

(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
2012 年 2 月 23 日(23.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/023482 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08L 33/26* (2006.01)
C08K 5/37 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/068345
- (22) 国際出願日: 2011 年 8 月 11 日(11.08.2011)
- (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 2010-183745 2010 年 8 月 19 日(19.08.2010) JP
特願 2010-284772 2010 年 12 月 21 日(21.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社エーピーアイ コーポレーション(API Corporation) [JP/JP]; 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町二丁目 4 番 9 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉丸 正哲 (YOSHIMARU, Masaaki) [JP/JP]; 〒8710801 福岡県築上郡吉富町大字小祝 9 5 5 番地 株式会社エーピーアイ コーポレーション内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 重野剛 (SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 1 0 号日伸ビル 9 階 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, 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, QA, 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.
- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ANTIBACTERIAL DISPERSION

(54) 発明の名称: 抗菌性分散液

(57) Abstract: [Problem] To provide an aqueous antibacterial dispersion comprising a metal pyrithione salt and a cationic polymer, the antibacterial dispersion being capable of maintaining a stable dispersed state. [Solution] An antibacterial dispersion characterized by comprising at least one cationic polymer, at least one metal pyrithione salt, and at least one non-anionic surfactant. By adding a non-anionic surfactant, in place of a conventional anionic component, in an aqueous dispersion of a metal pyrithione salt, it is possible to maintain good dispersion stability in a cationic polymer mixture.

(57) 要約: 【課題】金属ピリチオン塩とカチオン性ポリマーを含む水系の抗菌性分散液であって、安定な分散状態を保持し得る抗菌性分散液を提供する。【解決手段】少なくとも 1 種のカチオン性ポリマーと、少なくとも 1 種の金属ピリチオン塩とを含み、かつ、少なくとも 1 種の非アニオン性の界面活性剤を含有することを特徴とする抗菌性分散液。金属ピリチオン塩の水系分散液において、従来のアニオン成分に代えて、非アニオン性の界面活性剤を配合することにより、カチオン性ポリマー配合系において、良好な分散安定性を維持することができる。



WO 2012/023482 A1

明 細 書

発明の名称： 抗菌性分散液

技術分野

[0001] 本発明は、金属ピリチオン塩とカチオン性ポリマーを含む水系の抗菌性分散液であって、安定な分散状態を保持し得る抗菌性分散液に関する。

背景技術

[0002] ピリチオン（別名として、1-ヒドロキシ-2-ピリジンチオン、2-ピリジンチオール-1-オキシド、2-ピリジンチオン、2-メルカプトピリジン-N-オキシド、ピリジンチオン、またはピリジンチオン-N-オキシド）の多価金属塩は、有効な殺生物剤として知られており、防汚塗料、抗ふけシャンプー、抗菌性樹脂等の用途において、防汚剤、抗ふけ剤、殺菌剤、抗菌剤、殺カビ剤として用いられている。一般に広く用いられているピリチオンの多価金属塩としては、亜鉛ピリチオン（ZPT）および銅ピリチオン（CPT）が挙げられる。亜鉛ピリチオンは、ふけ防止の目的のため、抗ふけシャンプーなどの毛髪処理剤に用いられている。また、亜鉛ピリチオンおよび／または銅ピリチオンは、防汚成分として、船底塗料を代表とする防汚塗料に使用されている。

[0003] ピリチオンの多価金属塩は、一般に、水への溶解性が極めて乏しい。このため、例えば、亜鉛ピリチオンは、水に微粒子状の亜鉛ピリチオンを分散させた水系分散液として流通されていることが多く、その分散安定性を保持するため、アニオン系の分散剤や増粘剤を使用した例が多く開示されている（例えば、特許文献1）。

[0004] 近年、抗ふけ効果とコンディショニング効果を併せ持った毛髪処理剤が多数開発されている。このような毛髪処理剤には、抗ふけ剤としての亜鉛ピリチオンと、コンディショニング剤であるカチオン性ポリマーが配合されている。このような毛髪処理剤を製造する場合、分散安定性保持のために、アニオン成分を含んだ亜鉛ピリチオンの水系分散液に、カチオン性ポリマーを配

合することとなり、配合手順などに特殊な技術を要する。したがって、毛髪処理剤製造業者においては、亜鉛ピリチオン分散液にカチオン性ポリマーを配合して分散安定性に優れた毛髪処理剤を工業的に製造することは必ずしも容易なことではなかった。例えば、高濃度の亜鉛ピリチオンを含む分散液とカチオン性ポリマーとを予め配合しようとしても、単純に混合するだけでは、分散液中のアニオン成分とカチオン性ポリマーが反応してしまい、分散性能が損なわれて、亜鉛ピリチオンが凝集して沈降したり、或いは、アニオン成分とカチオン性ポリマーとの不溶性の塩が析出したりして、安定な水系分散液とすることは困難であった。

[0005] また、水系分散液中の亜鉛ピリチオンの再凝集を防止するために、水溶性のポリマーを亜鉛ピリチオンと共に加えて粉碎し、亜鉛ピリチオンの表面をコーティングする方法（特許文献2～5）や、凍結後に再融解した場合でも分散安定性を保持する目的で水溶性ポリマーであるポリビニルピロリドンを用いた水系抗菌性分散液（特許文献6）が提案されているが、これらはいずれも、必ずしも、カチオン性ポリマーを配合した場合の安定化を目的・効果としたものではない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：韓国公開特許公報2002-009096号公報

特許文献2：特開昭61-152627号公報

特許文献3：特開昭61-151111号公報

特許文献4：特開昭61-57503号公報

特許文献5：特開昭60-224676号公報

特許文献6：特許第3459833号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、金属ピリチオン塩とカチオン性ポリマーを含む水系の抗菌性分

散液であって、安定な分散状態を保持し得る抗菌性分散液を提供することを目的とする。

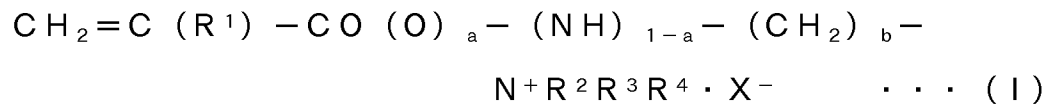
課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、従来、カチオン性ポリマーとの相性が必ずしも良いとはいえなかった金属ピリチオン塩、特に、亜鉛ピリチオンの水系分散液に、非アニオン性の界面活性剤を配合することにより、カチオン性ポリマー含む水系抗菌性分散液において、良好な分散安定性を維持することができることを見出した。
- [0009] 本発明はこのような知見に基いて達成されたものであり、以下を要旨とする。
- [0010] 第1態様の抗菌性分散液は、少なくとも1種のカチオン性ポリマーと、少なくとも1種の金属ピリチオン塩とを含み、かつ、少なくとも1種の非アニオン性の界面活性剤を含有することを特徴とする。
- [0011] 第2態様の抗菌性分散液は、第1態様の抗菌性分散液において、前記非アニオン性の界面活性剤が、ノニオン性界面活性剤および／または両性界面活性剤であることを特徴とする。
- [0012] 第3態様の抗菌性分散液は、第2態様の抗菌性分散液において、前記ノニオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレン誘導体、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール、アルキルアルカノールアミド、およびノニオン性の水溶性ポリマーよりなる群から選ばれる1種または2種以上を含むものであることを特徴とする。
- [0013] 第4態様の抗菌性分散液は、第3態様の抗菌性分散液において、前記ノニオン性界面活性剤のHLBが10～20の範囲であることを特徴とする。
- [0014] 第5態様の抗菌性分散液は、第1ないし4態様のいずれかの抗菌性分散液において、前記金属ピリチオン塩が、Zn、Cu、Fe、Al、およびMgのいずれかの塩であることを特徴とする。

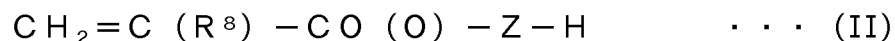
[0015] 第6態様の抗菌性分散液は、第5態様の抗菌性分散液において、前記金属ピリチオン塩がZn塩であることを特徴とする。

[0016] 第7態様の抗菌性分散液は、第1ないし6態様のいずれかの抗菌性分散液において、前記カチオン性ポリマーが、毛髪用コンディショニング剤であることを特徴とする。

[0017] 第8態様の抗菌性分散液は、第7態様の抗菌性分散液において、前記カチオン性ポリマーが、下記一般式(I)で表されるカチオン性ビニル単量体(A)に相当する構成単位と、下記一般式(II)および/または(III)で表されるノニオン性ビニル系単量体(B)に相当する構成単位とを含む共重合体であり、その全構成単位に対するカチオン性ビニル系単量体(A)に相当する構成単位の割合が10～80重量%であり、かつ当該共重合体の重量平均分子量が10,000～2,000,000であることを特徴とする。



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のアリール基または炭素数1～24のアラルキル基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のアリール基、炭素数1～24のアラルキル基または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\cdot\text{Y}^-$ を表し、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立して炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のアリール基または炭素数1～24のアラルキル基を表し、 X^- および Y^- はそれぞれ独立してアニオンを表し、 a は0または1を表し、 b は1～10の整数を表す。)



(式中、 R^8 は水素原子またはメチル基を表し、 Z は2個以上のヒドロキシル基を含む2価の連結基を表す。)



(式中、 R^9 は水素原子またはメチル基を表し、 R^{10} および R^{11} はそれぞれ独

立して水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、または炭素数 1 ～ 4 のヒドロキシアルキル基を表す。)

[0018] 第 9 態様の抗菌性分散液は、第 1 ないし 8 態様のいずれかの抗菌性分散液において、前記金属ピリチオン塩とカチオン性ポリマーとの配合比が、重量比として、 $1 / 1 \sim 50 / 1$ であることを特徴とする。

[0019] 第 10 態様の抗菌性分散液は、第 1 ないし 9 態様のいずれかの抗菌性分散液において、前記金属ピリチオン塩の含有量が 5 ～ 70 重量%で、前記カチオン性ポリマーの含有量が、0.1 ～ 40 重量%で、前記非アニオン性の界面活性剤の含有量が、0.01 ～ 25 重量%であることを特徴とする。

[0020] 第 11 態様の抗菌性分散液は、第 1 ないし 10 態様のいずれかの抗菌性分散液において、金属ピリチオン塩と非アニオン性の界面活性剤の含有量比が、重量比で金属ピリチオン塩／非アニオン性の界面活性剤 = $10000 / 1 \sim 1 / 1$ であることを特徴とする。

[0021] 第 12 態様の抗菌性分散液は、第 1 ないし 11 態様のいずれかの抗菌性分散液において、下記 (i) または (ii) の分散液前駆体を経て製造されることを特徴とする。

(i) 粉体の金属ピリチオン塩とカチオン性ポリマーと水とを粉碎混合して得られる金属ピリチオン塩濃度 30 ～ 80 重量%の分散液前駆体

(ii) 粉体の金属ピリチオン塩と非アニオン性の界面活性剤とカチオン性ポリマーと水とを粉碎混合して得られる金属ピリチオン塩濃度 30 ～ 80 重量%の分散液前駆体

発明の効果

[0022] 本発明の金属ピリチオン塩含有水系分散液である抗菌性分散液は、予めカチオン性ポリマーが配合されたものであり、亜鉛ピリチオン等の金属ピリチオン塩を高濃度に含有する場合であっても、高い分散安定性を長期に亘り維持することができる。

[0023] このため、毛髪処理剤製造業者は、例えば金属ピリチオン塩として亜鉛ピリチオンを含む本発明の抗菌性分散液を用いて、必要な成分調整を行って製

剤化することにより、特別な技術を駆使することなく、抗ふけ効果に加えて、リンス／コンディショニング効果も付与することが可能な毛髪処理剤を容易に製造することが可能となり、その技術的負担は大幅に軽減される。製造された毛髪処理剤は、カチオン性ポリマーを併用することで、抗ふけ剤である亜鉛ピリチオンの頭髪ないしは頭皮への残留性が向上する効果も期待される。

[0024] また、本発明の金属ピリチオン塩含有水系分散液である抗菌性分散液は、高い分散安定性を長期に亘り維持することができるため、抗菌性繊維、抗菌性不織布、抗菌性衣類、抗菌性樹脂、抗菌性フィルム、抗菌性塗料、農薬、化粧品等にも使用することができる。

発明を実施するための形態

[0025] 以下に本発明の抗菌性分散液の実施の形態について詳細に説明する。

[0026] 本発明の抗菌性分散液は、少なくとも１種のカチオン性ポリマーと少なくとも１種の金属ピリチオン塩と、更に少なくとも１種の非アニオン性の界面活性剤を含有することを特徴とする。

[0027] [金属ピリチオン塩]

本発明で用いる金属ピリチオン塩としては特に制限はないが、本発明は特に水溶性が低く、水への分散安定性の改良が必要とされるピリチオン（別名として、１－ヒドロキシー２－ピリジンチオン、２－ピリジンチオール－１－オキシド、２－ピリジンチオン、２－メルカプトピリジン－Ｎ－オキシド、ピリジンチオン、またはピリジンチオン－Ｎ－オキシド）の多価金属塩、即ち、多価金属ピリチオン塩に有効である。

[0028] 本発明に好適な多価金属ピリチオン塩としては、ピリチオンのＺｎ（亜鉛）塩、Ｃｕ（銅）塩、Ｆｅ（鉄）塩、Ａｌ（アルミニウム）塩、Ｍｇ（マグネシウム）塩などが挙げられ、これらのうち、特に抗ふけ剤として有用なＺｎ塩である、ビス（２－ピリジンチオール－１－オキシド）亜鉛塩（亜鉛ピリチオン。略称：ＺＰＴ）は、カチオン性ポリマーとの併用による毛髪処理剤としての効果に優れるため、好ましい。

[0029] なお、本発明の抗菌性分散液中には、金属ピリチオン塩の１種のみが含まれていてもよく、２種以上が含まれていてもよい。

[0030] [カチオン性ポリマー]

本発明に係るカチオン性ポリマーについて特に制限はないが、好ましくは通常、毛髪用コンディショニング剤等の毛髪処理剤として、リンスおよびコンディショニング効果を目的として使用される汎用のカチオン性ポリマーが挙げられ、このような汎用のカチオン性ポリマーとしては、一般にポリクオタニウム１０と称されるカチオン化セルローズ、一般にカチグア（カチオン化グアーガム）と称されるものなどが挙げられる。

[0031] 以下において、毛髪処理剤中にリンス／コンディショニング効果目的で配合使用される汎用カチオン性ポリマーの種類とその製品名を挙げるが、本発明で用いるカチオン性ポリマーは何らこれらに限定されるものではない。

[0032] (1) ポリクオタニウム－４（ヒドロキシエチルセルローズ・ジメチルジアリルアンモニウム共重合体）：

Celquat L-200、Celquat H-100（以上、日本エスエスシー社製品）等

[0033] (2) ポリクオタニウム－１０（塩化Ｏ－〔２－ヒドロキシ－３－（トリメチルアンモニオ）プロピル〕ヒドロキシエチルセルローズ、カチオン化セルローズ）：

マーコート１０（以上、ナルコジャパン社製品）、カチナールHC-100、カチナール-200、カチナールLC-200（以上、東邦化学工業社製品）、レオガードG、レオガードGP、レオガードKGP、レオガードMGP、レオガードMLP、レオガードLP（以上、ライオン社製品）、Celquat SC230M、Celquat 240C（以上、日本エヌエスシー社製品）、NKポリマー（以上、日東化学工業社製品）、ポイズC-60M、ポイズC-80M、ポイズC-150L（以上、花王社製品）、Ucare Polymer JR-125、Ucare Polymer JR-30M、Ucare Polymer JR-400（以上、ダウ・

ケミカル日本／Amerchol社製品）等

[0034] (3) ポリクオタニウムー6（ポリ塩化ジメチルメチレンピペリジニウム）

:

Salcare SC30（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製品）、マーコート100（以上、ナルコジャパン社製品）、アデカカチオエースPD-50（以上、旭電化工業社製品）、コスモートVG（以上、センカ社製品）、リポフローKYコンク（以上、ライオン社製品）、MEポリマーH40W（以上、東邦化学工業社製品）等

[0035] (4) ポリクオタニウムー7（塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリルアミド共重合体）:

マーコート2200、マーコート550、マーコート740、マーコートS（以上、ナルコジャパン社製品）、リポフローMN-S、リポフローMN（以上、ライオン社製品）、MEポリマー09W（以上、東邦化学工業社製品）等

[0036] (5) ポリクオタニウムー22（塩化ジメチルアリルアンモニウム・アクリル酸共重合体、同液）:

マーコート280、マーコート295（以上、ナルコジャパン社製品）等

[0037] (6) ポリクオタニウムー24（塩化O-〔2-ヒドロキシ-3-（ラウリルジメチルアンモニオ）プロピル〕ヒドロキシエチルセルロース）:

Quatrisoft Polymer LM-200（以上、ダウ・ケミカル日本／Amerchol社製品）等

[0038] (7) ポリクオタニウムー47:

マーコート2001（以上、ナルコジャパン社製品）

[0039] (8) ポリクオタニウムー53:

マーコート2003、マーコート5300（以上、ナルコジャパン社製品）

[0040] (9) グアーヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド（塩化O-〔2-ヒドロキシ-3-（トリメチルアンモニオ）プロピル〕グアーガム、カチオン

化グアーガム) :

ジャガーC-13S、ジャガー14S、ジャガー17 (以上、三晶/Rodia社製品)、ネオビスコCSシリーズ (以上、三晶社製品)、カチナールCG-100、カチナールS (以上、東邦化学工業社製品) 等

[0041] (10) カチオン化デキストラン-2 (塩化O-[2-ヒドロキシー-3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]デキストラン) :

CDC、CDC-L、CDC-H (以上、名糖産業社製品) 等

[0042] (11) 塩化ヒドロキシプロピルトリモニウムデンプン (塩化O-[2-ヒドロキシー-3-(トリメチルアンモニオ)プロピル]デンプン液) :

SENSOMER CI-50 (以上、ナルコジャパン社製品)

[0043] その他、本発明で好ましく用いられるカチオン性ポリマーとして、下記一般式(I)で表されるカチオン性ビニル単量体(A)に相当する構成単位(すなわち、下記一般式(I)で表されるカチオン性ビニル単量体(A)由来の構成単位)と、下記一般式(II)および/または(III)で表されるノニオン性ビニル系単量体(B)に相当する構成単位(すなわち、下記一般式(II)および/または(III)で表されるノニオン性ビニル系単量体(B)由来の構成単位)とを含む共重合体であり、その全構成単位に対するカチオン性ビニル系単量体(A)に相当する構成単位の割合が10~80重量%であり、かつ当該共重合体の重量平均分子量が10,000~2,000,000であるカチオン性ポリマー(以下、このカチオン性ポリマーを「カチオン性ポリマーA/B」と称す場合がある。)が挙げられる。

[0044]
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CO}(\text{O})_a-(\text{NH})_{1-a}-(\text{CH}_2)_b-\text{N}^+\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\cdot\text{X}^-\cdots(\text{I})$$

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して炭素数1~24のアルキル基、炭素数1~24のアリール基または炭素数1~24のアラルキル基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1~24のアルキル基、炭素数1~24のアリール基、炭素数1~24のアラルキル基または $-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{OH})-\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\cdot\text{Y}^-$ を表し、 R^5 、 R^6 および R^7

はそれぞれ独立して炭素数 1 ～ 24 のアルキル基、炭素数 1 ～ 24 のアリー
ル基または炭素数 1 ～ 24 のアラルキル基を表し、X⁻およびY⁻はそれぞれ
独立してアニオンを表し、a は 0 または 1 を表し、b は 1 ～ 10 の整数を表
す。)



(式中、R⁸は水素原子またはメチル基を表し、Zは2個以上のヒドロキシル
基を含む2価の連結基を表す。)



(式中、R⁹は水素原子またはメチル基を表し、R¹⁰およびR¹¹はそれぞれ独
立して水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、または炭素数 1 ～ 4 のヒドロ
キシアルキル基を表す。)

[0047] 以下に、このカチオン性ポリマーA/Bについて説明する。

[0048] なお、本明細書において「カチオン性基」とは、例えば4級アミンの窒素
原子のような正に帯電した原子を含む官能基を意味し、塩になっていても、
溶液中で電離した状態でも構わない。また、「カチオン性単量体」および「
カチオン性ポリマー」とは、正に帯電した原子を含む単量体および重合体（
共重合体を含む）をそれぞれ意味する。また、「ノニオン性単量体」とは、
電荷を有する原子を含まない電氣的に中性の単量体を意味する。また、前記
「カチオン性基」、「カチオン性ポリマー」、「カチオン性単量体」などで
使われる「カチオン性」とは、いわゆる「両性」といわれる正電荷を有する
原子と負電荷を有する原子の両者を有するものを含まないものである。

また、本明細書において「ポリマー」とは天然物由来のポリマーをも含む
ものとする。また、(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタクリレー
トとの総称である。(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイル、(メ
タ)アクリル酸についても同様である。

[0049] 前記カチオン性ビニル系単量体(A)としては、前記一般式(I)で表さ
れる(メタ)アクリル系4級アンモニウム塩であれば特に限定されず、例え
ば、N-メタクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウ

ムクロライド等の（メタ）アクリル酸エステル系4級アンモニウム塩や、N-メタクリロイルアミノプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド等の（メタ）アクリルアミド系4級アンモニウム塩が挙げられる。

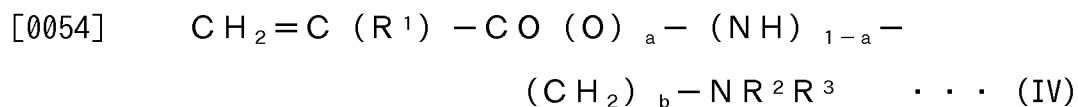
[0050] 一般式（I）において、 R^1 はメチル基が好ましい。 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して炭素数1～24のアルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。 R^4 は炭素数1～24のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基またはブチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。 $R^5 \sim R^7$ はそれぞれ独立して炭素数1～24のアルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。 X^- および Y^- で表されるアニオンとしては、それぞれ独立してハロゲンイオンが好ましく、塩素イオン、沃素イオンまたは臭素イオンがより好ましい。 b は1～5の整数が好ましく、2または3がより好ましい。

[0051] カチオン性ビニル系単量体（A）の具体例を例示すると、N-（メタ）アクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-（メタ）アクリロイルオキシエチル-N-エチル-N, N-ジメチルアンモニウム=モノエチル硫酸塩、N-（メタ）アクリロイルオキシエチル-N, N, N-トリエチルオキシエチルアンモニウム=モノエチル硫酸塩、N-[3- {N'-（メタ）アクリロイルオキシエチル-N'} , N'-ジメチルアンモニウム} -2-ヒドロキシプロピル]-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-[3- {N'-（メタ）アクリロイルオキシエチル-N'} , N'-ジエチルアンモニウム} -2-ヒドロキシプロピル]-N, N, N-トリエチルアンモニウムクロライド等のカチオン性基を有する（メタ）アクリル酸エステル類；N-（メタ）アクリロイルアミノプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-（メタ）アクリロイルアミノプロピル-N-エチル-N, N-ジメチルアンモニウム=モノエチル硫酸塩、N-（メタ）アクリロイルアミノプロピル-N, N-ジエチル-N-メチルアンモニウムクロライド、N-（メタ）アクリロイルアミノプロピル-N, N-ジエチル-N-メチルアンモニウム=モノメチル硫酸塩

、N－[3－{N'－(メタ)アクリロイルアミノプロピル－N'，N'－ジメチルアンモニウム}－2－ヒドロキシプロピル]－N，N，N－トリメチルアンモニウムクロライド、N－[3－{N'－(メタ)アクリロイルアミノプロピル－N'，N'－ジエチルアンモニウム}－2－ヒドロキシプロピル]－N，N，N－トリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性基を有する(メタ)アクリルアミド類等が挙げられる。

[0052] カチオン性ビニル系単量体(A)としては、なかでも、N－(メタ)アクリロイルオキシエチル－N，N，N－トリメチルアンモニウムクロライド、N－(メタ)アクリロイルアミノプロピル－N，N，N－トリメチルアンモニウムクロライドが好ましく用いられ、特にN－(メタ)アクリロイルオキシエチル－N，N，N－トリメチルアンモニウムクロライドが好ましい。

[0053] カチオン性ポリマーA/B中のカチオン性ビニル系単量体(A)に相当する構成単位は、例えば、上述のようなカチオン性ビニル系単量体(A)を重合しても得られるが、下記一般式(IV)で表されるカチオン性ビニル系単量体の前駆体を共重合させた後に、カチオン化剤によりカチオン化反応を行うことで共重合体をカチオン化処理し、対応するカチオン基を有する構造に変換することによっても得ることができる。



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 a 、 b は前記一般式(I)におけると同義であり、好ましいものも同様である。)

[0055] 上記一般式(IV)で表されるカチオン性ビニル系単量体の前駆体としては、例えば、N－(メタ)アクリロイルオキシエチル－N，N－ジメチルアミン、N－(メタ)アクリロイルオキシエチル－N，N－ジエチルアミン等の三級アミン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル類；N－(メタ)アクリロイルアミノプロピル－N，N－ジメチルアミン、N－(メタ)アクリロイルアミノプロピル－N，N－ジエチルアミン等の三級アミン構造を有する(メタ)アクリルアミド類などが挙げられる。

[0056] カチオン化剤としては、メチルクロリライド等のアルキルハライドおよび 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン基含有カチオン化剤等が挙げられる。カチオン化反応は、例えば、共重合体の溶液にカチオン化剤を添加し、20～100℃、1～20時間の条件で行うことができる。

[0057] なお、カチオン性ビニル系単量体 (A) またはその前駆体は、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0058] カチオン性ポリマー A/B 中のカチオン性ビニル系単量体 (A) に相当する構成単位の含有量は、好ましくは 10 重量%以上、より好ましくは 20 重量%以上、更に好ましくは 25 重量%以上であって、好ましくは 80 重量%以下、より好ましくは 70 重量%以下、更に好ましくは 60 重量%以下である。このカチオン性ビニル系単量体 (A) に相当する構成単位は、毛髪処理剤中でアニオン界面活性剤が併用された場合、これとコンプレックスを形成し、カチオン性ポリマー A/B 中を毛髪に付着しやすくするものと考えられる。カチオン性ビニル系単量体 (A) に相当する構成単位を 10 重量%以上にすることにより、アニオン界面活性剤とより十分なコンプレックスを形成でき、毛髪等への吸着力をより十分に保つことができ、また 80 重量%以下とすることによって凝集などを生じさせずに毛髪処理剤に配合することができるため好ましい。

[0059] 前記ノニオン性ビニル系単量体 (B) としては、前記一般式 (II) または (III) で表されるものであれば特に限定されない。ノニオン性ビニル系単量体 (B) は、ノニオン性ビニル系単量体 (B) に由来する親水性によりカチオン性ポリマー A/B に親水性を付与する効果があり、これによりカチオン性ポリマー A/B の水溶性を高めると共に、カチオン性ポリマー A/B が界面活性剤とコンプレックスを形成した際にも、カチオン性ポリマー A/B の水溶性を維持させるものと考えられる。

[0060] 一般式 (II) で表されるノニオン性ビニル系単量体 (B) (以下「ノニオン性ビニル系単量体 (B-II)」と称す場合がある。) としては、この式に

含まれるものであれば特に制限されないが、Zは炭素数2～9の連結基であって、酸素原子および／または窒素原子を含んでいてもよい2個以上のヒドロキシル基を含む2価の連結基であることが好ましい。より好ましくはZが $\{-(CH_2)_c-(CR^{12}R^{13})_d-(CHOH)_e-(CH_2O)_f-\}$ で表され、 R^{12} および R^{13} はそれぞれ独立して炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のヒドロキシルアルキル基を表し、cは1～4の整数、dは0または1、eは1～6の整数、fは0～2の整数で表される、2個以上のヒドロキシル基を含む2価の連結基である。ここで、 $\{ \}$ 内の $-(CH_2)-$ 、 $-(CR^{12}R^{13})-$ 、 $-(CHOH)-$ および $-(CH_2O)-$ の4種の連結基の順序は任意であり、ランダムに存在していても良い。例えばcが2、dが0、eが1、fが0の場合には、 $\{ \}$ 内の構造は $\{-(CH_2)-(CH_2)-(CHOH)-\}$ であっても、 $\{-(CH_2)-(CHOH)-(CH_2)-\}$ であってもよい。特に好ましくはZが $\{-(CH_2)_c-(CHOH)_e-\}$ 、 $\{-(CH_2)_c-(CR^{12}R^{13})-(CHOH)-\}$ 、または $\{-[(CH_2)-(CHOH)-(CH_2O)]_g-\}$ で表され、 R^{12} 、 R^{13} 、およびc、eは上記と同様であり、gは1～3の整数で表される、2個以上のヒドロキシル基を含む2価の連結基である。

[0061] ノニオン性ビニル系単量体(B-II)としては、例えば、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,3,4-トリヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ジグリセリン(メタ)アクリレート、トリグリセリン(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、最も好ましくは2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートである。

[0062] 一般式(III)で表されるノニオン性ビニル系単量体(B)(以下「ノニオン性ビニル系単量体(B-III)」と称す場合がある。)としては、この式に含まれるものであれば特に限定されないが、 R^9 としては水素原子が好ましい。 R^{10} および R^{11} の炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のヒド

ロキシアシル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。R¹⁰とR¹¹の炭素数の和は2以上4以下が好ましく、最も好ましくは2である。

[0063] ノニオン性ビニル系単量体 (B-III) としては、例えば、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-エチル (メタ) アクリルアミド、N-プロピル (メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル (メタ) アクリルアミドなどのアルキルアクリルアミド類；N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミドなどのジアルキルアクリルアミド類；N-ヒドロキシメチル (メタ) アクリルアミド、N- (2-ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N, N-ビス (ヒドロキシメチル) (メタ) アクリルアミド、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミドなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミド類；などが挙げられ、特にN- (2-ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミドが好ましい。

[0064] ノニオン性ビニル系単量体 (B) は1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。具体的には、一般式 (II) で表されるノニオン性ビニル系単量体 (B-II) 及び一般式 (III) で表されるノニオン性ビニル系単量体 (B-III) のいずれか一方を2種類以上併用してもよいし、ノニオン性ビニル系単量体 (B-II) の1種類以上及びノニオン性ビニル系単量体 (B-III) の1種類以上を併用してもよい。毛髪処理剤における、金属ピリチオン塩の残留性がより向上することから、ノニオン性ビニル系単量体 (B-II) の1種類以上及びノニオン性ビニル系単量体 (B-III) の1種類以上を併用することが好ましい。

[0065] カチオン性ポリマー A/B 中のノニオン性ビニル系単量体 (B) に相当する構造単位の含有量は、好ましくは20重量%以上、より好ましくは30重量%以上、更に好ましくは40重量%以上であって、好ましくは90重量%以下、より好ましくは80重量%以下、更に好ましくは75重量%以下であ

る。このノニオン性ビニル系単量体（B）に相当する構造単位を20重量%以上にするにより、カチオン性ポリマーA/Bの水溶性が高くなり、例えばアニオン界面活性剤とコンプレックスを形成した際であっても十分な水溶性を維持することが可能であり、また90重量%以下にすることによってアニオン界面活性剤とのコンプレックスを維持する上で好ましい。

[0066] カチオン性ポリマーA/B中には、更に他のビニル系単量体に由来する構造単位を含有させてもよい。但し、カチオン性ポリマーA/B中にアニオン性の官能基が存在すると特にアニオン界面活性剤を用いる場合にはコンプレックス形成の障害となる場合があるので、アニオン性の官能基の少ないものが好ましく（例えば、全官能基の10モル%以下）、これを実質的に含まないものであれば更に好ましい。ここで、実質的に含まないとは、例えばpH3～8においてアニオン性を示さないものをいう。

[0067] 上記他のビニル系単量体としては、炭素数1～22のアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルや、炭素数1～22のアルキルアミンと（メタ）アクリル酸とのアミド、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール等と（メタ）アクリル酸とのモノエステル、更にはこのモノエステルの水酸基がメタノールやエタノール等でエーテル化されたエステル、（メタ）アクロイルモルホリン、ヒドロキシメチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミドなどのノニオン性単量体；N,N-ジメチル-N,N-ジアリルアンモニウムクロライド等のジアリル系4級アンモニウム塩や、L-アルギニンとグリシジルメタクリレートの反応物等のアミノ酸系のカチオン性単量体；ベタイン基含有（メタ）アクリルエステル、ベタイン基含有（メタ）アクリルアミドなどの両性単量体；アミノキシド基含有（メタ）アクリルエステル、アミノキシド基含有（メタ）アクリルアミドなどの半極性単量体などが挙げられる。

[0068] カチオン性ポリマーA/B中の他のビニル系単量体に由来する構造単位の含有量は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において適宜定めることができる。例えば、水溶性樹脂としての溶解性や、毛髪処理剤に用いる場合にはコ

ンディショニング効果等を阻害しない範囲で適宜定めることができる。一般的には、カチオン性ポリマーA/B中の30重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましい。

[0069] カチオン性ポリマーA/B中のカチオン性ビニル系単量体(A)に相当する構成単位、ノニオン性ビニル系単量体(B)に相当する構成単位、およびその他のビニル系単量体に由来する構成単位の含有量は、カチオン性ポリマーA/Bを製造するに際して使用した各単量体の量から求めることもできるが、水酸基やアミド結合部位のIR吸収や、水酸基やアミド結合部位、カチオン基に隣接するメチル基の $^1\text{H-NMR}$ 、あるいはそれらの $^{13}\text{C-NMR}$ 等により測定することができる。

[0070] カチオン性ポリマーA/Bは、カチオン性ビニル系単量体(A)に相当する構成単位を含むことによりカチオン性基を有し、また、ヒドロキシル基を有するノニオン性ビニル系単量体(B-II)および/またはヒドロキシルアルキル基もしくはアミド基を有する場合のあるノニオン性ビニル系単量体(B-III)に相当する構成単位を含むことにより、ヒドロキシル基及びノニオン性置換基のみを有するアミド基のうち、少なくとも一方の官能基を含む。

[0071] カチオン性ポリマーA/Bが有するカチオン性基の量の上限は、通常10.0 meq/g、好ましくは5.0 meq/gであり、下限は通常0.1 meq/g、好ましくは0.4 meq/gである。カチオン性基の量が10.0 meq/g以下であると毛髪処理剤に配合したときに凝集物が生成し難く、配合性が良好であり、0.1 meq/g以上であると毛髪処理剤として用いたときに毛髪への吸着性が良好となる。

[0072] また、カチオン性ポリマーA/Bが有するヒドロキシル基の量の上限は、通常20.0 meq/g、好ましくは15.0 meq/g、特に好ましいのは10.0 meq/gであり、下限は、通常、1.5 meq/g、好ましくは2.0 meq/g、特に好ましいのは2.5 meq/gである。また、ノニオン性置換基のみを有するアミド基の量の上限は通常10.0 meq/g、好ましくは8.0 meq/g、更に好ましいのは6.0 meq/gであり、

下限は通常 1.5 meq/g、好ましくは 2.0 meq/g、更に好ましいのは 2.5 meq/g である。

[0073] カチオン性ポリマー A/B は、上記ヒドロキシル基の量、および上記ノニオン性置換基のみを有するアミド基の量、のうちの少なくとも一方を満たすものである。ただし、カチオン性ポリマー A/B が、ノニオン性置換基のみを有するアミド基を含まないものである場合には、ヒドロキシル基の量が 4.2 meq/g 以上であることが、金属ピリチオン塩吸着効果を高めるために好ましい。ヒドロキシル基の量が 20.0 meq/g 以下であることにより、カチオン性ポリマー A/B の親水性が抑えられ、すすぎ時の析出物が生成し易くなる。また、ヒドロキシル基の量が 1.5 meq/g 以上、またはノニオン性置換基のみを有するアミド基の量が 1.5 meq/g 以上であると金属ピリチオン塩の吸着性が良好となる。

[0074] 従って、カチオン性ポリマー A/B は、ヒドロキシル基及びノニオン性置換基のみを有するアミド基のうちの少なくとも一方を含み、該ヒドロキシル基の量が 1.5～20.0 meq/g、該ノニオン性置換基のみを有するアミド基の量が 1.5～10.0 meq/g であって、更にカチオン性基の量が 0.1～10 meq/g であることが好ましい。

なお、ここで、各官能基の量はカチオン性ポリマー A/B の 1 g あたりの官能基のミリグラム当量を表し、種々の方法により決定・分析可能であるが、当該カチオン性ポリマー A/B の合成時の仕込量の値と見なすことが簡便であり、後述の実施例においてもこの方法を用いている。

[0075] 本発明で用いるカチオン性ポリマー A/B は、常温、すなわち 25℃で、5重量%以上の濃度の水溶液を形成し得る程度の水への溶解性を有することが好ましい。すなわち、5重量%以上の濃度の水溶液の波長 550 nm での水に対する透過率が 80%以上であり、水溶液が均一かつ安定であるような水溶性樹脂であることが好ましい。さらに好ましいものは、20重量%以上の濃度の水溶液を形成し得るものである。

[0076] 本発明に係るカチオン性ポリマー A/B は、例えば、それぞれの構成単位

を与える単量体またはその前駆体を混合し、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の重合反応により共重合させた後、必要に応じてカチオン化反応を行うことにより製造することができる。

[0077] 重合反応は水および／または親水性有機溶媒中で行うのが好ましい。親水性有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール等のアルコール系溶媒；等が挙げられる。この水および／または親水性有機溶媒は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。中でもアルコール系溶媒および／または水を用いることが好ましい。

[0078] 重合反応には重合開始剤を用いてもよく、重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物、過硫酸塩、またはそのレドックス系など、特に限定することなく用いることができる。重合開始剤は反応に用いる全単量体に対して、0.01～5重量%の範囲で用いることが好ましく、0.1～3重量%の範囲で用いることがより好ましい。

[0079] 重合反応は、例えば、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、好ましくは30～120℃、より好ましくは40～100℃で通常1～30時間行うことができる。重合反応終了後は、生成した共重合体を、溶媒留去、貧溶媒の添加など適宜の手段で反応液から単離するとよい。このようにして得ら

れたカチオン性ポリマー A/B はそのまま、または更に精製して本発明の抗菌性分散液の製造に用いることができる。精製は再沈澱、溶媒洗浄、膜分離など、適宜の手段を必要に応じて組み合わせて行うことができる。

[0080] 本発明で用いるカチオン性ポリマー A/B としては、ランダム共重合体やブロック共重合体、グラフト共重合体など任意の構造のものを利用することができ、特に限定されない。ランダム共重合体は、重合に用いる全単量体を混合した状態に開始剤を添加して一度に反応させる方法や、単量体の一部或いは全量を滴下しながら徐々に反応させる方法等により合成することができる。単量体組成を変化させながら滴下して重合することも出来る。ブロック共重合体は、公知のラジカル開始剤または触媒などを利用して合成することができる。グラフト共重合体は、ビニル系官能基を有するマクロマーを利用する方法や、反応性官能基を有する重合体同士を反応させる方法等により合成することができる。

[0081] なかでも、特別な工程を必要とせず安価な原料から合成することができるものが工業的な利用価値が高く望ましく、通常の原料を利用し最も簡便に製造しうるランダム共重合体が最も好ましい。

[0082] なお、カチオン性ポリマー A/B を抗菌性分散液に配合する際に、複数種の共重合体を併用することもできる。その場合にはカチオン性ポリマー A/B を別々に合成した後混合して配合することもできる。或いは、まず 1 種のカチオン性ポリマー A/B を製造し、その反応液中に他の種類のカチオン性ポリマー A/B を構成する単量体成分を添加して重合させることで、二種類のカチオン性ポリマー A/B の混合物を得ることができる。同様に単量体成分添加と重合を繰り返せば、更に多種類のカチオン性ポリマー A/B の混合物を得ることもできる。本発明においては、簡便に製造しうる後者の方法が好ましい。

[0083] カチオン性ポリマー A/B の重量平均分子量は 10,000~2,000,000 が好ましい。重量平均分子量を 10,000 以上とすることにより、抗菌性分散液中の多価金属ピリチオン塩を安定に分散させることができる。

。カチオン性ポリマーA／Bの重量平均分子量はより好ましくは100,000以上であり、更に好ましくは200,000以上である。また、カチオン性ポリマーA／Bの重量平均分子量を2,000,000以下とすることにより、カチオン性ポリマーA／Bの溶液粘度を適度に保つことができ、配合性が高まり、製造上取り扱いもより容易になる。カチオン性ポリマーA／Bの重量平均分子量はより好ましくは1,000,000以下であり、更に好ましくは700,000以下である。

カチオン性ポリマーA／Bの重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（例えば、展開溶媒として、水／メタノール／酢酸／酢酸ナトリウムを用いる）により測定し、標準物質としてポリエチレングリコールを使用することにより決定することができる。

[0084] また、カチオン性ポリマーA／Bの溶液粘度は適度な範囲であることが好ましく、例えば、20重量%以上の濃度で低粘度の水溶液が調製できる程度であることが好ましい。より好ましくは25℃におけるカチオン性ポリマーA／Bの20重量%水溶液の粘度が100,000 mPa・s以下であり、より好ましくは50,000 mPa・s以下であり、更に好ましくは20,000 mPa・s以下であり、最も好ましくは5,000 mPa・s以下である。但し、通常この粘度は10 mPa・s以上である。これは、高濃度にした方が抗菌性分散液にカチオン性ポリマーA／Bを配合した際に必要以上に抗菌性成分の濃度が希釈されず、また、高濃度の抗菌性分散液が不必要に高粘度化されることなく調製が可能となり、その結果、抗菌性分散液である製品の輸送が容易となるためであり、高濃度で低粘性の溶液とすることができることが好ましいことによる。

[0085] 上記粘度の調整は、例えば、カチオン性ポリマーA／Bの重合度を制御することによって行うことができる。また多官能アクリレートなどの架橋剤を添加したり、その添加量を増減することによっても分子量および粘度を制御することができる。但し架橋剤は少しでも添加しすぎると分子量および粘度が急激に増大してしまうなど、工業的に製造する上では制御が困難な面があ

る。分子量および粘度が大きくなりすぎると、前述のように配合性が低下することがあり好ましくない。このため架橋剤を使用する際の添加量は、重合に際して分子量が増大しない範囲の量とするのが好ましい。例えば、カチオン性ポリマー A/B の量に対して 0.1 重量%以下であり、より好ましくは 0.01 重量%以下である。最も好ましくはカチオン性ポリマー A/B の重合の際に架橋剤を用いず、カチオン性ポリマー A/B の構成成分として架橋剤を含まないことである。

[0086] カチオン性ポリマー A/B の分子量の制御方法としては、重合の際に連鎖移動剤を使用する方法もある。連鎖移動剤を添加すると分子量を小さくすることができる。但し、その添加量が多すぎると分子量が小さくなりすぎるなど、工業的に製造する上では制御が困難な面がある。また、連鎖移動剤として一般に使用されるチオール類、例えばチオグリコール、アルキルチオール、チオグリコール酸などは臭気による環境悪化の原因となる欠点もある。従って連鎖移動剤は用いないことが好ましい。

[0087] [非アニオン性の界面活性剤]

本発明で用いる非アニオン性の界面活性剤は、抗菌性分散液の湿潤分散剤、乳化剤、増粘剤として機能するものであり、アニオン性以外の界面活性剤、即ち、ノニオン性、両性、またはカチオン性の界面活性剤、ポリエーテル変性シリコーン等のシリコーン系や含フッ素系などの特殊な界面活性剤が挙げられる。好ましくは、ノニオン性、または両性の界面活性剤であり、カチオン性ポリマーとの混合相性および分散安定性の効果の面から、さらに好ましくはノニオン性界面活性剤である。なお、界面活性剤は通常、水溶性のものであり、その分子量は、通常、数十～15万程度、好ましくは数百～10万程度である。

[0088] ノニオン性界面活性剤としては、好ましくは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレン誘導体、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール、アルキル

アルカノールアミド、および、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレンのコポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体であるノニオン性の水溶性ポリマーが挙げられる。

また、アルキルアルカノールアミドとしては、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド（コカミドDEA）、ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド（コカミドMEA）、ラウリン酸ジエタノールアミド（ラウラミドDEA）、ヤシ油脂肪酸N-メチルエタノールアミド等が好適に挙げられる。

特に好ましくは、HLBが10～20であるポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレン誘導体、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール、アルキルアルカノールアミド、および、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレンのコポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体であるノニオン性の水溶性ポリマーが挙げられる。とりわけ好ましくは、HLBが10～20であるポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレン誘導体、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、およびヒドロキシエチルセルロースが挙げられる。

また、両性の界面活性剤としては、好ましくは、両性系アクリル樹脂又はラウリルヒドロキシスルホベタインが挙げられる。

[0089] ノニオン性界面活性剤のHLBが10以上では、通常、親水性基を外側に向けた親水性ミセルを形成し、O/W型乳化や、水系での湿潤分散・可溶化等の界面活性作用が発現されるため好ましい。なお、HLBの上限はその定義上、20である。従って、ノニオン性界面活性剤のHLBは10～20であることが好ましい。

[0090] 以下に本発明で用い得る非アニオン性の界面活性剤の製品名を挙げるが、本発明で用いる非アニオン性の界面活性剤は、何らこれらに限定されるものではない。

[0091] <ポリオキシエチレンアルキルエーテル>

花王（株）製「エマルゲン４２０」（ポリオキシエチレン（１３）オレイルエーテル、HLB＝１３．６）

東邦化学工業（株）製「ペグノールＯ－１６Ａ」（ポリオキシエチレンオレイルエーテル、HLB＝１４．５）

花王（株）製「エマルゲン４０９Ｖ」（ポリオキシエチレン（９）オレイルエーテル、HLB＝１２．０）

花王（株）製「エマルゲン１０９Ｐ」（ポリオキシエチレン（９）ラウリルエーテル、HLB＝１３．６）

花王（株）製「エマルゲン１２３Ｐ」（ポリオキシエチレン（２３）ラウリルエーテル、HLB＝１６．９）

花王（株）製「エマルゲン７０９」（ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、HLB＝１３．３）

花王（株）製「エマルゲン１１３５Ｓ－７０」（ポリオキシエチレンアルキルエーテル、HLB＝１７．９）

[0092] <ポリオキシエチレンアルキレン誘導体>

花王（株）製「エマルゲンＡ－６０」（ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、HLB＝１２．８）

第一工業製薬（株）「ノイゲンＥＡ－１３７」（同上）

<ポリオキシエチレン脂肪酸エステル>

花王（株）製「エマノーン３１９９Ｖ」（ポリオキシエチレンモノステアレート、HLB＝１９．４）

花王（株）製「エマノーン４１１０」（ポリオキシエチレン（１０）モノオレート、HLB＝１１．６）

花王（株）製「エマノーン１１１２」（ポリオキシエチレン（１２）モノ

ラウレート、HLB=13.7)

[0093] <ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル>

三洋化成(株)製「イオネットT-80V」(ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレエート、HLB=15.0)

第一工業製薬(株)製「ソルゲンTW-80」(同上)

花王(株)製「レオドールTW-O120」(同上)

花王(株)製「レオドールTW-L120」(ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート、HLB=16.7)

[0094] <ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル>

花王(株)製「レオドール460V」(テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット(60E.O.))、HLB=13.8)

[0095] <ポリエチレングリコール>

和光純薬工業(株)製「PEG1000」(ポリエチレングリコール1000)

東邦化学工業(株)製「トーホーポリエチレングリコール1000」(同上)

東邦化学工業(株)製「トーホーポリエチレングリコール6000」(ポリエチレングリコール6000)

東邦化学工業(株)「トーホーポリエチレングリコール1500」(ポリエチレングリコール1500)

第一工業製薬(株)製「PEG1540」(ポリエチレングリコール1540)

第一工業製薬(株)製「PEG2000」(ポリエチレングリコール2000)

第一工業製薬(株)製「PEG4000」(ポリエチレングリコール4000)

第一工業製薬(株)製「PEG6000」(ポリエチレングリコール6000)

[0096] <アルキルアルカノールアミド>

- ・ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド（コカミドDEA）
第一工業製薬（株）製「ダイヤノールCDE」
東邦化学工業（株）製「トーホールN-220XM」
- ・ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド（コカミドMEA）
第一工業製薬（株）製「ダイヤノールCME」
東邦化学工業（株）製「トーホールN-120」
- ・ラウリン酸ジエタノールアミド（ラウラミドDEA）
花王（株）製「アミノーンL-02」
東邦化学工業（株）製「トーホールN-230X」
- ・ヤシ油脂肪酸N-メチルエタノールアミド
花王（株）製「アミノーンC-11S」

[0097] <ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレンのコポリマー>

- 花王（株）製「エマルゲンPP-290」（ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン＝160／30、コポリマー）
第一工業製薬（株）「エパン680」（同上）

[0098] <ポリビニルピロリドン>

- ISP社製「PVP K15」、「PVP K30」、「PVP K60」
、「PVP K90」、「PVP K120」
第一製薬工業（株）製「PVP K15」、「PVP K30」、「PVP K60」、「PVP K90」

[0099] <ポリビニルアルコール>

- クラレ（株）製「クラレポバールPVA-120」
日本合成化学工業（株）製「ゴーセノールNL-05」
日本合成化学工業（株）製「ゴーセノールGL-03」

[0100] <ヒドロキシエチルセルロース>

- 和光純薬工業（株）製「HEC」（ヒドロキシエチルセルロース）
ダイセルファインケム（株）製「HECダイセルSE400」

ダイセルファインケム（株）製「HECダイセルSE500」

ダイセルファインケム（株）製「HECダイセルSE600」

ダイセルファインケム（株）製「HECダイセルSE900」

[0101] <両性系>

三菱化学（株）製「ユカフォーマー204W」（両性系アクリル樹脂）

花王（株）製「アンヒトール20HD」（ラウリルヒドロキシスルホベタイン）

[0102] 本発明の抗菌性分散液中には、上述のノニオン性界面活性剤等の非アニオン性の界面活性剤の1種のみが含まれていてもよく、2種以上が含まれていてもよい。

特に、HLBが10～20であるポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール、およびヒドロキシエチルセルロースからなる群より選ばれる2種以上のノニオン性界面活性剤を含む場合は、金属ピリチオン塩の凝集抑制効果及び沈降防止効果に優れている。

[0103] [配合割合]

本発明の抗菌性分散液の金属ピリチオン塩の含有量は、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上で、好ましくは70重量%以下、より好ましくは60重量%以下、特に好ましくは50重量%以下である。

金属ピリチオン塩の含有量が上記下限以上であることにより、抗菌性分散液としての金属ピリチオン塩の必要量を満たすことができ、上記上限以下であることにより、他の成分による分散安定性、機能性を得ることができる。

[0104] 本発明の抗菌性分散液のカチオン性ポリマーの含有量は、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上、特に好ましくは1重量%以上で、好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下、特に好ましくは25重量%以下である。

カチオン性ポリマーの含有量が上記下限以上であることによりカチオン性ポリマーを配合することによる機能性を得ることができ、上記上限以下であ

ることにより、金属ピリチオン塩や非アニオン性の界面活性剤の含有量を十分量として分散安定性、抗菌性に優れた抗菌性分散液とすることができる。

[0105] 本発明の抗菌性分散液の非アニオン性の界面活性剤の含有量は、好ましくは0.01重量%以上、より好ましくは0.05重量%以上、特に好ましくは0.1重量%以上で、好ましくは25重量%以下、より好ましくは15重量%以下、特に好ましくは10重量%以下である。

非アニオン性の界面活性剤の含有量が上記下限以上であることにより非アニオン性の界面活性剤を配合することによる分散安定性の向上効果を十分に得ることができ、上記上限以下であることにより、金属ピリチオン塩やカチオン性ポリマーの含有量を十分量として抗菌性、機能性に優れた抗菌性分散液とすることができる。

[0106] 特に、本発明の抗菌性分散液に含まれる金属ピリチオン塩とカチオン性ポリマーの含有量比は、重量比で金属ピリチオン塩／カチオン性ポリマー＝1／1～50／1であることが好ましく、1／1～25／1であることがより好ましく、1／1～10／1であることが特に好ましい。

[0107] また、本発明の抗菌性分散液に含まれる金属ピリチオン塩と非アニオン性の界面活性剤の含有量比は、重量比で金属ピリチオン塩／非アニオン性の界面活性剤＝10000／1～1／1であることが好ましく、1000／1～2／1であることがより好ましく、100／1～3／1であることが特に好ましい。金属ピリチオン塩／非アニオン性の界面活性剤比をこの範囲とすることにより、良好な分散安定性を得ることができる。

[0108] 本発明の抗菌性分散液は、一般的には、金属ピリチオン塩とカチオン性ポリマーと非アニオン性の界面活性剤とを好ましくは上記の範囲で含む水分散液であり、上記成分含有量の残分は水となる。通常、本発明の抗菌性分散液の水含有量は10～80重量%程度である。

[0109] なお、本発明の抗菌性分散液は、金属ピリチオン塩、カチオン性ポリマーおよび非アニオン性の界面活性剤以外の他の成分、例えば、金属ピリチオン塩以外の抗菌性分（例えば防腐剤）、NaCl等の無機塩、pH調整剤、香

料、アニオン性界面活性剤等を本発明の目的を損なわない範囲で含有していてもよい。

[0110] [製造方法]

本発明の抗菌性分散液の製造方法には特に制限はないが、粉体の金属ピリチオン塩を用いる場合には、金属ピリチオン塩とカチオン性ポリマーと水とを粉碎混合して金属ピリチオン塩濃度30～80重量%程度の分散液前駆体を得、必要に応じて、この分散液前駆体に更にカチオン性ポリマーや非アニオン性の界面活性剤を添加混合し、必要に応じて水を添加して濃度調整を行って、抗菌性分散液を得る方法が挙げられる。

または、金属ピリチオン塩と非アニオン性の界面活性剤とカチオン性ポリマーと水とを粉碎混合して金属ピリチオン塩濃度30～80重量%程度の分散液前駆体を得、必要に応じて、この分散液前駆体に更にカチオン性ポリマーや非アニオン性の界面活性剤を添加混合し、必要に応じて水を添加して濃度調整を行って、抗菌性分散液を得る方法が挙げられる。

[0111] また、水分散液として供給される金属ピリチオン塩であれば、この金属ピリチオン塩の水分散液に対して所定量の非アニオン性の界面活性剤とカチオン性ポリマーと、必要に応じて更に水を加えて濃度調整を行って混合すればよい。

[0112] なお、本発明の抗菌性分散液に含まれる金属ピリチオン塩は、例えば後述の実施例の項に記載される方法で粒度分布を測定した場合、好ましくは D_{50} が0.1～5 μm 程度であり、より好ましくは D_{50} が0.1～2 μm 程度である。

実施例

[0113] 以下に製造例、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は何ら以下の実施例に限定されるものではない。

[0114] 以下において、用いた原材料の詳細は次の通りである。

[0115] [金属ピリチオン塩]

ZPT-100：(株)APIC製「トミサイドZPT-100」(粉末

状 ZPT)

ZPT-50 : (株) APIC 製「トミサイド ZPT-50」(ZPT の 50 重量%水分散液, $D_{50} = 0.2 \sim 0.4 \mu m$)

[0116] [カチオン性ポリマー]

カチオン性ポリマー A/B : 以下の製造例 1 で製造したカチオン性ポリマー A/B の水溶液 (固形分濃度 40 重量%)

[0117] [界面活性剤]

エマルゲン 420 : 花王 (株) 製、ポリオキシエチレン (13) オレイル エーテル、HLB = 13.6

イオネット T-80V : 三洋化成 (株) 製、ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノオレイン酸エステル、HLB = 15.0

ユカフォーマー 204W : 三菱化学 (株) 製、両性系アクリル樹脂 (固形分 17 重量%)

PVP K30 : ISP 社製、ポリビニルピロリドン、K 値 26~34

エマノーン 3199V : 花王 (株) 製、ポリオキシエチレン (12) モノラウレート、HLB = 19.4

エマノーン 4110 : 花王 (株) 製、ポリオキシエチレン (10) モノオレエート、HLB = 11.6

HEC : 和光純薬工業 (株) 製、ヒドロキシエチルセルロース

SE600 : ダイセルファインケム (株) 製、HEC ダイセル SE600

PEG1000 : 和光純薬工業 (株) 製、ポリエチレングリコール 1000

PEG6000 : 第一工業製薬 (株) 製、ポリエチレングリコール 6000

ダイヤノール CDE : 第一工業製薬 (株) 製、ヤシ油脂肪酸ジエタノール アミド (コカミド DEA)

[0118] 製造例 1 : カチオン性ポリマー A/B の製造

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管および攪拌装置を備え

た反応器に蒸留水200重量部を仕込み、カチオン性ビニル単量体（A）としてN-メタクリロイルオキシエチル-N，N，N-トリメチルアンモニウムクロライド（DMC）47重量部、ノニオン性ビニル単量体（B-II）として2，3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート（GLM）40重量部、ノニオン性ビニル単量体（B-III）としてN-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミド（HEAA）13重量部、および蒸留水10重量部からなる単量体混合液を滴下ロートに仕込み、反応器を窒素置換した後90℃まで加熱した。この反応器に、2，2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド）0.5重量部を投入後、滴下ロートから単量体混合液を4時間かけて滴下した。滴下終了後から90℃で20時間反応させた後冷却し、カチオン性ポリマーA/Bを得た。

[0119] 得られたカチオン性ポリマーA/Bの、全構成単位中の各単量体に相当する構成単位の割合は、DMC/GLM/HEAA=47/40/13（重量比）であり、重量平均分子量は325，000であり、20重量%水溶液の粘度は645 mPa・s、カチオン性基の量は1.93 meq/g、ヒドロキシル基の量は5.78 meq/gであった。なお、カチオン性ポリマーA/Bの重量平均分子量および粘度の測定は次のようにして行った。

[0120] <重量平均分子量>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（装置：東ソー株式会社製、SC8010，SD8022，RI8020，CO8011，PS8010、カラム：和光純薬工業株式会社

Wakopak（Wakobeads G-50）、展開溶媒：水/メタノール/酢酸/酢酸ナトリウム=6/4/0.3/0.41（重量比））を用いて、ポリエチレングリコールを標準物質として重量平均分子量を求めた。

[0121] <粘度>

カチオン性ポリマーA/Bの20重量%水溶液について、B型粘度計を用い、ローターNo. 2を使用して30 rpm、25℃で測定した。

[0122] 製造例2：分散液前駆体1の調製

バッチ式粉砕機（アイメックス（株）社製「レディミルRMB-02」）のベッセルに粉体のZPT「ZPT-100」を48gと、カチオン性ポリマーA/B（製造例1で製造した固形分40重量%の水溶液）を60gと、蒸留水12gを加え、さらに、0.5mmのジルコニアビーズを約223g加えた。専用のローターと共に前述のバッチ式粉砕機にセットし、回転数1701rpm（周速約4m/s）で約16時間粉砕した。蒸留水を加えて、希釈および洗浄しつつ、ジルコニアビーズを分離し、ZPTの分散液前駆体145.9g得た。

得られたZPT分散液前駆体の粒度分布を日機装（株）製「マイクロトラックMT3300EX」により測定した結果、 $D_{50}=0.400\mu\text{m}$ 、 $D_{95}=1.082\mu\text{m}$ であった。

また、HPLC-UV法にて分散液前駆体中のZPT含有量を定量した結果、34.4重量%であった。

この分散液前駆体を「分散液前駆体1」とする。

[0123] 製造例3：分散液前駆体2の調製

バッチ式粉砕機（アイメックス（株）社製「レディミルRMB-02」）のベッセルに、粉体のZPT「ZPT-100」を50gと、カチオン性ポリマーA/B（製造例1で製造した固形分40重量%の水溶液）を62.5gと、蒸留水7.5gを加え、さらに、0.5mmのジルコニアビーズを約223g加えた。専用のローターと共に前述のバッチ式粉砕機にセットし、回転数2549rpm（周速約6m/s）で約20時間粉砕した。蒸留水を加えて、希釈および洗浄しつつ、ジルコニアビーズを分離し、ZPTの暫定分散液135.7gを得た。さらに、同様にして、ZPT「ZPT-100」を50g、カチオン性ポリマーA/B（製造例1で製造した固形分40重量%の水溶液）を62.5g、前述の粉砕、ビーズ分離後の暫定分散液7.5gを加え、さらに、0.5mmのジルコニアビーズを約223g加えた。専用のローターと共に前述のバッチ式粉砕機にセットし、回転数2549rpm（周速約6m/s）で約22時間粉砕した。前述の粉砕、ビーズ分離後

の暫定分散液を加えて、希釈および洗浄しつつ、ジルコニアビーズを分離し、2 バッチ粉碎合計で Z P T の分散液前駆体 2 8 9 . 4 g を得た。

得られた Z P T の分散液前駆体の粒度分布を日機装（株）製「マイクロトラック M T 3 3 0 0 E X」により測定した結果、 $D_{50} = 0.411 \mu\text{m}$ 、 $D_{95} = 1.034 \mu\text{m}$ であった。

また、H P L C - U V 法にて分散液前駆体中の Z P T 含有量を定量した結果、2 9 . 0 重量%であった。

この分散液前駆体を「分散液前駆体 2」とする。

[0124] 製造例 4 : 分散液前駆体 3 の調製

バッチ式粉碎機（アイメックス（株）社製「レディミル R M B - 0 2」）のベッセルに、粉体の Z P T 「Z P T - 1 0 0」を 5 0 g と、カチオン性ポリマー A / B（製造例 1 で製造した固形分 4 0 重量%の水溶液）を 1 2 . 5 g と、蒸留水 3 7 . 5 g を加え、さらに、0 . 5 m m のジルコニアビーズを約 1 8 6 g 加えた。専用のローターと共に前述のバッチ式粉碎機にセットし、回転数 2 1 2 4 r p m（周速約 5 m / s）で約 1 1 時間粉碎した。蒸留水を加えて、希釈および洗浄しつつ、ジルコニアビーズを分離し、Z P T の暫定分散液 8 4 . 5 g を得た。さらに、同様にして、暫定分散液を 6 0 g、カチオン性ポリマー A / B（製造例 1 で製造した固形分 4 0 重量%の水溶液）を 1 5 g、前述の粉碎、ビーズ分離後の暫定分散液 2 5 g を加え、さらに、0 . 5 m m のジルコニアビーズを約 1 8 6 g 加えた。専用のローターと共に前述のバッチ式粉碎機にセットし、回転数 2 1 2 4 r p m（周速約 5 m / s）で約 1 6 時間粉碎した。前述の粉碎、ビーズ分離後の暫定分散液を加えて、希釈および洗浄しつつ、ジルコニアビーズを分離し、2 バッチ粉碎合計で Z P T の分散液前駆体 1 9 5 . 2 g を得た。

得られた Z P T の分散液前駆体の粒度分布を日機装（株）製「マイクロトラック M T 3 3 0 0 E X」により測定した結果、 $D_{50} = 0.410 \mu\text{m}$ 、 $D_{95} = 1.088 \mu\text{m}$ であった。

また、H P L C - U V 法にて分散液前駆体中の Z P T 含有量を定量した結

果、49.8重量%であった。

この分散液前駆体を「分散液前駆体3」とする。

[0125] 製造例5：分散液前駆体4の調製

約200mlの広口ガラス瓶に粉体のZPT「ZPT-100」を50gと、カチオン性ポリマーA/B（製造例1で製造した固形分40重量%の水溶液）を2.5gと、蒸留水72.5gを加え、さらに、0.7~1mmのガラスビーズを約188g加えた。直径80mmのタービン翼3枚を取り付けた攪拌棒をセットし、500~600rpmで約13時間粉碎した。ガラスビーズを分離し、ZPTの分散液前駆体59.7gを得た。

得られたZPTの分散液前駆体の粒度分布を日機装（株）製「マイクロトラックMT3300EX」により測定した結果、 $D_{50}=0.415\mu\text{m}$ 、 $D_{95}=1.238\mu\text{m}$ であった。

また、HPLC-UV法にて分散液前駆体中のZPT含有量を定量した結果、39.3重量%であった。

この分散液前駆体に、更にカチオン性ポリマーA/B（製造例1で製造した固形分40重量%の水溶液）を加えて振動式混合機で混合することで、任意のZPTとカチオン性ポリマー比のZPT分散液前駆体を調製した。

この分散液前駆体を「分散液前駆体4」とする。

[0126] 製造例6：分散液前駆体5の調製

100mlのガラスビーカーに粉体のZPT「ZPT-100」を12.5gと、ポリビニルピロリドン（PVP K30）（ISP社製）0.25gと、蒸留水18.5gを加え、さらに、0.7~1mmのガラスビーズを約40g加えた。直径40mmのタービン翼2枚を取り付けた攪拌棒をセットし、1100rpmで約10時間粉碎した。ガラスビーズを分離し、ZPTの分散液前駆体21.5gを得た。

得られたZPTの分散液前駆体の粒度分布を日機装（株）製「マイクロトラックMT3300EX」により測定した結果、 $D_{50}=0.504\mu\text{m}$ 、 $D_{95}=1.048\mu\text{m}$ であった。

また、HPLC-UV法にて分散液前駆体中のZPT含有量を定量した結果、32.6重量%であった。

これに、カチオン性ポリマーA/B（製造例1で製造した固形分40重量%の水溶液）を加えて振動式混合機で混合することで、任意のZPTとカチオン性ポリマー比のZPT分散液前駆体を調製した。

この分散液前駆体を「分散液前駆体5」とする。

[0127] [実施例1～28]

製造例2における分散液前駆体1の調製方法と同様の方法で、または、分散液前駆体1の調製方法において更にカチオン性ポリマーA/Bの配合比率を表3に示すように変更した方法で得られたZPTの分散液前駆体に、表1、2および3に示す界面活性剤を加え、ZPTおよびカチオン性ポリマーA/Bの濃度調整を行って、種々のZPT分散液を得た。得られた分散液中のZPT、カチオン性ポリマーA/Bおよび界面活性剤の含有割合は表1、2および3に示す通りである。

[0128] [比較例1]

製造例2における分散液前駆体1の調製方法と同様の方法で得られたZPTの分散液前駆体に、界面活性剤を加えることなく、ZPTの濃度調整のみを行い、ZPT分散液を得た。得られた分散液中のZPTおよびカチオン性ポリマーA/Bの含有割合は表1に示す通りである。

[0129] [実施例29]

ZPTの50重量%水分散液（ZPT-50）50gにノニオン系界面活性剤である、エマルゲン420（花王（株）製、ポリオキシエチレン（13）オレイルエーテル、HLB13.6）を3.75g加えた後、カチオン性ポリマーA/B（製造例1で製造した固形分40重量%の水溶液）を31.25gと、蒸留水15gとを加え、ZPT濃度25重量%に調整した。得られた分散液中の含有割合は、ZPTが25重量%、ノニオン系界面活性剤が3.75重量%およびカチオン性ポリマーA/Bが12.5重量%であった。

[0130] [比較例 2]

ZPT の 50 重量%水分散液 (ZPT-50) 10 g に、カチオン性ポリマー A/B (製造例 1 で製造した固形分 40 重量%の水溶液) を 6.25 g と、蒸留水 3.75 g とを加え、ZPT 濃度 25 重量%に調整したが、そのままでは ZPT が凝集してしまい、安定な分散液を得ることは出来なかった。

得られた分散液中の含有割合は、ZPT が 25 重量%、カチオン性ポリマー A/B が 12.5 重量%であった。

[0131] なお、表 1、2 および 3 の分散液の各成分含有割合は、固形分換算の値であり、例えば、カチオン性ポリマー A/B (製造例 1 で製造した固形分 40 重量%の水溶液) については、分散液中のカチオン性ポリマー A/B の含有量で示し、水は蒸留水側に加算してある。界面活性剤「ユカフォーマー 204 W」についても同様である。表 4 についてのみ、すべて実際の使用量を示しており、「ZPT-50」および「カチオン性ポリマー A/B」は溶液の値であり、蒸留水は追加した値である。

[0132] [分散安定性の評価]

<ZPT の凝集抑制効果>

実施例 1 ~ 24, 26, 29 および比較例 1, 2 で得られた ZPT 分散液の ZPT の凝集抑制効果を評価するために、各分散液を 50℃の恒温器に静置し、ZPT の粒度 D_{50} を測定 (日機装 (株) 製「マイクロトラック MT 3300 EX」) し、その経時変化を調べた。初期 (調製直後)、50℃で 1 週間保持した後、および 50℃で 2 週間保持した後の D_{50} をそれぞれ測定し、初期値 (調製直後) の D_{50} を 100 とした場合に対するそれぞれの値の増加率で示した。50℃で 2 週間保持した後の D_{50} の増加率から、以下の基準で凝集抑制効果を評価した。

◎ : 初期値に対する指数の増加が 10%以下 (凝集抑制効果非常に良好)

○ : 初期値に対する指数の増加が 10%を超え 15%以下 (凝集抑制効果良好)

△：初期値に対する指数の増加が15%を超え20%以下（凝集抑制効果あり）

×：初期値に対する指数の増加が20%を超える（凝集抑制効果がなくZPTが凝集し易い）

[0133] <ZPTの沈降防止効果>

実施例8～19, 21～28においては、更に、ZPT分散液のZPTの沈降抑制効果（耐相分離性）を評価するために、上記の50℃における保持時において、全体の液層高さに対する上澄層の高さ（厚さ）の割合（＝（上澄層の厚さ／全体液層高さ）×100（%））を求め、その経時変化を調べた。

[0134] 50℃で2週間保持後の値から以下の基準で沈降防止効果を評価した。

◎：5%以下（沈降防止効果非常に良好）

○：5%を超え10%以下（沈降防止効果良好）

△：10%を超え15%以下（沈降防止効果若干あり）

×：15%を超える（沈降防止効果がなく相分離し易い）

[0135] 結果を表1～4に示す。

[0136]

[表1]

		実施例							比較例
		1	2	3	4	5	6	7	
分散液配合（重量％）	ZPT-100	25.00	25.00	25.00	25.00	30.00	18.00	23.20	28.50
	カチオン性ポリマーA/B	12.50	12.50	12.50	12.50	15.00	18.00	11.60	14.25
	界面活性剤	2.50	3.75						
				5.00	6.25				
						2.00			
	PVP K30						0.40	0.50	
凝集抑制効果 (D ₅₀ : 指数)	蒸留水	60.00	58.75	57.50	56.25	53.00	63.60	64.70	57.25
	合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	初期値	100	100	100	100	100	100	100	100
	50℃×1週間保持後	111	111	108	105	104	99	107	116
	50℃×2週間保持後	114	111	115	114	106	118	116	123
評価		○	○	○	○	◎	△	△	×

[表2]

		実施例											
		8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
分散液配合（重量％）	ZPT-100	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	
	カチオン性ポリマーA/B	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	
	エマルゲン420	2.50	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75				3.75	
	イオネットT-80V								5.00	5.00			
	コカソマー-204W										0.50		
	PVP K30	0.25	0.25	0.63									
	イマノン3199V				0.25				1.00		1.00		
	イマノン4110					1.50							
	HEC						0.03			0.50			
	PEG1000							1.00					
	ダイヤノールCDE											1.00	
	蒸留水	59.75	58.50	58.12	58.50	57.25	58.72	57.75	56.50	57.00	61.00	57.75	
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		
凝集抑制効果 (D ₅₀ : 指数)	初期値	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	50℃×1週間保持後	114	116	106	116	115	106	115	112	105	105	111	
	50℃×2週間保持後	117	120	101	120	118	112	115	114	110	106	113	
	評価	△	△	◎	△	△	○	○	○	◎	◎	○	
沈降防止効果 (上澄層割合: %)	初期値	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	50℃×1週間保持後	3	3	6.3	2	12.9	8	10.3	2.9	6.1	0	13.3	
	50℃×2週間保持後	3	6.1	6.5	2	12.9	12	12.8	5.9	6.1	5.9	13.3	
	評価	◎	○	○	◎	△	△	△	○	○	○	△	

[0138] [表3]

		実施例									
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
分散液配合(重量%)	ZPT-100	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	30.00	30.00	35.00	35.00
	カチオン性ポリマーA/B	12.50	6.25	12.50	6.25	6.25	6.25	6.00	6.00	7.00	7.00
	エマルゲン420	3.75									
	界面活性剤										
	イオネット-80V		5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	6.00	6.00	7.00	7.00
	HEC		0.50								
	SE600			0.05	0.05	0.05	0.10	0.05	0.10		0.05
	PEG6000	0.67									
	蒸留水	58.08	63.25	57.45	63.70	63.70	63.65	57.95	57.90	51.00	50.95
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
凝集抑制効果 (D ₅₀ :指数)	初期値	100	100	100	100	100	100	-	100	-	-
	50°C×1週間保持後	-	112	-	-	-	-	-	-	-	-
	50°C×2週間保持後	105	114	101	105	107	106	-	108	-	-
	評価	◎	○	◎	◎	◎	◎	-	◎	-	-
沈降防止効果 (上澄層割合:%)	初期値	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0
	50°C×1週間保持後	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50°C×2週間保持後	0.9	-	0.8	3.4	7.5	8.7	3.5	3.5	2.7	5.4
	評価	◎	-	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○

[0139]

[表4]

			実施例29	比較例2
分散液配合 (g)	ZPT-50		50.00	50.00
	カチオン性ポリマーA/B		31.25	31.25
	界面活性剤	エマルゲン420	3.75	—
	蒸留水		15.00	18.75
	合計		100.00	100.00
凝集抑制効果 (D ₅₀ : 指数、 カッコ内はD ₅₀ の値(μm))	初期値		100 (0.804)	100 (12.84)
	50℃×1週間保持後		97 (0.777)	—
	50℃×2週間保持後		96 (0.768)	—
	評価		◎	× (初期凝集発生)

[0140] 表1～4より、非アニオン性の界面活性剤を配合することにより、カチオン性ポリマーと共存しても安定なZPTの水系分散液を得ることができることが分かる。

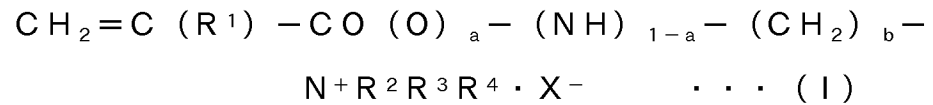
[0141] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2010年8月19日付で出願された日本特許出願（特願2010-183745）及び2010年12月21日付で出願された日本特許出願（特願2010-284772）に基づいており、その全体が引用により援用される。

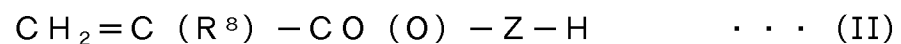
請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも1種のカチオン性ポリマーと、少なくとも1種の金属ピリチオン塩とを含み、かつ、少なくとも1種の非アニオン性の界面活性剤を含有することを特徴とする抗菌性分散液。
- [請求項2] 前記非アニオン性の界面活性剤が、ノニオン性界面活性剤および／または両性界面活性剤である請求項1に記載の抗菌性分散液。
- [請求項3] 前記ノニオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレン誘導体、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール、アルキルアルカノールアミド、およびノニオン性の水溶性ポリマーよりなる群から選ばれる1種または2種以上を含むものである請求項2に記載の抗菌性分散液。
- [請求項4] 前記ノニオン性界面活性剤のHLBが10～20の範囲である請求項3に記載の抗菌性分散液。
- [請求項5] 前記金属ピリチオン塩が、Zn、Cu、Fe、Al、およびMgのいずれかの塩である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の抗菌性分散液。
- [請求項6] 前記金属ピリチオン塩がZn塩である請求項5に記載の抗菌性分散液。
- [請求項7] 前記カチオン性ポリマーが、毛髪用コンディショニング剤である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の抗菌性分散液。
- [請求項8] 前記カチオン性ポリマーが、下記一般式(I)で表されるカチオン性ビニル単量体(A)に相当する構成単位と、下記一般式(II)および／または(III)で表されるノニオン性ビニル系単量体(B)に相当する構成単位とを含む共重合体であり、その全構成単位に対するカチオン性ビニル系単量体(A)に相当する構成単位の割合が10～80重量%であり、かつ当該共重合体の重量平均分子量が10,000

～2, 000, 000であることを特徴とする請求項7に記載の抗菌性分散液。



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のアリール基または炭素数1～24のアラルキル基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のアリール基、炭素数1～24のアラルキル基または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7\cdot\text{Y}^-$ を表し、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立して炭素数1～24のアルキル基、炭素数1～24のアリール基または炭素数1～24のアラルキル基を表し、 X^- および Y^- はそれぞれ独立してアニオンを表し、 a は0または1を表し、 b は1～10の整数を表す。)



(式中、 R^8 は水素原子またはメチル基を表し、 Z は2個以上のヒドロキシ基を含む2価の連結基を表す。)



(式中、 R^9 は水素原子またはメチル基を表し、 R^{10} および R^{11} はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基、または炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を表す。)

[請求項9] 前記金属ピリチオン塩とカチオン性ポリマーとの配合比が、重量比として、1／1～50／1である請求項1ないし8のいずれか1項に記載の抗菌性分散液。

[請求項10] 前記金属ピリチオン塩の含有量が5～70重量%で、前記カチオン性ポリマーの含有量が、0.1～40重量%で、前記非アニオン性の界面活性剤の含有量が、0.01～25重量%である請求項1ないし9のいずれか1項に記載の抗菌性分散液。

[請求項11] 金属ピリチオン塩と非アニオン性の界面活性剤の含有量比が、重量比で金属ピリチオン塩／非アニオン性の界面活性剤＝10000／1～1／1である請求項1ないし10のいずれか1項に記載の抗菌性分散液。

[請求項12] 下記(i)または(ii)の分散液前駆体を経て製造される請求項1ないし11のいずれか1項に記載の抗菌性分散液。

(i) 粉体の金属ピリチオン塩とカチオン性ポリマーと水とを粉碎混合して得られる金属ピリチオン塩濃度30～80重量%の分散液前駆体

(ii) 粉体の金属ピリチオン塩と非アニオン性の界面活性剤とカチオン性ポリマーと水とを粉碎混合して得られる金属ピリチオン塩濃度30～80重量%の分散液前駆体

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C08K5/37(2006.01)i, C08L33/04(2006.01)i, C08L33/26(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i

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)

C08L101/00, C08K5/37, C08L33/04, C08L33/26, C08L71/02

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 06-234618 A (Kao Corp.), 23 August 1994 (23.08.1994), claims; paragraph [0059]; example 5 (Family: none)	1-7, 9, 11, 12 8, 10
A	JP 2005-504812 A (Arch Chemicals Inc.), 17 February 2005 (17.02.2005), entire text & US 2003/0073749 A1 & WO 2003/028452 A1	1-12

☐ 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
30 September, 2011 (30.09.11)

Date of mailing of the international search report
18 October, 2011 (18.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08K5/37(2006.01)i, C08L33/04(2006.01)i, C08L33/26(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C08L101/00, C08K5/37, C08L33/04, C08L33/26, C08L71/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

WPI

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 A	JP 06-234618 A (花王株式会社) 1994. 08. 23, 特許請求の範囲、段落【0059】、実施例 5 (ファミリーなし)	1-7, 9, 11, 12 8, 10
A	JP 2005-504812 A (アーチ ケミカルズ, インコーポレイテッド) 2005. 02. 17, 全文 & US 2003/0073749 A1 & WO 2003/028452 A1	1-12

☐ 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

3 0 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

車谷 治樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 1 6 5