

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C07C 255/54, 253/02, 253/30 C07D 213/643, A01N 39/02 A01N 43/40	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/19694 (43) 国際公開日 1991年12月26日 (26. 12. 1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/00714 (22) 国際出願日 1991年5月28日 (28. 05. 91) (30) 優先権データ 特願平2/149865 1990年6月11日 (11. 06. 90) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7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) 東 静男 (AZUMA, Shizuo) [JP/JP] 〒741 山口県岩国市平田4-22-1 Yamaguchi, (JP) 平松俊行 (HIRAMATSU, Toshiyuki) [JP/JP] 〒740 山口県岩国市通津1981-9 Yamaguchi, (JP) 市川 弥太郎 (IOHICAWA, Yataro) [JP/JP] 〒359 埼玉県所沢市小手指町2-11-7 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 前田純博 (MAYEDA, Sumihiro) 〒100 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 帝人株式会社 知的財産部 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AU, BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), KR, NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : OPTICAL ISOMER OF R-FORM OF DIPHENYL ETHER DERIVATIVE AND HERBICIDE CONTAINING THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT (54) 発明の名称 ジフェニルエーテル誘導体のR光学異性体およびそれを有効成分とする除草剤 (57) Abstract A herbicide containing an optical isomer of R-form of a diphenyl ether derivative represented by formula (I), which has a more excellent herbicidal activity with a smaller dose thereof than one containing the corresponding racemate. The use of the compound of formula (I) together with various herbicides known <i>per se</i> serves to improve the fast-acting property and widen the herbicidal spectrum with a small dose.		

(57) 要約

本発明は、式（Ⅰ）で表わされるジフェニルエーテル誘導体のR光学異性体を用いることにより、そのラセミ体を用いる場合よりも、より少ない使用量で、より除草活性の優れた除草剤を提供するものである。また、式（Ⅰ）の化合物をそれ自体公知の種々の除草剤との混剤として用いることにより速効性の向上、低薬量での殺草スペクトルの拡大が可能となる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャド
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

明 細 書

発明の名称

ジフェニルエーテル誘導体のR光学異性体およびそれを有効成分とする除草剤

技術分野

本発明は、ジフェニルエーテル誘導体のR光学異性体およびそれを活性成分として含有する除草剤に関するものである。更に詳しくは、本発明は広葉雑草および細葉雑草に対して優れた除草活性を示し、かつ使用方法、処理方法および処理量によっては作物の生長をほとんど害することなく選択的除草活性を有する除草剤に関するものである。

従来技術

従来、2,4 -ジクロロフェノキシ酢酸に代表されるような広葉雑草を選択的に枯殺するタイプの除草剤が選択的除草活性化合物として知られている。2,4 -ジクロロフェノキシ酢酸の選択的除草活性は、作物植物および雑草を含めた細葉植物と、同様に作物植物および雑草を含めた広葉植物との間の選択的除草活性である。2,4 -ジクロロフェノキシ酢酸は細葉植物に対して極めて活性が小さいかあるいは全く活性を有していないことが知られ

ている（例えばNature, 155 巻, 498 頁(1945)参照）。一方、これらの化合物を基本として芳香族基に例えばクロルあるいはトリフルオロメチル置換フェノキシ基などの導入やクロルあるいはトリフルオロメチル置換ピリジルオキシ基等の導入された化合物が細葉植物を選択的に枯殺する活性を有するようになることも知られている

（米国特許4,270,948号, 4,309,562号, 4,314,069号, 4,332,961号および3,954,442号, 特開昭52-125626号, 特開昭52-15825号および英国特許1,579,201号公報参照）。しかしながらこれらの化合物は例えばイネあるいはトウモロコシのような有用作物をも枯殺する。

また、 α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸メチルエステルのラセミ体を雑草の駆除に用いる方法がある（特開昭52-111528号）が使用薬量が多い点が挙げられる。

また、ある種のN-ホスホノメチルグリシン誘導体を主たる有効成分として含有する除草剤が知られ、市販されている。このN-ホスホノメチルグリシン誘導体は、基本的に非選択型除草剤であるが、低薬量では、カヤツリグサ科のハマスゲ等の多年性雑草およびアカザ、アオビユ等の広葉雑草に対する除草活性が低下している。特にマルバアサガオのようなヒルガオ科雑草に対しては薬剤処理後2週間経過してもほとんど殺草効果を示さない。

また、N-ホスホノメチルグリシン誘導体は遅効性であり、農耕地または非農耕地において、すみやかに雑草を除去し、次の作業を行う場合には適していない。例えば、農耕地においては、作物の播種前に、雑草をすべて枯殺する必要があるが、遅効性の場合、作物の播種の遅れ、または作物の種に害を与えるなどの影響が考えられる。また、非農耕地においてもビルまたは鉄道の建設あるいは道路の除草などの遅れが考えられ、N-ホスホノメチルグリシン誘導体は、低薬量で速効性のある非選択型除草剤としては不十分である。

更に、ある種のグルホシネート化合物を主たる有効成分として含有する除草剤が知られ市販されている。

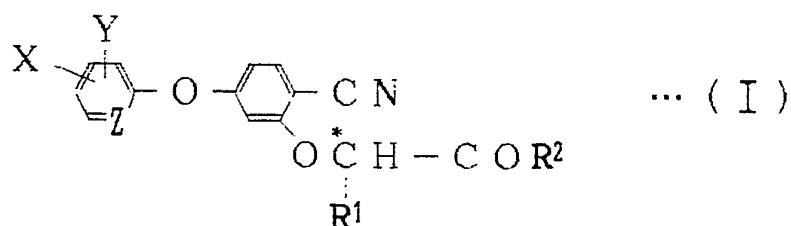
このグルホシネート化合物も基本的に非選択型除草剤であるが低薬量ではアカザ、アオビユ、イチビ等の広葉雑草に対する除草活性が低下するという欠点がある。

発明の目的

すなわち、本発明者らは、これらの欠点を解決すべく鋭意研究を重ねたところ、特定のジフェニルエーテル誘導体のR光学異性体が、より少ない使用量で優れた除草活性を示すことを見出し本発明に到達した。

発明の開示

すなわち、本発明は、下記式（I）



ここで、XおよびYは、同一もしくは異なり、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{CF}_3$ 又は炭素数1～5のアルキル基である。Zは $=\text{CH}-$ 又は $=\text{N}-$ である。R¹は炭素数1～5のアルキル基又はフェニル基である。R²はヒドロキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～5のアルケニルオキシ基又は $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{smallmatrix}$ (ここでR³, R⁴は水素原子または炭素数1～5のアルキル基である)である。

*Cは不斉炭素原子であることを表わす。

で表わされるジフェニルエーテル誘導体のR光学異性体またはその塩類である化合物および該化合物を主たる活性成分とする除草剤組成物である。

以下、本発明について説明する。

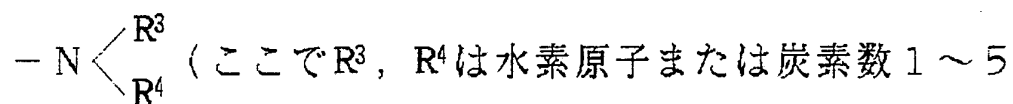
上記式(I)において、XおよびYは同一もしくは異なり、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{CF}_3$ 、または炭素数1～5のアルキル基である。

ハロゲン原子は例えばフッ素、塩素あるいは臭素等である。炭素数 1～5 のアルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*iso*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル等である。X および Y は同一もしくは異なり、それぞれ塩素または $-CF_3$ であることが好ましい。

上記式 (I) において Z は $=CH-$ または $=N-$ である。

上記式 (I) において R^1 は、炭素数 1～5 のアルキルまたはフェニル基である。上記アルキル基としては、X および Y の定義で挙げられたものと同様のものが挙げられる。

上記式 (I) において、 R^2 はヒドロキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～5 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、炭素数 1～5 のアルケニルオキシ基または



のアルキル基である) である。上記ハロゲン原子および炭素数 1～5 のアルキル基としては、X および Y の定義で挙げられたものと同様のものが挙げられる。炭素数 1

～5のアルコキシ基としては、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*iso*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペンタロキシ基等である。炭素数1～5のアルケニルオキシ基としては、エテノキシ、プロペノキシ、ブテノキシ、ペンテノキシ基等である。

上記式(I)のジフェニルエーテル誘導体のR光学異性体としては、例えば下記の化合物のR光学異性体を例示することができる。

- (1) α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸メチルエステル
- (2) α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸エチルエステル
- (3) α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸*n*-ブチルエステル
- (4) α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸
- (5) α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ]酪酸メチルエステル

- (6) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェノキシ] 酪酸エチルエステル
- (7) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェノキシ] 酪酸 n - ブチルエステル
- (8) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェノキシ] 酪酸
- (9) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェノキシ] 吉草酸メチルエステル
- (10) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェノキシ] 吉草酸エチルエステル
- (11) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェノキシ] 吉草酸 n - ブチルエステル
- (12) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェノキシ] プロピオン酸アミド
- (13) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェノキシ] プロピオン酸エチルアミド
- (14) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - クロロ - 4 - トリフ

ルオロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸
アリルエステル

(15) α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフル
オロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸
ビニルエステル

(16) α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフル
オロメチルフェノキシ)フェノキシ]酪酸アリルエ
ステル

(17) α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフル
オロメチルフェノキシ)フェノキシ]酪酸ビニルエ
ステル

(18) α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフル
オロメチルフェノキシ)フェノキシ]吉草酸アリル
エステル

(19) α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフル
オロメチルフェノキシ)フェノキシ]吉草酸ビニル
エステル

(20) α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフル
オロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸
ジエチルアミド

(21) α -[2-シアノ-5-(2,4-ジクロロフェノキ
シ)フェノキシ]プロピオン酸メチルエステル

(22) α -[2-シアノ-5-(2,4-ジクロロフェノキ
シ)フェノキシ]プロピオン酸エチルエステル

- (23) α - [2 - シアノ - 5 - (2, 4 - ジクロロフェノキシ) フェノキシ] プロピオン酸 *n* - ブチルエステル
- (24) α - [2 - シアノ - 5 - (2, 4 - ジクロロフェノキシ) フェノキシ] プロピオン酸ビニルエステル
- (25) α - [2 - シアノ - 5 - (2, 4 - ジクロロフェノキシ) フェノキシ] プロピオン酸アリルエステル
- (26) α - [2 - シアノ - 5 - (2, 4 - ジクロロフェノキシ) フェノキシ] 酪酸メチルエステル
- (27) α - [2 - シアノ - 5 - (2, 4 - ジクロロフェノキシ) フェノキシ] 酪酸エチルエステル
- (28) α - [2 - シアノ - 5 - (2, 4 - ジニトロフェノキシ) フェノキシ] プロピオン酸メチルエステル
- (29) α - [2 - シアノ - 5 - (2, 4 - ジニトロフェノキシ) フェノキシ] プロピオン酸エチルエステル
- (30) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - ニトロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェノキシ] プロピオン酸メチルエステル
- (31) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - ニトロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェノキシ] プロピオン酸エチルエステル
- (32) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - シアノ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェノキシ] プロピオン酸メチルエステル
- (33) α - [2 - シアノ - 5 - (2 - シアノ - 4 - トリフ

ルオロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸
エチルエステル

(34) α -[2-シアノー-5-(2-ニトロ-4-トリフル
オロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸

(35) α -[2-シアノー-5-(2-シアノー-4-トリフル
オロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸

(36) α -[2-シアノー-5-(3-クロロ-5-トリフル
オロメチル-2-ピリジルオキシ)フェノキシ]プロ
ピオン酸メチルエステル

(37) α -[2-シアノー-5-(3-クロロ-5-トリフル
オロメチル-2-ピリジルオキシ)フェノキシ]プロ
ピオン酸エチルエステル

(38) α -[2-シアノー-5-(3-クロロ-5-トリフル
オロメチル-2-ピリジルオキシ)フェノキシ]プロ
ピオン酸 n-ブチルエステル

(39) α -[2-シアノー-5-(3-クロロ-5-トリフル
オロメチル-2-ピリジルオキシ)フェノキシ]酪
酸メチルエステル

(40) α -[2-シアノー-5-(3-クロロ-5-トリフル
オロメチル-2-ピリジルオキシ)フェノキシ]酪
酸エチルエステル

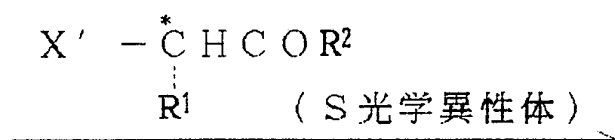
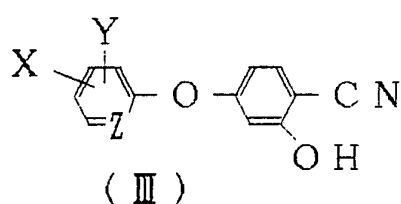
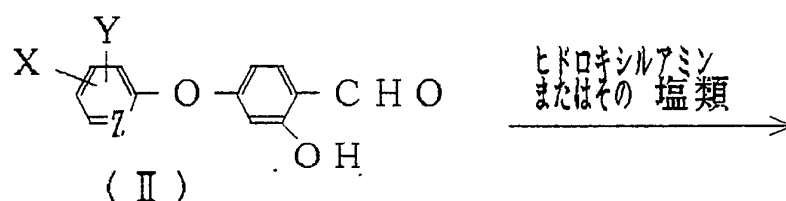
(41) α -[2-シアノー-5-(3-クロロ-5-トリフル
オロメチル-2-ピリジルオキシ)フェノキシ]酪
酸 n-ブチルエステル

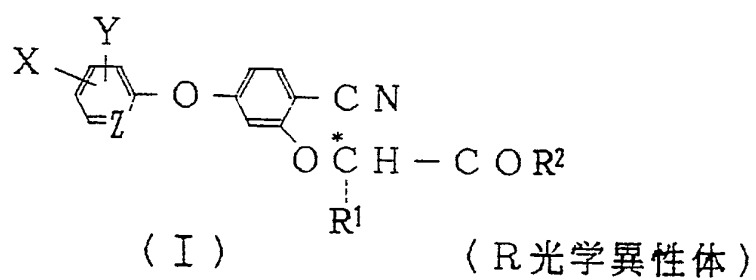
(42) α - [2 - シアノ - 5 - (3 - クロロ - 5 - トリフルオロメチル - 2 - ピリジルオキシ) フェノキシ] 吉草酸メチルエステル

(43) α - [2 - シアノ - 5 - (3 - クロロ - 5 - トリフルオロメチル - 2 - ピリジルオキシ) フェノキシ] 吉草酸エチルエステル

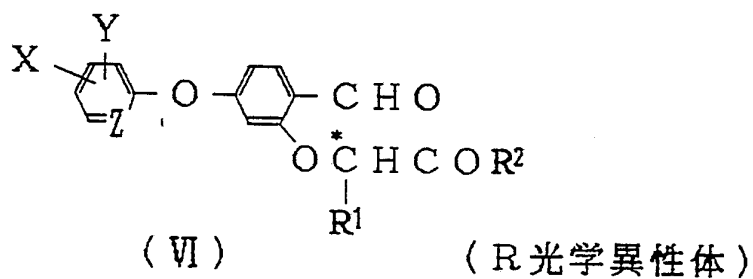
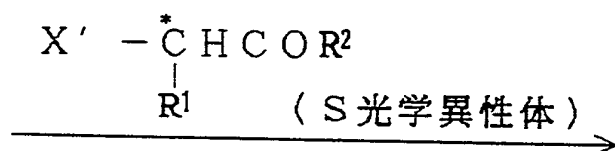
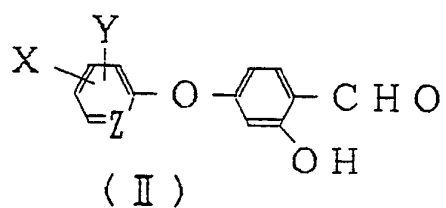
上記式 (I) の化合物は例えば下記反応方法によって製造することができるが、これらに限定されるものではない。

(i)



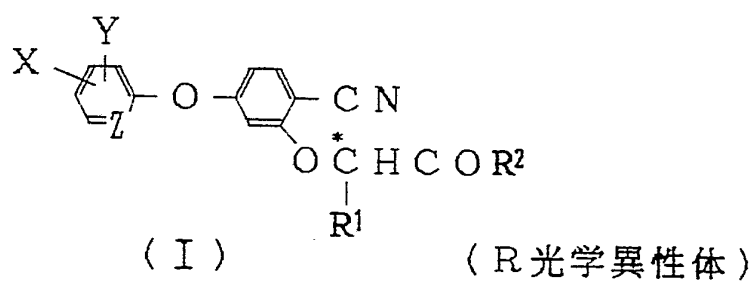


(ii)

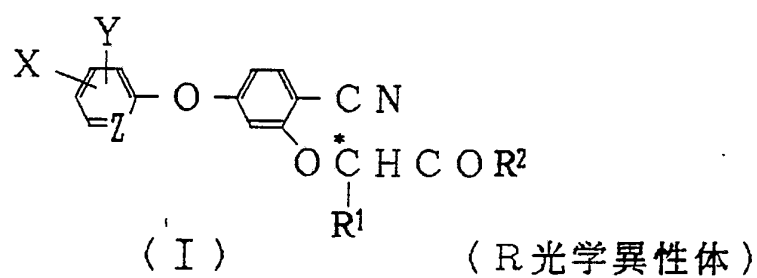
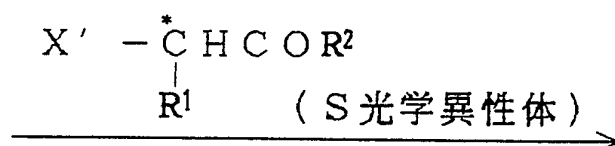
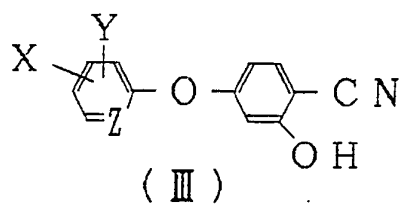
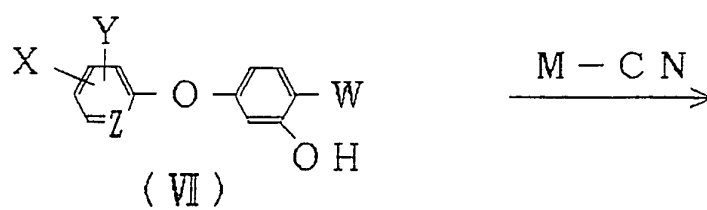


ヒドロキシルアミン
またはその塩類

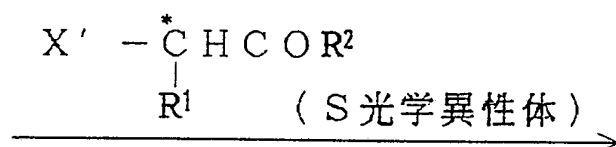
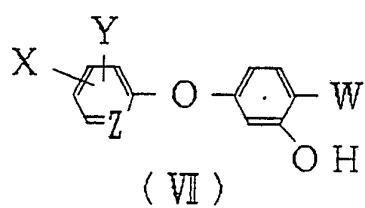
—————→

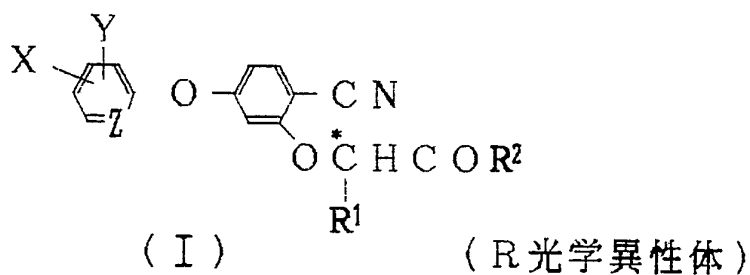
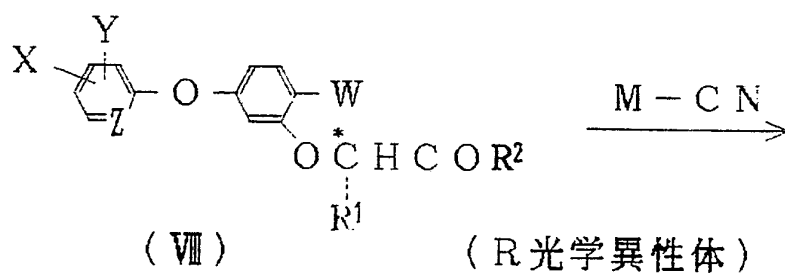


(iii)

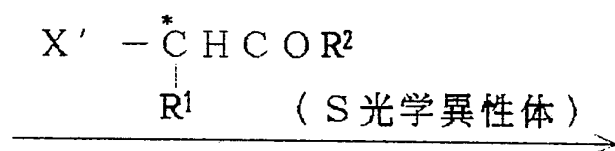
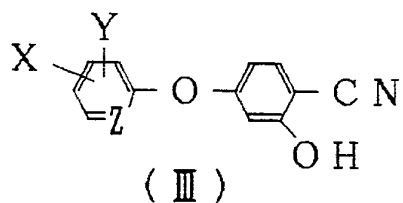
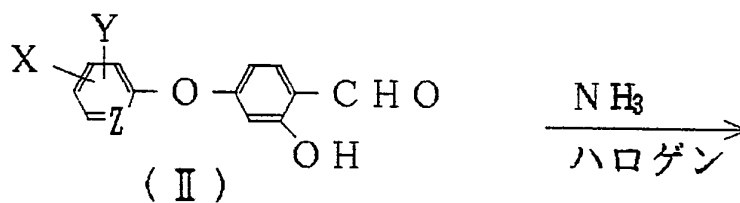


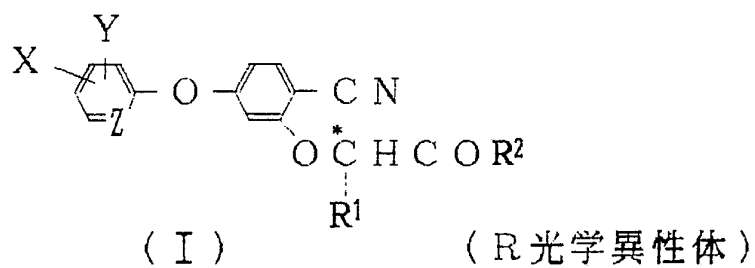
(iv)



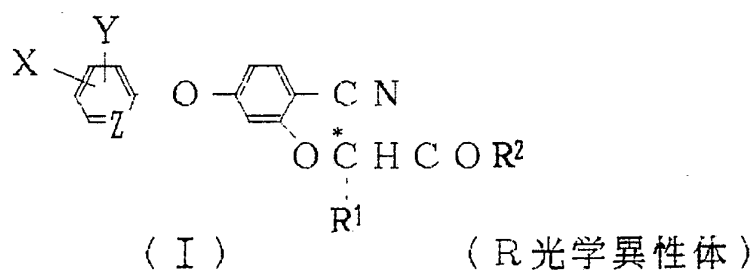
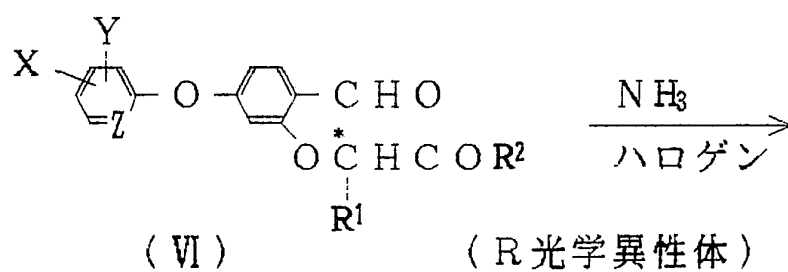
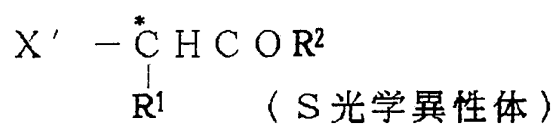
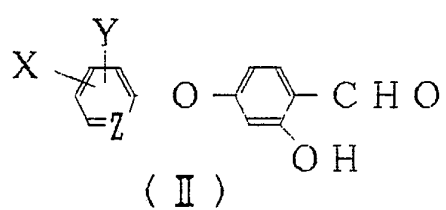


(M)





(VI)



ここで、X, Y, Z, R¹, R²およびC^{*}は式(I)に同じ定義であり、X'はハロゲン原子または-O R⁵(R⁵はアルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を示す。)である。Wはハロゲン原子であり、Mはアルカリ金属または銅、亜鉛、ニッケルなどの金属を示す。

上記工程(i)および(ii)において用いられるヒドロキシルアミンまたはその塩類としてはヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩酸塩、ヒドロキシルアミン硫酸塩などがある。また、この際有機酸のアルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩が共存していてもよく、例えばギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、ギ酸カルシウム、ギ酸マグネシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムなどが用いられる。また、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウムなども用いられる。また場合によっては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基やピリジントリエチルアミン、ジアザビスクロウンデセン、トリエチレンジアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機塩基も用いられる。溶媒はあってもなくてもよく、また用いられる反応条件にもよるが、ギ酸、酢酸などの有機脂肪酸、ベンゼン、トルエン、キシレン

などの芳香族炭化水素，酢酸エチル，テトラヒドロフラン，ジオキサン，エチルエーテル，アセトン，メチルエチルケトン，ジメチルスルホキシド，ジメチルホルムアミド，N-メチルピロリドン，ピリジンなども用いることができる。また、水と相溶性の少ない溶媒を用いる時は二相系で用いることもできる。

通常、反応は0～200℃の範囲で行われるが、好ましくは30～150℃の範囲である。また、溶媒を用いる場合には、その溶媒の沸点がこの温度範囲内にある場合には、その沸点で反応が行われることが多い。

上記工程(III)および(IV)で用いられるM-CNは、Mとしてはアルカリ金属，アルカリ土類金属，銅，亜鉛などが挙げられる。Wとしては、ハロゲン原子が挙げられ、特に塩素，臭素が好ましい。反応温度は、通常0～150℃であり、室温付近～100℃が好ましい。

また、上記工程(V)～(VI)において用いられる酸化剤としては例えば臭素，ヨウ素などのハロゲン，四酢酸鉛あるいは塩化銅なども用いられ、場合によってはアンミンコバルト錯体なども、上記酸化剤とアンモニアのかわりに用いることができる。また、用いられる溶媒としては原料となるアルデヒドやアンモニアなどを実質的に溶かすものであれば何でもよい。また場合によっては塩基を用いることもあり、水酸化ナトリウム，水酸化カリウム，炭酸ナトリウム，炭酸カリウムなどの無機の塩基やナト

リウムメトキシド，ナトリウムエトキシド，カリウムターシャリーブトキシドなどのアルカリアルコールなどが例示できる。反応温度 0～100℃、好ましくは 10～80℃の範囲が好ましい。

本発明の上記式（I）ジフェニルエーテル誘導体の R 光学異性体は、植物の代謝に影響を及ぼし、例えばある種の植物の生長を抑制し、ある種の植物の生長を調節し、ある種の植物を矮化させ、あるいはある種の植物を枯死させる性質を有する。

本発明の上記式（I）の化合物は、植物の種子に施すことができ、また種々の生育段階にある植物に茎葉または根を介して施用することもできる。すなわち、本発明の化合物は、そのままあるいは組成物の形態で、生育を阻止しようとする植物すなわち代謝を調節しようとする植物、そのような植物の種子、そのような植物が生育している場所あるいはそのような植物が生育することが予測される場所に、植物の代謝を調節するに十分な量で施用される。

本発明の化合物は例えば 0.001～20kg/ha、より好ましくは 0.005～10kg/ha の量で、特に好ましくは 0.005～5kg/ha の量で植物の代謝を調節することができる。

本発明の化合物は、溶液，乳剤，懸濁剤，粉剤，ペーストあるいは粒剤の如き通常の形態の製剤として用いることができる。

かかる製剤は、例えばタルク、ベントナイト、クレイ、カオリン、珪藻土、ホワイトカーボン、バーミキニライト、消石灰、硫安、尿素等の固体担体；水、アルコール、ジオキサン、アセトン、キシレン、シクロヘキサン、メチルナフタレン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の液体担体；アルキル硫酸エステル、アルキルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレングリコールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンオルビタンモノアルキレート、ジナフチルメタンジスルホン酸塩等の界面活性剤、乳化剤または分散剤；カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム等の各種補助剤等の1種または2種以上を用いて調製される。

かかる製剤は、例えば化合物と上記の如き担体および／または乳化剤等を混合することによって調製することができる。

本発明の化合物は、製剤中に通常0.01～99重量%、好ましくは0.1～96重量%の割合で存在することができる。

本発明の化合物は、そのままあるいは他の活性化合物と混合して、あるいは上記の如き製剤の形態で、例えば、スプレー、噴霧、散布あるいはdustingの如き通常の方法で植物に施用することができる。

本発明の化合物により有害植物の生長抑制あるいは駆

逐を目的とする場合には、本発明の化合物をそのままあるいは組成物の形態で、有益植物またはその種子と有害植物またはその種子とが共存または共存しそうな場所において、これらの植物また種子に直接にまたは土壌に有害植物の生長抑制あるいは駆逐するに十分な量で施用することができる。

有害植物とは、一般に人間がつくり出した環境、例えば田畑において周囲の自然界から入ってきて繁殖する、その環境において役に立たないか、あるいは害を与えると人間によって認識されている植物と言える。かかる有害植物とは一般に雑草と言われるものである。雑草としては、例えば下記に示す種々のものが対象となる。

ヒユ科

アオビユ

イヌビユ

アオゲイトウ

ヒルガオ科

マルバアサガオ

ネナシカズラ

タデ科

ソバカズラ

ヤナギタデ

サナエタデ

エゾノギシギシ

ナガバギシギシ

ギシギシ属

アカザ科

シロザ

アカザ

コアカザ

アブラナ科

アブラナ属

ナズナ

セイヨウノダイコン

スベリヒユ科

スベリヒユ

マメ科

エビスグサ

ジュズハギ

アメリカツノクサネム

コーヒーウィード

ガガイモ科

オオトウワタ

シソ科

ホトケノザ

アオイ科

イチビ

アメリカキンゴジカ

ナス科

イヌホオズキ

シロバナチョウセンアサガオ

ワルナスビ

オオバコ科

ヘラオオバコ

セイヨウオオバコ

オオバコ属

キク科

ヒメジオン

ブタクサ

オナモミ

セイヨウトゲアザミ

コセンダングサ

ヒマワリ属

ノゲシ

カミツレ

セイヨウタンポポ

アカネ科

ヤエムグラ

イネ科

セイバンモロコシ

カラスムギ

メヒシバ

アキノエノコログサ
シバムギ
テキサスパニカム
イヌビエ
エノコログサ
スズメノカタビラ
オヒシバ
カーペットグラス
メリケンニクキビ
ウマノチャヒキ
ギョウギシバ
オオクサキビ
シマスズメノヒエ
コヒメビエ
ハナクサキビ
キンエノコロ
スズメノテッポウ
タツノツメガヤ
チガヤ
チカラシバ
ノスズメノテッポウ
カラスノチャヒキ
コヌカグサ
セイヨウヌカボ

オニカラスムギ

アレチノチャヒキ

ヒメスズメノヒエ

ヒメクリノイガ

キクメヒシバ

ナデシコ科

ハコベ

トウダイグサ科

トウダイグサ属

ゴマノハグサ科

タチイヌノフグリ

カヤツリグサ科

ハマスゲ

カヤツリグサ

ミズカヤツリ

ホタルイ

マツバイ

オモダカ科

ウリカワ

ミズアオイ科

コナギ

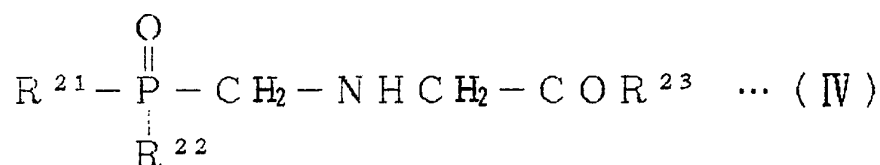
更に上記式（Ⅰ）の化合物は使用方法，処理方法，処理量によって有用作物、殊に大豆，トウモロコシに対して実質的に薬害を与えず、従って実質的にこれらの生育

を阻害せず広葉雑草および細葉雑草を駆逐する選択性のある除草剤として使用することもできる。

例えば、本発明の化合物、あるいは本発明の化合物を含有する組成物は除草の目的とする雑草に対して、その茎葉に散布することによって枯殺または生育を抑止し得るばかりでなく、発芽前に土壤に施用することにより有用作物の発芽、生長を実質的に阻害せず、雑草の発芽および生長を抑止することができる選択的除草剤として用いることができる。

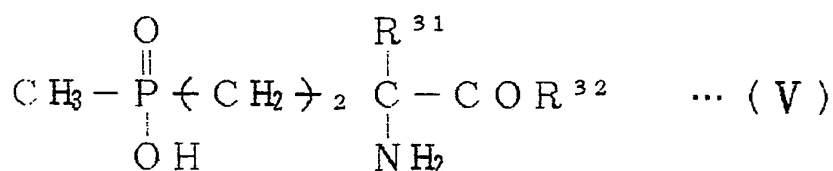
本発明の一般式（Ⅰ）の化合物はそれ自体公知の種々の除草剤化合物と一緒に使用することができる。その際、本発明の式（Ⅰ）の化合物は広葉雑草および細葉雑草に対する除草活性を十分に発揮できるように、例えば細葉雑草に対して優れた除草活性を示す他の化合物と一緒に使用され、かくして広葉雑草と細葉雑草のいずれに対しても効果的な除草剤組成物を与えることができる。

そこで、本発明によれば、一般式（Ⅰ）の化合物と下記式（Ⅳ）



ここで、 R^{21} と R^{22} は同一もしくは異なり、それぞれ $-OH$ または $-OR^{24}$ であり、 R^{23} は $-OH$ 、 $-OR^{24}$ または $-NR^{25}R^{26}$ である。ここで R^{24} は炭素数 1～5 のアルキル基、シクロヘキシル基、炭素数 1～5 のハロアルキル基、炭素数 2～5 のアルケニル基あるいはアルコキシアルキル基、ハロアルコキシアルキル基、あるいはアルコキシアルコキシアルキル基（ここでそれぞれのアルコキシ、ハロアルコキシおよびアルキルは 1～5 の炭素原子を持つ。）およびフェノキシ基である。 R^{25} と R^{26} は同一もしくは異なりそれぞれ水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のヒドロキシアルキル基、炭素数 2～5 のアルケニル基であり、また R^{25} と R^{26} はそれらが結合している窒素原子と一緒になってモルホリノ基、ピペリジノ基またはピロリジノ基を形成することができる。

で表わされる N-ホスホノメチルグリシン誘導体、および／または下記式 (V)



ここで R^{31} は水素原子あるいは炭素数 1～4 のアルキル基であり、 R^{32} は $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHNH_2$ 、 $-$

NHC₄H₉あるいは-OHで置換されていてもよい炭素数1~12のアルコキシル基である。

で表わされるグルホシネート化合物、またはその酸付加塩もしくは塩基との塩とを除草成分として含有し、また担体および／または界面活性剤を含有する除草剤組成物が同様に提供される。

上記(IV)において、ここで、R²¹とR²²は同一もしくは異なり、それぞれ-OHまたは-OR²⁴であり、R²³は-OH、-OR²⁴または-NR²⁵R²⁶である。ここでR²⁴は炭素数1~5のアルキル基、シクロヘキシル基、炭素数1~5のハロアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基あるいはアルコキシアルキル基、ハロアルコキシアルキル基、あるいはアルコキシアルコキシアルキル基(ここでそれぞれのアルコキシ、ハロアルコキシおよびアルキルは1~5の炭素原子を持つ。)およびフェノキシ基である。R²⁵とR²⁶は同一もしくは異なりそれぞれ水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のヒドロキシアルキル基、炭素数2~5のアルケニル基であり、またR²⁵とR²⁶はそれらが結合している窒素原子と一緒にあってモルホリノ基、ピペリジノ基またはピロリジノ基を形成することができる。

R²⁴、R²⁵およびR²⁶についてのアルキル基としては、式(I)のXおよびYについて前記したものと同一ものを例示することができる。

R^{24} において、炭素数1～5のハロアルキル基としては、例えばハロメチル、ハロエチル、ジハロエチル、ハロプロピル、ハロブチル、ハロペンチルを挙げることができる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素、臭素を挙げることができる。

R^{24} 、 R^{25} および R^{26} についての炭素数2～5のアルケニル基としては、例えばビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニルを挙げることができる。

R^{24} についてのアルコキシアルキル基としては、例えばメトキシエチル、エトキシエチル等を好ましいものとして挙げることができる。

R^{24} についてのハロアルコキシアルキル基としては、例えばクロロエトキシエチル、クロロメトキシエチルを好ましいものとして挙げることができる。

R^{24} についてアルコキシアルコキシアルキル基としては、例えばメトキシエトキシエチル、エトキシエトキシエチルを好ましいものとして挙げることができる。

R^{25} および R^{26} について炭素数1～5のヒドロキシアルキル基としては、例えばヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシペンチルを好ましいものとして挙げることができる。

上記式(IV)で表わされる化合物は、特公昭56-6401号公報に開示されており、それ自体公知である。

上記式(IV)の化合物は、本発明の組成物において、

酸付加塩または塩基との塩として、使用することもできる。

酸付加塩を形成するための酸としては、例えば pK_a が 2.5 以下の強酸が好ましい。かかる酸としては、例えば塩酸、硫酸、燐酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸等を挙げることができる。

塩基との塩は、上記式 (IV) において、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} の少くともいずれか 1 つが $-OH$ を表わす場合には、例えばそれらのアルカリ金属、アルカリ土類金属、銅、アンモニウムあるいは有機アンモニウムあるいはトリメチルスルホニウム、トリエチルスルホニウム、トリプロピルスルホニウム、トリメチルスルホキシニウム、トリエチルスルホキシニウム、トリプロピルスルホキシニウムの如きカチオンとの塩として形成される。

アルカリ金属とは、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウムを表わし、アルカリ土類金属とは、例えばマグネシウムまたはカルシウムを表わす。

有機アンモニウム塩は、低分子量有機アミン、例えば約 300 以下の分子量を有するアミンから製造される。このような有機アミンの例としては、例えばアルキルアミン、アルキレンポリアミンおよびアルカノールアミン、例えばメチルアミン、エチルアミン、 n -プロピルアミン、イソプロピルアミン、 n -ブチルアミン、イソブチルアミン、第 2 級 n -ブチルアミン、 n -アミルアミン、

イソアミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、
オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデ
シルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テト
ラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルア
ミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、メチ
ルエチルアミン、メチルイソプロピルアミン、メチルヘ
キシルアミン、メチルノニルアミン、メチルペンタデシ
ルアミン、メチルオクタデシルアミン、エチルブチルア
ミン、エチルヘプチルアミン、エチルオクチルアミン、
ヘキシルヘプチルアミン、ヘキシルオクチルアミン、ジ
メチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミ
ン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-アミルアミン、ジ
イソアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルア
ミン、オクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチル
アミン、トリ-n-プロピルアミン、トリエイソプロピル
アミン、トリ-n-ブチルアミン、トリエイソブチルアミ
ン、トリ-第2級ブチルアミン、トリ-n-アミルアミ
ン、エタノールアミン、n-プロパノールアミン、イソ
プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N、N-ジ
エチルエタノールアミン、N-エチルプロパノールアミ
ン、N-ブチルエタノールアミン、アリルアミン、n-
ブテニル-2-アミン、n-ペンテニル-2-アミン、
2,3-ジメチルブテニル-2-アミン、ジブテニル-
2-アミン、n-ヘキセニル-2-アミンおよびプロピ

レンジアミン、第1級アリアルアミン、例えばアニリン、メトキシアニリン、エトキシアニリン、o, m, p-トルイジン、フェニレンジアミン、2,4,6-トリブロモアニリン、ベンジジン、ナフチルアミン、o, m, p-クロロアニリンなど；複素環式アミン例えばピリジン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジン、インドリン、アゼピンなどを挙げることができる。

上記式(IV)において、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} のうち1つまたは2つが-OH、-OHの塩類あるいは $-OR^{24}$ でありそして R^{21} 、 R^{22} および R^{23} のうちの残りのものが-OHあるいはその塩類である化合物が好ましい。

また、上記式(IV)において、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} のうち1つまたは2つが-OHの塩類でありそして R^{21} 、 R^{22} および R^{23} のうちの残りのものが-OHである化合物を挙げることができる。ここでの-OHの塩類としては、例えばアンモニウムあるいは有機アンモニウム（ここで有機アンモニウム基は、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム、モノアルケニルアンモニウム、ジアルケニルアンモニウム、トリアルケニルアンモニウム、モノアルキニルアンモニウム、ジアルキニルアンモニウム、トリアルキニルアンモニウム、モノアルカノールアンモニウム、ジアルカノールアンモニウム、トリアルカノールアンモニウム、

複素環式アンモニウムあるいはアリアルアンモニウムからなる群から選択され、そしてこのような有機アンモニウム基は1～18個の炭素原子を有する)である。

上記式(Ⅳ)の化合物の上記の如き酸あるいは塩基との塩は、上記式(Ⅳ)の化合物と酸または塩基とからそれ自体公知の方法に従って製造される。

本発明において好ましく用いられる上記式(Ⅳ)の化合物、その酸付加塩または塩基との塩を例示すれば下記のとおりである。

- (101) N-ホスホノメチルグリシン
- (102) N-ホスホノメチルグリシンナトリウム塩
- (103) N-ホスホノメチルグリシンアンモニウム塩
- (104) N-ホスホノメチルグリシンカルシウム・1水塩
- (105) N-ホスホノメチルグリシンマグネシウム塩
- (106) N-ホスホノメチルグリシンカリウム塩
- (107) N-ホスホノメチルグリシンジメチルアミン塩
- (108) N-ホスホノメチルグリシン銅塩
- (109) N-ホスホノメチルグリシン亜鉛塩
- (110) N-ホスホノメチルグリシンアミド
- (111) メチル-N-ホスホノメチルグリシネート
- (112) エチル-N-ホスホノメチルグリシネート
- (113) n-プロピル-N-ホスホノメチルグリシネート
- (114) n-ブチル-N-ホスホノメチルグリシネート
- (115) シクロヘキシル-N-ホスホノメチルグリシネー

ト

(116) クロロエチル-N-ホスホノメチルグリシネート

(117) N-ホスホノメチルグリシンイソプロピルアミン

塩

(118) N-ホスホノメチルグリシンメチルアミン塩

(119) N-ホスホノメチルグリシンジイソプロピルアミン塩

(120) N-ホスホノメチルグリシンピリジン塩

(121) N-ホスホノメチルグリシンアニリン塩

(122) N-ホスホノメチルグリシントリメチルスルホニウム塩

(123) N-ホスホノメチルグリシントリメチルスルホキソニウム塩

上記式(V)において、 R^{31} は水素原子あるいは炭素数1~4のアルキル基であり、 R^{32} は-OH、-NH₂、-NHNH₂、-NHC₆H₅あるいは-OHで置換されていてもよい炭素数1~12のアルコキシル基である。

R^{31} のアルキル基としては、上記式(I)のXおよびYについて前述したもののうちの炭素数1~4のアルキル基を挙げることができる。

R^{32} のアルコキシ基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、iso-ブトキシ、tert-ブトキシ、n-ペントキシ、

n-ヘソキシ, n-ヘプトキシ, n-オクトキシ, n-ノナノキシ, n-デカノキシ, n-ウンデカノキシおよびn-ドデカノキシを挙げることができる。これらのアルコキシ基は水酸基(—OH)で置換されていてもよい。例えばヒドロキシエトキシ等の如きものである。

上記式(V)で表わされる化合物は、特公昭57-26564号に開示されており、それ自体公知であると信じられる。

上記式(V)で表わされる化合物は本発明の組成物において酸付加塩または塩基との塩として使用することもできる。

かかる酸付加塩を形成するための酸としては、前記式(IV)の酸付加塩の場合に例示した酸と同じものを例示することができる。酸付加塩は、式(V)中の1級アミノ基において形成されるものと信じられる。

塩基との塩を形成する当該塩基としては、前記式(IV)の場合について例示したものと同一塩基を例示することができる。

上記式(V)において、 R^{31} は水素原子が好ましく、 R^{32} は—OH, —NH₂, —NHNH₂, 炭素数1~4のアルコキシ, 炭素数2~4のヒドロキシアルコキシが好ましい。

また、上記式(V)の化合物の塩としては、例えばNa, K, Cu, Mg, Ca, Zn, Ni, MnおよびFeの塩, アンモニウム塩, 各アルキル基の炭素数が1~4のモノー, ジーま

たはトリ-アルキルアミンとの塩またはアニリンとの塩の如き塩基との塩；あるいは塩酸，硫酸，臭化水素酸，塩素酸またはシュウ酸の如き酸の酸付加塩を好ましいものとして挙げることができる。

上記式（V）の化合物の上記の如き酸あるいは塩基との塩は、上記式（V）の化合物と酸または塩基とからそれぞれ公知の方法に従って製造される。

本発明において好ましく用いられる上記式（V）の化合物、その酸付加塩または塩基との塩を例示すれば下記のとおりである。

- (500) [(3-アミノ-3-カルボキシ) -プロピル-1] -メチル-ホスフィン酸
- (501) [(3-アミノ-3-カルボキシ) -プロピル-1] -メチル-ホスフィン酸モノナトリウム塩
- (502) [(3-アミノ-3-カルボキシ) -プロピル-1] -メチル-ホスフィン酸モノカリウム塩
- (503) [(3-アミノ-3-カルボキシ) -プロピル-1] -メチル-ホスフィン酸モノアンモニウム塩
- (504) [(3-アミノ-3-カルボキシ) -プロピル-1] -メチル-ホスフィン酸ジアンモニウム塩
- (505) [(3-アミノ-3-カルボキシ) -プロピル-1] -メチル-ホスフィン酸マグネシウム塩
- (506) [(3-アミノ-3-カルボキシ) -プロピル-1] -メチル-ホスフィン酸モノプロピルアンモニ

ウム塩

- (507) [(3-アミノ-3-カルボキシ) -プロピル-1] -メチル-ホスフィン酸モノ (ジイソプロピルアンモニウム) 塩
- (508) [(3-アミノ-3-カルボメトキシ) -プロピル-1] -メチルホスフィン酸
- (509) [(3-アミノ-3-カルボメトキシ) -プロピル-1] -メチルホスフィン酸ナトリウム塩
- (510) [(3-アミノ-3-カルボメトキシ) -プロピル-1] -メチルホスフィン酸ジイソプロピル-アンモニウム塩
- (511) [(3-アミノ-3-カルバミド) -プロピル-1] -メチルホスフィン酸
- (512) [(3-アミノ-3-カルバミド) -プロピル-1] -メチルホスフィン酸ナトリウム塩
- (513) [(3-アミノ-3-カルバミド) -プロピル-1] -メチルホスフィン酸アンモニウム塩
- (514) [(3-アミノ-3-メチル-3-カルボキシ) -プロピル-1] -メチルホスフィン酸
- (515) [(3-アミノ-3-メチル-3-カルボキシ) -プロピル-1] -メチルホスフィン酸モノナトリウム塩
- (516) [(3-アミノ-3-メチル-3-カルボキシ) -プロピル-1] -メチルホスフィン酸モノアンモ

ニウム塩

上記一般式（V）の類似化合物として、ビアラホスを上記式（V）と混合して使用することも可能である。

また、上記式（IV）、式（V）の化合物の他にトリアジン系除草剤（シマジン、アトラジン、シアナジン、シメトリン、プロメトリン、メトリブジン）を、本発明の一般式（I）の化合物と混合して使用することも可能である。

本発明の上記式（I）の化合物とその他の除草剤化合物とを含む組成物は、上記式（I）の化合物とその他の除草剤化合物とを、前者（I）対後者の化合物の重量比で1：500～500：1の割合で含有するのが好ましい。同割合は、さらに好ましくは、1：200～200：1であり、特に好ましくは1：100～100：1である。

また、実際に適用すべき該組成物の量は多数の因子、例えば生育を阻止すべき特定の対象植物の種類などにより左右されるが、一般に0.01～10kg/ha、好ましくは0.05～5kg/haの量が適当である。当業者であれば標準化された通常のテストにより特に多数の実験を行わなくとも適当な使用割合、使用量が容易に決定できる。

更に、本発明の一般式（I）の化合物と、それ自体公知の種々の化合物とを一緒に使用する場合、式（I）の化合物は式（I）で表わされるジフェニルエーテル誘導体のR光学異性体のみを用いることが好ましいが、R光

学異性体対S光学異性体の化合物の重量比で100 : 0 ~ 50 : 50の割合で含有することも可能である。

本発明の上記組成物は、活性成分を固体または液体希釈剤からなる担体と混合した組成物の形態で適用することもできる。また、該組成物はさらに界面活性剤のごとき添加物を含んでいてもよい。そのような希釈剤、担体および界面活性剤としては、既に前記したと同様のものを使用することができる。

本発明の組成物は、担体および／または界面活性剤と一緒に含有することによって、溶剤、乳剤、懸濁剤、粉剤あるいはペーストの如き通常の形態の製剤として用いることができる。

本発明の組成物は、化合物（I）とその他の除草剤化合物とを一緒にしたのち、担体等と混合して製剤とする方法、あるいは化合物（I）の組成物とその他の除草剤化合物の組成物を別個に調製し、必要により担体等を加えて、これらの組成物を一緒に混合して製剤とする方法等によって調製することができる。

本発明によれば、更に化合物（I）およびその他の除草剤化合物とを同時にあるいは任意の順序で雑草が生育している場所へ雑草を枯殺するために有効な量施用することによりなる雑草を枯殺する方法である。

上記方法において、化合物（I）とその他の除草剤化合物とは、これらの化合物（I）、その他の除草剤化合

物を含む上記組成物として、あるいは別個に調製した化合物（Ⅰ）の組成物とその他の除草剤化合物の組成物と一緒に施用することによって、雑草の生育している場所に同時に施用することができる。

また、別個に調製した化合物（Ⅰ）の組成物とその他の除草剤化合物の組成物とを、経時的に雑草の生育している場所に施用することもできる。その際、化合物（Ⅰ）の組成物とその他の除草剤化合物の組成物の施用順序はいずれが先であってもよい。

また、いずれか一方の組成物を施用したのち、他の組成物を施用するまでの時間は、例えば一方の組成物を施用したのち、その組成物中の活性化合物（Ⅰ）またはその他の除草剤化合物が雑草の表面に残存する間に他方の組成物を施用するのが好ましい。対象植物、気候条件等により異なるが、通常一方を施用した直後から2～3日以内に他方を施用するのが好ましい。

本発明によれば、上記の如くして、例えば化合物（Ⅰ）とその他の除草剤化合物とを、作物が発生する前に施用することによって作物が発生する以前に、その場所に生育する雑草を枯れさせ、しかも作物は順調に生育させることができる。

これらの方法を実施する際の化合物（Ⅰ）およびその他の除草剤化合物の施用量は、組成物について記載した上記施用量が適当な目安となる。

本発明の上記方法によれば、広葉雑草と細葉雑草との両者を、有利には、少ない施用量で枯殺することができる。

また、本発明の一般式（I）の化合物は、それ自体公知の種々の殺虫剤化合物とも一緒に使用することができる。

発明の効果

すなわち、本発明の一般式（I）で表わされるジフェニルエーテル誘導体のR光学異性体を用いることによって、そのラセミ体を用いる場合よりも、より少ない使用量で、より除草活性の優れた除草剤を提供することが可能である。また、式（I）で表わされるジフェニルエーテル誘導体と式（IV）で表わされるN-ホスホノメチルグリシン誘導体および／または式（V）で表わされるグルホシネート化合物との混剤を用いることによって、N-ホスホノメチルグリシン誘導体を単独で使用した場合またはグルホシネート化合物を単独で使用した場合に比較して、その相乗効果として速効性の向上、低薬量での殺草スペクトルの拡大が顕著にあらわれることを見出した。

実施例

以下の実施例により本発明を詳述する。

実施例中、部とは重量部を意味する。また、除草活性は特にことわりのない限り6段階で評価した。すなわち、活性化合物を施用したのちにおいても施用する前とほぼ同じ健在な状態を0とし、活性化合物の施用によって植物全体がしおれ枯死した状態を5とし、その間に植物の強弱状態に応じ4段階（1，2，3および4）を設けて評価した。

実施例 1

α - [2 - シアノ - 5 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) フェノキシ] プロピオン酸メチルエステル [化合物 (1)] の R 光学異性体の合成

4 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド 6.3 部、塩酸ヒドロキシルアミン 1.8 部、ギ酸ナトリウム 2.5 部、ギ酸 30 容量部の混合物を 1 時間加熱還流した後氷水の中へ加えた。この混合物をエチルエーテルで抽出し、有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エチルエーテルを減圧下除去し、ベンゼンと n - ヘキサンを用いて再結晶することにより 4 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 2 - ヒドロキシベンゾニトリル 5.9 部が得られた（融点 162 ~ 164 °C，赤外吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルを表 - 1 に示す）。

上記 4 - (2 - クロロ - 4 - トリフルオロメチルフェノキシ) - 2 - ヒドロキシベンゾニトリル 9.4 部、o -

(p-トルエンスルホニル)乳酸メチルエステルのS光学異性体7.8部、無水炭酸カリウム8.4部、アセトニトリル50容量部の混合物を8時間加熱還流した後、氷水中に加え、エチルエーテルで抽出した。エチルエーテル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧下に除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマト分離することにより、目的とするR光学異性体11.6部が得られた。該化合物の核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトルおよび比旋光度を表-1に示す。また該化合物はo-(p-トルエンスルホニル)乳酸メチルエステルのS光学異性体のかわりにo-メタンスルホニル乳酸メチルエステルのS光学異性体の所定量を用いても同様に得られた。

実施例2

α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸メチルエステル[化合物(1)]のR光学異性体の合成

4-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)-2-ヒドロキシベンズアルデヒド 1.0部のメタノール溶液(3容量部)を、アンモニアで飽和したメタノール溶液(5容量部)に加える。該溶液にナトリウムメトキシド0.34部のメタノール溶液(5容量部)を加え、さらにヨウ素0.4部のメタノール溶液(5容量部)を加える。室温で2時間攪拌した後、減圧にてメタノール除去し、水を加えてHCl酸性にした後エーテル抽出する。

エーテル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧にてエーテルを除去し、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフにより精製分離し、所定の化合物、4-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)-2-ヒドロキシベンゾニトリル 0.7部を得た。

該化合物を用い、実施例1と同様にしてo-(p-トルエンスルホニル)乳酸エステルのS光学異性体0.58部を反応させることにより目的とする化合物0.85部を得た。

実施例3

α -(2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ)プロピオン酸エチルエステル[化合物(2)]のR光学異性体の合成

(R)-2-(1-カルボキシエトキシ)-4-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンズアルデヒド7.77部、塩酸ヒドロキシルアミン1.8部、ギ酸ナトリウム2.5部、ギ酸30容量部の混合物を1時間加熱還流した後氷水の中へ加えた。この混合物をエチルエーテルで抽出し、有機層を水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エチルエーテルを減圧下除去した。得られた残渣に塩化チオニル5部を加え、45℃にて3時間攪拌後、減圧下過剰の塩化チオニルを除去した。得られた残渣にエタノール30容量部を加えて攪拌し、トリエチルアミン2.1部を室温にて滴下した。その後、氷水中に加えエチルエーテルにて抽出した。エチルエーテル層を無水硫酸

ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧下除去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製することにより目的物6.2部を得た。

該化合物の核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトルおよび比旋光度を表-1に示す。

実施例4

α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸n-ブチルエステル[化合物(3)]のR光学異性体の合成

実施例3においてエタノールのかわりにn-ブタノールを用い、あとは全く同様に反応、後処理、分離精製することにより目的物5.5部を得た。

該化合物の核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトルおよび比旋光度を表-1に示す。

実施例5

α -[2-シアノ-5-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジルオキシ)フェノキシ]プロピオン酸エチルエステル[化合物37]のR光学異性体の合成

実施例1において、4-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)-2-ヒドロキシベンズアルデヒドのかわりに4-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジルオキシ)-2-ヒドロキシベンズアルデヒドを、o-(p-トルエンスルホニル)乳酸メチルエステルのS光学異性体7.8部のかわりにo-メタン

スルホニル乳酸エチルエステルの S 光学異性体 5.9 部を用いて、あとは全く同様に反応、後処理、分離精製することにより目的物 6.0 部を得た。

該化合物の核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトルおよび比旋光度を表-1 に示す。

比較例 1

α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸メチルエステル[化合物(1)]のラセミ体の合成

実施例 1 において o-(p-トルエンスルホニル)乳酸メチルエステルの S 光学異性体 7.8 部のかわりに D, L-2-ブロムプロピオン酸メチルエステル 5.0 部を用い、あとは全く同様にして反応させることにより目的物 10.5 部が得られた。

該化合物の核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトルおよび比旋光度を表-1 に示す。

比較例 2

α -[2-シアノ-5-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルフェノキシ)フェノキシ]プロピオン酸メチルエステル[化合物(1)]の S 光学異性体の合成

実施例 1 において o-(p-トルエンスルホニル)乳酸メチルエステルの S 光学異性体のかわりに R 光学異性体を用い、あとは全く同様に反応させることにより、目的とする S 光学異性体 11.5 部が得られた。該化合物の核

磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトルおよび比旋光度を表－１に示す。

表 - 1

实施例 No.	化合物 No.	I R (cm^{-1})	NMR (δ ppm, CCl_4)	比旋光度 [α] 25 in THF
实施例 1	(1)	2210 1755 1600 1490 1430 1320	1.70 (3H), 3.70 (3H), 4.70 (1H), 6.35 (1H), 6.47 (1H), 7.13 (1H), 7.45 (1H), 7.55 (1H), 7.75 (1H)	+20.2 (C=2.62)
实施例 3	(2)	2210 1750 1590 1490 1420 1320	1.20 (3H), 1.67 (3H), 4.10 (2H), 4.63 (1H), 6.30 (1H), 6.43 (1H), 7.10 (1H), 7.45 (1H), 7.55 (1H), 7.70 (1H)	+14.2 (C=0.51)
实施例 4	(3)	2210 1745 1590 1485 1420 1320	0.7-1.9 (7H), 1.65 (3H), 4.07 (2H), 4.67 (1H), 6.40 (1H), 6.45 (1H), 7.10 (1H), 7.45 (1H), 7.55 (1H), 7.70 (1H)	+11.3 (C=0.54)
实施例 5	(37)	2210 1640 1590 1490 1450 1420 1320	1.20 (3H), 1.70 (3H), 4.17 (2H), 4.70 (1H), 6.70 (1H), 6.80 (1H), 7.56 (1H), 7.97 (1H), 8.20 (1H)	+18.2 (C=0.52)

表 - 1 (つづき)

実施例 No.	化合物 No.	I R (cm^{-1})	NMR (δ ppm, CCl_4)	比旋光度 [α] D^{25} in THF
比較例 1	(1) の ラセミ体	2210	1.70 (3H), 3.70 (3H),	0.0 (C=2.00)
		1755	4.70 (1H), 6.35 (1H),	
		1600	6.47 (1H), 7.13 (1H),	
		1490	7.45 (1H), 7.55 (1H),	
		1430	7.75 (1H)	
		1320		
比較例 2	(1) の S 光学 異性体	2210	1.70 (3H), 3.70 (3H),	-20.2 (C=2.20)
		1755	4.70 (1H), 6.35 (1H),	
		1600	6.47 (1H), 7.13 (1H),	
		1490	7.45 (1H), 7.55 (1H),	
		1430	7.75 (1H)	
		1320		
参考例	4-(2-クロロ-4-ト リフルオロメチルフェノキ シ)-2-ヒドロキシベン ゾニトリル	3320	6.40 (1H), 6.60 (1H),	
		2220	7.13 (1H), 7.40 (1H),	
		1610	7.50 (1H), 7.75 (1H),	
		1595	10.2-10.7 (1H)	
		1510		
		1490		
		1330		

試験例 1～5 および比較例 1～3

表 2 に示したジフェニルエーテル類を所定の処理量となるように、アセトンと水の混合溶液（容積比 1 : 1）5000 部に加え、さらに非イオン界面活性剤（商品名：ソルポール 2680）2.6 部を加えて、溶液を調製した。

植物は種を土壤にまき、発芽後 2～3 週間の栽培したものを用いた。

この植物に、本発明の活性化合物を含む調剤を各々の活性化合物が全体で所定の量となるように施用し、その後は調剤を施用することなしに、3 週間栽培をつづけた。その結果を表 - 2 に示した。

試験例 6～10 および比較例 4～5

表 3 に示したジフェニルエーテル類と N-ホスホノメチルグリシン誘導体を各々、所定の混合比で、かつ所定の処理量となるように、水とアセトンの混合溶媒（容積比 1 : 1，非イオン界面活性剤；商品名 SORPOL-2680 を 0.05% 含有）16 容量部に溶かし、散布溶液を調製した。

植物は、土壤を入れたビニール製ポット（直径 10 cm）で、播種または根茎の移植により発芽後 2～3 週間グリーンハウス内で栽培したものを用いた。

この植物に、上記調製液を総散布容量で 4 cc / 100 cm² となるように施用し除草活性を調べた。

その結果を表 - 3 に示す。

表 - 2 および表 - 3 中の植物の欄に示されるアルファ

ベツトは、下記の植物である。

- a メヒシバ
- b エノコログサ
- c セイバンモロコシ
- d アカザ
- e ヒユ
- f レンゲ
- g イチビ
- h イヌホウズキ
- i オナモミ
- j ダイズ
- k トウモロコシ

表 - 2

No.	化合物 No.	処理量 (kg/ha)	植 物										
			a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
試験例 1	(1)	0.031	4	4	5	5	5	5	5	5	5	4	5
"	(1)	0.016	4	3	5	5	5	5	5	5	5	4	5
"	(2)	0.037	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5
"	(3)	0.008	3	3	3	5	3	4	5	5	5	4	4
"	(37)	0.031	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5
"	(37)	0.008	3	3	2	5	5	4	5	5	4	3	2
"	(37)	0.031	4	4	5	5	5	4	5	4	5	4	3
比較例 1	(1) のラセミ体	0.008	3	3	3	3	5	3	5	4	4	3	2
"	"	0.031	4	3	5	5	5	5	5	5	5	4	5
"	"	0.016	3	2	2	5	5	5	5	5	5	4	4
"	(1) のS光学異性体	0.031	1	0	1	1	0	1	1	2	0	1	0

表 - 3

No.	化合物 No.	処理量 (kg/ha)	処理後 日数	植 物										
				a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
試験例6	(1)	0.031	3	2	2	3	2	2	2	4	4	2	3	2
	(117)	0.375	7	5	4	5	5	5	4	5	5	5	4	5
			14	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5
" 7	(1) のラセミ体	0.031	3	2	2	3	1	0	2	4	4	4	4	3
	(117)	0.375	7	4	4	4	5	5	4	5	5	5	4	5
			14	4	4	5	5	5	5	5	5	5	4	5
" 8	(2)	0.031	3	4	3	4	3	4	3	4	4	4	4	3
	(117)	0.375	7	5	4	5	5	5	4	5	5	5	4	4
			14	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
" 9	(3)	0.031	3	4	3	4	3	3	4	4	4	4	4	3
	(117)	0.375	7	4	4	4	4	4	4	5	5	5	4	3
			14	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3
" 10	(37)	0.031	3	4	4	4	3	4	2	5	4	4	3	3
	(117)	0.375	7	5	5	5	4	5	4	5	5	5	4	3
			14	5	5	5	5	5	4	5	5	5	4	3
比較例4	(1) のS光学異性体	0.031	3	0	0	1	0	0	1	1	0	1	1	0
	(117)	0.375	7	1	0	1	1	0	1	2	1	1	1	1
			14	3	1	1	1	0	1	2	2	1	1	1
" 5	(117)	0.375	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
			7	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
			14	3	1	1	1	0	0	1	0	1	0	0

試験例 1 1

本発明の化合物（１）およびN-ホスホノメチルグリシン誘導体である化合物（１１７）の単剤および混剤をそれぞれの成分量を各種変化させて試験例１と同様に調製した。この調製された各剤を試験例１と同様に植物に施用し、その後は調剤を施用することなしに３週間栽培をつづけた。その結果を表－４および表－５に示し、

「雑草研究」第１４号１２～１８頁（１９７３年）の引用文献中に引用されている、Tammesの方法 [Tammes, P. M. L. : Neth J. Plant Path., 70 巻 73～80 頁（１９６４年）] により解析したものを図１および図２に示した。図１は細葉植物４種（a, b, c, k）の平均枯死率を、また図２は広葉植物７種（d, e, f, g, h, i, j）の平均枯死率を表わしている。これらの図から明らかなように９５％等効果曲線は相加的效果曲線の内側にあり、この混合剤は相乗効果をもつといえる。

表 - 4

細葉植物 (a , b , c , k) の平均枯死率

化合物 (117) (kg a. i. / ha)	化合物 (1) (kg a. i. / ha)				
	0	0.008	0.016	0.031	0.063
0	0	33	47	80	93
0.094	50	53	80	90	100
0.188	87	93	92	100	98
0.375	87	92	100	100	100
0.750	95	97	100	100	100

表 - 5

広葉植物 (d , e , f , g , h , i , j) の平均枯死率

化合物 (117) (kg a. i. / ha)	化合物 (1) (kg a. i. / ha)			
	0	0.008	0.016	0.031
0	0	80	80	96
0.094	4	80	96	100
0.188	36	90	96	100
0.375	55	96	96	100
0.750	80	100	96	100

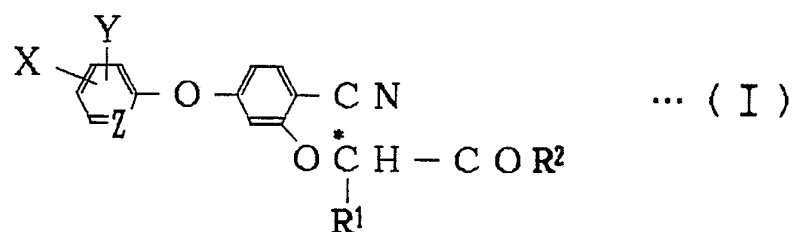
図面の簡単な説明

図1は、細葉植物に対する生育抑制率95%の等効果線である。

図2は、広葉植物に対する生育抑制率95%の等効果線である。

請求の範囲

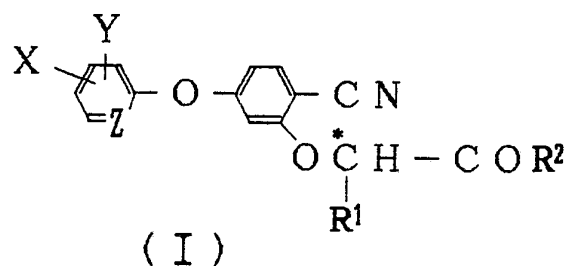
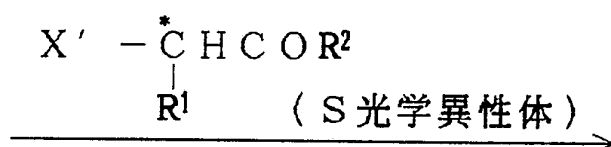
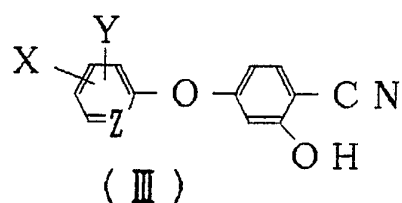
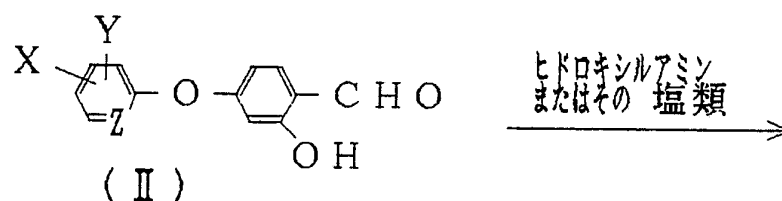
(1) 下記式 (I)



ここで、XおよびYは、同一もしくは異なり、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{CF}_3$ 、又は炭素数1～5のアルキル基である。Zは $=\text{CH}-$ 又は $=\text{N}-$ である。R¹は炭素数1～5のアルキル基又はフェニル基である。R²はヒドロキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～5のアルケニルオキシ基又は $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \diagdown \\ \text{R}^4 \end{array}$ （ここでR³、R⁴は水素原子または炭素数1～5のアルキル基である）である。Cは不斉炭素原子であることを表わす。

で表わされるジフェニルエーテル誘導体のR光学異性体またはその塩類である化合物。

(2) 下記反応式

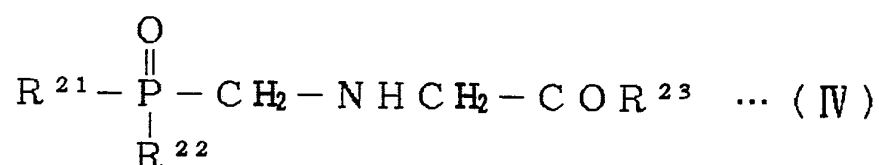


ここで、X, Y, Z, R¹, R²及び^{*}Cは式(I)の定義に同じであり、X' はハロゲン原子または-O R⁵ (R⁵はアルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を示す。)である。

で表わされる請求項1記載の化合物の製造方法。

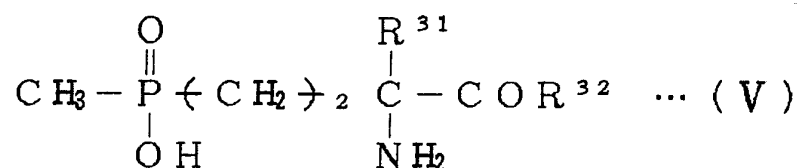
- (3) 除草成分として請求項1記載の化合物と担体および／または界面活性剤とからなる除草剤組成物。

(4) 上記式 (I) の化合物と下記式 (IV)



ここで、 R^{21} と R^{22} は同一もしくは異なり、それぞれ $-\text{OH}$ または OR^{24} であり、 R^{23} は $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^{24}$ または $-\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ である。ここで R^{24} は炭素数1～5のアルキル基、シクロヘキシル基、炭素数1～5のハロアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基あるいはアルコキシアルキル基、ハロアルコキシアルキル基、あるいはアルコキシアルコキシアルキル基（ここでそれぞれのアルコキシ、ハロアルコキシおよびアルキルは1～5の炭素原子を持つ。）およびフェノキシ基である。 R^{25} と R^{26} は同一もしくは異なりそれぞれ水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のヒドロキシアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基であり、また、 R^{25} と R^{26} はそれらが結合している窒素原子と一緒になってモルホリノ基、ピペリジノ基またはピロリジノ基を形成することができる。

で表わされるN-ホスホノメチルグリシン誘導体および／または下記式 (V)



ここで R^{31} は水素原子あるいは炭素数1～4のアルキル基であり、 R^{32} は $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHNH}_2$ 、 $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ あるいは $-\text{OH}$ で置換されていてもよい炭素数1～12のアルコキシ基である。

で表わされるグルホシネート化合物、またはその酸付加塩もしくは塩基との塩とを除草成分として含有し、また担体および／または界面活性剤を含有する除草剤組成物。

1/2

図 1

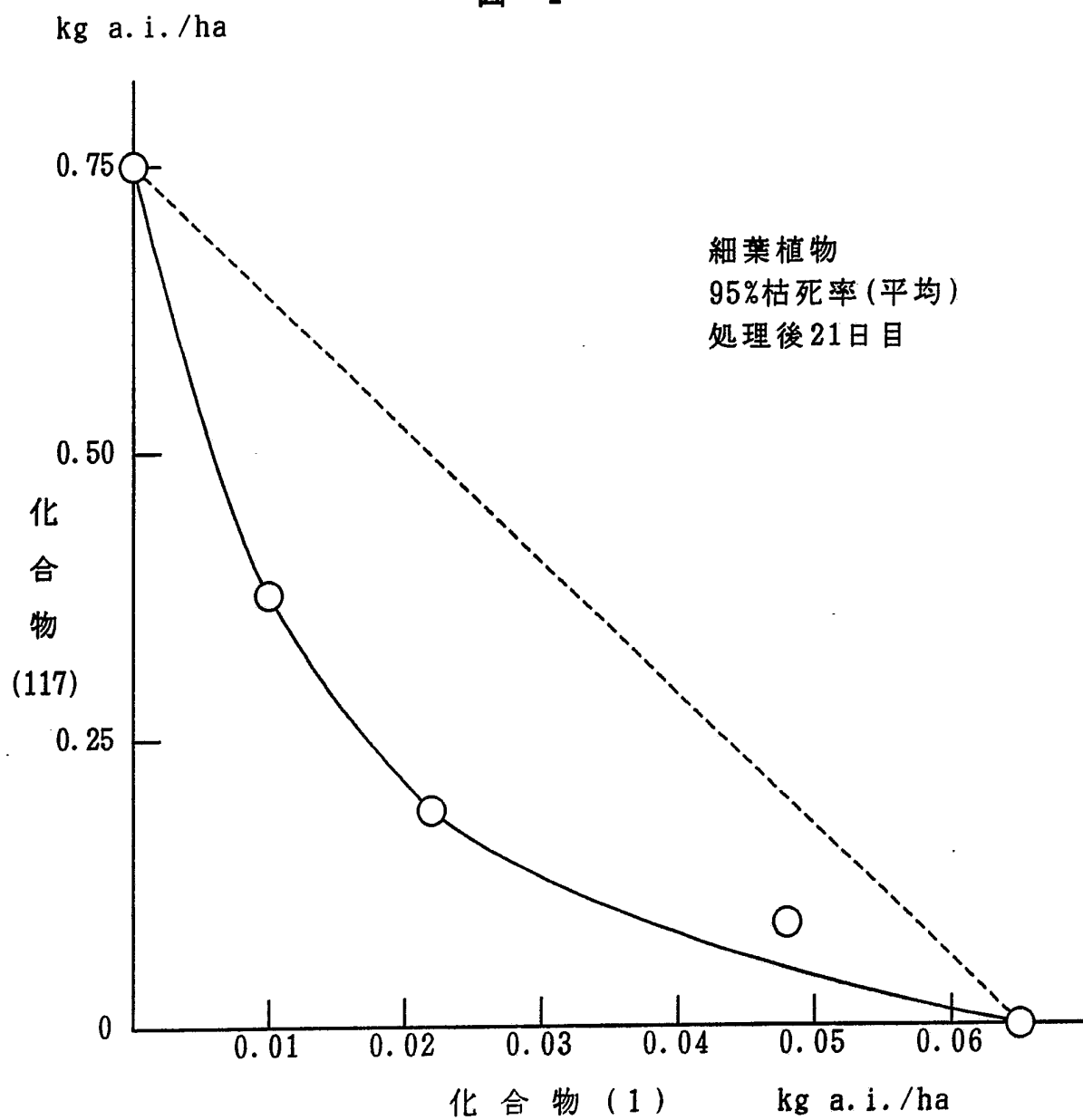
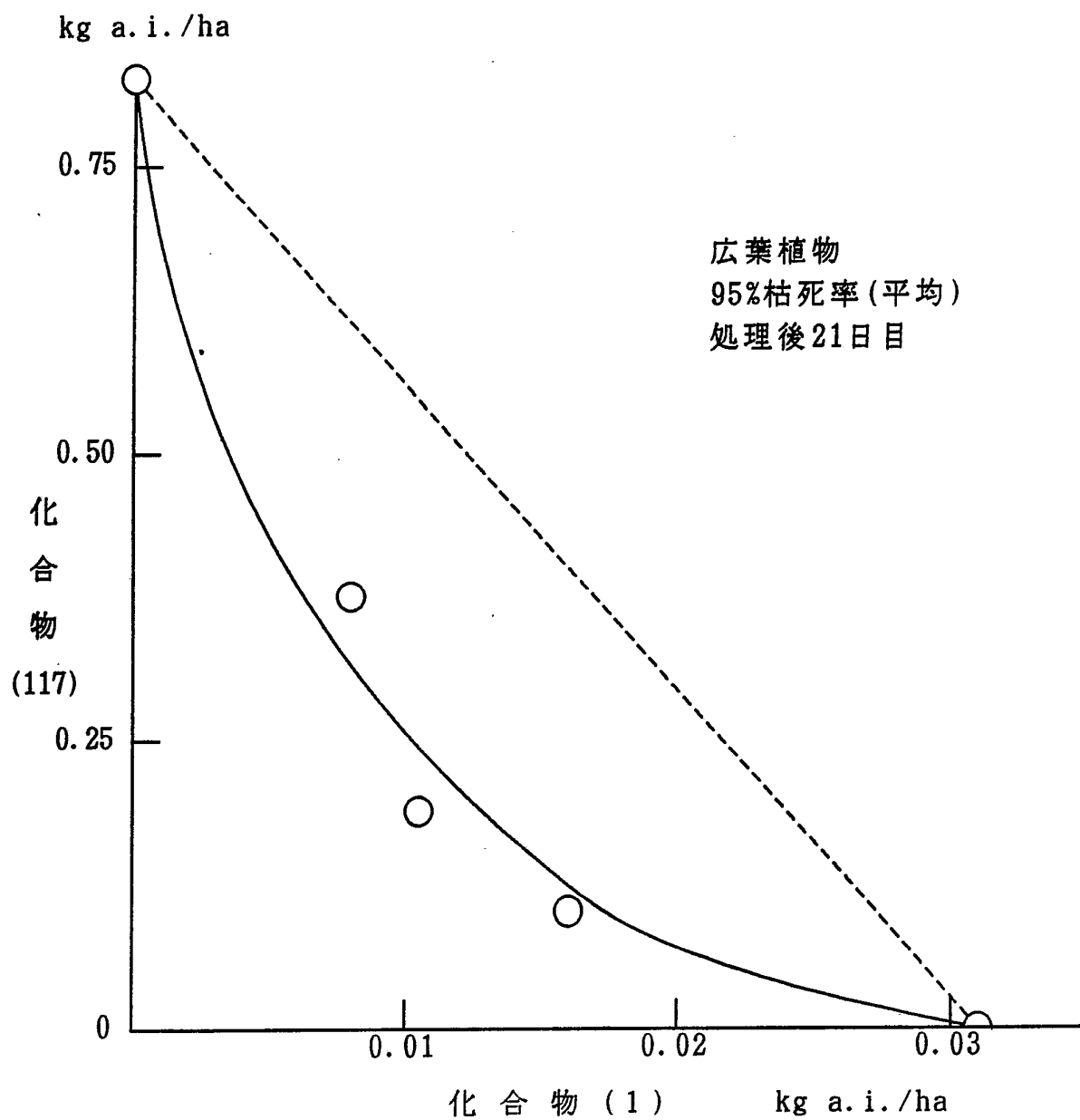


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/00714

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ C07C255/54, 253/02, 253/30, C07D213/643, A01N39/02, 43/40		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07C255/54, 253/02, 253/30, C07D213/643, A01N39/02, 43/40	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	JP, A, 52-111528 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), September 19, 1977 (19. 09. 77), & DE, A1, 2643438 & FR, A1, 2325638 & GB, A, 1497520 & US, A, 4070177 & AU, A1, 1790976 & NZ, A, 181994 & US, A, 4203758 & CA, A1, 1101435	1-3
X	JP, A, 60-181048 (Byear AG), September 14, 1985 (14. 09. 85), & IL, A0, 74214 & DK, A, 48085 & EP, A2, 151429 & DE, A1, 3403974 & ZA, A, 8500793	1-3
Y	JP, A, 52-111528 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), September 19, 1977 (19. 09. 77), & DE, A1, 2643438 & FR, A1, 2325638 & GB, A, 1497520 & US, A, 4070177 & AU, A1, 1790976 & NZ, A, 181994 & US, A, 4203758 & CA, A1, 1101435	4
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "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 "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		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
August 1, 1991 (01. 08. 91)		August 26, 1991 (26. 08. 91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y	JP, A, 60-181048 (Byear AG), September 14, 1985 (14. 09. 85), & IL, A0, 74214 & DK, A, 48085 & EP, A2, 151429 & DE, A1, 3403974 & ZA, A, 8500793	4
Y	JP, A, 1-163152 (Teijin Ltd.), June 27, 1989 (27. 06. 89)	4

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP91 / 00714

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl⁵ C07C255/54, 253/02, 253/30, C07D213/643, A01N39/02, 43/40		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C07C255/54, 253/02, 253/30, C07D213/643, A01N39/02, 43/40	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
X	JP, A, 52-111528 (石原産業株式会社), 19. 9月. 1977 (19. 09. 77), &DE, A1, 2643438&FR, A1, 2325638 &GB, A, 1497520&US, A, 4070177 &AU, A1, 1790976&NZ, A, 181994 &US, A, 4203758&CA, A1, 1101435	1 - 3
X	JP, A, 60-181048 (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 14. 9月. 1985 (14. 09. 85), &IL, A0, 74214&DK, A, 48085 &EP, A2, 151429&DE, A1, 3403974 &ZA, A, 8500793	1 - 3
Y	JP, A, 52-111528 (石原産業株式会社), 19. 9月. 1977 (19. 09. 77),	4
※ 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の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の文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
01. 08. 91	26.08.91	
国際調査機関	権限のある職員	4 H 6 5 1 6
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	仁木 由美子 ®

第2ページから続く情報

Y	(出願の続き) &DE, A1, 2643438&FR, A1, 2325638 &GB, A, 1497520&US, A, 4070177 &AU, A1, 1790976&NZ, A, 181994 &US, A, 4203758&CA, A1, 1101435 JP, A, 60-181048 (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 14. 9月. 1985 (14. 09. 85), &IL, A0, 74214&DK, A, 48085 &EP, A2, 151429&DE, A1, 3403974	4
V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見		
次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。 1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。 2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。 3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。		
VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見		
次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。 1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。 2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____ 3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____ 4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。 追加手数料異議の申立てに関する注意 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。		

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の カテゴリ *	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	請求の範囲の番号
Y	&ZA, A, 8500793 JP, A, 1-163152 (帝人株式会社), 27. 6月. 1989 (27. 06. 89)	4