

(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
2016年1月28日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/013370 A1

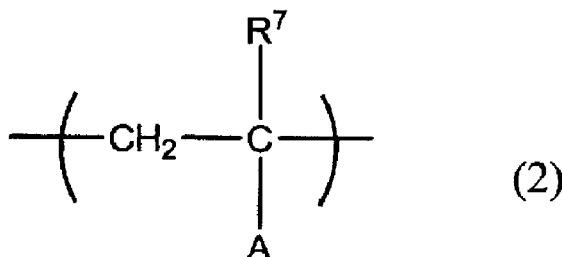
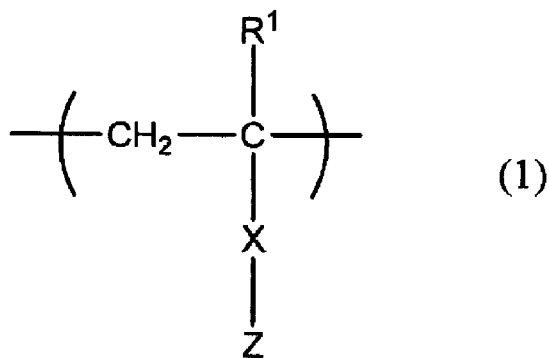
- (51) 国際特許分類:
A01N 33/12 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)
A01N 61/00 (2006.01) C08F 220/12 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01) C08F 220/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069158
- (22) 国際出願日: 2015年7月2日(02.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-151608 2014年7月25日(25.07.2014) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP). 国立感染症研究所長が代表する日本国 (JAPAN AS REPRESENTED BY DIRECTOR-GENERAL OF NATIONAL INSTITUTE OF INFECTIOUS DISEASES) [JP/JP]; 〒1628640 東京都新宿区戸山一丁目23番1号 Tokyo (JP). J S R ライフサイエンス株式会社 (JSR LIFE SCIENCES CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

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

[続葉有]

(54) Title: ANTIBACTERIAL AGENT, STERILIZING AGENT, ANTIBACTERIAL MATERIAL, STERILIZING MATERIAL, ANTIBACTERIAL METHOD, AND STERILIZATION METHOD

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



(57) Abstract: In order to provide an antibacterial and/or sterilizing agent having excellent antibacterial properties and sterilizing properties even at low concentration, the present invention provides an antibacterial agent, sterilizing agent, or antibacterial and sterilizing agent having a repeat unit represented by formula (1) and a repeat unit represented by formula (2), and having as an active component a copolymer having an Mw (Mw denoting weight average molecular weight in terms of polystyrene, measured by gel permeation chromatography, wherein the mobile phase in the gel permeation chromatography is tetrahydrofuran.) of 3,000 or less. [In formula (1), R¹ represents a hydrogen atom or methyl group, Z represents a group forming an organic ammonium salt, -NR⁵R⁶ (R⁵ and R⁶ each independently representing hydrogen atoms, or substituted or unsubstituted hydrocarbon groups.), or substituted or unsubstituted nitrogen-containing heterocyclic groups, and X represents a single-bond or divalent linking group.] [In formula (2), R⁷ represents a hydrogen atom or methyl group, and A represents an aromatic hydrocarbon group, -(C=O)OR⁸, -(C=O)NHR⁹, or -OR¹⁰ (R⁸-R¹⁰ representing a hydrocarbon group or a group having a chain or cyclic ether structure.)]

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/013370 A1



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

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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

低濃度であっても、抗菌性、殺菌性に優れる抗菌及び／又は殺菌剤を提供すること。抗菌剤、殺菌剤、又は抗菌及び殺菌剤であって、下記式 (1) で表される繰り返し単位及び下記式 (2) で表される繰り返し単位を有し、 M_w (但し、 M_w はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算重量平均分子量を意味し、前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける移動相はテトラヒドロフランである。) が 3,000 以下である共重合体を有効成分とする剤。〔式 (1) において、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 Z は、有機アンモニウム塩を形成する基、 $-NR^5R^6$ (但し、 R^5 及び R^6 は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。)、又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、 X は、単結合又は 2 価の連結基を示す。〕〔式 (2) において、 R^7 は、水素原子又はメチル基を示し、 A は、芳香族炭化水素基、 $-(C=O)OR^8$ 、 $-(C=O)NHR^9$ 、又は $-OR^{10}$ (但し、 $R^8 \sim R^{10}$ は、炭化水素基又は鎖状若しくは環状のエーテル構造を有する基を示す。) を示す。〕

明 細 書

発明の名称：

抗菌剤、殺菌剤、抗菌材料、殺菌材料、抗菌方法及び殺菌方法

技術分野

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

背景技術

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

[0003] このような抗菌剤、殺菌剤を構成する抗菌性、殺菌性ポリマーとしては、例えば、特許文献1で提案されているカチオン性重合体が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2003-509546号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来のカチオン性重合体では、低濃度になると抗菌性、殺菌性が落ちるという問題があった。

したがって、本発明の課題は、低濃度であっても、抗菌性、殺菌性に優れた抗菌及び／又は殺菌剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

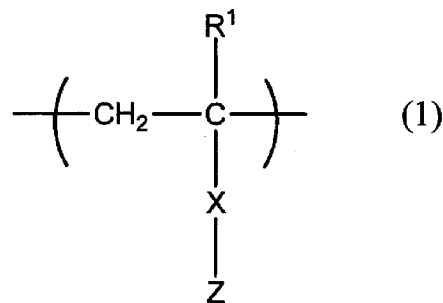
[0006] かかる実情に鑑み、本発明者らは、鋭意研究を行ったところ、特定のビニル共重合体を用いることで上記課題を解決することができることを見出し、

本発明を完成した。

[0007] 即ち、本発明は、以下の<1>～<7>を提供するものである。

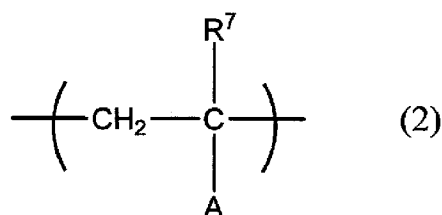
<1> 抗菌剤、殺菌剤、又は抗菌及び殺菌剤であって（以下、これらを「抗菌及び／又は殺菌剤」とも総称する。）、下記式（1）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（1）」とも称する。）及び下記式（2）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（2）」とも称する。）を有し、M_w（但し、M_wはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算重量平均分子量を意味し、前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける移動相はテトラヒドロフランである。）が3,000以下である共重合体（以下、「特定共重合体」とも称する。）を有効成分とする剤。

[0008] [化1]



[0009] [式（1）において、R¹は、水素原子又はメチル基を示し、Zは、有機アンモニウム塩を形成する基、-NR⁵R⁶（但し、R⁵及びR⁶は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。）、又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、Xは、単結合又は2価の連結基を示す。]

[0010] [化2]



- [0011] 〔式（２）において、 R^7 は、水素原子又はメチル基を示し、 A は、芳香族炭化水素基、 $-(C=O)OR^8$ 、 $-(C=O)NHR^9$ 、又は $-OR^{10}$ （但し、 $R^8\sim R^{10}$ は、炭化水素基又は鎖状若しくは環状のエーテル構造を有する基を示す。）を示す。〕
- [0012] <２> 抗菌材料、殺菌材料、又は抗菌及び殺菌材料（以下、これらを「抗菌及び／又は殺菌材料」とも総称する。）であって、上記特定共重合体を含有する材料。
- [0013] <３> 抗菌方法、殺菌方法、又は抗菌及び殺菌方法（以下、これらを「抗菌及び／又は殺菌方法」とも総称する。）であって、上記特定共重合体を用いる方法。
- [0014] <４> 特定共重合体。
- [0015] <５> 抗菌、殺菌、又は抗菌及び殺菌（以下、これらを「抗菌及び／又は殺菌」とも総称する。）のために用いる特定共重合体。
- [0016] <６> 抗菌剤、殺菌剤、又は抗菌及び殺菌剤を製造するための、特定共重合体の使用。
- [0017] <７> 抗菌材料、殺菌材料、又は抗菌及び殺菌材料を製造するための、特定共重合体の使用。

発明の効果

- [0018] 本発明の抗菌及び／又は殺菌剤は、低濃度であっても、グラム陽性菌とグラム陰性菌の両方に対して、細菌の生育を抑制する効果を奏する。したがって、本発明の抗菌及び／又は殺菌剤は、幅広い用途に適用することができる。

発明を実施するための形態

- [0019] 以下、本発明について詳細に説明する。

特定共重合体

本発明の特定共重合体は、繰返し単位（１）及び繰返し単位（２）を有し、 M_w が３，０００以下の共重合体である。

- [0020] （繰返し単位（１））

繰り返し単位（１）は、上記式（１）で表わされるものである。

上記式（１）において、Ｚは有機アンモニウム塩を形成する基、 $-NR^5R^6$ 又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示す。上記有機アンモニウム塩を形成する基としては、例えば $-N^+R^2R^3R^4Y^-$ 、 $-(C=O)O^-N^+HR^2R^3R^4$ 、 $-(C=O)O^-A^+$ 、 $-OP(=O)(-O^-)OC_2H_4N^+R^2R^3R^4$ （但し、 $R^2\sim R^4$ は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示し、 Y^- は対アニオンを示し、 A^+ は４級アンモニウムカチオンを示す。）等が挙げられるが、 $-N^+R^2R^3R^4Y^-$ が好ましい。

$R^2\sim R^6$ は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。ここで、本発明において「炭化水素基」とは、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基を包含する概念であり、直鎖状、分岐状及び環状のいずれの形態であってもよく、また飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよく、不飽和結合を分子内及び末端のいずれに有していてもよい。

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

ル基、2-フェニルプロパン-2-イル基等が挙げられる。

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

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

[0022] Y^- としては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンイオン、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $C_6H_5(C=O)O^-$ 、 PF_6^- 等の酸の対アニオンが挙げられる。

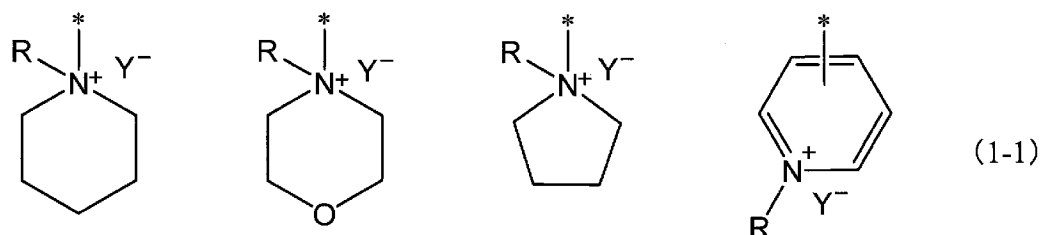
[0023] また、本発明において「含窒素複素環基」とは、環の構成要素として少なくとも1個の窒素原子を有する複素環基をいい、複素単環基、又はこれらが2個縮合してなる縮合複素環基であることが好ましい。これら複素環基は、不飽和環でも飽和環でもよく、窒素原子以外のヘテロ原子（例えば、酸素原子、硫黄原子）を環内に有していてもよい。

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

[0024] 上記複素単環基としては、5～7員環のものが好ましく、具体的には、下記式（1-1）又は（1-2）で表わされる基本骨格を有する基が挙げられ

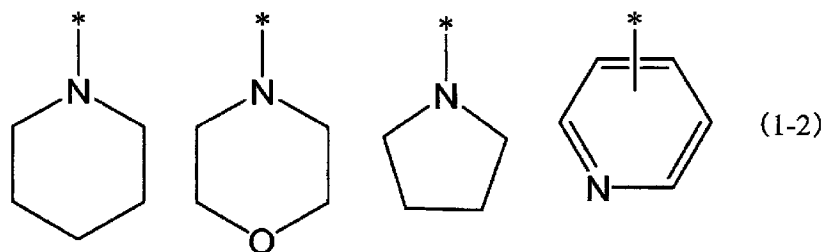
、これら複素単環基は置換基を有していてもよい。

[0025] [化3]



[0026] 式(1-1)において、Rは水素原子、又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、Y⁻は対アニオンを示し、「*」は結合手であることを示すが、Rにおける炭化水素基としては上記R²と同様のものが挙げられ、Y⁻としては上記-N⁺R²R³R⁴Y⁻におけるY⁻と同様のものが挙げられる。

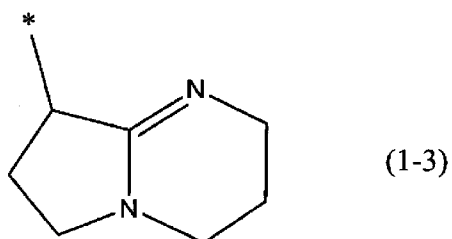
[0027] [化4]



[0028] 式(1-2)において、「*」は結合手であることを示す。

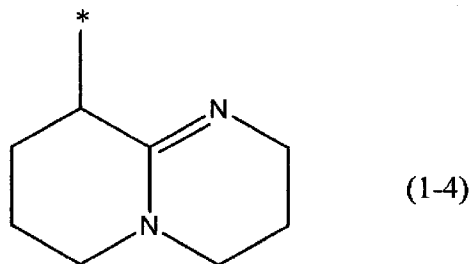
[0029] また、上記縮合複素環基としては、具体的には、下記式(1-3)～(1-5)で表わされる基本骨格を有する基が挙げられ、これら縮合複素環基は置換基を有していてもよい。

[0030] [化5]

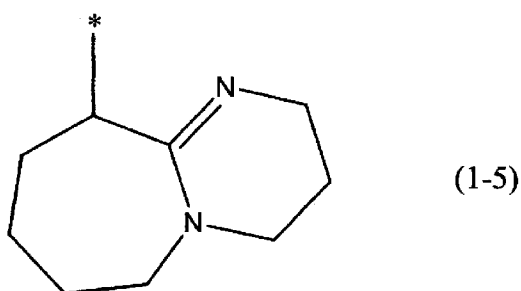


[0031]

[化6]



[0032] [化7]



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

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

[0035] X及び $R^{11} \sim R^{13}$ で示されるアルキレン基としては、炭素数2～10（好ましくは2～6、より好ましくは炭素数2～4）のアルキレン基が好ましい。アルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、具体的には、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

また、アルキレンオキシアルキレン基に含まれるアルキレン基としては、

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

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

[0037] （繰返し単位（2））

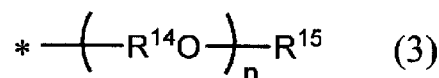
繰返し単位（2）は、上記式（2）で表わされるものである。

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

また、上記式（2）のAにおいて、 $R^8 \sim R^{10}$ は炭化水素基又は鎖状若しくは環状のエーテル構造を有する基を示す。該炭化水素基としては、上記 R^2 と同様のものの他、飽和縮合多環炭化水素基、飽和橋かけ環炭化水素基、飽和スピロ炭化水素基、飽和環状テルペン炭化水素基等の脂環式炭化水素基が挙げられる。 $R^8 \sim R^{10}$ の炭化水素基としては、炭素数1～20（好ましくは1～15）のアルキル基、炭素数6～20（好ましくは6～14）のアリール基、炭素数7～20（好ましくは炭素数7～16）のアラルキル基、炭素数3～20（好ましくは4～15）の脂環式炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、イソデシル基、ドデシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、*t*-ブチルシクロヘキシル基、デカヒドロ-2-ナフチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、アダマンチル基、ジシクロペンテニル基、ペンタシクロペンタデカニル基、トリシクロペンテニル基、イソボルニル基が特に好ましい。

[0038] 一方、 $R^8 \sim R^{10}$ における鎖状のエーテル構造を有する基としては、下記式（3）で表される基が好ましい。

[0039] [化8]



[0040] [式（3）において、 R^{14} は、相互に独立に、炭素数2～4のアルキレン基を示し、 R^{15} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は置換若しくは非置換のアリール基を示し、 n は2～150の整数を示し、「*」は結合手であることを示す。]

[0041] R^{14} としては、2種以上のアルキレン基により構成されていてもよく、エチレン基及び／又はプロピレン基が好ましい。

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

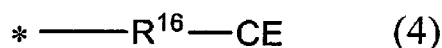
R^{15} におけるアリール基としてはフェニル基が好ましい。アリール基には、 α -ナフチル基等が置換していてもよい。

R^{15} としては、水素原子、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。

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

[0042] また、 $R^8 \sim R^{10}$ における環状のエーテル構造を有する基としては、下記式（4）で表される基が好ましい。

[0043] [化9]



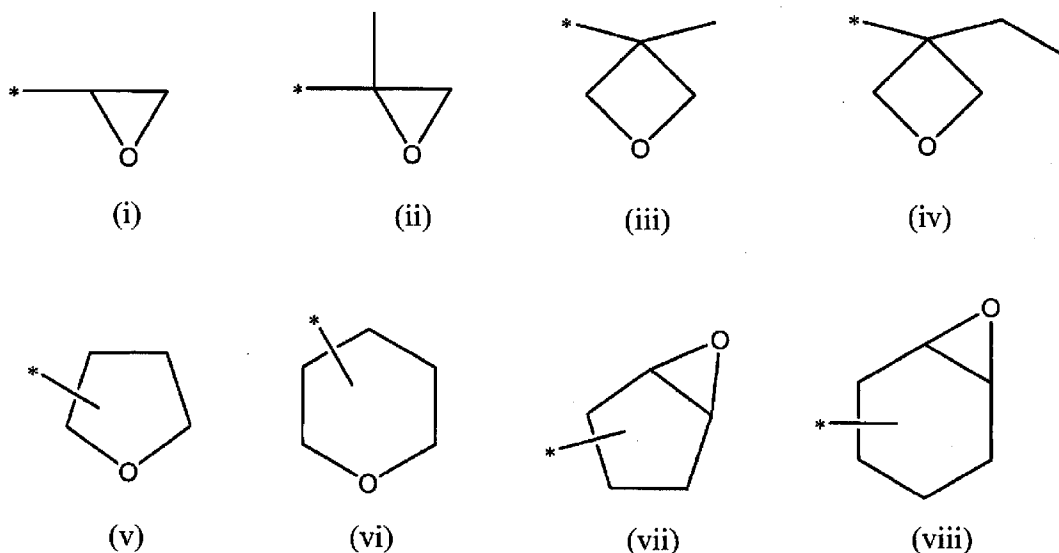
[0044] [式（4）において、 R^{16} は、メチレン基、炭素数2～12のアルキレン基を示し、 CE は置換基としてアルキル基を有してもよい環状エーテル基を示し

、「*」は結合手であることを示す。]

[0045] 上記式(4)において、 R^{16} としては、メチレン基、炭素数1～6のアルキレン基が好ましい。アルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。 R^{16} としては、具体的には、メチレン基、エチレン基、エタン-1, 1-ジイル基、トリメチレン基、プロパン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、テトラメチレン基、ブタン-1, 2-ジイル基、ブタン-1, 3-ジイル基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などを挙げるができる。

[0046] 上記式(4)において、CEとしては、環を構成する原子数が3～7個の環状エーテル基であることが好ましく、その具体例としては、下記式(i)～(viii)で表される環状エーテル基などを挙げるができる。

[0047] [化10]



[0048] [式(i)～(viii)において、「*」は R^{16} と結合する結合手であることを示す。]

[0049] 本発明において、上記 R^8 ～ R^{10} としては、菌の生育を抑制する効果の点から、炭化水素基が好ましい。

[0050] 特定共重合体は、上記以外の繰り返し単位を有していてもよい。このような繰り返し単位の例としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレ

イン酸、こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロイロキシエチル〕、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、p-ビニル安息香酸、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレンなどの酸性基を有するビニル系単量体；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-位置換マレイミド；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートの如き水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド系単量体等に由来する繰返し単位が挙げられる。ここで、本発明において「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート又はメタクリレート」を意味するものとする。

[0051] 特定共重合体において、繰返し単位（1）の共重合割合は、全繰返し単位中、好ましくは10～99質量%、より好ましくは15～95質量%、特に好ましくは20～90質量%である。繰返し単位（2）の共重合割合は、全繰返し単位中、好ましくは1～80質量%、より好ましくは5～75質量%、特に好ましくは10～70質量%である。各繰返し単位をこのような割合で共重合することにより、所望の効果をより高めることができる。また、繰返し単位（1）の共重合割合と繰返し単位（2）の共重合割合との質量比率〔（1）／（2）〕としては、15／85～99／1が好ましく、20／80～95／5がより好ましく、30／70～90／10が特に好ましい。

なお、共重合割合や共重合比は¹³C-NMR等により測定することができる。

[0052] 特定共重合体は、繰返し単位（1）に該当するものを1種又は2種以上有してよく、また、繰返し単位（2）に該当するものを1種又は2種以上有してよい。また、繰返し単位（1）は、所望の効果を高める点から、Zが有機アンモニウム塩を形成する基である繰返し単位を、好ましくは20モル%以上、より好ましくは30モル%以上、特に好ましくは50

モル%以上含有していることが好ましい（なお、この含有量の上限値は特に限定されないが、例えば100モル%、好ましくは99.9モル%である。）。Zが有機アンモニウム塩を形成する基である繰返し単位と、Zが $-NR^5R^6$ である繰返し単位の両方を含む場合、Zが有機アンモニウム塩を形成する基である繰返し単位と、Zが $-NR^5R^6$ である繰返し単位との共重合比（モル比）は、20/80～99/1が好ましく、30/70～98/2がより好ましく、50/50～98/2特に好ましい。

[0053] 特定共重合体は、繰返し単位（1）及び繰返し単位（2）を有する限り、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれであってもよく特に限定されるものではないが、所望の効果を高める点から、ランダム共重合体であることが好ましい。また、繰返し単位（2）を有さず、繰返し単位（1）を有するAブロックと、繰返し単位（1）を有さず、繰返し単位（2）を有するBブロックとを含む、ブロック共重合体とすることにより殺菌／抗菌以外の機能を付与することができる場合がある。該ブロック共重合体は、A-B型ブロック共重合体であることが好ましい。

[0054] Aブロック中において、繰返し単位（1）は、1つのAブロック中に2種以上含有されていてもよく、その場合、各々の繰返し単位は、該Aブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。本発明において、Aブロックには、繰返し単位（1）として、Zが有機アンモニウム塩を形成する基である繰返し単位（1）のみが含有されているか、Zが有機アンモニウム塩を形成する基である繰返し単位（1）と、Zが $-NR^5R^6$ である繰返し単位（1）の両方が含有されていることが好ましい。

[0055] 一方、Bブロック中において、繰返し単位（2）は、1つのBブロック中に2種以上含有されていてもよく、その場合、各々の繰返し単位は、該Bブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。

[0056] 特定共重合体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G

P C、移動相：テトラヒドロフラン）により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w が3,000以下であるが、好ましくは300～3,000、特に好ましくは500～2,500である。また、特定共重合体の M_w と、GPC（移動相：テトラヒドロフラン）で測定したポリスチレン換算の数平均分子量 M_n との比（ M_w/M_n ）は、好ましくは1.0～1.8、より好ましくは1.0～1.7、特に好ましくは1.0～1.5である。特定共重合体をこのような態様にするにより、所望の効果を高めることができる。

[0057] 特定共重合体は、公知の方法により製造することができるが、上記各繰返し単位を与える単量体をリビング重合することにより製造することが好ましい。リビング重合法としては、リビングラジカル重合、リビングアニオン重合等、公知の方法を採用することができる。

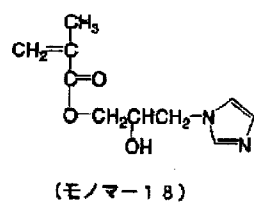
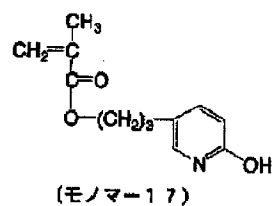
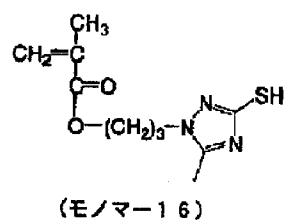
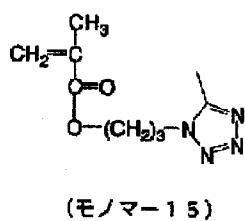
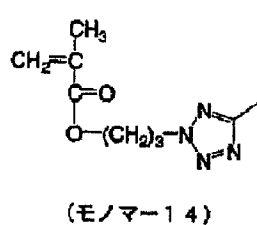
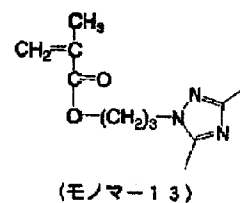
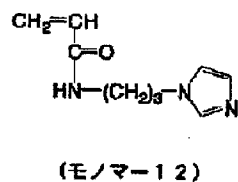
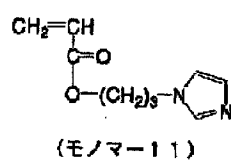
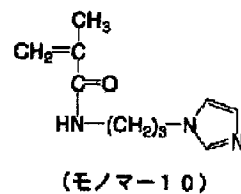
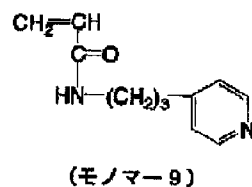
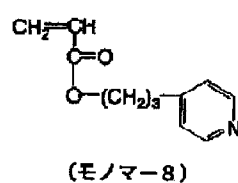
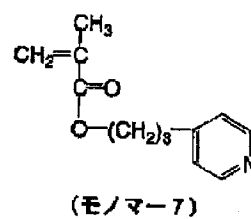
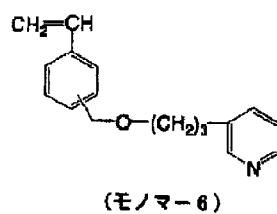
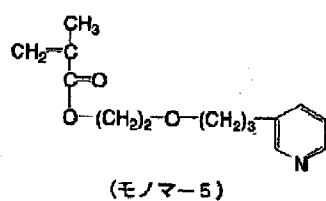
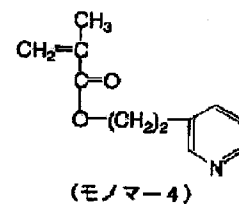
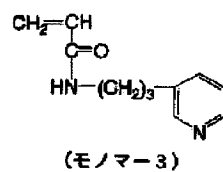
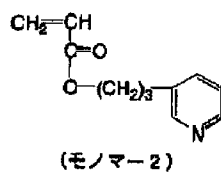
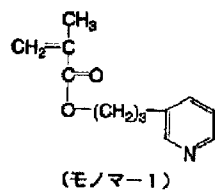
[0058] 繰返し単位（1）を与える単量体であって、式（1）におけるZが有機アンモニウム塩を形成する基又は $-NR^5R^6$ である単量体としては、例えば、（メタ）アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチル（4-ベンゾイルベンジル）ジメチルアンモニウムブロマイド、（メタ）アクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルベンジルジエチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアンモニウム塩型カチオン性官能基又はアミノ基を含有する（メタ）アクリル酸エステル類や、これらに対応する（メタ）アクリルアミド類が挙げられる。なお、Zが有機アンモニウム塩を形成する基である繰返し単位（1）は、例えば、Zが $-NR^5R^6$ である単量体（例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート）を共重合した後、該共重合体に塩化ベンジル等のハロゲン

化炭化水素化合物を反応させ、アミノ基を4級化させても得ることが可能である。

[0059] また、繰返し単位(1)を与える単量体であって、式(1)におけるZが含窒素複素環基である単量体としては、例えば、下記式の化合物群 α (モノマー1～18)、下記式(5)で表わされる化合物、4-ビニルピリジン、これらの塩等が挙げられる。なお、繰返し単位(1)を与える単量体は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

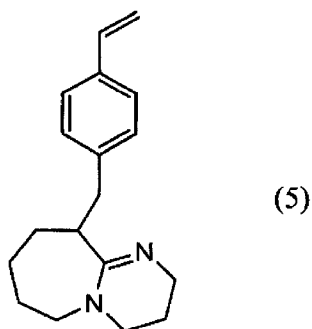
[0060]

[化11]

[化合物群 α]

[0061]

[化12]



[0062] また、繰返し単位（２）を与える単量体としては、Aが芳香族炭化水素基である繰返し単位（２）を与える単量体として、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンが挙げられる。また、 $R^8 \sim R^{10}$ が炭化水素基である繰返し単位（２）を与える単量体として、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキセニル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、デカヒドロ-2-ナフチル（メタ）アクリレート、ペンタシクロペンタデカニル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；これらに対応する（メタ）アクリルアミド類；エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類が挙げられる。また、 $R^8 \sim R^{10}$ が鎖状又は環状のエーテル構造を有する基である繰返し単位（２）を与える単量体として、ポリエチレングルコール（ $n=2 \sim 10$ ）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングルコール（ $n=2 \sim 10$ ）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングルコール（ $n=2 \sim 10$ ）エチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングルコール（ $n=2 \sim$

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

[0063] また、繰り返し単位 (1) 及び繰り返し単位 (2) 以外の繰り返し単位を与える単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、こはく酸モノ [2-(メタ) アクリロイロキシエチル]、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ (メタ) アクリレート、p-ビニル安息香酸、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレンなどの酸性基を有するビニル系単量体; N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-位置換マレイミド; 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、グリセロールモノ (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシフェニル (メタ) アクリレートの如き水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステル; (メタ) アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの (メタ) アクリルアミド系単量体等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0064] そして、特定共重合体は、低濃度であっても、抗菌性、殺菌性に優れる。また、水溶性を備える。

したがって、特定共重合体をそのまま、或いは他の成分と組み合わせる等して、抗菌及び／又は殺菌剤、抗菌及び／又は殺菌材料として用いることができる。

[0065] 抗菌及び／又は殺菌剤

本発明の抗菌及び／又は殺菌剤は、特定共重合体を有効成分とするものである。

本発明の抗菌及び／又は殺菌剤は、低濃度であっても、抗菌性、殺菌性に優れる。本発明の抗菌及び／又は殺菌剤は、細菌の生育を抑制するのに特に有用である。

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

グラム陽性菌としては、例えば、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) 等のブドウ球菌、リステリア属細菌、バチルス属細菌、アリサイクロバチルス属細菌を挙げることができる。また、グラム陰性菌としては、例えば、大腸菌 (*Escherichia coli*) 等のエシェリキア属細菌、サルモネラ属細菌、ビブリオ属細菌、シュードモナス属細菌を挙げることができる。

[0066] 抗菌及び／又は殺菌材料

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

[0067] 例えば、特定共重合体は、水、有機溶剤等の溶剤；アニオン性、カチオン性、ノニオン性等の界面活性剤；ゼラチン、多糖類、セルロース等の増粘剤；多官能アクリレート、多官能エポキシ化合物等の硬化性モノマー等と併用されることにより、抗菌及び／又は殺菌のためのコーティング材料とすることができる。このようなコーティング材料は、例えば、医療機器、医療器具等医療用品のコーティング材料；トイレ用品、キッチン用品等日用品のコーティング材料；病院、高齢者施設、食品工場等における内装塗料の他、船体やタッチスクリーンパネルのコーティング材料として使用することができる。

[0068] また、特定共重合体は、ポリオレフィン、ポリウレタン、ABS、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、アクリルポリマー

、塩化ビニル、シリコン、セルロース等の有機高分子材料と配合することにより、また、これらの有機高分子材料や金属、セラミックス等の無機材料から製造された成形体を特定共重合体により表面処理することにより、抗菌性及び／又は殺菌性を付与したプラスチック、フィルム、繊維、ゴム、セラミックス、ガラス等の材料とすることができる。このような材料は、例えば、マスク、手術着、手術用覆布、血液バッグ、創傷被覆材等の医療用品；ベットシート、タオル、ゴミ箱、三角コーナー等の日用品；スマートフォン、タブレット端末、カーナビ等のタッチパネル機器に使用することができる。また、壁紙、タイル等の建築資材；食品、医療器具の包装材として使用することができる。

[0069] 抗菌及び／又は殺菌方法

本発明の抗菌及び／又は殺菌方法は特定共重合体を用いるものである。

その方法は、特に限定されるものではないが、例えば、特定共重合体と溶剤を含有する液状組成物を、対象物の表面に塗布する工程を含む方法が挙げられ、これによって対象物に抗菌性及び／又は殺菌性を付与することができる。この際、特定共重合体を含む液状組成物には、溶剤の他、界面活性剤、増粘剤、硬化性モノマー等を配合することができる。塗布手段としては、スプレーコーティング、コーターコーティング、ディッピング、刷毛塗り、ロールコーティング等の通常の塗布手段を採用することができる。また、対象物としては、例えば、フィルム、樹脂基板、繊維、セラミックス、金属、ガラス、木材等の基材；壁、床、天井等の内装；カテーテル、輸液チューブ、血液バッグ、ドレッシング材等の医療器具；食器等の食卓用又は台所用器具が挙げられる。

[0070] また、上記特定共重合体を含む液状組成物を、スプレー等を用いて対象物に散布する工程を含む方法により、対象物に抗菌性及び／又は殺菌性を付与したり、対象物を殺菌したりすることもできる。この際、特定共重合体を含む液状組成物には、溶剤の他、界面活性剤、香料等を配合することができる。

[0071] また、上記特定共重合体を含む洗浄剤を用いて対象物を洗浄する工程を含む方法により、対象物の洗浄に加え抗菌及び／又は殺菌することもできる。この際、洗浄剤の形態は特に限定されず、固体でも液状でもよい。また、洗浄剤には、上記と同様に溶剤の他、界面活性剤、香料等を配合することができる。

[0072] また、上記特定共重合体を含む液状組成物中に、コンタクトレンズ等の対象物を浸漬させる工程を含む方法により、対象物を殺菌・消毒することができる。上記特定共重合体を含む液状組成物を不織布に含浸させて、対象物をふき取る工程を含む方法により、対象物を殺菌・消毒することもできる。この際、特定共重合体を含む液状組成物には、溶剤の他、界面活性剤、香料、酵素、緩衝液等を配合することができる。

[0073] また、特定共重合体を有機高分子材料と配合する工程を含む方法により、抗菌性及び／又は殺菌性を付与したプラスチック、フィルム、繊維、ゴム等の材料とすることができる。

実施例

[0074] 以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

[0075] 以下で使用する原料の略称は、次のとおりである。

THF : テトラヒドロフラン

nBMA : ノルマルブチルメタクリレート

MMA : メタクリル酸メチル

THFMA : テトラヒドロフルフリルメタクリレート

EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート

DAMA : ジメチルアミノエチルメタクリレート

PME-200 : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

(日油株式会社製、商品名PME-200、 $n \div 4$)

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0076] <特定共重合体の合成>

合成例 1

300 mL フラスコに THF 125 mL、塩化リチウム 2.62 g を加え、 -60°C まで冷却した。n-ブチルリチウムヘキサン溶液（濃度 1.6 mol/L）15 mL を加え、5 分間攪拌後、ジフェニルエチレン（4.3 g）を加えて 15 分間攪拌した。MMA 10 g、nBMA 7.5 g、EHMA 10 g の混合液を滴下し、15 分間反応を継続した。そしてガスクロマトグラフィー（以下、GC と略す）を測定し、モノマーの消失を確認した。次に、DAMA 22.5 g を滴下し、滴下後 30 分間反応を継続した。GC を測定し、モノマーの消失を確認した後、エタノール 2 g を加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40 質量%濃度の PGMEA 溶液に調整した。このようにして、DAMA 由来の繰り返し単位を有する A ブロックと、MMA、nBMA 及び EHMA 由来の繰り返し単位を有する B ブロックからなるブロック共重合体を得た。

次いで、得られたブロック共重合体溶液にベンジルクロライド 7.3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 25.0 g を添加し、その後ゆるやかに攪拌して、ブロック共重合体溶液の温度を 90°C に上昇させ、この温度を 8 時間保持して、DAMA 由来のジメチルアミノ基を部分的に 4 級アンモニウム化した。反応溶液を HPLC にて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、DAMA 由来の繰り返し単位を有し、その一部が 4 級アンモニウム化された A ブロックと、MMA、nBMA 及び EHMA 由来の繰り返し単位を有する B ブロックからなるブロック共重合体を得た。得られた共重合体を「共重合体（P-1）」とする。

[0077] 合成例 2

300 mL フラスコに THF 125 mL、塩化リチウム 2.62 g を加え、 -60°C まで冷却した。n-ブチルリチウムヘキサン溶液（濃度 1.6 mol/L）15 mL を加え、5 分間攪拌後、ジフェニルエチレン（4.3 g）を加えて 15 分間攪拌した。MMA 10 g、nBMA 7.5 g の混合液を

滴下し、15分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した。次にEHMA10gを滴下し、滴下後15分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した。次に、DAMA22.5gを滴下し、滴下後30分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した後、エタノール2gを加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40質量%濃度のPGMEA溶液に調整した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有するAブロックと、EHMA由来の繰り返し単位を有するB1ブロックと、MMA及びnBMA由来の繰り返し単位を有するB2ブロックからなるブロック共重合体を得た。

次いで、得られたブロック共重合体溶液にベンジルクロライド7.3g、プロピレングリコールモノメチルエーテル25.0gを添加し、その後ゆるやかに攪拌して、ブロック共重合体溶液の温度を90℃に上昇させ、この温度を8時間保持して、DAMA由来のジメチルアミノ基を部分的に4級アンモニウム化した。反応溶液をHPLCにて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有し、その一部が4級アンモニウム化されたAブロックと、EHMA由来の繰り返し単位を有するB1ブロックと、MMA及びnBMA由来の繰り返し単位を有するB2ブロックからなるブロック共重合体を得た。得られた共重合体を「共重合体(P-2)」とする。

[0078] 合成例3

300mLフラスコにTHF125mL、塩化リチウム2.62gを加え、-60℃まで冷却した。n-ブチルリチウムヘキサン溶液(濃度1.6mol/L)15mLを加え、5分間攪拌後、ジフェニルエチレン(4.3g)を加えて15分間攪拌した。MMA10g、nBMA7.5gの混合液を滴下し、15分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した。次にEHMA10gを滴下し、滴下後15分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した。次に、DAMA22.5gを滴下し、滴下後30分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した。

後、エタノール 2 g を加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40 質量%濃度の PGMEA 溶液に調整した。このようにして、DAMA 由来の繰り返し単位を有する A ブロックと、EHMA 由来の繰り返し単位を有する B1 ブロックと、MMA 及び nBMA 由来の繰り返し単位を有する B2 ブロックからなるブロック共重合体を得た。

次いで、得られたブロック共重合体溶液にベンジクロライド 14.6 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 25.0 g を添加し、その後ゆるやかに攪拌して、ブロック共重合体溶液の温度を 90℃ に上昇させ、この温度を 8 時間保持して、DAMA 由来のジメチルアミノ基を部分的に 4 級アンモニウム化した。反応溶液を HPLC にて測定し、ベンジクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、DAMA 由来の繰り返し単位を有し、その一部が 4 級アンモニウム化された A ブロックと、EHMA 由来の繰り返し単位を有する B1 ブロックと、MMA 及び nBMA 由来の繰り返し単位を有する B2 ブロックからなるブロック共重合体を得た。得られた共重合体を「共重合体 (P-3)」とする。

[0079] 合成例 4

300 mL フラスコに THF 125 mL、塩化リチウム 2.62 g を加え、-60℃ まで冷却した。n-ブチルリチウムヘキサン溶液（濃度 1.6 mol/L）15 mL を加え、5 分間攪拌後、ジフェニルエチレン（4.3 g）を加えて 15 分間攪拌した。MMA 10 g、nBMA 7.5 g、EHMA 10 g、DAMA 22.5 g の混合液を滴下し、30 分間反応を継続した。GC を測定し、モノマーの消失を確認した後、エタノール 2 g を加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40 質量%濃度の PGMEA 溶液に調整した。このようにして、DAMA、MMA、nBMA 及び EHMA 由来の繰り返し単位を有するランダム共重合体を得た。

次いで、得られたランダム共重合体溶液にベンジクロライド 7.3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 25.0 g を添加し、その後ゆるやかに攪拌して、ランダム共重合体溶液の温度を 90℃ に上昇させ、この温

度を8時間保持して、DAMA由来のジメチルアミノ基を部分的に4級アンモニウム化した。反応溶液をHPLCにて測定し、ベンジクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、DAMA、MMA、nBMA及びEHMA由来の繰り返し単位を有し、DAMA由来の繰り返し単位の一部が4級アンモニウム化されたランダム共重合体を得た。得られた共重合体を「共重合体（P-4）」とする。

[0080] 合成例5

300 mLフラスコにTHF 125 mL、塩化リチウム2.62 gを加え、-60℃まで冷却した。n-ブチルリチウムヘキサン溶液（濃度1.6 mol/L）15 mLを加え、5分間攪拌後、ジフェニルエチレン（4.3 g）を加えて15分間攪拌した。MMA 7.5 g、nBMA 5 gの混合液を滴下し、15分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した。次にEHMA 7.5 gを滴下し、滴下後15分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した。次に、DAMA 30 gを滴下し、滴下後30分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した後、エタノール2 gを加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40質量%濃度のPGMEA溶液に調整した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有するAブロックと、EHMA由来の繰り返し単位を有するB1ブロックと、MMA及びnBMA由来の繰り返し単位を有するB2ブロックからなるブロック共重合体を得た。

次いで、得られたブロック共重合体溶液にベンジクロライド9.8 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル30.0 gを添加し、その後ゆるやかに攪拌して、ブロック共重合体溶液の温度を90℃に上昇させ、この温度を8時間保持して、DAMA由来のジメチルアミノ基を部分的に4級アンモニウム化した。反応溶液をHPLCにて測定し、ベンジクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有し、その一部が4級アンモニウム化されたAブロックと、EHMA由来の繰り返し単位を有するB1ブロックと、MMA及びnBMA

由来の繰り返し単位を有するB 2ブロックからなるブロック共重合体を得た。得られた共重合体を「共重合体（P－5）」とする。

[0081] 合成例 6

300 mL フラスコに THF 125 mL、塩化リチウム 2.62 g を加え、 -60°C まで冷却した。n-ブチルリチウムヘキサン溶液（濃度 1.6 mol/L）15 mL を加え、5 分間攪拌後、ジフェニルエチレン（4.3 g）を加えて 15 分間攪拌した。EHMA 10 g を滴下し、滴下後 15 分間反応を継続した。GC を測定し、モノマーの消失を確認した。次に、MMA 10 g、nBMA 7.5 g の混合液を滴下し、15 分間反応を継続した。GC を測定し、モノマーの消失を確認した。次に、DAMA 22.5 g を滴下し、滴下後 30 分間反応を継続した。GC を測定し、モノマーの消失を確認した後、エタノール 2 g を加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40 質量％濃度の PGMEA 溶液に調整した。このようにして、DAMA 由来の繰り返し単位を有する A ブロックと、MMA 及び nBMA 由来の繰り返し単位を有する B 1 ブロックと、EHMA 由来の繰り返し単位を有する B 2 ブロックからなるブロック共重合体を得た。

次いで、得られたブロック共重合体溶液にベンジルクロライド 7.3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 25.0 g を添加し、その後ゆるやかに攪拌して、ブロック共重合体溶液の温度を 90°C に上昇させ、この温度を 8 時間保持して、DAMA 由来のジメチルアミノ基を部分的に 4 級アンモニウム化した。反応溶液を HPLC にて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、DAMA 由来の繰り返し単位を有し、その一部が 4 級アンモニウム化された A ブロックと、MMA 及び nBMA 由来の繰り返し単位を有する B 1 ブロックと、EHMA 由来の繰り返し単位を有する B 2 ブロックからなるブロック共重合体を得た。得られた共重合体を「共重合体（P－6）」とする。

[0082] 合成例 7

300 mL フラスコに THF 125 mL、塩化リチウム 2.62 g を加え

、 -60°C まで冷却した。 n -ブチルリチウムヘキサン溶液（濃度 1.6 mol/L ） 15 mL を加え、5分間攪拌後、ジフェニルエチレン（ 4.3 g ）を加えて15分間攪拌した。MMAを 11.5 g 、THFMAを 7.5 g 、PME-200を 8.5 g 混合した液を滴下し、15分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した。次に、DAMA 22.5 g を滴下し、滴下後30分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した後、エタノール 2 g を加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40質量%濃度のPGMEA溶液に調整した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有するAブロックと、MMA、THFMA及びPME-200由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。

次いで、得られたブロック共重合体溶液にベンジルクロライド 7.3 g 、プロピレングリコールモノメチルエーテル 25.0 g を添加し、その後ゆるやかに攪拌して、ブロック共重合体溶液の温度を 90°C に上昇させ、この温度を8時間保持して、DAMA由来のジメチルアミノ基を部分的に4級アンモニウム化した。反応溶液をHPLCにて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有し、その一部が4級アンモニウム化されたAブロックと、MMA、THFMA及びPME-200由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。得られた共重合体を「共重合体（P-7）」とする。

[0083] 合成例8

300 mLフラスコにTHF 125 mL 、塩化リチウム 1.31 g 、ジイソプロピルアミン 3.0 g を加え、 -60°C まで冷却した。その後、 n -ブチルリチウムヘキサン溶液（濃度 1.6 mol/L ） 18.8 mL を加え、15分間攪拌後、イソ酪酸メチル（ 3.1 g ）を加えて15分間攪拌した。MMA 7.5 g 、nBMA 5.0 g 、EHMA 7.5 g 、DAMA 30.0 g の混合液を滴下し、30分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの

消失を確認した後、エタノール 2 g を加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40質量%濃度のPGMEA溶液に調整した。このようにして、DAMA、MMA、nBMA及びEHMA由来の繰り返し単位を有するランダム共重合体を得た。

次いで、得られたランダム共重合体溶液にベンジクロライド 19.3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 30.0 g を添加し、その後ゆるやかに攪拌して、ランダム共重合体溶液の温度を 90℃ に上昇させ、この温度を 8 時間保持して、DAMA由来のジメチルアミノ基を部分的に 4 級アンモニウム化した。反応溶液を HPLC にて測定し、ベンジクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、DAMA、MMA、nBMA及びEHMA由来の繰り返し単位を有し、DAMA由来の繰り返し単位の一部が 4 級アンモニウム化されたランダム共重合体を得た。得られた共重合体を「共重合体 (P-8)」とする。

[0084] 合成例 9

300 mL フラスコに THF 125 mL、塩化リチウム 1.7 g、n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (濃度 1.6 mol/L) 25 mL を加え、-60℃ まで冷却した。15 分間攪拌後、ジイソプロピルアミン 4.1 g を加えて 15 分間攪拌の後、イソ酪酸メチル (4.1 g) を加えて 15 分間攪拌した。MMA 5.5 g、nBMA 4.0 g、EHMA 5.5 g、DAMA 35.0 g の混合液を滴下し、30 分間反応を継続した。GC を測定し、モノマーの消失を確認した後、エタノール 2 g を加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40質量%濃度のPGMEA溶液に調整した。このようにして、DAMA、MMA、nBMA及びEHMA由来の繰り返し単位を有するランダム共重合体を得た。

次いで、得られたランダム共重合体溶液にベンジクロライド 25.4 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 30.0 g を添加し、その後ゆるやかに攪拌して、ランダム共重合体溶液の温度を 90℃ に上昇させ、この温度を 8 時間保持して、DAMA由来のジメチルアミノ基を部分的に 4 級ア

ンモニウム化した。反応溶液をHPLCにて測定し、ベンジクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、DAMA、MMA、nBMA及びEHMA由来の繰り返し単位を有し、DAMA由来の繰り返し単位の一部が4級アンモニウム化されたランダム共重合体を得た。得られた共重合体を「共重合体（P-9）」とする。

[0085] 比較合成例 1

300 mL フラスコにTHF 125 mL、塩化リチウム0.66 gを加え、-60℃まで冷却した。n-ブチルリチウムヘキサン溶液（濃度1.6 mol/L）3.8 mLを加え、5分間攪拌後、ジフェニルエチレン（1.1 g）を加えて15分間攪拌した。MMA 10 g、nBMA 7.5 g、EHMA 10 gの混合液を滴下し、15分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した。次に、DAMA 22.5 gを滴下し、滴下後30分間反応を継続した。GCを測定し、モノマーの消失を確認した後、エタノール2 gを加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40質量%濃度のPGMEA溶液に調整した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有するAブロックと、MMA、nBMA及びEHMA由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。

次いで、得られたブロック共重合体溶液にベンジクロライド7.3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル25.0 gを添加し、その後ゆるやかに攪拌して、ブロック共重合体溶液の温度を90℃に上昇させ、この温度を8時間保持して、DAMA由来のジメチルアミノ基を部分的に4級アンモニウム化した。反応溶液をHPLCにて測定し、ベンジクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、DAMA由来の繰り返し単位を有し、その一部が4級アンモニウム化されたAブロックと、MMA、nBMA及びEHMA由来の繰り返し単位を有するBブロックからなるブロック共重合体を得た。得られた共重合体を「共重合体（p-1）」とする。

[0086] 比較合成例 2

300 mL フラスコに THF 125 mL、塩化リチウム 0.66 g を加え、 -60°C まで冷却した。n-ブチルリチウムヘキサン溶液（濃度 1.6 mol/L）3.8 mL を加え、5 分間攪拌後、ジフェニルエチレン（1.1 g）を加えて 15 分間攪拌した。MMA 10 g、nBMA 7.5 g の混合液を滴下し、15 分間反応を継続した。GC を測定し、モノマーの消失を確認した。次に EHMA 10 g を滴下し、滴下後 15 分間反応を継続した。GC を測定し、モノマーの消失を確認した。次に、DAMA 22.5 g を滴下し、滴下後 30 分間反応を継続した。GC を測定し、モノマーの消失を確認した後、エタノール 2 g を加えて反応を停止した。その後、減圧濃縮により、40 質量%濃度の PGMEA 溶液に調整した。このようにして、DAMA 由来の繰り返し単位を有する A ブロックと、EHMA 由来の繰り返し単位を有する B1 ブロックと、MMA 及び nBMA 由来の繰り返し単位を有する B2 ブロックからなるブロック共重合体を得た。

次いで、得られたブロック共重合体溶液にベンジルクロライド 7.3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 25.0 g を添加し、その後ゆるやかに攪拌して、ブロック共重合体溶液の温度を 90°C に上昇させ、この温度を 8 時間保持して、DAMA 由来のジメチルアミノ基を部分的に 4 級アンモニウム化した。反応溶液を HPLC にて測定し、ベンジルクロライド由来のピークが消失していることを確認した。このようにして、DAMA 由来の繰り返し単位を有し、その一部が 4 級アンモニウム化された A ブロックと、EHMA 由来の繰り返し単位を有する B1 ブロックと、MMA 及び nBMA 由来の繰り返し単位を有する B2 ブロックからなるブロック共重合体を得た。得られた共重合体を「共重合体（p-2）」とする。

[0087] 上記各合成例及び比較合成例で得た、4 級アンモニウム化前の共重合体の各単量体の共重合割合（質量%）を表 1 に示す。

また、共重合体（P-1）～（P-9）、（p-1）～（p-2）の M_w 、 M_w/M_n 及び 4 級アンモニウム化率についてもあわせて表 1 に示す。なお、 M_w 、 M_w/M_n の測定法については以下のとおりである。

[0088] (M_w 及び M_w/M_n の測定)

M_w 及び M_w/M_n は、下記仕様の GPC により測定した。測定値はポリスチレン換算によるものである。

装置 : GPC-104 (昭和電気株式会社製)。

カラム : LF-604 を 3 本と KF-602 を結合して用いた。

移動相 : THF。

[0089]

[表1]

	合成例										比較合成例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
共重合体名	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9		P-1	P-2
MMA	20	20	20	20	15	20	23	15	11		20	20
nBMA	15	15	15	15	10	15		10	8		15	15
THFMA							15					
EHMA	20	20	20	20	15	20		15	11		20	20
PME-200							17					
DAMA	45	45	45	45	60	45	45	60	70		45	45
4級アンモニウム化率(モル%)	40	40	80	40	40	40	40	80	90		40	40
Mw	1070	1120	1200	1850	1240	1320	1350	2110	1740		3390	3250
Mw/Mn	1.28	1.22	1.22	1.50	1.26	1.35	1.28	1.28	1.33		1.41	1.41
共重合体の構造	ジブロック	トリブロック	トリブロック	ランダム	トリブロック	トリブロック	ジブロック	ランダム	ランダム		ジブロック	トリブロック

[0090] <菌の生育を抑制する効果の評価>

上記合成例で得られた特定共重合体溶液 10 g をヘキサン 500 mL に 2 時間かけて滴下した後、40℃の真空乾燥で 24 時間乾燥を行った。このようにして得られた共重合体粉末を用いて、菌の生育を抑制する効果の評価を行った。

[0091] 実施例 1

液体培地の調製

三角フラスコに BD 社製 Difco Mueller-Hinton Bros 培地を 16.8 g 測りとり、滅菌水 800 mL に溶解させた。三角フラスコの口部分にアルミホイルで 2 重に蓋をし、インジケータースीलをはって、オートクレーブで 120℃、15 分処理した。このようにして液体培地を調製した。

[0092] 菌液の調製

上記「液体培地の調製」で得られた液体培地 10 mL に以下の菌をそれぞれ懸濁させ OD 600 を 1.0 に調整した。OD 600 が 1.0 のとき、菌量は約 1.8×10^8 cfu/mL である。上記液体培地を更に 8 mL を加え、菌量 1.0×10^8 cfu/mL の菌液を調製した。

S. aureus ATCC29213 株（グラム陽性菌）

E. coli DH5 α 株（グラム陰性菌）

[0093] 測定

共重合体（P-1）の 10 mg/mL 水溶液と、上記「液体培地の調製」で得られた液体培地とを混合し、共重合体（P-1）濃度が 1024 μ g/mL、512 μ g/mL、256 μ g/mL、128 μ g/mL、64 μ g/mL、32 μ g/mL 及び 16 μ g/mL の測定サンプルを調製した。ウェルプレート上、得られた測定サンプル 100 μ L に対して、上記「菌液の調製」で得られた菌液をそれぞれ 5 μ L 添加した。37℃で 16 時間インキュベートした後、各ウェルの濁度を目視で観察し、以下の基準で菌の生育状態を評価した。表 2 に *S. aureus* ATCC29213 株（グラム陽性菌）の評価結果を、表 3 に *E. coli* DH5 α 株（グラム陰性菌）の評価結果をそれぞれ示す。透明である方が菌の生育を抑制する効果が高いといえる。

[0094] (評価基準)

－：透明である

＋：濁りがみられる

[0095] 実施例 2 ～ 9 及び比較例 1 ～ 4

実施例 1 において、共重合体 (P-1) の代わりに、表 2 及び表 3 に示す各化合物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして菌の生育状態を評価した。

表 2 及び表 3 に評価結果を示す。

[0096] [表2]

<i>S. aureus</i> (グラム陽性菌)		共重合体の濃度 ($\mu\text{g/mL}$)						
		1024	512	256	128	64	32	16
実施例 1	共重合体 (P-1)	－	－	－	－	－	＋	＋
実施例 2	共重合体 (P-2)	－	－	－	－	＋	＋	＋
実施例 3	共重合体 (P-3)	－	－	－	－	＋	＋	＋
実施例 4	共重合体 (P-4)	－	－	－	－	＋	＋	＋
実施例 5	共重合体 (P-5)	－	－	－	－	＋	＋	＋
実施例 6	共重合体 (P-6)	－	－	－	－	＋	＋	＋
実施例 7	共重合体 (P-7)	－	＋	＋	＋	＋	＋	＋
実施例 8	共重合体 (P-8)	－	－	－	－	－	－	＋
実施例 9	共重合体 (P-9)	－	－	－	－	－	－	＋
比較例 1	共重合体 (p-1)	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋
比較例 2	共重合体 (p-2)	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋
比較例 3	コリスチン	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋
比較例 4	ダフトマイシン	－	－	－	－	＋	＋	＋

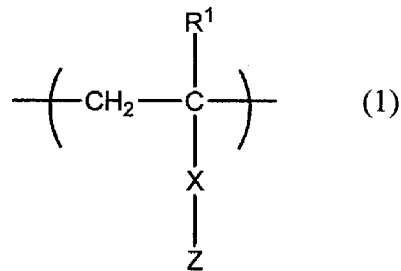
[0097] [表3]

<i>E. coli</i> (グラム陰性菌)		共重合体の濃度 ($\mu\text{g/mL}$)						
		1024	512	256	128	64	32	16
実施例 1	共重合体 (P-1)	－	＋	＋	＋	＋	＋	＋
実施例 2	共重合体 (P-2)	－	－	＋	＋	＋	＋	＋
実施例 3	共重合体 (P-3)	－	－	－	－	－	＋	＋
実施例 4	共重合体 (P-4)	－	－	－	－	－	＋	＋
実施例 5	共重合体 (P-5)	－	－	－	－	＋	＋	＋
実施例 6	共重合体 (P-6)	－	＋	＋	＋	＋	＋	＋
実施例 7	共重合体 (P-7)	－	－	＋	＋	＋	＋	＋
実施例 8	共重合体 (P-8)	－	－	－	－	－	－	－
実施例 9	共重合体 (P-9)	－	－	－	－	－	－	＋
比較例 1	共重合体 (p-1)	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋
比較例 2	共重合体 (p-2)	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋
比較例 3	コリスチン	－	－	－	－	－	＋	＋
比較例 4	ダフトマイシン	＋	＋	＋	＋	＋	＋	＋

請求の範囲

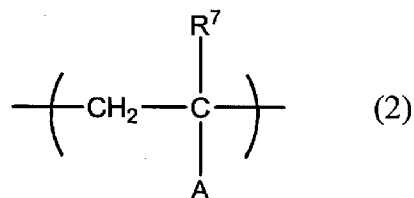
[請求項1] 抗菌剤、殺菌剤、又は抗菌及び殺菌剤であって、下記式（１）で表される繰り返し単位及び下記式（２）で表される繰り返し単位を有し、 M_w （但し、 M_w はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算重量平均分子量を意味し、前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける移動相はテトラヒドロフランである。）が3,000以下である共重合体を有効成分とする剤。

[化1]



〔式（１）において、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 Z は、有機アンモニウム塩を形成する基、 $-\text{NR}^5\text{R}^6$ （但し、 R^5 及び R^6 は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。）、又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、 X は、単結合又は2価の連結基を示す。〕

[化2]



〔式（２）において、 R^7 は、水素原子又はメチル基を示し、 A は、芳香族炭化水素基、 $-(\text{C}=\text{O})\text{OR}^8$ 、 $-(\text{C}=\text{O})\text{NHR}^9$ 、又は $-\text{OR}^{10}$ （但し、 $R^8 \sim R^{10}$ は、炭化水素基又は鎖状若しくは環状のエーテル構造を有する基を示す。）を示す。〕

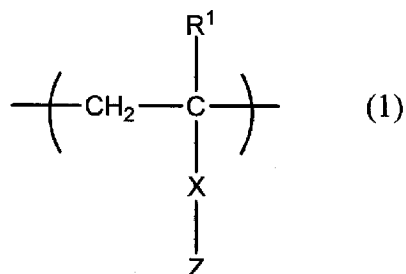
[請求項2] 前記Mwが500～2,500である、請求項1に記載の剤。

[請求項3] 前記式(1)における有機アンモニウム塩を形成する基が、 $-N^+R^2R^3R^4Y^-$ (但し、 $R^2\sim R^4$ は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示し、 Y^- は対アニオンを示す。)である、請求項1又は2に記載の剤。

[請求項4] 前記式(1)におけるXが、 $-(C=O)OR^{11}-$ (*)、 $-(C=O)NHR^{12}-$ (*)、又は $-ArR^{13}-$ (*) (但し、 $R^{11}\sim R^{13}$ は、メチレン基、アルキレン基又はアルキレンオキシアルキレン基を示し、Arは、アリーレン基を示し、「*」は、前記Zに結合する結合手であることを示す。)である、請求項1～3のいずれか1項に記載の剤。

[請求項5] 抗菌材料、殺菌材料、又は抗菌及び殺菌材料であって、下記式(1)で表される繰り返し単位及び下記式(2)で表される繰り返し単位を有し、Mw (但し、Mwはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算重量平均分子量を意味し、前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける移動相はテトラヒドロフランである。)が3,000以下である共重合体を含有する材料。

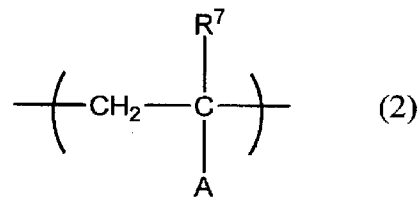
[化3]



〔式(1)において、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、Zは、有機アンモニウム塩を形成する基、 $-NR^5R^6$ (但し、 R^5 及び R^6 は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。)、又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、Xは、

単結合又は2価の連結基を示す。]

[化4]



[式(2)において、 R^7 は、水素原子又はメチル基を示し、 A は、芳香族炭化水素基、 $-(\text{C}=\text{O})\text{OR}^8$ 、 $-(\text{C}=\text{O})\text{NHR}^9$ 、又は $-\text{OR}^{10}$ (但し、 $\text{R}^8\sim\text{R}^{10}$ は、炭化水素基又は鎖状若しくは環状のエーテル構造を有する基を示す。)を示す。]

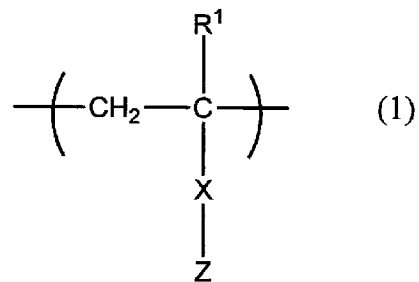
[請求項6] 前記Mwが500～2,500である、請求項5に記載の材料。

[請求項7] 前記式(1)における有機アンモニウム塩を形成する基が、 $-\text{N}^+\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{Y}^-$ (但し、 $\text{R}^2\sim\text{R}^4$ は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示し、 Y^- は対アニオンを示す。)である、請求項5又は6に記載の材料。

[請求項8] 前記式(1)におけるXが、 $-(\text{C}=\text{O})\text{OR}^{11}-(*)$ 、 $-(\text{C}=\text{O})\text{NHR}^{12}-(*)$ 、又は $-\text{ArR}^{13}-(*)$ (但し、 $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{13}$ は、メチレン基、アルキレン基又はアルキレンオキシアルキレン基を示し、 Ar は、アリーレン基を示し、「*」は、前記Zに結合する結合手であることを示す。)である、請求項5～7のいずれか1項に記載の材料。

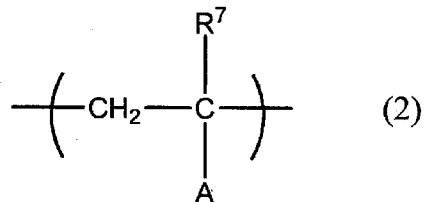
[請求項9] 抗菌方法、殺菌方法、又は抗菌及び殺菌方法であって、下記式(1)で表される繰り返し単位及び下記式(2)で表される繰り返し単位を有し、Mw(但し、Mwはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算重量平均分子量を意味し、前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける移動相はテトラヒドロフランである。)が3,000以下である共重合体を用いる方法。

[化5]



〔式（１）において、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 Z は、有機アンモニウム塩を形成する基、 $-\text{NR}^5\text{R}^6$ （但し、 R^5 及び R^6 は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。）、又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、 X は、単結合又は２価の連結基を示す。〕

[化6]



〔式（２）において、 R^7 は、水素原子又はメチル基を示し、 A は、芳香族炭化水素基、 $-(\text{C}=\text{O})\text{OR}^8$ 、 $-(\text{C}=\text{O})\text{NHR}^9$ 、又は $-\text{OR}^{10}$ （但し、 $\text{R}^8\sim\text{R}^{10}$ は、炭化水素基又は鎖状若しくは環状のエーテル構造を有する基を示す。）を示す。〕

[請求項10] 前記Mwが500～2,500である、請求項9に記載の方法。

[請求項11] 前記式（１）における有機アンモニウム塩を形成する基が、 $-\text{N}^+\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{Y}^-$ （但し、 $\text{R}^2\sim\text{R}^4$ は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示し、 Y^- は対アニオンを示す。）である、請求項9又は10に記載の方法。

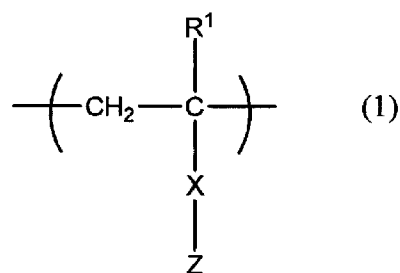
[請求項12] 前記式（１）における X が、 $-(\text{C}=\text{O})\text{OR}^{11}-(*)$ 、 $-(\text{C}=\text{O})\text{NHR}^{12}-(*)$ 、又は $-\text{ArR}^{13}-(*)$ （但し、 $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{13}$

は、メチレン基、アルキレン基又はアルキレンオキシアルキレン基を示し、Arは、アリーレン基を示し、「*」は、前記Zに結合する結合手であることを示す。)である、請求項9～11のいずれか1項に記載の方法。

[請求項13]

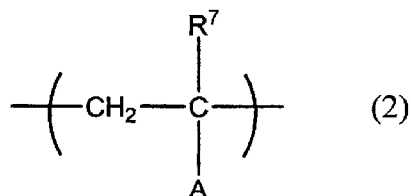
下記式(1)で表される繰り返し単位及び下記式(2)で表される繰り返し単位を有し、Mw(但し、Mwはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算重量平均分子量を意味し、前記ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける移動相はテトラヒドロフランである。)が3,000以下である共重合体。

[化7]



[式(1)において、R¹は、水素原子又はメチル基を示し、Zは、有機アンモニウム塩を形成する基、-NR⁵R⁶(但し、R⁵及びR⁶は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示す。)、又は置換若しくは非置換の含窒素複素環基を示し、Xは、単結合又は2価の連結基を示す。]

[化8]



[式(2)において、R⁷は、水素原子又はメチル基を示し、Aは、芳香族炭化水素基、-(C=O)OR⁸、-(C=O)NHR⁹、又は

—OR¹⁰（但し、R⁸～R¹⁰は、炭化水素基又は鎖状若しくは環状のエーテル構造を有する基を示す。）を示す。）

[請求項14] 前記M_wが500～2,500である、請求項13に記載の共重合体。

[請求項15] 前記式（1）における有機アンモニウム塩を形成する基が、—N⁺R²R³R⁴Y⁻（但し、R²～R⁴は、相互に独立に、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭化水素基を示し、Y⁻は対アニオンを示す。）である、請求項13又は14に記載の共重合体。

[請求項16] 前記式（1）におけるXが、—(C=O)OR¹¹—（*）、—(C=O)NHR¹²—（*）、又は—ArR¹³—（*）（但し、R¹¹～R¹³は、メチレン基、アルキレン基又はアルキレンオキシアルキレン基を示し、Arは、アリーレン基を示し、「*」は、前記Zに結合する結合手であることを示す。）である、請求項13～15のいずれか1項に記載の共重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N33/12(2006.01)i, A01N61/00(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i, C08F220/12(2006.01)i, C08F220/34(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)

A01N33/12, A01N61/00, A01P3/00, C08F220/06, C08F220/12, C08F220/34

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-510843 A (The Trustees of the University of Pennsylvania), 10 April 2008 (10.04.2008), claims; examples & US 2006/0024264 A1 & WO 2006/132647 A2 & EP 2325218 A1 & CA 2574990 A & KR 10-2007-0058442 A & AU 2005332637 A & TW 00I410437 B	1-3, 5-7, 9-11, 13-15
X	JP 2003-040719 A (Kao Corp.), 13 February 2003 (13.02.2003), claims; paragraph [0016] (Family: none)	1-16

☒ 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
09 September 2015 (09.09.15)

Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069158

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-163429 A (Kao Corp.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims; paragraph [0022] (Family: none)	1-16
A	JP 02-250803 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 October 1990 (08.10.1990), claims (Family: none)	1-16
A	JP 59-133212 A (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 31 July 1984 (31.07.1984), claims (Family: none)	1-16
A	JP 2000-007505 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 January 2000 (11.01.2000), claims (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. A01N33/12(2006.01)i, A01N61/00(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i, C08F220/12(2006.01)i, C08F220/34(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. A01N33/12, A01N61/00, A01P3/00, C08F220/06, C08F220/12, C08F220/34

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-510843 A（ザ トラスティーズ オブ ザ ユニバーシテ ィ オブ ペンシルバニア）2008.04.10, 特許請求の範囲、実施例 & US 2006/0024264 A1 & WO 2006/132647 A2 & EP 2325218 A1 & CA 2574990 A & KR 10-2007-0058442 A & AU 2005332637 A & TW 00I410437 B	1-3, 5-7, 9-11, 13-15
X	JP 2003-040719 A（花王株式会社）2003.02.13, 特許請求の範囲、【0 0 1 6】（ファミリーなし）	1-16

☒ 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

0 9 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 9 . 2 0 1 5

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）

吉田 直裕

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

4 H

3 0 2 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-163429 A (花王株式会社) 2010. 07. 29, 特許請求の範囲、【0 0 2 2】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 02-250803 A (住友化学工業株式会社) 1990. 10. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 59-133212 A (日東化学工業株式会社) 1984. 07. 31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2000-007505 A (株式会社日本触媒) 2000. 01. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16