoka, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
長瀬 裕(NAGASE, Yu)〔JP/JP〕
青柳隆夫(AOYAGI, Takao)〔JP/JP〕
〒228 神奈川県相模原市南台1-9-2 Kanagawa, (JP)
秋元倫子(AKIMOTO, Tomoko)〔JP/JP〕
〒228 神奈川県座間市相模が丘5-15-51 Kanagawa, (JP)
田中一経(TANAKA, Kazunori)〔JP/JP〕
岩渕耕一(IWABUCHI, Kouichi)〔JP/JP〕
小永井芳広(KONAGAI, Yoshihiro)〔JP/JP〕
〒437-12 静岡県磐田郡福田町塩新田浜野328番地
ケイ・アイ化成株式会社内 Shizuoka, (JP)
(74) 代理人
弁理士 山本量三, 外(YAMAMOTO, Ryozo et al.)
〒101 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル
Tokyo, (JP)

(81) 指定国
AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, UZ, VN, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 国際調査報告書
補正書

## (54) Title POLYCATIONIC POLYMER AND POLYCATIONIC BACTERICIDAL/ALGICIDAL AGENT

## (54) 発明の名称 ポリカチオン系重合体およびポリカチオン系殺菌殺藻剤



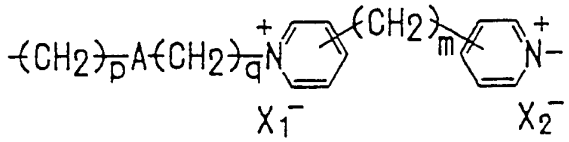
(I)

## (57) Abstract

A polycationic bactericidal/algicidal agent containing as the active ingredient a polymer composed of repeating units represented by general formula (I) and having a number-average molecular weight of 1,000 or above, wherein A represents a single bond, oxygen, phenylene, dioxyethylene or tetramethyldisiloxane; $X_1^-$ and $X_2^-$ may be the same or different from each other and each represents a counterion of a quaternary salt; p and q may be the same or different from each other and each represents an integer of 1 to 6; and m represents an integer of 0 to 6, provided that A, $X_1^-$, $X_2^-$, p, q and m may be the same or arbitrarily different from repeating unit to repeating unit.

(57) 要約

一般式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が１０００以上である重合体を有効成分とするポリカチオン系殺菌殺藻剤およびこの重合体を使用する殺菌殺藻方法である。



（Ｉ）

（式中、Ａは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、$X_1^-$および$X_2^-$は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、ｐおよびｑは同一または異なっても良く、１～６の整数であり、ｍは０～６の整数である。また、Ａ、$X_1$、$X_2$、ｐ、ｑおよびｍは繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。）

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
AU オーストラリア
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GE ジョージア
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドバ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TT トリニダード トバゴ
UA ウクライナ
US 米国
UZ ウズベキスタン共和国
VN ヴィェトナム

# 明細書

## ポリカチオン系重合体およびポリカチオン系殺菌殺藻剤

### 技術分野

本発明は、主鎖骨格にピリジニウム基を有するポリカチオン系重合体、この重合体を有効成分とする殺菌殺藻剤およびこの重合体を使用する殺菌殺藻方法に関するものである。

### 背景技術

従来、第四級アンモニウム塩はカチオン性界面活性剤として種々の用途に利用されており、一部のものには強い殺菌力があることが知られている。なかでも、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド（塩化ベンザルコニウム）は、その優れた殺菌力から幅広い分野で利用されている（アルキル基の炭素鎖長は、主として$C_{12}$～$C_{14}$である）。

一方、殺菌作用を有する高分子化合物の開発が行なわれており、特に、アンモニウム塩やピリジニウム塩などの第四級窒素を含む置換基を有するモノマーの重合などによる高分子量化が試みられている。その具体的な例としては、第四級アンモニウム基をエステル残基に有するアクリル系ポリマー（特開昭５３－６３９４号公報）、第四級アンモニウム基をベンゼン環上の置換基として有するポリスチレン誘導体（特開昭６１－２４６２０５号公報）、ペンダントピリジニウム基を有するポリビニルピリジン誘導体（特開昭６３－３１０８０３号公報）、側鎖にベンジルアンモニウムまたはベンジルピリジニウム基を有する重合体（特開昭６４－２６６１０号公報）等を挙げることができる。

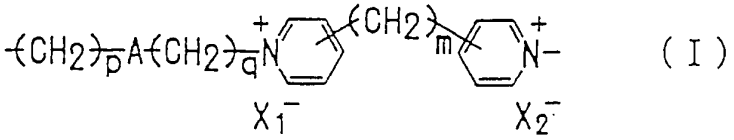
しかしながら、前述の低分子系の第四級アンモニウム塩は、その水溶液系において発泡性を有する、熱安定性に劣る、あるいは各種材料成分への吸着性が著しく、また有効成分の外部への放出や内部での分離、沈降などを引き起こし殺菌・殺藻作用が低下する、などの理由によりその用途が限定されて

いるのが現状である。また、従来の第四級窒素を側鎖に含む高分子型殺菌剤は、活性が低分子化合物に比べて低下したり、あるいはまったく消失したりして殺菌活性が必ずしも充分ではないという問題があった。

発明の開示

本発明者らは、殺菌殺藻剤として用いた場合に殺菌活性が充分に高く、かつ発泡性がなく熱的に安定で広範囲に有用なポリカチオン系殺菌殺藻剤および新規な殺菌殺藻方法を提供すべく鋭意検討した結果、特定のジピリジン化合物とジハロゲン化合物の反応から得られる、主鎖骨格にピリジニウム基を有するポリカチオン系重合体が極めて優れた殺菌活性および藻類その他の広範囲の障害発生微生物に対する殺藻・殺微生物活性を有することを見出し、本発明を完成した。

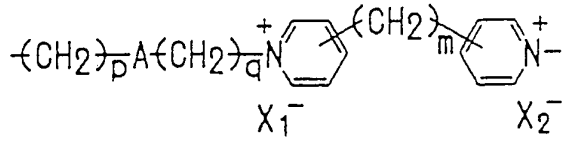
すなわち、本発明は、下記一般式（Ｉ）



（Ｉ）

（式中、Ａは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、$X_1^-$および$X_2^-$は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、ｐおよびｑは同一または異なっても良く、１～６の整数であり、ｍは１～６の整数である。また、Ａ、$X_1^-$、$X_2^-$、ｐ、ｑおよびｍは繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。）で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が１０００以上であるポリカチオン系重合体を提供する。

さらに本発明は、下記一般式（Ｉ）

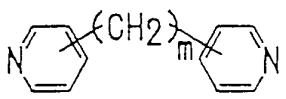


（Ｉ）

（式中、Ａは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、$X_1^-$および$X_2^-$は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、ｐおよびｑは同一または異なっても良く、１～６の整数であり、ｍは０～６の整数である。また、Ａ、$X_1$、$X_2$、ｐ、ｑおよびｍは繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。）で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が１０００以上である重合体を有効成分とするポリカチオン系殺菌殺藻剤および該重合体を使用することを特徴とする殺菌殺藻方法を提供するものである。

前記一般式（Ｉ）中、$X_1^-$および$X_2^-$で表わされる四級塩における対アニオンとしては、$F^-$、$Cl^-$、$Br^-$、$I^-$等のハロゲンイオン、水酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン等の鉱酸の共役塩基、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、ホスホン酸イオン等の有機酸の共役塩基などを例示することができる。

本発明に係る前記一般式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位からなる重合体は、例えば、以下に示す方法により製造することができる。すなわち、下記一般式（ＩＩ）



（Ⅱ）

（式中、ｍは０～６の整数である。）で表わされるジピリジン化合物と、下記一般式（ＩＩＩ）

$$Y\text{-}(CH_2)_p\text{-}A\text{-}(CH_2)_q\text{-}Y \qquad (III)$$

（式中、Ａは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、Ｙはハロゲン原子、ｐおよびｑは同一または異なっても良く１～６の整数である。）で表わされるジハロゲン化合物とを反応させることにより、前記一般式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位からなる重合体のうち$X_1^-$および$X_2^-$がハロゲンイオンであるものを容易にしかも収率よく製造できる。また、$X_1^-$および$X_2^-$がハロゲンイオン以外のものについては、こうして得られた前記一般式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位からなる重合体の対アニオンであるハロゲンイオンを対応する鉱酸または有機酸等の共役塩基とイオン交換させることにより容易に得られる。

なお、この反応は溶媒中で行なうことが好ましく、用いられる溶媒としてはそれぞれの原料および得られたポリマーを溶解させるものであればよく、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびそれらの混合溶媒などが好適に用いられる。また、この反応は通常室温から１５０℃付近までの温度範囲において円滑に進行する。

上記反応において使用される、前記一般式（ＩＩ）で表わされるジピリジン化合物としては、４，４’-ジピリジル、２，２’-ジピリジル、ジ（４－ピリジル）メタン、ジ（２－ピリジル）メタン、１，２-ジ（４－ピリジル）エタン、１，２-ジ（２－ピリジル）エタン、１，３-ジ（４－ピリジル）プロパン、１，３-ジ（２－ピリジル）プロパン、１，４-ジ（４－ピリジル）ブタン、１，５-ジ（４－ピリジル）ペンタン、１，６-

ジ（４－ピリジル）ヘキサン等を例示することができるが、価格、反応性、生成物の有用性などの点から、４，４’－ジピリジルおよび１，３－ジ（４－ピリジル）プロパンが好ましい。

また、前記一般式（ＩＩＩ）で表わされるジハロゲン化合物としては、１，２－ジクロロエタン、１，２－ジブロモエタン、１，２－ジヨードエタン、１，３－ジクロロプロパン、１，３－ジブロモプロパン、１，３－ジヨードプロパン、１，４－ジクロロブタン、１，４－ジブロモブタン、１，４－ジヨードブタン、１，５－ジクロロペンタン、１，５－ジブロモペンタン、１，５－ジヨードペンタン、１，６－ジクロロヘキサン、１，６－ジブロモヘキサン、１，６－ジヨードヘキサン、１，７－ジクロロヘプタン、１，７－ジブロモヘプタン、１，７－ジヨードヘプタン、１，８－ジクロロオクタン、１，８－ジブロモオクタン、１，８－ジヨードオクタン、１，２－ジ（２－クロロエチル）エーテル、１，２－ジ（２－ブロモエチル）エーテル、１，２－ジ（２－ヨードエチル）エーテル、１，２－ジ（２－クロロエトキシ）エタン、１，２－ジ（２－ブロモエトキシ）エタン、１，２－ジ（２－ヨードエトキシ）エタン、ｐ－ジ（クロロメチル）ベンゼン、ｐ－ジ（ブロモメチル）ベンゼン、ｐ－ジ（ヨードメチル）ベンゼン、ｍ－ジ（クロロメチル）ベンゼン、ｍ－ジ（ブロモメチル）ベンゼン、ｍ－ジ（ヨードメチル）ベンゼン、ｏ－ジ（クロロメチル）ベンゼン、ｏ－ジ（ブロモメチル）ベンゼン、ｏ－ジ（ヨードメチル）ベンゼン、１，３－ジ（３－クロロプロピル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ（３－ブロモプロピル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ（３－ヨードプロピル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ（４－クロロブチル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ（４－ブロモブチル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ（４－ヨードブチル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ（５－クロ

ロペンチル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ（５－ブロモペンチル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ（５－ヨードペンチル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ（６－クロロヘキシル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ（６－ブロモヘキシル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３－ジ（６－ヨードヘキシル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン等を例示することができる。

本発明に係る前記一般式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位からなる重合体の数平均分子量は１０００以上であり、より好ましくは３０００以上である。これより低分子量のものではその殺菌殺藻効果が低い。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、浸透圧法、光散乱法、粘度法等の公知の方法により測定される。

本発明に係る前記一般式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位からなる重合体は、含有するピリジニウム基が多いため、水溶性が高く殺菌殺藻剤として使用するのに好適である。この重合体を溶解する溶媒としては、溶解性を考慮して適宜選択されるが、水およびメタノール、エタノール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒が良く、単独または併用して用いられる。

本発明のポリカチオン系殺菌殺藻剤は前記一般式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位からなる重合体を有効成分とするものであり、種々の形態が考えられる。例えば、上記重合体を水または無機塩水溶液に溶解または分散して液剤として使用してもよく、あるいは適当な担体に担持させてもよい。また、上記重合体を高分子フィルムに成形するか、あるいはそのままの形で固形剤として使用しても良い。さらに、上記重合体を含む液剤を繊維、ガラス、プラスチックなどの成形体に塗布もしくは含浸してこれらに殺菌殺藻作用を付与しても良い。あるいは、上記重合体を石鹸、シャンプーなどの洗剤へ混入した形とすることもできる。そして必要に応じ、従来使用される第四級アン

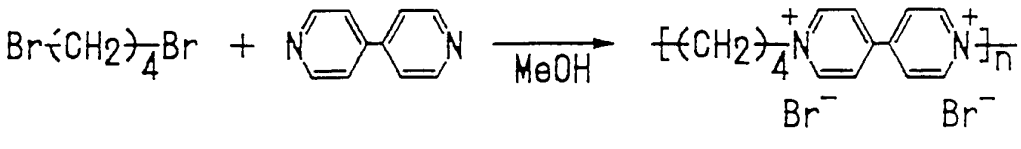
モニウム塩の薬剤であるアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド（塩化ベンザルコニウム）、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、またはポリヘキサメチレンビグアニジン塩酸塩等との混合剤として、あるいは一般的な産業用殺菌剤であるプロピオンアミド類（例えば２、２－ジブロモ－３－ニトリロプロピオンアミド等）、ニトロアルコール誘導体類（例えば２－ブロモ－２－ニトロプロパン－１，３－ジオール、２、２－ジブロモ－２－ニトロエタノール等）、イソチアゾリン類（例えば、１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン、５－クロロ－２－メチル－４－イソチアゾリン－３－オン等）、アルキレンビスチオシアネート類（例えばメチレン－ビスチオシアネート、エチレンビスチオシアネート等）、ハロゲン化酢酸エステル誘導体類（１，４－ビス（ブロモアセトキシ）エタン、１，４－ビス（ブロモアセトキシ）－２－ブテン等）等との混合剤として、または使用現場において、これら薬剤との混用並びに交互使用しても本発明のポリカチオン系殺菌殺藻剤の特性を損なうことなく、使用することが可能である。

本発明のポリカチオン系殺菌殺藻剤は、皮膚、髪、衣類、食器、医療用器具などまたは食品工場の床等の環境の殺菌、消毒、あるいは工程の殺菌、洗浄に使用できる他、プール、冷却水などの水処理用殺菌殺藻、スライムコントロール、または列車、ホテル、集合場といった公共施設等や家畜舎等の消毒防臭剤などとして有用である。また、本発明の上記重合体を使用する殺菌殺藻方法は、より詳しくは、この重合体を上記殺菌殺藻対象系に添加することにより達成される。添加に際しては、重合体を上述のような様々の形態で用いることができる。

発明を実施するための最良の態様

以下、実施例および試験例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明がこれらに限定されるものではないことはもちろんである。

実施例　１



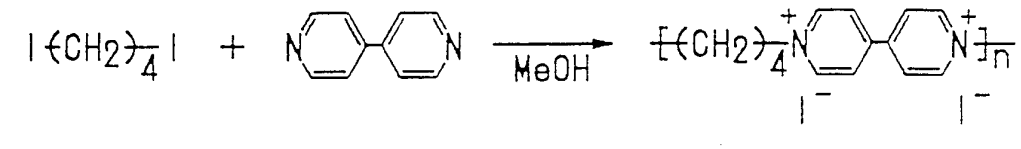
(1)

１，４－ジブロモブタン５．９３ｇ（２７．８ｍｍｏｌ）および４，４’－ジピリジル４．３４ｇ（２７．８ｍｍｏｌ）をメタノール５０ｍｌに溶解し、この溶液を約８０℃で１５時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式（１）で表されるポリマー７．６９ｇを黄色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で９，５００であった。

$^1$H－ＮＭＲ，δ（$D_2O$，ｐｐｍ）；１．８６－２．６６（ｍ，４Ｈ），３．５８（ｍ，４Ｈ），８．５７（ｍ，４Ｈ），９．１３（ｍ，４Ｈ）．

ＩＲ（ＫＢｒ，$cm^{-1}$）；３４３３，３０３８，２９２４，１６４０，１５６０，１５０８，１４５０，１１８０，８１４．

実施例２



(2)

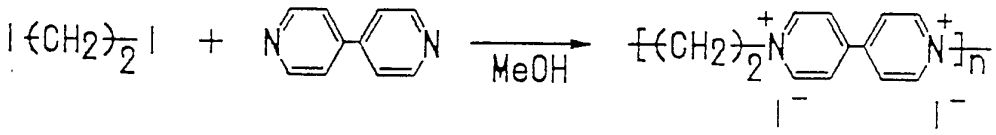
１，４－ジヨードブタン６．９４ｇ（２２．６ｍｍｏｌ）および４，４’－ジピリジル３．５８ｇ（２２．６ｍｍｏｌ）をメタノール５０ｍｌに溶解し、この溶液を約８０℃で１５時間還流した。次に、この反

応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式（２）で表されるポリマー７．３０ｇを赤色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で１５，０００であった。

$^1$H-NMR, δ（$D_2O$, ppm）; ２．２４（m, ４H）,
３．４４（m, ４H）, ８．５６（m, ４H）,
９．１１（m, ４H）.

IR（KBr, $cm^{-1}$）; ３４４５, ３０２６, ２９２８,
１６４０, １５６０, １５０８, １４４９, １１７９,
８１７.

実施例３



(3)

１，２-ジヨードエタン７．００ｇ（２４．８ｍｍｏｌ）および４，４’-ジピリジル３．８８ｇ（２４．８ｍｍｏｌ）をメタノール５０ｍｌに溶解し、この溶液を約８０℃で１５時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式（３）で表されるポリマー３．９３ｇを褐色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で８，０００であった。

$^1$H-NMR, δ（$D_2O$, ppm）; ３．４３（s, ４H）,

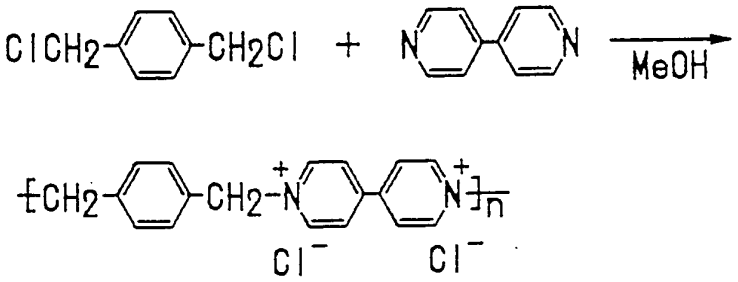
7．87（m，　4H），　8．79（m，　4H）．

IR　（KBr，　$cm^{-1}$）；　3440，　3025，　2930，

1640，　1560，　1510，　1450，　1179，

815．

実施例4



(4)

p-ジ（クロロメチル）ベンゼン6．00g（34．3mmol）および4，4'-ジピリジル5．35g（34．3mmol）をメタノール50mlに溶解し、この溶液を約80℃で15時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式（4）で表されるポリマー8．41gを白色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で7，500であった。

$^{1}H$-NMR，　$\delta$　（$D_2O$，　ppm）；　6．07（s，　4H），

7．71（s，　4H），　8．63（d，　4H，

J＝2．0Hz），

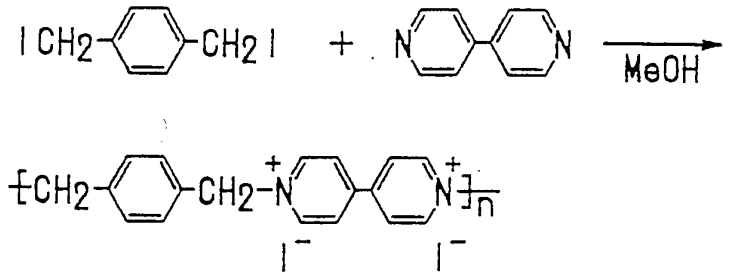
9．24（d，　4H，　J＝2．0Hz）．

IR　（KBr，　$cm^{-1}$）；　3422，　3040，　2930，

1636，　1560，　1502，　1447，　1161，

795．

実施例５



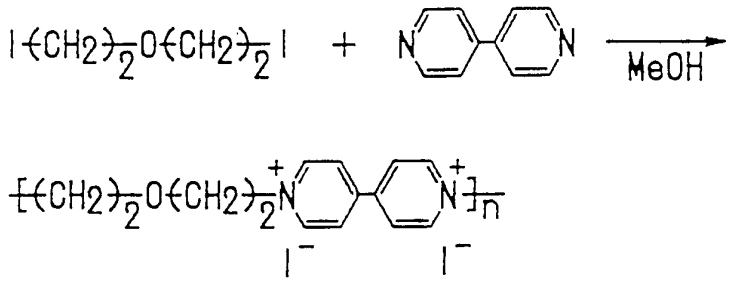
(5)

ｐ－ジ（ヨードメチル）ベンゼン１．７０ｇ（４．７９ｍｍｏｌ）および４，４’－ジピリジル０．７４ｇ（４．７９ｍｍｏｌ）をアセトン５０ｍｌに溶解し、この溶液を約８０℃で１５時間還流した。次に、この反応溶液を濃縮後、ジメチルスルホキシドに溶解させ、過剰のエチルエーテルに注ぎ込んだ。得られた沈殿を回収した後、再びジメチルスルホキシドに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式（５）で表されるポリマー２．２４ｇを濃赤色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で７４，０００であった。

$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ　δ　（ＤＭＳＯ－$d_6$，　ｐｐｍ）；　６．７２（ｓ，４Ｈ），　８．４７（ｓ，　４Ｈ），　９．４１（ｄ，　４Ｈ），１０．０６（ｄ，　４Ｈ）．

ＩＲ　（ＫＢｒ，　$cm^{-1}$）；　３４４５，　３０２５，　２９１５，１６４０，　１５５８，　１５１０，　１４５０，　１１６２，８００．

実施例６



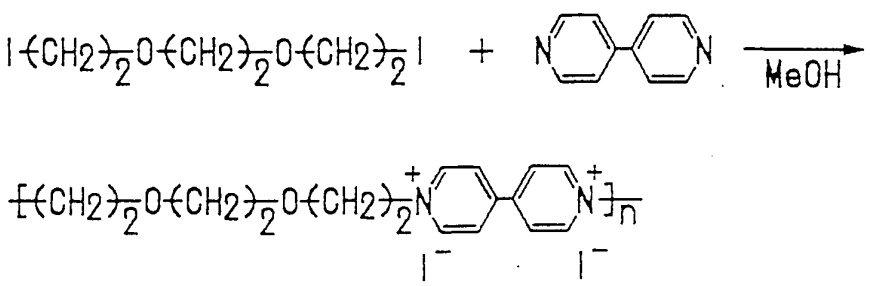
(6)

ジ（２－ヨードエチル）エーテル７．００ｇ（２１．５ｍｍｏｌ）および４，４’－ジピリジル３．３６ｇ（２１．５ｍｍｏｌ）をメタノール５０ｍｌに溶解し、この溶液を約８０℃で１５時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式（６）で表されるポリマー４．２３ｇを黒茶色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で３３，０００であった。

$^{1}$H－ＮＭＲ　δ　（ＤＭＳＯ－$d_6$，　ｐｐｍ）；　４．３４（ｍ，４Ｈ），　５．２０（ｍ，　４Ｈ），　９．１６（ｍ，　４Ｈ），９．６１（ｍ，　４Ｈ）．

ＩＲ　（ＫＢｒ，　$cm^{-1}$）；　３４５０，　３０５０，　１６４０，１５５５，　１４４２，　１２１８，　１１８０，　８１０．

実施例７



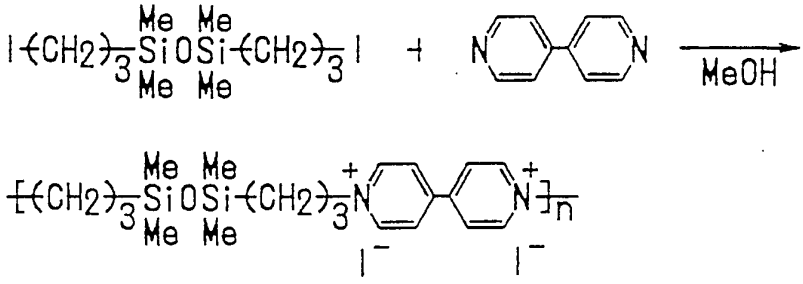
(7)

1，2-ジ（2-ヨードエトキシ）エタン
7．00g（18．9mmol）および4，4'-ジピリジル
2．96g（18．9mmol）をメタノール50mlに溶解し、この溶液を約80℃で15時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式（7）で表されるポリマー4．08gをえび褐色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で16，000であった。

$^1$H-NMR δ（$D_2O$，ppm）；3．76（m，4H），
4．18（m，4H），4．96（m，4H），
8．53（m，4H），9．10（m，4H）．

IR（KBr，$cm^{-1}$）；3448，3045，1640，
1550，1435，1218，1175，800．

実施例8



(8)

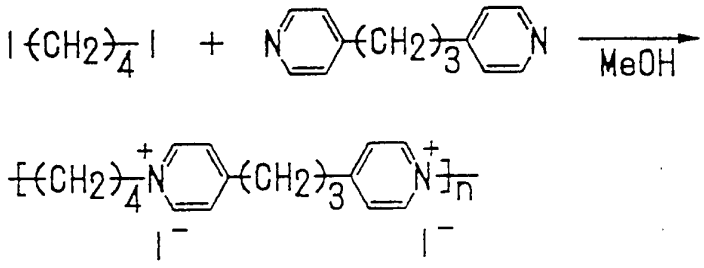
1，3-ジ（3-ヨードプロピル）-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン3．00g（6．38mmol）および4，4'-ジピリジル
1．00g（6．38mmol）をメタノール10mlに溶解し、この溶液を約80℃で15時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ、込み得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰の

エチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式（８）で表されるポリマー３．００ｇを橙色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で７，３００であった。

$^1$H-NMR δ（DMSO-$d_6$, ppm）；０．０５（ｓ，１２Ｈ），０．４３（ｍ，４Ｈ），１．９２（ｍ，４Ｈ），４．５９（ｍ，４Ｈ），８．６９（ｍ，４Ｈ），９．２６（ｍ，４Ｈ）．

ＩＲ（ＫＢｒ，$cm^{-1}$）；３４６０，３０５０，２９６０，１６４０，１５６０，１４４５，１２５５，１１８５，１０６０，８２０，８００．

実施例９



(9)

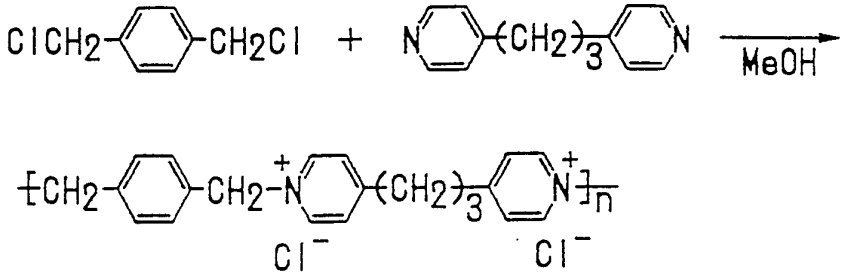
１，４-ジヨードブタン６．９４ｇ（２２．６ｍｍｏｌ）および１，３-ジ（４-ピリジル）プロパン４．４８ｇ（２２．６ｍｍｏｌ）をメタノール５０ｍｌに溶解し、この溶液を約８０℃で１５時間還流した。次に、この反応溶液を濃縮後、ジメチルホルムアミドに溶解させ、過剰のエチルエーテルに注ぎ込んだ。得られた沈殿を回収した後、再びジメチルホルムアミドに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式（９）で表されるポリマー４．５０ｇを黒色固体として得た。得られたポリマーの数平

均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で６４，０００であった。

$^1$H-NMR δ（$D_2O$+DMSO-$d_6$, ppm）；１．６３（m, ６H），２．５３（m, ４H），４．１１（m, ４H），７．５２（d, ４H, J＝０．３６Hz），８．３５（d, ４H, J＝０．３６Hz）．

IR（KBr, $cm^{-1}$）；３４５０，３０３０，２９２０，１６４０，１５５５，１４５０，１１７５，８２０．

実施例１０



(10)

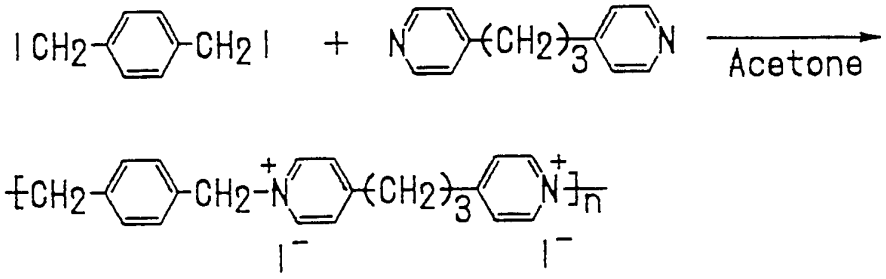
ｐ-ジ（クロロメチル）ベンゼン５．００ｇ（２８．６mmｏｌ）および１，３-ジ（４-ピリジル）プロパン５．６６ｇ（２８．６mmｏｌ）をメタノール５０ｍｌに溶解し、この溶液を約８０℃で１５時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式（１０）で表されるポリマー４．５０ｇを乳白色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で４０，０００であった。

$^1$H-NMR δ（$CD_3OD$, ppm）；１．７１（m, ２H），２．５９（t, ４H, J＝０．４８Hz），５．３８（S,

4H), 7.14(s, 4H), 8.07(d, 4H,
J=0.48Hz), 8.98(d, 4H,
J=0.48Hz)

IR (KBr, $cm^{-1}$); 3423, 3040, 1637,
1510, 1470, 1155, 829, 758.

実施例11



(11)

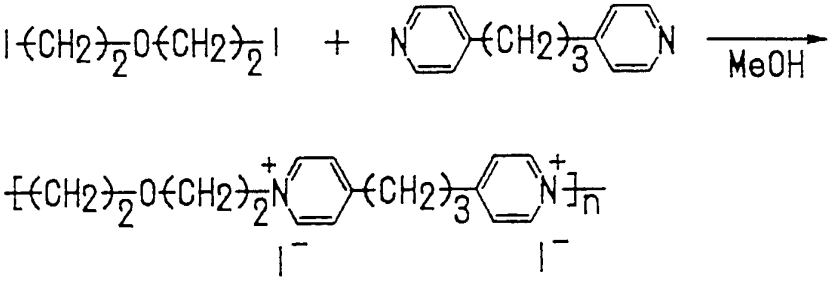
p-ジ(ヨードメチル)ベンゼン0.24g(0.67mmol)および1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン0.13g(0.67mmol)をアセトン10mlに溶解し、この溶液を約80℃で15時間還流した。次に、この反応溶液を濃縮後、ジメチルスルホキシドに溶解させ、過剰のエチルエーテルに注ぎ込んだ。得られた沈殿を回収した後、再びジメチルスルホキシドに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式(11)で表されるポリマー0.32gを黄土色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した結果、ポリエチレングリコール換算値で60,000であった。

$^1$H-NMR δ (DMSO-$d_6$+$D_2O$, ppm); 2.00
(m, 2H), 2.93(m, 4H),
5.72(m, 4H), 7.55(s, 4H),
8.03(m, 4H), 8.97(m, 4H).

IR (KBr, $cm^{-1}$); 3450, 3050, 1638,

1542, 1510, 1440, 1152, 802.

実施例12



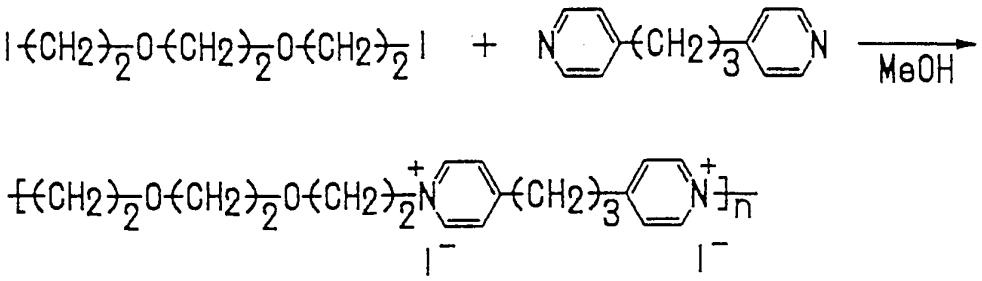
(12)

ジ(2-ヨードエチル)エーテル4.00g(12.3mmol)および1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン2.43g(12.3mmol)をメタノール40mlに溶解し、この溶液を約80℃で15時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式(12)で表されるポリマー4.50gを黄緑色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で46,000であった。

$^1$H-NMR δ ($D_2O$, ppm); 2.10(m, 2H), 3.13(m, 4H), 4.10(m, 4H), 4.82(m, 4H), 8.06(d, 4H, J=5.4Hz), 8.75(d, 4H, J=5.4Hz)

IR (KBr, $cm^{-1}$); 3420, 3045, 1640, 1505, 1470, 1155, 829.

実施例１３



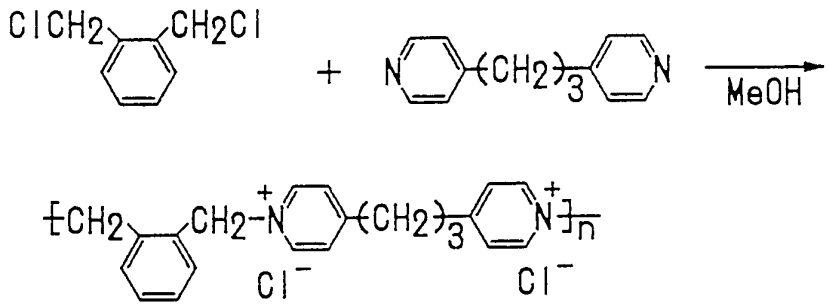
(13)

１，２－ジ（２－ヨードエトキシ）エタン５．００ｇ（１３．５ｍｍｏｌ）および１，３－ジ（４－ピリジル）プロパン２．６８ｇ（１３．５ｍｍｏｌ）をメタノール４０ｍｌに溶解し、この溶液を約８０℃で１５時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式（１３）で表されるポリマー５．００ｇを黄緑色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で５１，０００であった。

$^1$H－ＮＭＲ　δ　（$D_2O$，　ｐｐｍ）；　２．２０（ｍ，　２Ｈ），
３．１０（ｍ，　４Ｈ），　３．６６（ｍ，　ｓ，　４Ｈ），
４．０３（ｍ，　４Ｈ），　４．７７（ｍ，　４Ｈ），
８．０１（ｄ，　４Ｈ，　Ｊ＝５．４Ｈｚ），
８．７３（ｍ，　４Ｈ，　Ｊ＝５．４Ｈｚ）．

ＩＲ　（ＫＢｒ，　$cm^{-1}$）；　３４１５，　３０４８，　１６４０，
１５１０，　１４５５，　１１５０，　８２９．

実施例１４



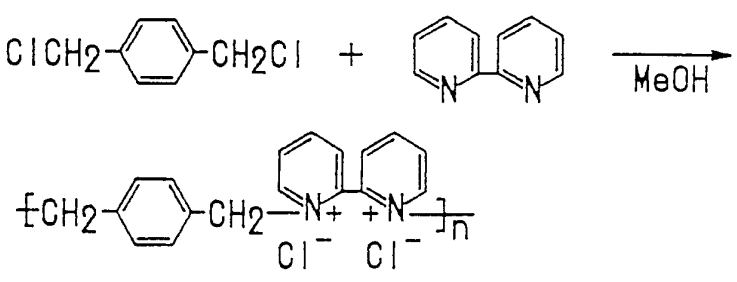
(14)

o-ジ(クロロメチル)ベンゼン2.00g(11.4mmol)および1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン2.26g(11.4mmol)をメタノール20mlに溶解し、この溶液を約80℃で15時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式(14)で表されるポリマー4.20gを青色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で23,000であった。

$^1$H-NMR δ (D$_2$O, ppm); 2.18(m, 2H),
3.18(m, 4H), 6.00(m, s, 4H),
7.38(m, 2H), 7.70(m, 2H),
8.03(m, 4H), 8.76(m, 4H).

IR (KBr, cm$^{-1}$); 3420, 3050, 1635,
1510, 1465, 1150, 820, 755.

実施例15



(15)

p-ジ(クロロメチル)ベンゼン2.24g(12.8mmol)および2,2'-ジピリジル2.00g(12.8mmol)をメタノール50mlに溶解し、この溶液を約80℃で15時間還流した。次に、この反応溶液を過剰のエチルエーテルに注ぎ込み、得られた沈殿を回収した後、再びメタノールに溶解し過剰のエチルエーテルに再沈殿を繰り返したところ、上記式(15)で表されるポリマー1.50gを赤色固体として得た。得られたポリマーの数平均分子量を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結果、ポリエチレングリコール換算値で2,200であった。

$^1$H-NMR δ ($D_2O$, ppm); 5.40(d, 1H),
6.30 (m, 1H), 6.64 (m, 1H),
7.13 (m, 4H), 7.71(m, 6H),
8.15(d, 2H), 8.53(m, 1H).

IR (KBr, $cm^{-1}$); 2930, 2480, 1940,
1710, 1615, 1580, 1505, 1440,
1310, 1200, 1080, 890, 760.

試験例1(細菌、糸状菌に対する殺菌力の確認)

実施例1~15で得られたポリマーおよび比較薬剤について殺菌力試験を実施した。試験に用いた菌株の種類、その方法および結果を下記に示す。

(1)供試菌株

産業上重要な障害となる、細菌6種および糸状菌2種を選択し以下に示す計8菌株を供試した。

細菌 Bs:Bacillus subtilis
I.F.O.3007 (枯草菌)
Ec:Escherichia coli N.I.H.J.
(大腸菌)
Pa:Pseudomonas aeruginosa
I.A.M.1054 (緑膿菌)

Ｓａ：Ｓｔａｐｈｙｌｏｃｏｃｃｕｓ　ａｕｒｅｕｓ
Ａ．Ｔ．Ｃ．Ｃ．６５３８ｐ　（黄色ブドウ球菌）
Ｓｓ：Ｓｈｉｇｅｌｌａ　ｓｏｎｎｅｉ　（赤痢菌）
Ｓｔ：Ｓａｌｍｏｎｅｌｌａ　ｔｙｐｈｉｍｕｒｉｕｍ
（ネズミチフス菌）
糸状菌　Ａｎ：Ａｓｐｅｒｇｉｌｌｕｓ　ｎｉｇｅｒ
Ａ．Ｔ．Ｃ．Ｃ．６２７５　（黒こうじかび）
Ｐｓ：Ｐｅｎｉｃｉｌｌｉｕｍ　ｓｔｅｃｋｉｉ
Ｉ．Ａ．Ｍ．７０４８　（青かび）

（２）試験方法

実施例１～１５で得られたポリマーを正確に秤量し、２００μｇ／ｍｌをそれぞれ調整した。この調整液を用い、２００、１００、５０、２５、１０、５、２．５、１μｇ／ｍｌ濃度に各々希釈して試料液とした。次に、試験管に保存した供試菌株を白金耳で普通ブイヨン培地（肉エキス３ｇ、ペプトン１０ｇおよび塩化ナトリウム５ｇを水１０００ｍｌに溶解したもの）１０ｍｌを分注した試験管に取り、３０℃にて４８時間培養した後２０℃にて保存した液を供試菌の培養液とした。得られた試料液９ｍｌを滅菌した１０ｍｌＬ字試験管に取り、これを上記の供試菌の培養液１ｍｌを接種して薬剤と３０℃にて３０分間作用させた。作用後、この液１ｍｌを滅菌水１００ｍｌ中に投入し均一希釈した後、この希釈液１ｍｌを採取して作用液とした。これらの作用液中の菌株をそれぞれ以下に示す方法によりさらに培養し、各々のポリマーにおける殺菌力を判定した。細菌：作用液１０μｌを滅菌シャーレに取り、細菌用培地（日水製薬トリプトソーヤ寒天培地）５ｍｌを流し固め３０℃にて２日間培養した。糸状菌：滅菌シャーレに糸状菌用培地（日水製薬ポテトデキストロース寒天培地）５ｍｌを流し固めた後、作用液１０μｌを加え３０℃にて４日間培養した。

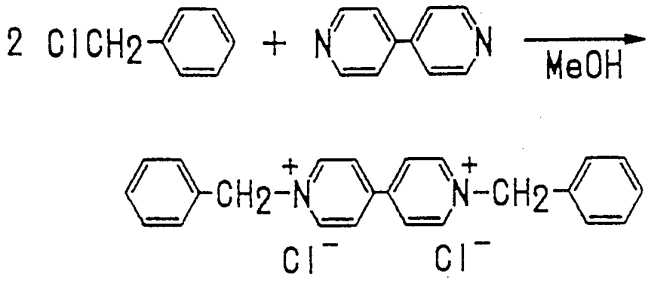
殺菌力の判定は、肉眼で各々の細菌および糸状菌のコロニーの観察を行ない、培地が澄明でコロニーが判定できないものを死滅とした。菌が死滅した試料液のうち、最も低い濃度をその化合物の最小殺菌濃度とした。

実施例１～１５で得られたそれぞれのポリマーを用いた場合の、各々の細菌および糸状菌の最小殺菌濃度を第１表に示す。第１表からわかるように、これらのポリマーはいずれも極めて低濃度で優れた殺菌力を発現することが判明した。

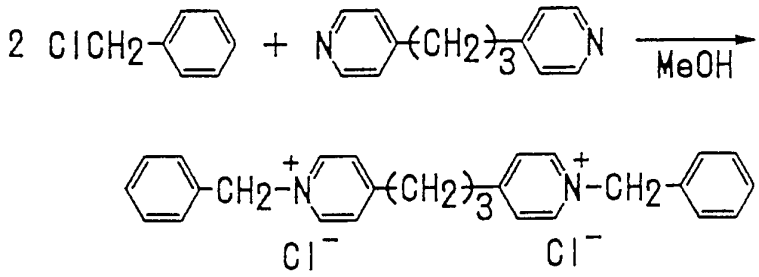
比較例１

以下に示す反応により、本発明に用いられるポリカチオン系重合体の繰り返し単位と同様な化学構造を有する化合物（１６）、（１７）および（１８）をそれぞれ合成し、その殺菌力を試験例１と同様な方法により評価した。結果を合わせて第１表に示す。なお、合成は下記反応式に示される原料化合物を用いて実施例１に記述した方法と同様に行なった。その結果、これらの化合物の最小殺菌濃度はいずれの供試菌株においても１００μｇ／ｍｌ以上であり、殺菌効力はほとんどないことが判明した。

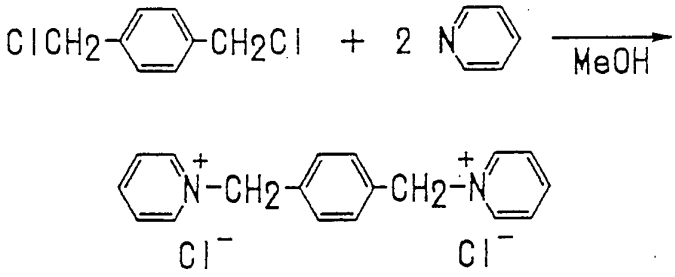
なお、産業用の殺菌剤として広く使用されている塩化ベンザルコニウム（１９）についても同様に試験を行った。結果を同じく第１表に示す。



(16)



(17)



(18)

第１表

| 番号 | 最小殺菌濃度（μg/ml） Bs | Ec | Pa | Sa | An | Ps | Ss | St |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例の薬剤番号 | | | | | | | | |
| (1) | 5 | 2.5 | 5 | 2.5 | 5 | 5 | 5 | 10 |
| (2) | 5 | 5 | 5 | 5 | 2.5 | 5 | 5 | 10 |
| (3) | 10 | 5 | 5 | 5 | 10 | 10 | 10 | 5 |
| (4) | 2.5 | 1 | 2.5 | 2.5 | 5 | 2.5 | 2.5 | 1 |
| (5) | 5 | 5 | 10 | 5 | 5 | 10 | 5 | 5 |
| (6) | 10 | 10 | 10 | 5 | 10 | 5 | 10 | 5 |
| (7) | 10 | 10 | 25 | 5 | 25 | 10 | 10 | 10 |
| (8) | 10 | 5 | 10 | 10 | 25 | 5 | 10 | 25 |
| (9) | 2.5 | 5 | 5 | 5 | 10 | 5 | 5 | 5 |
| (10) | 1 | 1 | 2.5 | 1 | 2.5 | 2.5 | 1 | 1 |
| (11) | 5 | 5 | 5 | 10 | 5 | 10 | 5 | 5 |
| (12) | 5 | 5 | 10 | 10 | 10 | 25 | 5 | 5 |
| (13) | 5 | 5 | 2.5 | 5 | 10 | 2.5 | 2.5 | 5 |
| (14) | 5 | 5 | 10 | 5 | 10 | 10 | 5 | 5 |
| (15) | 25 | 10 | 10 | 5 | 10 | 25 | 10 | 10 |
| 比較の薬剤番号 | | | | | | | | |
| (16) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| (17) | 100 | 100 | 200 | >200 | 200 | 100 | 100 | 100 |
| (18) | 100 | >200 | 100 | 100 | >200 | 200 | 100 | >200 |
| (19) | 10 | 25 | 5 | 10 | 25 | 10 | 25 | 10 |

（注）薬剤番号（１９）は、塩化ベンザルコニウム

試験例２（藻類に対する殺藻力の確認）

実施例１～１５で得られたポリマーおよび、比較例の薬剤について殺藻力試験を実施した。

試験に用いた藻の種類、その方法および結果を下記に示す。

（１）供試藻類

・緑藻類　　Ｃｈｌｏｒｅｌｌａ　Ｖｕｌｇａｒｉｓ

・藍藻類　　Ｏｓｃｉｌｌａｔｏｒｉａ　Ｃｈｌｏｒｉｎａ

（２）試験方法

上記の緑藻および藍藻類をＤｅｔｍｅｒ培地に採取し、２５℃の人工気象器内にて培養し供試液とする。次に、Ｄｅｔｍｅｒ培地の１／３希釈液［$Ca(NO_3)_2$ １．０ｇ　ＫＣｌ　０．２５ｇ　$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ０．２５ｇ　$KH_2PO_4$ ０．２５ｇ　$FeCl_3$ ０．００２ｇ／$H_2O$ ３リットル］に所定濃度となるように薬液と供試液を加え２５℃の人工気象器内にて培養する。培養は、スターラーにて常時攪はんを続ける。４８時間後藻類の脱色状態を観察し、有効な最も低い濃度を最小殺藻濃度とする。

（３）試験結果

第２表に各薬剤の最小殺藻濃度を示す。第２表からわかるように、実施例１～１５で得られたポリマーはいずれも極めて低濃度で優れた殺藻力を発現することが判明した。

第 2 表

| 番号 | 最小殺菌濃度(μg/ml) Chlorella Vularis | Oscillatoria Chiorina |
|---|---|---|
| 実施例の薬剤番号 | | |
| (1) | 5 | 10 |
| (2) | 5 | 5 |
| (3) | 5 | 2.5 |
| (4) | 1 | 1 |
| (5) | 2.5 | 2.5 |
| (6) | 5 | 2.5 |
| (7) | 2.5 | 5 |
| (8) | 5 | 5 |
| (9) | 5 | 2.5 |
| (10) | 1 | 1 |
| (11) | 10 | 10 |
| (12) | 5 | 5 |
| (13) | 2.5 | 5 |
| (14) | 2.5 | 5 |
| (15) | 10 | 10 |
| 比較の薬剤番号 | | |
| (16) | 50 | >100 |
| (17) | 50 | 50 |
| (18) | >100 | 100 |
| (19) | 5 | 5 |

（注）薬剤番号（１９）は、塩化ベンザルコニウム

実施例３（床上の細菌・糸状菌類に対する殺菌力）

（１）実施例２、４、９、１０で得られたポリマーおよび比較例（薬剤番号（１９））の薬剤について、薬剤使用後の床上の菌数の変化から薬剤の効果を判定した。

（２）試験方法

実施例（薬剤番号（２）、（４）、（９）、（１０））または比較例（薬剤番号（１９））の薬剤を水に溶解して、１％水溶液を調製する。

食品工場（練り製品）の操業終了後、水洗した後、床表面１$m^2$毎に上記の１％水溶液１０ｍｌ（薬剤成分として１００ｍｇ）を床面上に均一に噴霧する。噴霧処理２時間および１２時間後に、薬剤処理区の中心部付近の一区画１０ｃ$m^2$を一定量の滅菌水を染み込ませた乾熱滅菌ガーゼで拭き取った後、ガーゼを絞り、絞りだした液１ｍｌを以下に示す培地を用いて培養し、菌数を測定する。床上１０ｃ$m^2$あたりに生育する細菌および糸状菌類（酵母を含む）の菌数を算出する。

細菌：細菌用培地（日水製薬トリプトソーヤ寒天培地）を用い、３０℃にて２日間培養糸状菌：糸状菌用培地（日水製薬ポテトデキストロース寒天培地）を用い、３０℃にて４日間培養

（３）試験結果

試験結果を表３に示す。

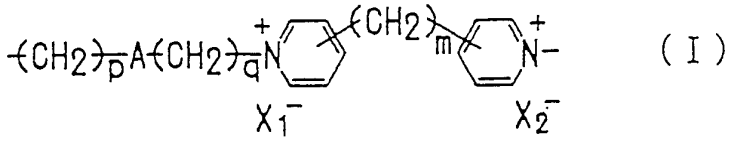
実施例２、４、９、１０で得られたポリマーで処理した場合にはいずれも、比較例（薬剤番号（１９））で処理した場合ならびに無使用区に比べて、床上の殺菌および衛生管理が良好になされたことを確認した。

第 3 表

| 番号 | 薬剤処理後2時間 | | 薬剤処理後12時間 | |
|---|---|---|---|---|
| | 細菌数 ($N/10cm^2$) | 糸状菌数 ($N/10cm^2$) | 細菌数 ($N/10cm^2$) | 糸状菌数 ($N/10cm^2$) |
| 実施例の薬剤番号 | | | | |
| (2) | 65 | 20 | 120 | 30 |
| (4) | 5 | 0 | 10 | 0 |
| (9) | 45 | 7 | 90 | 15 |
| (10) | 3 | 0 | 8 | 2 |
| 比較例の薬剤番号 | | | | |
| (19) | 250 | 60 | 1060 | 260 |
| 無使用区 | 11110 | 450 | 24000 | 680 |

請求の範囲

1． 下記一般式（Ⅰ）



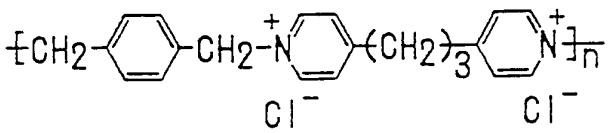
（Ⅰ）

（式中、Aは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、$X_1^-$および$X_2^-$は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、pおよびqは同一または異なっても良く、1～6の整数であり、mは1～6の整数である。また、A、$X_1^-$、$X_2^-$、p、qおよびmは繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。）で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が1000以上であるポリカチオン系重合体。

2． 一般式（Ⅰ）中、$X_1^-$および$X_2^-$で表わされる四級塩における対アニオンがハロゲンイオン、水酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、またはホスホン酸イオンである、請求項1記載の重合体。

3． 一般式（Ⅰ）中、Aがフェニレン基、pおよびqが共に1、mが3である請求項1記載の重合体。

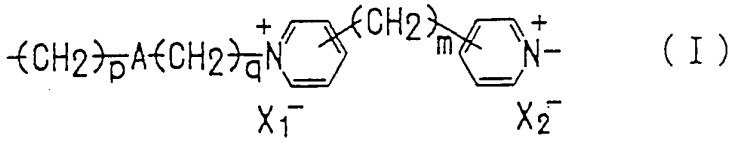
4． 繰返し単位が式



(10)

で表わされる請求項１記載の重合体。

５．　下記一般式（Ｉ）



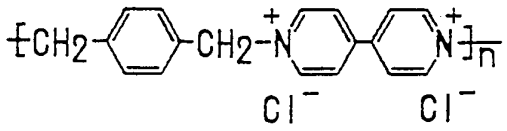
（Ｉ）

（式中、Ａは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、$X_1^-$および$X_2^-$は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、ｐおよびｑは同一または異なっても良く、１～６の整数であり、ｍは０～６の整数である。また、Ａ、$X_1$、$X_2$、ｐ、ｑおよびｍは繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。）で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が１０００以上である重合体を有効成分とするポリカチオン系殺菌殺藻剤。

６．　一般式（Ｉ）中、$X_1^-$および$X_2^-$で表わされる四級塩における対アニオンが、ハロゲンイオン、水酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、またはホスホン酸イオンである、請求項５記載の殺菌殺藻剤。

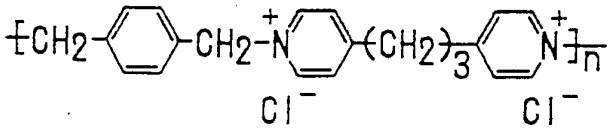
７．　一般式（Ｉ）中、Ａがフェニレン基、ｐおよびｑが共に１、ｍが０または３である請求項５記載の殺菌殺藻剤。

ε． 繰返し単位が式



で表わされる請求項５記載の殺菌殺藻剤。

９． 繰返し単位が式

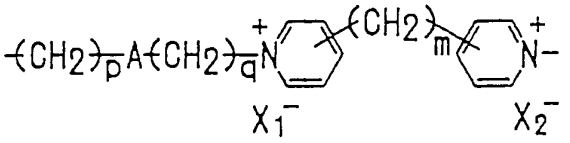


で表わされる請求項５記載の殺菌殺藻剤。

１０． 請求項５記載の一般式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が１０００以上である重合体を使用することを特徴とする殺菌殺藻方法。

要約書

一般式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が１０００以上である重合体を有効成分とするポリカチオン系殺菌殺藻剤およびこの重合体を使用する殺菌殺藻方法である。



（Ｉ）

（式中、Ａは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、$X_1^-$および$X_2^-$は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、ｐおよびｑは同一または異なっても良く、１～６の整数であり、ｍは０～６の整数である。また、Ａ、$X_1^-$、$X_2^-$、ｐ、ｑおよびｍは繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。）

補正された請求の範囲

[1994年5月20日(20.05.94)国際事務局受理;出願当初の請求の範囲1-4は取り下げられた;出願当初の請求の範囲5-10は変更なし。(2頁)]

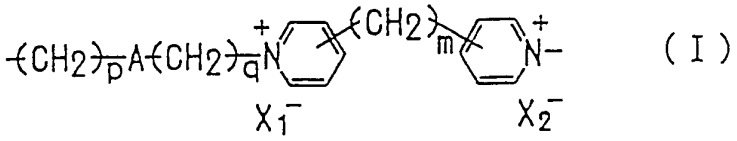
1．(削除)

2．(削除)

3．(削除)

4．(削除)

5．下記一般式(Ⅰ)



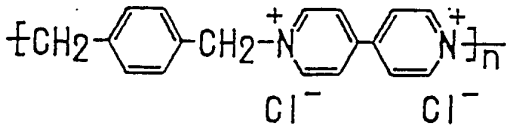
(Ⅰ)

(式中、Aは単結合、酸素原子、フェニレン基、ジオキシエチレン基またはテトラメチルジシロキサン基であり、$X_1^-$および$X_2^-$は同一または異なっても良く、四級塩における対アニオンであり、pおよびqは同一または異なっても良く、1～6の整数であり、mは0～6の整数である。また、A、$X_1$、$X_2$、p、qおよびmは繰り返し単位ごとに同一または任意に異なっても良い。)で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が1000以上である重合体を有効成分とするポリカチオン系殺菌殺藻剤。

6．一般式(Ⅰ)中、$X_1^-$および$X_2^-$で表わされる四級塩における対アニオンが、ハロゲンイオン、水酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、またはホスホン酸イオンである、請求項5記載の殺菌殺藻剤。

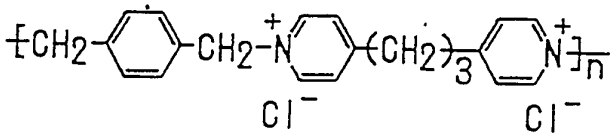
7．一般式(Ⅰ)中、Aがフェニレン基、pおよびqが共に1、mが0または3である請求項5記載の殺菌殺藻剤。

８．　繰返し単位が式



で表わされる請求項５記載の殺菌殺藻剤。

９．　繰返し単位が式



で表わされる請求項５記載の殺菌殺藻剤。

１０．　請求項５記載の一般式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位からなり、数平均分子量が１０００以上である重合体を使用することを特徴とする殺菌殺藻方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP93/01847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl$^5$ C08G73/00, A01N33/12, A01N43/40, A01N55/00

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)

Int. Cl$^5$ C08G73/00, A01N33/12, A01N43/40, A01N55/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS, WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP, A, 49-18146 (NEC Corp.), February 18, 1974 (18. 02. 74), Upper left column, page 3, (Family: none) | 1-4 |
| X | JP, A, 52-155528 (Konica Corp.), December 24, 1977 (24. 12. 77), Pages 7 to 8, (Family: none) | 1-4 |
| X | JP, A, 53-25700 (Matsushita Electric Works, Ltd.), March 9, 1978 (09. 03. 78), Line 11, upper right column, page 2 to line 1, upper left column, page 6, (Family: none) | 1-4 |
| X | JP, A, 57-15306 (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), January 26, 1982 (26. 01. 82), Table 1, page 2, (Family: none) | 1, 2 |
| A | JP, A, 52-104600 (CIBA-Geigy AG.), September 2, 1977 (02. 09. 77), | 1, 2, 5, 6, 10 |

[X] 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 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 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 |
|---|---|
| March 11, 1994 (11. 03. 94) | April 5, 1994 (05. 04. 94) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP93/01847

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| | Claim & DE, A1, 2657582 & FR, A1, 2336434 & GB, A, 1546809 | |
| A | JP, A, 50-160336 (The British Petroleum Co., Ltd.), December 25, 1975 (25. 12. 75), Line 2, lower left column, page 5 to line 1, upper left column, page 6 & DE, A1, 2510418 & FR, A1, 2264070 & US, A, 4020200 & GB, A, 1479702 | 5-10 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 93/01847

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] C08G73/00, A01N33/12, A01N43/40, A01N55/00

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[5] C08G73/00, A01N33/12, A01N43/40, A01N55/00

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

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）

CAS, WPI/L

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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| X | JP, A, 49-18146（日本電気株式会社）, 18. 2月. 1974（18. 02. 74）, 第3頁左上欄（ファミリーなし） | 1-4 |
| X | JP, A, 52-155528（小西六写真工業株式会社）, 24. 12月. 1977（24. 12. 77）, 第7頁-第8頁（ファミリーなし） | 1-4 |
| X | JP, A, 53-25700（松下電工株式会社）, | 1-4 |

☑ 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」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
11. 03. 93

国際調査報告の発送日
05. 04. 94

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
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）
角田憲生 印
4J 9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1992年7月）

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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| | 9．3月．1978（09．03．78），<br>第2頁右上欄第11行－第6頁左上欄第1行<br>（ファミリーなし） | |
| X | JP，A，57－15306（松下電器株式会社），<br>26．1月．1982（26．01．82），<br>第2頁表1（ファミリーなし） | 1，2 |
| A | JP，A，52－104600（チバ・ガイギー・アクチェンゲゼルシャフト），<br>2．9月．1977（02．09．77），<br>特許請求の範囲＆DE，A1，2657582<br>＆FR，A1，2336434＆GB，A，1546809 | 1，2，5，6，10 |
| A | JP，A，50－160336（ザ　ブリテイツシユ　ピトローリアム　コンパニー　リミテツド），<br>25．12月．1975（25．12．75），<br>第5頁左下欄第2行－第6頁左上欄第1行<br>＆DE，A1，2510418＆FR，A1，2264070<br>＆US，A，4020200＆GB，A，1479702 | 5－10 |