(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2013-505973
(P2013-505973A)
(43)公表日　平成25年2月21日(2013.2.21)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
A01N 33/12	***(2006.01)***	A01N 33/12	101	4C081
A01P 3/00	***(2006.01)***	A01P 3/00		4F073
C07C 211/63	***(2006.01)***	C07C 211/63		4H006
C08F 292/00	***(2006.01)***	C08F 292/00		4H011
C08F 289/00	***(2006.01)***	C08F 289/00		4J011

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 24 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2012-531279 (P2012-531279)
(86)(22)出願日　平成22年9月29日 (2010.9.29)
(85)翻訳文提出日　平成24年5月29日 (2012.5.29)
(86)国際出願番号　PCT/EP2010/005939
(87)国際公開番号　WO2011/038897
(87)国際公開日　平成23年4月7日 (2011.4.7)
(31)優先権主張番号　12/569,564
(32)優先日　平成21年9月29日 (2009.9.29)
(33)優先権主張国　米国 (US)

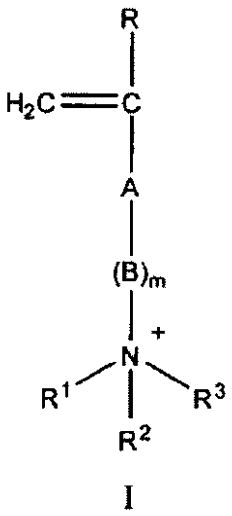
(71)出願人　592233462
ロンザ　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国、ニュージャージー州　０７４０１－１６１３、アレンデール、ボローライン・ロード　９０
(74)代理人　100108855
弁理士　蔵田　昌俊
(74)代理人　100091351
弁理士　河野　哲
(74)代理人　100088683
弁理士　中村　誠
(74)代理人　100109830
弁理士　福原　淑弘
(74)代理人　100075672
弁理士　峰　隆司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体基質の表面に抗菌活性を付与する方法

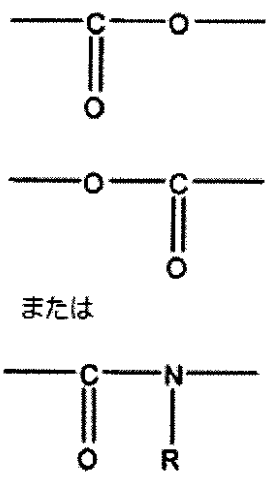
(57)【要約】
本発明は、固体基質構成物を基質の共有結合性の接合および熱重合に適した条件に曝すことにより、固体基質の表面に抗菌活性を付与する方法に関する。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
固体基質の表面に抗菌活性を付与する方法であって、
ａ）前記固体基質と１つ以上の抗菌性モノマーQ_jX^{j-}を含む組成物とを接触させて、固体基質構成物を形成する工程と；
ここで、
Qは、以下の式（I）を有する四級アンモニウムイオンを表し；
【化１】



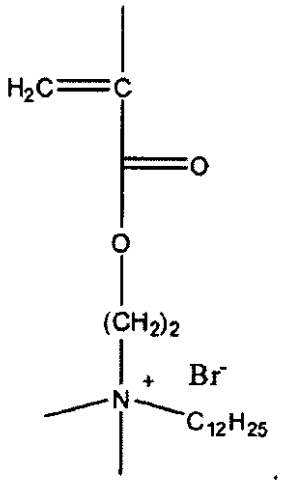
I

式中、
Aは、
【化２】



を表し；
Rは、独立に、HまたはCH_3を表し；
Bは、直鎖状または分枝鎖状のC_{1-5}アルカンジイル鎖；またはアリーレンもしくはアリールアルカンジイル基を表し；
mは、0または1を表し；
R^1およびR^2は、独立に、C_{1-5}アルキル基を表し；

R^3は、C_{8-20}アルキル基、アリール基、またはアリールアルキル基を表し；
X^{j-}は、価数jを有するアニオンを表す；
ｂ）前記固体基質構成物を、前記基質の共有結合性の接合および熱重合に適した条件に曝す工程と
を含む方法。
【請求項２】
請求項１に記載の方法であって、前記モノマーは
【化３】

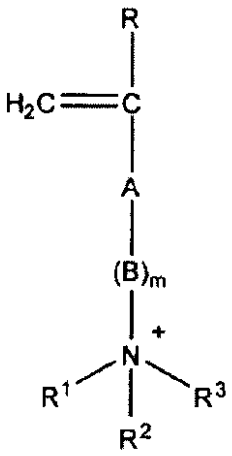


を含む方法。
【請求項３】
請求項１に記載の方法であって、ｍは１である方法。
【請求項４】
請求項３に記載の方法であって、Ｂは直鎖状のＣ$_2$アルカンジイル鎖である方法。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか１項に記載の方法であって、前記工程ｂ）における条件は、最低温度６０℃および最高温度１５０℃を含む方法。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか１項に記載の方法であって、前記工程ｂ）における条件は、最低温度８０℃および最高温度１３０℃を含む方法。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか１項に記載の方法であって、前記工程ｂ）における固体基質構成物は、前記条件に少なくとも５分間曝される方法。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか１項に記載の方法であって、前記工程ｂ）における固体基質構成物は、前記条件に多くとも３０分間曝される方法。
【請求項９】
請求項１～８のいずれか１項に記載の方法であって、X^{j-}はハライドである方法。
【請求項１０】
請求項１～９のいずれか１項に記載の方法であって、前記固体基質構成物は、さらに
ｉ）抗菌性モノマーとの共重合に適したアクリレート、エポキシド、およびビニルエーテルモノマーもしくはオリゴマーからなる群より選択される１つ以上のモノマーまたはオリゴマー；および
ｉｉ）熱重合に適した１つ以上のラジカル開始剤
を含む方法。

【請求項１１】
請求項１０に記載の方法であって、前記１つ以上のモノマーまたはオリゴマーは、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートまたはビス-フェノールＡエトキシジアクリレートからなる群より選択される方法。
【請求項１２】
請求項１０または１１に記載の方法であって、前記１つ以上のラジカル開始剤は、tert-アミルペルオキシベンゾエート；4,4-アゾビス(4-シアノバレル酸)；2,2′-アゾビスイソブチロニトリル；ベンゾイルペルオキシド；2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン；1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン；2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン; 2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチル-3-ヘキシン; ビス(1-(tert-ブチルペルオキシ)メチルエチル)ベンゼン; 1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン; tert-ブチルヒドロペルオキシド; tert-ブチル過酢酸; tert-ブチルペルオキシド; tert-ブチルペルオキシベンゾエート; tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート; クメンヒドロペルオキシド; シクロヘキサノンペルオキシド; ジクミルペルオキシド; ラウロイルペルオキシド; 2,4-ペンタンジオンペルオキシド; 過酢酸; および過硫酸カリウムからなる群より選択される方法。
【請求項１３】
請求項１２に記載の方法であって、前記１つ以上のラジカル開始剤はベンゾイルペルオキシドである方法。
【請求項１４】
請求項１０～１３のいずれか１項に記載の方法であって、前記固体基質構成物は、さらにiii）１つ以上の接合剤を含む方法。
【請求項１５】
請求項１０～１４のいずれか１項に記載の方法であって、前記固体基質は、コロナ処理またはプラズマ放電処理で前処理される方法。
【請求項１６】
請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法であって、前記固体基質は多孔質である方法。
【請求項１７】
請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法であって、前記固体基質は不織布または織布である方法。
【請求項１８】
請求項１７に記載の方法であって、前記固体基質は不織布であり、該不織布は拭き掃除用繊維である方法。
【請求項１９】
請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法であって、前記固体基質はプラスチックを含む方法。
【請求項２０】
請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法であって、前記固体基質は医療用ガーゼまたは包帯である方法。
【請求項２１】
請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法であって、前記固体基質は浄水媒体である方法。
【請求項２２】
請求項２１に記載の方法であって、前記浄水媒体は、プラスチック、セラミック、ガラス、珪藻土、または砂を含む方法。
【請求項２３】
請求項２１に記載の方法であって、前記浄水媒体は、フィルターカートリッジを含む方法。
【請求項２４】

請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法であって、前記固体基質はおむつである方法。
【請求項２５】
請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法であって、前記固体基質は医療用または外科用のマスクまたは人工呼吸器である方法。
【請求項２６】
請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法であって、前記固体基質は調剤クリーンルームにおいて使用される表面を含む方法。
【請求項２７】
請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法であって、前記固体基質はバスルームにおいて使用される表面を含む方法。
【請求項２８】
請求項２７に記載の方法であって、前記バスルームにおいて使用される表面は、壁、天井、床、ドア、便座、または蛇口の取手である方法。
【発明の詳細な説明】
【背景技術】
【０００１】
四級アンモニウム塩（quats）は、その抗菌活性および／または防腐活性について周知である。結果として、四級アンモニウム基は、種々の化学構造に組み込まれてきた。例えば、米国特許第6,251,967号明細書（Perichaud, et al.）は、四級アンモニウム基を含むモノマーから非架橋ポリマーを作る方法を開示している。
【０００２】
四級アンモニウム基を含む化合物を固体基質に付着させる効果的且つ効率的な方法を見出すことも、大きな関心事である。米国特許出願公開第2005/0095266号（Perichaud et al.）は、光開始剤（photoprimer）および接合剤（grafting agent）を用いた抗菌性の基を含むモノマーの光重合および共有結合性の接合を含む、固体基質の表面を処理する方法を開示している。光重合および共有結合性の接合は、固体基質および前記モノマーを含む配合物を紫外線露光することにより生じる。
【０００３】
しかしながら、紫外線の使用は、その制限を有する。例えば、紫外線は、固体基質（例えば布）の部分のみを透過し、布の表面のみが抗菌性ポリマーで被覆されることとなる。
【０００４】
固体基質が抗菌および／または防腐活性の層を有するように、固体基板に抗菌性ポリマーを付着させることに対する必要性が残っている。
【発明の概要】
【０００５】
本発明は、固体基質の表面に抗菌活性を付与する方法であって、
ａ）固体基質と１つ以上の抗菌性モノマーQ_jX^{j-}を含む組成物とを接触させて、固体基質構成物を形成する工程と；
ここで、
Qは、以下の式（I）を有する四級アンモニウムイオンを表し；

【化１】



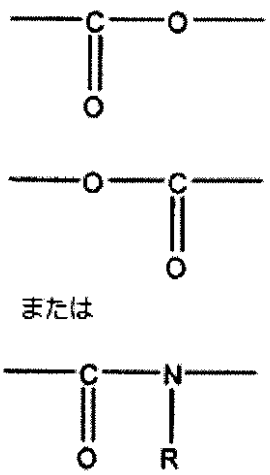
I

【０００６】

式中、

Aは、

【化２】



または

【０００７】

を表し；

Rは、独立に、HまたはCH_3を表し；

Bは、直鎖状または分枝鎖状のC_{1-5}アルカンジイル鎖；またはアリーレンもしくはアリールアルカンジイル基を表し；

mは、0または1を表し；

R^1およびR^2は、独立に、C_{1-5}アルキル基を表し；

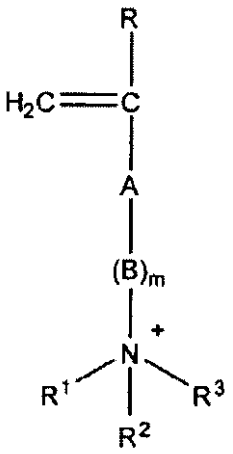
R^3は、C_{8-20}アルキル基、アリール基、またはアリールアルキル基を表し；

X^{j-}は、価数jを有するアニオンを表す；

ｂ）固体基質構成物を、基質の共有結合性の接合および熱重合に適した条件に曝す工程と

を含む方法に関する。

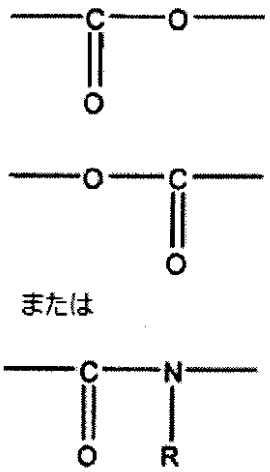
【０００８】
他のおよびさらなる利点と共に本発明をよりいっそう理解するために、以下の詳細な説明を参照し、その範囲は特許請求の範囲で指摘する。
【詳細な説明】
【０００９】
本発明は、固体表面に抗菌活性を付与する方法に関する。抗菌活性には、抗微生物活性または防腐活性（例えば、抗細菌活性、抗真菌活性、および抗酵母活性）が含まれる。抗菌活性には、微生物の増殖を停止するもしくは遅くする、または微生物を殺す活性（例えば、殺菌活性もしくは静菌活性）が含まれる。
【００１０】
固体基質は、いずれかの固体、多孔質または非多孔質の材料であってよい。固体基質の例には、限定するものではないが、合成または天然の繊維または糸から作られた不織または織布、拭き掃除用の繊維、プラスチック、医療用のガーゼまたは包帯、浄水媒体、セラミック、ガラス、珪藻土、砂、フィルターカートリッジ、おむつ、医療用または外科用のマスク、衣類、スポンジ、ブラシ、セルロース、木、調剤クリーンルーム、ならびに壁、天井、床、ドア、蛇口の取手、および便座のようなバスルームの表面が含まれる。
【００１１】
前記方法は、以下の工程を含む：ａ）固体基質と１つ以上のモノマーQ_jX^{j-}を含む組成物とを接触させて（ここで、Qは、式（I）を有する四級アンモニウムイオンを表す）、固体基質構成物を形成する工程と；ｂ）固体基質構成物を、基質の共有結合性の接合および熱重合に適した条件に曝す工程。共有結合性の接合および熱重合に適した条件には、限定するものではないが、開始剤の使用およびコロナ処理またはプラズマ放電処理を用いた基質の前処理が含まれる。コロナ処理およびプラズマ放電処理は、より優れた接合を与え得る。
【００１２】
固体基質は、いずれかの可能な手段によりモノマー組成物と接触させる。固体基質とモノマー組成物とを接触させるいくつかの例には、固体基質をモノマー組成物の溶液に導入することまたはモノマー組成物を固体基質上に噴霧することが含まれる。
【００１３】
式（I）の四級アンモニウムを以下に示す：
【化３】



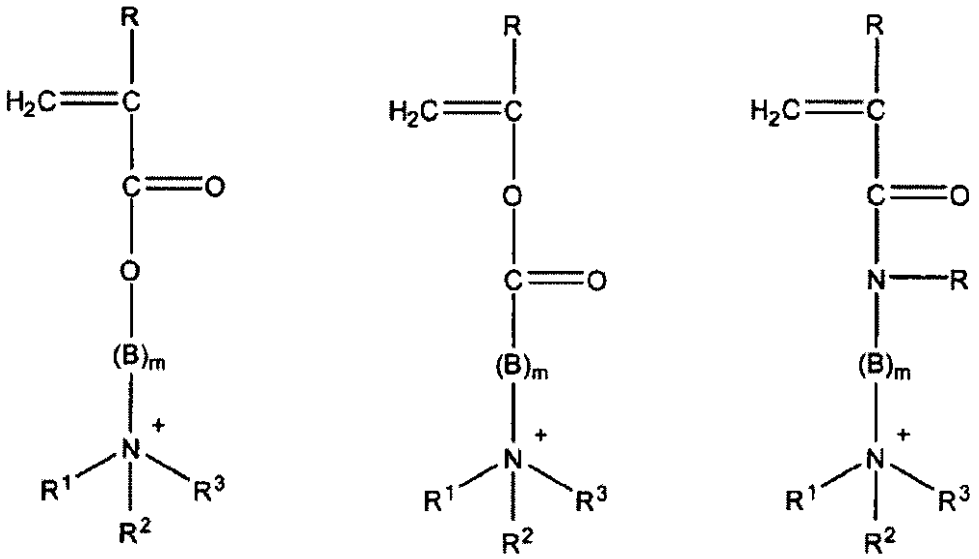
I

【００１４】
式（I）において、Ａは、

【化４】



【００１５】
を表す。
【００１６】
上記Ａに対する３つの可能な構造において、上記構造の左側はビニル基（H_2C=CR-）と結合し、上記構造の右側はＢと結合する。従って、式（Ｉ）におけるＡに対する３つの可能性は、以下に示す通りである：
【化５】



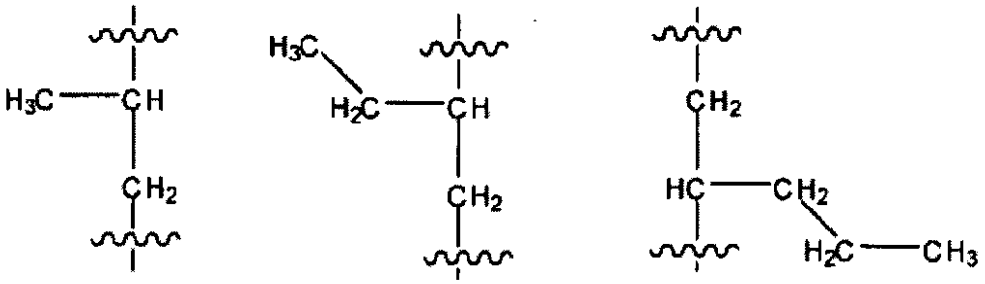
【００１７】
式（Ｉ）において、Rは、独立に、HまたはCH_3を表す。
【００１８】
-$(B)_m$-において、mは0または1を表す。Bは、直鎖または分枝鎖状のC_{1-5}アルカンジイル鎖；またはアリーレニルもしくはアリーレニルアルカンジエニル基を表す。直鎖状のC_{1-5}アルカンジイル鎖は、-$(CH_2)_n$-として表されてもよく、式中のn=1～5である。それ故、アルカンジイル鎖は、独立に、各々の末端でもう１つの化学的部分（例えば、基または原子）と結合してもよい。好ましい実施形態において、mは1であり、Bは少なくとも1つの直鎖状のC_2アルカンジイル鎖を表し、それにより少なくとも２つの炭素原子がAをアンモニ

ウムイオンの窒素原子から隔てる。

【００１９】

分枝鎖状のC_{1-5}アルカンジイル鎖の例を以下に示す：

【化６】



【００２０】

mが0の場合、基Aは、四級アンモニウム基の窒素に直接連結する。好ましくは、文字mは1である。

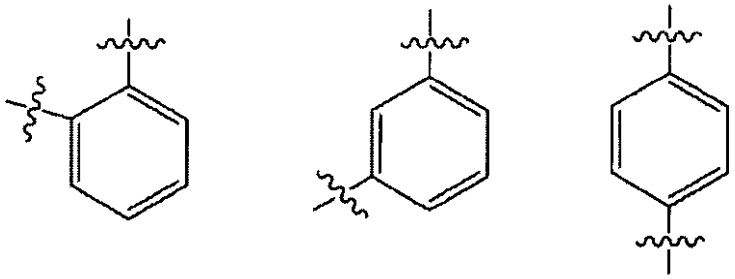
【００２１】

アリーレニル基は、独立に、2つの化学的部分（例えば、基または原子）と結合し、-Ar-として表されてもよい（ここでのArは、フェニレンまたはヘテロシクロアリーレニル基である）。

【００２２】

アリーレニル基は、芳香環のいずれか2つの位置において、2つの化学的部分と結合してもよい。例えば、可能なフェニレン基を以下に示す：

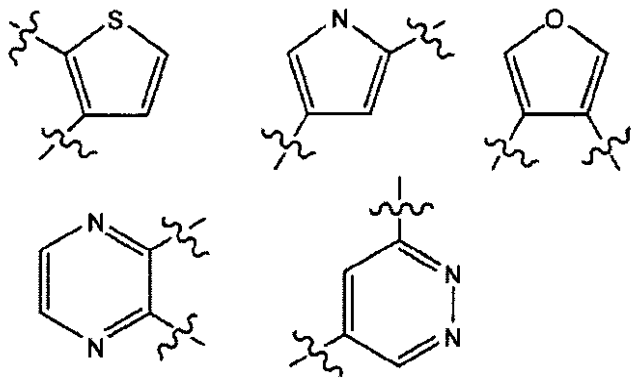
【化７】



【００２３】

複素環式アリーレニル基は、-O-、-S-、=N-、または-NR^4-から選択される１～３のヘテロ原子を有する５～６環員の環を含み、ここでのR^4は、水素、メチル、またはエチルを表す。複素環式アリーレニル基の例には、チオフェニレン、フリレン、ピロリレン、ピラジニレン、ピリミジニレン、イミダゾリレン、オキサゾリレン、およびピリミジニレンが含まれる。例えば、可能な複素環式アリーレニル基を以下に示す：

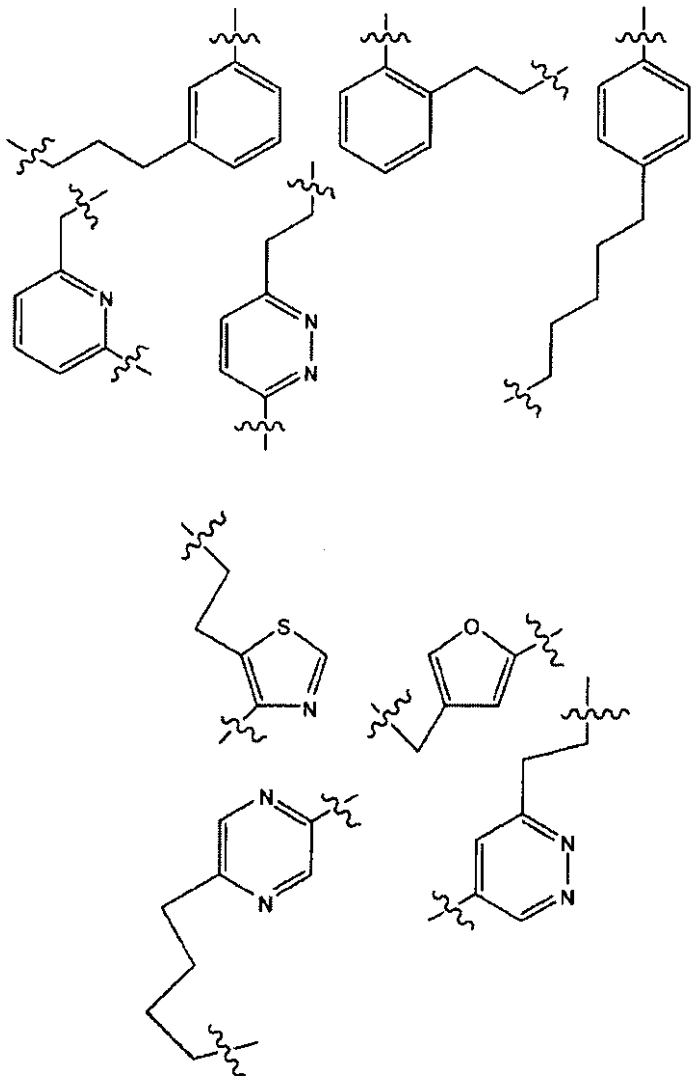
【化８】



【００２４】

アリーレニルアルカンジイル基は、上述したアルカンジイル基のいずれかと結合した上記アリーレニル基のいずれかを含み、結合はいずれの方向であってもよい（例えば、-Ar-$(CH_2)_n$-または-$(CH_2)_n$-Ar-）。アリーレニルアルカンジイル基の例を以下に示す：

【化９】



【００２５】

R^1およびR^2は、独立に、飽和の直鎖状または分枝鎖状のC_{1-5}アルキル基を表す。C_{1-5}アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、およびペンチルが含まれる。

【００２６】

R^3は、C_{8-20}ヒドロカルビル基、アリール基、ヒドロカルビルアリール基、またはアリールヒドロカルビル基を表す。ヒドロカルビル基は、飽和（アルキル）または不飽和（アルケニル）であってよい。飽和C_{8-20}アルキル基の例には、オクチル、デシル、ドデシル、トリデシル、およびイコサニルが含まれる。不飽和C_{8-20}アルケニル基の例には、5-オクテニル、オレイル、リノレイル、リノレニル、およびエライドリノレニル（elaidolinolenyl）が含まれる。

【００２７】

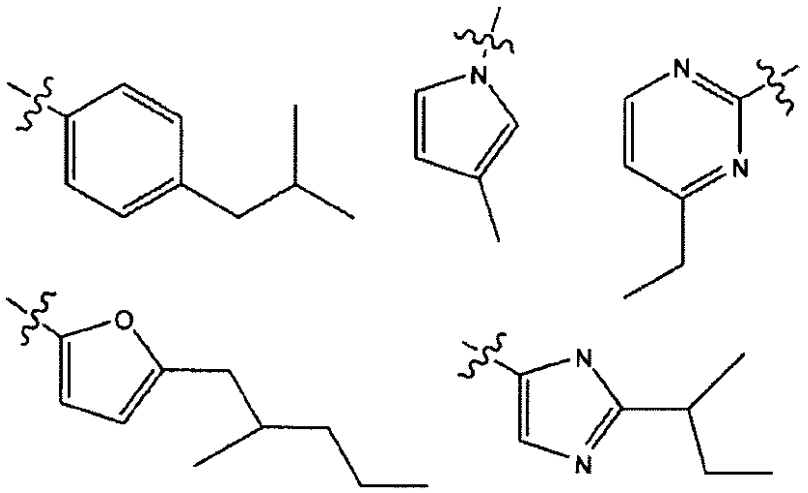
アリール基は、炭素環式または複素環式であってよい。炭素環式アリール基は、フェニルである。複素環式アリール（ヘテロアリール）基は、-O-、-S-、=N-、または-NR^4-から選択される１～３のヘテロ原子を有する５～６環員の環を含み、ここでのR^4は、水素、メチル、またはエチルを表す。複素環式アリール基の例には、チオフェニル、フリル、ピロ

リル、ピラジニル、ピリミジニル、イミダゾリル、オキサゾリル、およびピリミジニルが含まれる。

【００２８】

ヒドロカルビルアリールおよびアリールヒドロカルビル基は、飽和の分枝鎖状または直鎖状のC_{1-5}アルキル鎖または基と結合したアリールまたはアリーレニル基を含む。アリールヒドロカルビル基の例を以下に示す：

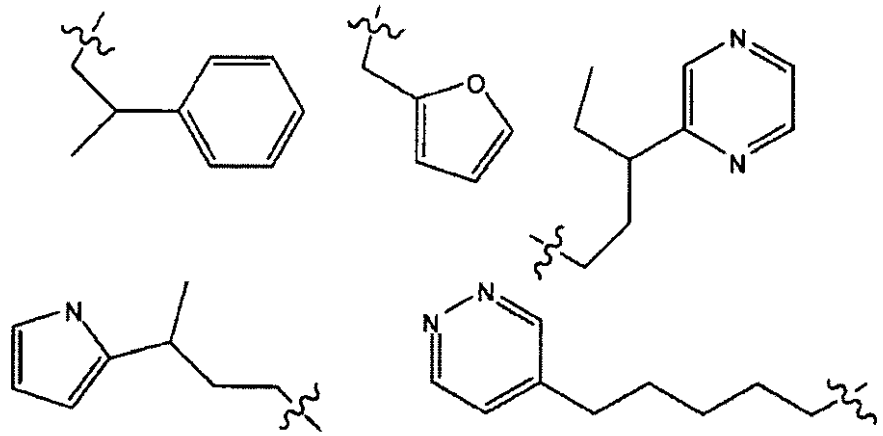
【化１０】



【００２９】

ヒドロカルビルアリール基の例を以下に示す：

【化１１】



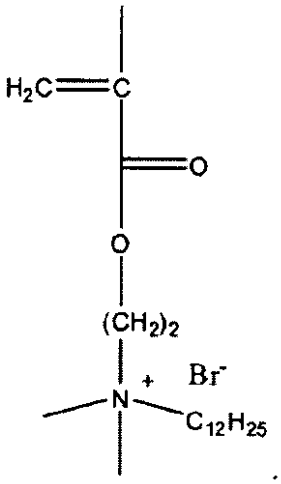
【００３０】

Xは、価数jを有するアニオンを表す。アニオンの例には、ハロゲニド、スルフェート、ホスフェート、ニトレート、シアニド、またはp-トルエンスルホネート（トシレート）、サリチレート、ベンゾエート、アセテート、もしくはウンデシレネートのような有機アニオンが含まれる。

【００３１】

好ましい実施形態において、モノマーQ_jX^{j-}は、

【化１２】



【００３２】
である。
【００３３】
他の好ましい実施形態において、式Iにおけるmは1である。
さらに他の好ましい実施形態において、式IにおけるBは、直鎖状のC_2アルカンジイル鎖である。
【００３４】
固体基質構成物は、基質の共有結合性の接合および熱重合に適した条件に曝される。そのような条件は、当業者に周知である。例えば、熱重合のための都合のよい最低温度は、少なくとも約60℃、より好ましくは少なくとも約80℃である。熱重合のための都合のよい最高温度は、最大限でも150℃であり、より好ましくは最大限でも130℃である。さらに、固体基質構成物は、共有結合性の接合および熱重合に適した条件に、少なくとも約5分間、多くても約30分間曝されてよい。
【００３５】
アニオンX^{j-}は、好ましくはハライド、すなわちCl^-、Br^-、F^-、またはI^-であり、ここでのjは1である。
【００３６】
固体基質構成物は、さらに、i）抗菌性モノマーとの共重合に適したアクリレート、エポキシド、およびビニルエーテルモノマーもしくはオリゴマーからなる群より選択される１つ以上のモノマーまたはオリゴマー；およびii）熱重合に適した１つ以上のラジカル開始剤を含んでよい。
【００３７】
オリゴマーは、２つ以上のモノマーで構成される。本発明のオリゴマーについて考えられるモノマーの最大数は、８である。
【００３８】
抗菌性モノマーとの共重合に適したアクリレート、エポキシド、およびビニルエーテルモノマーまたはオリゴマーは、当業者に周知である。例えば、米国特許出願公開第2005/0095266号（Perichaud et al.）は、適切なアクリレート、エポキシド、およびビニルエーテルモノマーまたはオリゴマーをパラグラフ１３７－１５２に開示している。好ましいアクリレートモノマーには、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートおよびビスフェノールＡエトキシジアクリレートが含まれる。
【００３９】
熱重合に適したラジカル開始剤は、当該分野で周知である。適切なラジカル開始剤の例には、tert-アミルペルオキシベンゾエート；4,4′-アゾビス(4-シアノバレイン酸)；2,2

'-アゾビスイソブチロニトリル; ベンゾイルペルオキシド; 2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン; 1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン; 2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン; 2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチル-3-ヘキシン; ビス(1-(tert-ブチルペルオキシ)-メチルエチル)ベンゼン; 1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン; tert-ブチルヒドロペルオキシド; tert-ブチルペルアセテート; tert-ブチルペルオキシベンゾエート; tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート; クメンヒドロペルオキシド; シクロヘキサノンペルオキシド; ジクミルペルオキシド; ラウロイルペルオキシド; 2,4-ペンタンジオンペルオキシド; 過酢酸; および過硫酸カリウムのようなペルオキシ化合物が含まれる。

【００４０】

最も好ましくは、ラジカル開始剤はベンゾイルペルオキシドである。

【００４１】

固体基質構成物は、さらに、iii）1つ以上の接合剤を含んでよい。接合剤は、当該分野で周知である。例えば、接合剤は、米国特許出願公開第2005/0095266号（Perichaud et al.）のパラグラフ９９－１３２に開示されている。

【００４２】

好ましい実施形態によると、固体基質構成物は、より良好な接合を与えるために、コロナ処理またはプラズマ放電処理で前処理される。

【００４３】

好ましい実施形態において、固体基質は多孔質である。

他の好ましい実施形態によると、固体基質は、不織布または織布である。

不織布の好ましい例は、拭き掃除用の繊維である。

【００４４】

他の好ましい実施形態によると、固体基質は、プラスチック材料を含む。プラスチック材料の例は、ポリエチレンもしくはポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリアミド、またはこれらのコポリマーである。

【００４５】

さらに他の好ましい実施形態によると、固体基質は、医療用ガーゼまたは包帯である。

他の好ましい実施形態において、固体基質は、浄水媒体（例えば、飲料水または産業用水）である。

好ましい浄水媒体は、プラスチック、セラミック、ガラス、珪藻土、砂、またはこれらの組み合わせを含む。

【００４６】

浄水媒体における他の好ましい用途は、フィルターカートリッジである。

おむつは、固体基質の他の好ましいタイプである。

本発明により処理される固体基質のさらに他の好ましい用途は、医療用または外科用のマスクおよび人工呼吸器を含む。

【００４７】

調剤クリーンルームにおいて使用される表面は、本発明により処理される固体基質の使用の他の好ましい分野である。

本発明により処理される固体基質のさらに他の好ましい用途は、バスルームにおいて使用される表面である。

バスルームにおけるそのような表面の例は、壁、天井、床、ドア、および蛇口の取手である。

【００４８】

化合物Q_jX^{j-}は、当該分野で周知の方法により合成することができる。例えば、米国特許第6,251,967号明細書（Perichaud, et al.）は、段落５～１０において四級アンモニウム塩の合成を論じている。

【００４９】
本明細書において、複数の構成要素を含む種々のパラメータの群が記載されている。パラメータの群内において、各構成要素をいずれか１つ以上の他の構成要素と組み合わせて、付加的な亜群を形成してよい。例えば、群の構成要素がａ、ｂ、ｃ、ｄ、およびｅである場合、特に検討された付加的な亜群は、構成要素のいずれか２つ、３つ、または４つ（例えば、ａおよびｃ；ａ、ｄ、およびｅ；ｂ、ｃ、ｄ、およびｅ等）を含む。
【００５０】
いくつかの場合において、第１群のパラメータの構成要素（ａ、ｂ、ｃ、ｄ、およびｅ）は、第２群のパラメータの構成要素（例えば、Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、およびＥ）と組み合わされてよい。第１群またはその亜群のいずれかの構成要素を第２群またはその亜群のいずれかの構成要素と組み合わせ、さらなる群を形成してよい（すなわち、ｂとＣ；ａおよびｃとＢ、Ｄ、およびＥ等）。
【００５１】
例えば、本発明において、種々のパラメータの群が定義される（例えば、Ｑ、Ａ、Ｒ，Ｂ、R^1、R^2、R^3、およびＸ）。各群は、複数の構成要素を含む。例えば、R^3は、C_{8-20}アルキル基、アリール基、またはアリールアルキル基を表す。構成要素の各々を他の構成要素の各々と組み合わせて、さらなる亜群を形成してよい（例えば、C_{8-20}アルキル基とアリール基、アリール基とアリールアルキル基、およびC_{8-20}アルキル基とアリールアルキル基）。
【００５２】
本発明は、さらに、１つの群に挙げられた各要素がいずれかの他の群に挙げられた各々および全ての要素と組み合わされてよい実施形態を検討する。例えば、R^1およびR^2は、独立にC_{1-5}アルキル基を表すと上記で特定されている。R^3は、独立に、C_{8-20}アルキル基、アリール基、またはアリールアルキル基を表すと上記で特定されている。R^1およびR^2の各要素(C_{1-5}アルキル基)は、R^3の各々および全ての要素(C_{8-20}アルキル基、アリール基、またはアリールアルキル基)と組み合わされてよい。例えば、１つの実施形態において、R^1はプロピル基であってよく；R^2はペンチル基であってよく；R^3はアリール基であってよい。あるいは、R^1はメチル基であってよく；R^2はエチル基であってよく；R^3はアリールアルキル基であってよい。同様に、第３の群はBであり、その要素は、直鎖状または分子鎖状のC_{1-5} アルカンジイル鎖；またはアリーレンもしくはアリールアルカンジイル基であると定義されている。上記実施形態の各々は、Bの要素の各々および全てと組み合わされてよい。例えば、R^1がブチル基であり；R^2がメチル基であり；R^3がオクチル基である実施形態において、Bはアリーレン基であってよい（またはBの要素内のいずれかの他の化学的部分）であってよい。
【００５３】
各群について、さらなる構成要素のいずれかが除外され得ることが特に検討される。例えば、ラジカル開始剤がtert-アミルペルオキシベンゾエート；4,4-アゾビス(4-シアノバレル酸)；2,2′-アゾビスイソブチロニトリル；ベンゾイルペルオキシド；2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン；1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン；2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン; 2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチル-3-ヘキシン; ビス(1-(tert-ブチルペルオキシ)メチルエチル)ベンゼン; 1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン; tert-ブチルヒドロペルオキシド; tert-ブチル過酢酸; tert-ブチルペルオキシド; tert-ブチルペルオキシベンゾエート; tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート; クメンヒドロペルオキシド; シクロヘキサノンペルオキシド; ジクミルペルオキシド; ラウロイルペルオキシド; 2,4-ペンタンジオンペルオキシド; 過酢酸; および過硫酸カリウムとして定義される場合、ラジカル開始剤がtert-アミルペルオキシベンゾエート; tert-ブチルヒドロペルオキシド; およびラウロイルペルオキシドとして定義されることも検討される。
【００５４】
本発明の化合物は、化学的に実施可能で安定なものに限定される。それ故、上述した化

合物における置換基または変数の組み合わせは、そのような組み合わせが結果として安定または化学的に実施可能な化合物を生じる場合にのみ許容される。安定な化合物または化学的に実施可能な化合物は、40℃以下の温度で湿気がない状態または他の化学反応条件に少なくとも１週間保持した場合に、化学構造が実質的に変化しない化合物である。

【００５５】

「含む」という用語に続くリストは、包括的または無制限であり、すなわち、リストがさらなる記載されていない要素を含んでも含まなくてもよい。「からなる」に続くリストは、排他的または選択的であり、すなわち、リストはリストに特定されていないいずれかの要素を排除する。

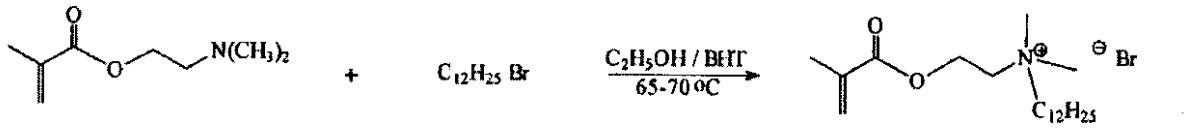
【００５６】

実施例

例１

抗菌性モノマーＭ１の合成は、以下の通りである：

【化１３】



(DMAEM)　（ドデシルブロミド）　(M1)

【００５７】

モノマーM1 5gを494.25gの脱イオン水に溶解することにより、モノマーM1の1％水溶液を調製した。別のビーカーにおいて、9.9gの1,6-ヘキサンジオールジアクリレートおよび0.1gのベンゾイルペルオキシドを含む混合物を10分間超音波処理し、ベンゾイルペルオキシドを溶解した。ベンゾイルペルオキシドを溶解後、0.75gのこの混合物を1％モノマーM1溶液に加え、混合した（磁気撹拌子を使用）。溶液は、この時点で濁っていた。混合を続けながら、プラスチックピペットを使用して液体の一部を取り出した。ピペット中の液体を乾燥した拭き取り用繊維基質に移した。添加した量は、3％濃度のモノマーM1が拭き取り用繊維基質に供給されるような量である。例えば、乾燥した拭き取り用繊維の重量は約2gである。6gのモノマーM1溶液を拭き取り用繊維に付加することにより、3重量％のモノマーM1が拭き取り用繊維に付加された。

【００５８】

液体を拭き取り用繊維基質に付加した後、少なくとも80℃に加熱し、完全に乾燥した。80℃に設定したオーブンを使用して、基質を乾燥した。

【００５９】

その後、American Association of Textile Chemists and Colorists test method AATCC 100-2004を使用して、調製したサンプルを評価した。混合細菌培養液を使用した。

【表１】

細菌計数(CFU/g)

サンプル #	試験サンプル	0日目	24時間後	7日後
1	拭き取り用繊維上のモノマーM1	4.7×10^6	1.0×10^3	<100
2	処理されていない対照の拭き取り用繊維	5.1×10^6	1.3×10^7	1.5×10^8

細菌接種:7.0×10^6

【００６０】

例２

抗菌性モノマーM1-C12は、UV硬化または熱的技術によりポリマーに変換され得る。モノマーの抗菌活性は、重合後も維持される。M1-C12は、抗菌性の特性を有するようにされ得る多くのモノマーの１つにすぎない。使用することができるモノマーの他の例のリストについては、付録Ａを参照されたい。

【００６１】

モノマーの重合および接合は、ＵＶまたは熱的技術を介して達成され得る。この用途に対して（医療用ガーゼまたは包帯への適用）、好ましい技術は熱重合および接合によるものである。これは、基質全体にポリマーを接合させることが望ましいためである。ＵＶ技術は、基質の表面にポリマーを重合させるのみである。ＵＶ技術は、表面のコーティングのみが必要とされる固体表面に対してより望ましい。

【００６２】

以下に示す研究において、モノマーの医療用ガーゼまたは包帯への重合および接合のための開始剤として、ベンゾイルペルオキシドを使用した。ベンゾイルペルオキシドは、モノマーM1-C12に不溶であるため、ベンジルペルオキシドを可溶化するためのコモノマーとして、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（Miramer M200）を使用した。1,6-ヘキサンジオールジアクリレート中の1%ベンジルペルオキシドを調製した。

【００６３】

モノマーM1-C12（0.8 g）を脱イオン水（199.1 g）に溶解した。この混合物に、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート中の1%ベンゾイルペルオキシド0.1 gを添加した。

【００６４】

上述した混合物の全量2.5gを、重量0.9 gの1枚の医療用ガーゼ(Johnson & Johnson’s FirstAid（登録商標）ブランド)に吸収させた。その後、ガーゼをマイクロ波オーブン中で5分間乾燥して過剰な水分を飛ばし、ガーゼの温度を80℃以上にして重合反応を開始した。同じ方法を使用して、全部で３つのサンプルを準備した。包帯のサンプル（Johnson & Johnson’s Band-Aid（登録商標）ブランド）は、1.5gの上述した混合物を重量0.6gの1枚の包帯に吸収させることにより準備した。その後、包帯をマイクロ波オーブン中で5分間乾燥して過剰な水分を飛ばし、包帯の温度を80℃以上にして重合反応を開始した。同じ方法を使用して、全部で３つのサンプルを準備した。

【００６５】

方法AATCC 100を使用して、処理された医療用ガーゼおよび包帯の抗菌特性を評価した。以下の表に、S. aureusに対する効果をまとめる。

【表２】

微生物計数(CFU)

サンプル減少	時間 =0	時間 =24 時間	Log 減少	%
未処理ガーゼ	3.0×10^7	3.0×10^8	NA	NA
処理ガーゼ	2.7×10^7	7.8×10^3	4.59	99.997
未処理バンドエイド（登録商標）	3.0×10^7	3.0×10^8	NA	NA
処理バンドエイド（登録商標）	3.0×10^7	<100	6.48	99.999

【００６６】

例３

抗菌性モノマーM1-C12は、UV硬化または熱的技術によりポリマーに変換され得る。モノマーの抗菌活性は、重合後も維持される。M1-C12は、抗菌性の特性を有するようにされ得る多くのモノマーの１つにすぎない。使用することができるモノマーの他の例のリストについては、付録Ａを参照されたい。モノマーの重合および接合は、ＵＶまたは熱的技術を介して達成され得る。

【００６７】

以下に記載する方法において、モノマーの砂への重合および接合のための開始剤として、ベンゾイルペルオキシドを使用した。ベンゾイルペルオキシドは、モノマーM1-C12に不溶であるため、ベンジルペルオキシドを可溶化するためのコモノマーとして、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（Miramer M200）を使用した。1,6-ヘキサンジオールジアクリレート中の1%ベンジルペルオキシドを調製した。モノマーM1-C12（0.8 g）を脱イオン水（199.1 g）に溶解した。この混合物に、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート中の1%ベンゾイルペルオキシド0.1 gを添加した。

【００６８】

上述した混合物の全量20gを、50gの砂（KolorScape White Play Sand）に吸収させた。その後、砂をマイクロ波オーブン中で5分間乾燥して過剰な水分を飛ばし、砂の温度を80℃以上にして重合反応を開始した。同じ方法を使用して、全部で２つのサンプルを準備した。

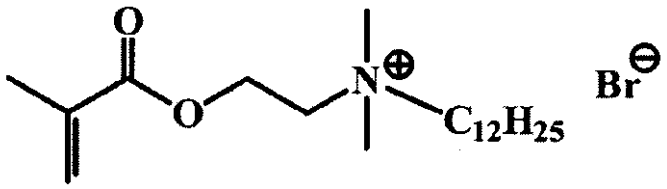
【００６９】

抗菌性ポリマーは天然では陽イオン性であるため、ブロモフェノールブルー溶液の溶液に曝した場合に青色に染色される。ブロモフェノールブルー溶液に曝した場合、上述した処理された砂サンプルは青色に変化し、水で洗浄しても砂は洗い流されなかった。一方、処理されていない砂サンプルは、水で洗浄した後は青色を保持しなかった。この実験は、抗菌性ポリマーが砂粒子上に接合されたことを示している。

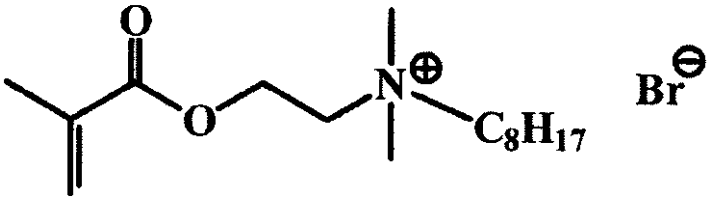
【化１４】

付録A

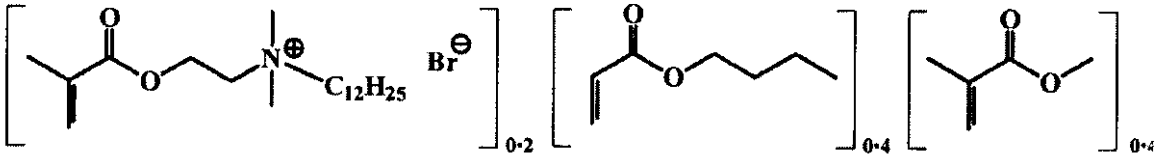
M1-C12



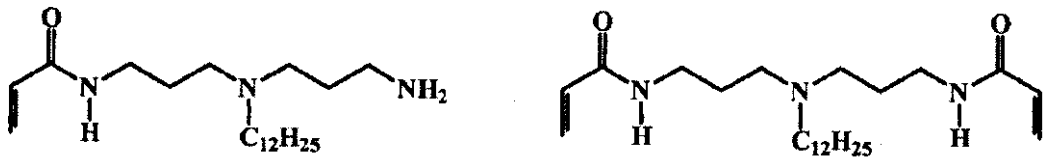
M1-C8



M1 COPO4



M-L12 (Lonzabac 12 based)

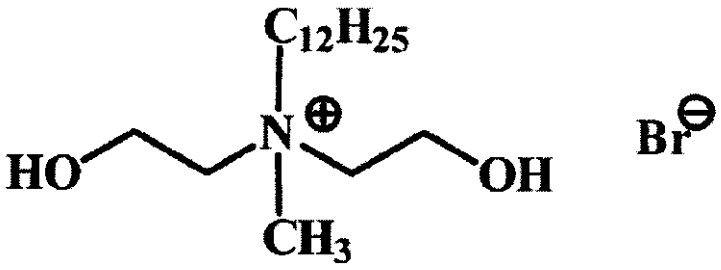


Mx My

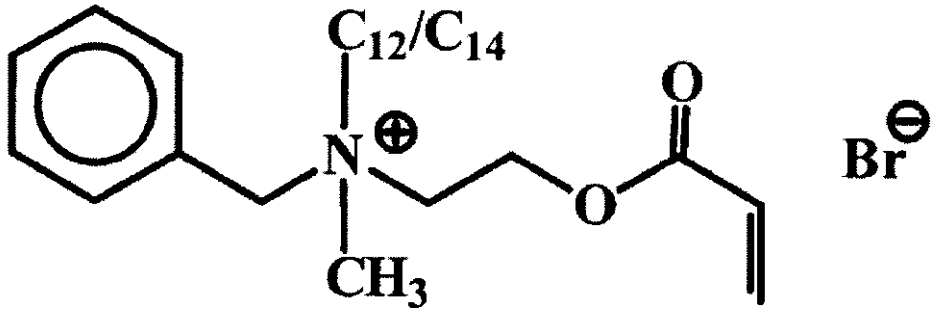
【化１５】

付録A（つづき）

M-B26 (Bardap 26 based)



M4 (ADBAC based)



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/005939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A01N37/44 A01N25/10 A01P1/00 A01N33/12
ADD.

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)
A01N

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/095266 A1 (PERICHAUD ALAIN [FR] ET AL) 5 May 2005 (2005-05-05) cited in the application	1-28
Y	the whole document page 9; example 1.1 page 4, paragraph [0088]-[0091] -----	1-28
Y	WO 2008/132045 A2 (CIBA HOLDING INC [CH]; DEISENROTH TED [US]; HENDRICKS-GUY CARMEN [US];) 6 November 2008 (2008-11-06) page 9; compound 1a page 16, lines 16-17 page 2, lines 14-20 examples 2-6,10 -----	1-28
Y	US 6 194 530 B1 (KLESSE WOLFGANG [DE] ET AL) 27 February 2001 (2001-02-27) column 8, lines 43-48 -----	1-28
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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
7 September 2011	16/09/2011

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Davies, Maxwell

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/005939

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 251 967 B1 (PERICHAUD ALAIN [FR] ET AL) 26 June 2001 (2001-06-26) the whole document	1-28
A	US 6 800 278 B1 (PERRAULT JAMES J [US] ET AL) 5 October 2004 (2004-10-05) the whole document	1-28
A	US 6 001 894 A (OTTERSBACH PETER [DE] ET AL) 14 December 1999 (1999-12-14) the whole document	1-28
A	WO 01/16193 A1 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; OTTERSBACH PETER [DE]; KOSSMANN B) 8 March 2001 (2001-03-08) the whole document	1-28

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/005939

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005095266 A1	05-05-2005	AT 392448 T	15-05-2008
		AU 2003292337 A1	03-06-2004
		CA 2505115 A1	27-05-2004
		CN 1711309 A	21-12-2005
		DE 60320447 T2	18-06-2009
		DK 1569989 T3	11-08-2008
		EP 1569989 A1	07-09-2005
		ES 2305522 T3	01-11-2008
		FR 2846970 A1	14-05-2004
		WO 2004044040 A1	27-05-2004
		JP 4652813 B2	16-03-2011
		JP 2006507111 A	02-03-2006
		MX PA05004921 A	22-07-2005
		PT 1569989 E	21-07-2008
WO 2008132045 A2	06-11-2008	CN 101677536 A	24-03-2010
		EP 2160097 A2	10-03-2010
		JP 2010531156 A	24-09-2010
		KR 20100022018 A	26-02-2010
		US 2010178427 A1	15-07-2010
US 6194530 B1	27-02-2001	AU 5051498 A	03-06-1998
		CA 2271776 A1	22-05-1998
		DE 19654897 A1	04-06-1998
		WO 9821253 A1	22-05-1998
		EP 0938511 A1	01-09-1999
		ES 2173432 T3	16-10-2002
		JP 2001504531 A	03-04-2001
US 6251967 B1	26-06-2001	AU 5769998 A	31-07-1998
		CA 2276711 A1	09-07-1998
		DE 69708324 D1	20-12-2001
		DE 69708324 T2	25-07-2002
		EP 0948548 A1	13-10-1999
		ES 2167029 T3	01-05-2002
		FR 2757866 A1	03-07-1998
		WO 9829463 A1	09-07-1998
US 6800278 B1	05-10-2004	NONE	
US 6001894 A	14-12-1999	AT 201031 T	15-05-2001
		CA 2234538 A1	14-10-1998
		DK 872512 T3	27-08-2001
		EP 0872512 A2	21-10-1998
		JP 10298320 A	10-11-1998
WO 0116193 A1	08-03-2001	AU 6564600 A	26-03-2001
		EP 1214367 A1	19-06-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		テーマコード（参考）
Ｃ０８Ｆ 251/02	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｆ 251/02		４Ｊ０１５
Ｃ０８Ｆ 20/34	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｆ 20/34		４Ｊ０２６
Ｃ０８Ｆ 20/60	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｆ 20/60		４Ｊ１００
Ｃ０８Ｆ 4/04	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｆ 4/04		
Ｃ０８Ｆ 4/32	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｆ 4/32		
Ｃ０８Ｆ 2/00	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｆ 2/00	Ｃ	
Ｃ０８Ｊ 7/16	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｊ 7/16	ＣＥＲ	
Ａ６１Ｌ 15/44	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｊ 7/16	ＣＥＺ	
		Ａ６１Ｌ 15/03		

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,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

(74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
(74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
(74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
(74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
(72)発明者 ホール、ラリー・ケント
アメリカ合衆国、ペンシルベニア州 １８０４５－５４３６、イーストン、チャードナイ・ドライブ １７９２
(72)発明者 キムラー、ジョセフ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 ０８６２０－２６０１、ヤードビル、デイリー・ドライブ ５
(72)発明者 コエール、デイビッド・ジョセフ
アメリカ合衆国、ペンシルベニア州 １８０２０－１３０９、ベスレヘム、オークランド・ロード ３５３９
(72)発明者 スウィーニー、フィリップ・ジャードン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 ０７８４０－４１４２、ハッケトスタウン、ヒルサイド・ロード ３２

Ｆターム(参考) 4C081 AA02 AA12 BA14 BB06 CA081 DA02 DA04 DA05 EA05 EA11 EA12
4F073 AA09 BA06 BA18 BA19 BA24 BA29 CA45 FA03
4H006 AA03 AB03 AB46
4H011 AA02 BA01 BB04 BC19 BC20 DA01 DC11
4J011 CA01 CA02 CA03 CA08 CA09 CA10 CB00 CC04 CC07 CC10
4J015 AA03 AA04 BA04 BA05 BA06 BA07 BA08
4J026 AA02 AA08 BA29 DB06 DB12 DB13 GA02
4J100 AL08P AM21P BA32P