

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-506830

(P2010-506830A)

(43) 公表日 平成22年3月4日 (2010. 3. 4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 307/62 (2006.01)	C07D 307/62	4C037
A61K 31/375 (2006.01)	A61K 31/375	4C086
A61P 39/06 (2006.01)	A61P 39/06	4G169
A61P 43/00 (2006.01)	A61P 43/00 105	4H039
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-532274 (P2009-532274)
 (86) (22) 出願日 平成18年12月7日 (2006. 12. 7)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年5月22日 (2009. 5. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2006/005274
 (87) 国際公開番号 W02008/044809
 (87) 国際公開日 平成20年4月17日 (2008. 4. 17)
 (31) 優先権主張番号 10-2006-0099554
 (32) 優先日 平成18年10月12日 (2006. 10. 12)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 509102373
 コスモル カンパニー リミテッド
 COSMOL CO. LTD
 大韓民国 429-450 キョンギド
 シフンシ チョンワンドン 101-1ビ
 ーエル シファゴンダン 3ガ チャング
 ブボヨック センター 3-203
 Changupboyook Cente
 r 3-203, Sihwagongd
 an 3ga, 101-1bl Jeo
 ngwang-dong, Siheun
 g-city, Kyeongki-do
 429-450 Republic o
 f Korea

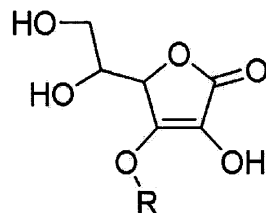
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性 3-O-置換されたアスコルビン酸の製造方法

(57) 【要約】

本発明は下記化学式 1 の 3 - O - 置換されたアスコルビン酸誘導体を製造する方法に関する発明であって、5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸を多ヨードアニオンが吸着されたアニオン交換樹脂の存在下においてハロゲン化合物を有機溶媒で反応させ、脱保護化する段階を特徴とする。本発明による製造方法は常温において短時間に反応させて目的物を高い収率と純度で収得することができる長所がある。

[化学式 1]



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 の 3 - O - 置換されたアスコルビン酸の製造方法であって、

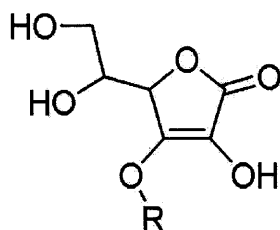
a) 下記化学式 2 の 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸を多ヨードアニオンが吸着されたアニオン交換樹脂の存在下において、化学式 3 のハロゲン化合物を有機溶媒で反応させて化学式 4 の 3 - O - 置換 - 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸を製造する段階；と

b) 製造された化学式 4 の 3 - O - 置換 - 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸を脱保護化する段階；

とを備えていることを特徴とするアスコルビン酸の製造方法。

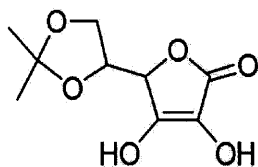
10

[化学式 1]



[化学式 2]

20

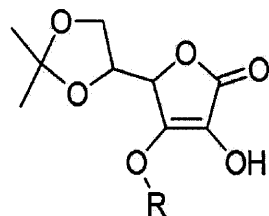


[化学式 3]



30

[化学式 4]



40

(前記式中、化学式 1、化学式 3 及び化学式 4 の R は C1 乃至 C7 のアルキルまたはアルケニル基であり、X はハロゲン元素である。)

【請求項 2】

ヨードアニオンが吸着されたアニオン交換樹脂は、アルカリヨード化塩とヨード (I_2) が 1 : 1 乃至 5 モル比で製造された多ヨードアニオン溶液に前記アニオン交換樹脂含有のポリマーを浸漬させて製造されたことを特徴とする請求項 1 に記載の 3 - O - 置換されたアスコルビン酸の製造方法。

【請求項 3】

ヨードアニオンが吸着されたアニオン交換樹脂は、3 - O - 置換 - 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸の 0.5 乃至 5 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載

50

の 3 - O - 置換されたアスコルビン酸の製造方法。

【請求項 4】

a) 段階における反応温度が常温乃至 70 であることを特徴とする請求項 1 に記載の 3 - O - 置換されたアスコルビン酸の製造方法。

【請求項 5】

a) 段階において、有機溶媒はジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、及び、アセトニトリルから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の 3 - O - 置換されたアスコルビン酸の製造方法。

【請求項 6】

b) 段階の脱保護化はペルフルオロスルホン酸樹脂の存在下において、エタノールと水との混合溶媒で行われることを特徴とする請求項 1 に記載の 3 - O - 置換されたアスコルビン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は 3 - O - 置換されたアスコルビン酸の製造方法に関するものであって、より詳しくは 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸を多ヨードアニオンが吸着されたアニオン交換樹脂の存在下においてハロゲン化合物を有機溶媒で反応させ、脱保護化する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

L - アスコルビン酸は強い抗酸化作用を有する生体活性物質であって、壊血病の治療などの医薬品として使用され、また肝斑やそばかすなどの原因であるメラニン色素の蓄積を抑制するなどの多様な生理活性作用のために化粧品に用いられており、なおコラーゲン合成の増加効果及び線維芽細胞の成長促進効果で食品の褐変を防止し、香りを保存し、新鮮度を保持するなどの目的で使用されている。

【0003】

しかし、アスコルビン酸は熱、光、空気中の酸素によって容易に酸化されてその活性を喪失し、オイル類に溶解されなくて使用範囲が限られるという問題点を有していた。

【0004】

特に、水相において容易に酸化による分解が促進されて医薬品、化粧品、食品などに応用時、長期間保管する場合や製造工程で力価の減少をもたらすだけでなく、色相を変色させるなど多くの問題点があった。

【0005】

従って、アスコルビン酸の安定性を向上させるためにたくさんのアスコルビン酸誘導体が開発されてきて、3 - 位置に置換されたアスコルビン酸は L - アスコルビン酸の 3 番目の水酸基 (OH) を低級アルキル、低級アルキルカルボニル、または低級アルケニルで置換させた化合物が研究されてきた。

【0006】

アスコルビン酸のアルキル化によるアスコルビン酸誘導体の製造は米国特許 4 5 5 2 8 8 号、文献 J. Med. Chem., 43, 450 (1965) 及び Can. J. Chem., 31, 793 (1988) などに紹介されており、ここではジメチルスルホキシド (DMSO) またはジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒でアスコルビン酸とナトリウムメトキシド (NaOMe) を反応させてアスコルビン酸ナトリウム塩を製造し、ここにハロゲン化アルキルを反応させた。

【0007】

しかし、このような方法としてはアスコルビン酸の 3 番目の水酸基にアルキルを導入することに限界があり、たくさんの副産物が生成するようになる。

【0008】

また、DMSO や DMF は沸騰点が高く、3 - 位置に置換されたアスコルビン酸誘導体が極性

10

20

30

40

50

溶媒に対して高い溶解度を有するため精製が非常に難しく、た多くの場合はカラムクロマトグラフィーなどを用いなければならず、収率が非常に低くて経済性のある工程確立にはた多くの難関があった。

【 0 0 0 9 】

これを解決するために日本特許昭 5 8 - 5 7 3 7 3 において、1 段階では L - アスコルビン酸の 5 番目、6 番目の水酸基 (OH) をイソプロピリデン基で保護して前駆物質である 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸を合成し、2 段階段階ではハロゲン化アルキルと 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸を反応させて 3 - O - アルキル - 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸を収得し、3 段階段階では酸触媒の存在下において 3 - O - アルキル - 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸の 5 と 6 位置の本来の水酸基を再生させるために水添反応 (加水分解) を通じて保護基を壊して 3 - O - アルキルアスコルビン酸を得る方法が公知であるが、3 段階段階では高い極性溶媒を使用するために全体的な収率は非常に低いという短所がある。

10

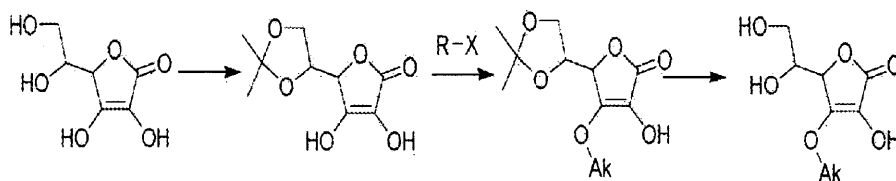
【 0 0 1 0 】

一方、韓国公開特許第 2 0 0 1 - 7 0 6 7 2 号及び韓国公開特許第 2 0 0 4 - 8 8 3 1 2 号には次の反応の段階を経て 3 - O - 置換されたアスコルビン酸を製造する方法が公知である。

【 0 0 1 1 】

【 化 1 】

20



【 0 0 1 2 】

しかし、3 - ヒドロキシ基のアルキル化反応の収率低下とハロゲン化アルキルを過量に使用することで副反応によって製造された 3 - O - アルキル - 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸の念入りの精製が必要であるという問題がある。

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

本発明は前記のようなアスコルビン酸誘導体の製造における問題点を解決するために案出された発明であって、本発明の目的は簡便で、高い収率で 3 - O - 置換されたアスコルビン酸を製造する方法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 】

【 0 0 1 4 】

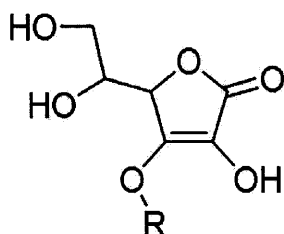
本発明は下記化学式 1 の 3 - O - 置換されたアスコルビン酸 (3-O-substituted ascorbic acid) の製造方法に関するものであって、特に、a) 下記化学式 2 の 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸 (5,6-O-isopropylidene ascorbic acid) を多ヨードアニオン (multi-iodine anions) が吸着されたアニオン交換樹脂 (anion exchange resin) の存在下において、化学式 3 のハロゲン化合物を有機溶媒で反応させて化学式 4 の 3 - O - 置換 - 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸 (3-O-substituted-5,6-O-isopropylidene ascorbic acid) を製造する段階; b) 製造された化学式 4 の 3 - O - 置換 - 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸を脱保護化 (deprotecting) する段階; とを備えていることを特徴とする。

40

【 0 0 1 5 】

【 化学式 1 】

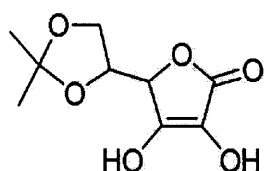
50



【 0 0 1 6 】

10

[化学式 2]



【 0 0 1 7 】

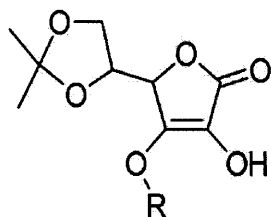
20

[化学式 3]

R-X

【 0 0 1 8 】

[化学式 4]



30

【 0 0 1 9 】

(前記式中、化学式 1、化学式 3 及び化学式 4 のRはC1乃至C7のアルキルまたはアルケニル基であり、Xはハロゲン元素である。)

【 0 0 2 0 】

ヨードアニオンが吸着されたアニオン交換樹脂は 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸の 0.5 乃至 5 重量%であることを特徴とし、反応温度は常温から 70 程度まで可能であるが、常温において 1 時間以内に反応が完了されるため副反応(sub-reactions)などを防止するために常温で反応を進むことが望ましい。

40

【 0 0 2 1 】

反応が完了されると、反応物からヨードアニオンが吸着されたアニオン交換樹脂をフィルターなどで除去した後、減圧蒸留してハロゲン化アルキルなどを除去した後に適切な溶媒で再結晶することによって高純度の 3 - O - 置換 - 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸を収得又は取得することができ、収得された 3 - O - 置換 - 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸を通常の脱保護化反応によって 3 - O - 置換されたアスコルビン酸を製造することができる。

50

【 0 0 2 2 】

本発明による多ヨードアニオンが吸着されたアニオン交換樹脂は韓国登録特許第 6 0 0 4 3 5 号などに記載された方法によって製造することができ、詳しくはアルカリヨード化塩とヨード (I_2) が 1 : 1 乃至 5 モル比で製造された多ヨードアニオン溶液に前記粒子状のアニオン交換樹脂含有のポリマーを浸漬させる方法で製造される。

【 0 0 2 3 】

前記多ヨードアニオン溶液はヨード化カリウム、ヨード化ナトリウムから選ばれるいずれか以上のヨード化塩 (I^-) とヨード (I_2) を 1 : 1 乃至 5 モル比で製造することが望ましく、より望ましくは 1 乃至 3 モル比で使用することが良い。例えば、ヨード化塩としてヨード化カリウム (KI) 0 . 6 k g とヨード (I_2) 0 . 9 k g を 3 0 0 mL の水に溶解すれば三ヨードイオン (I_3^-) が製造される。

10

【 0 0 2 4 】

本発明の他の製造方法ではアニオン交換樹脂触媒によってアルキル化反応をすることにおいて、前記アニオン交換樹脂に吸着された多ヨードアニオン (I_3^- 、 I_5^- 、 I_7^- など) がアルキル化反応を促進させる役割をするため、常温で反応するにもかかわらず短時間に高い収率で置換反応が進められて目的物を収得することができるようになる。

【 0 0 2 5 】

本発明で使用した前記アニオン交換樹脂は球形または粒状であり、ポリスチレン (polystyrene) とジビニルベンゼン (divinylbenzene) の共重合体にメチレンクロライドラジカルを導入させ、アミンと反応させて製造することでジビニルベンゼンの使用量に応じて多孔性の調節が可能であることで知られている。例えば、Amberite シリーズ (IRA-410、IRA-411、IRA-400、IRA-402、IRA900、IRA-938、IRA-910、IRA-900C、IRA-93、IRA-94)、Dowex シリーズ (2 × 8(SAR)、1 × 8(SBR)、21K(SBRP)、MSA-1、21K(SBR-P)、KWA-1)、Diaion シリーズ (SA20A、SA10A、SA12A、SA11A、PA312、PA418、PA312L、WA30) などがある。

20

【 0 0 2 6 】

a) 段階で使用される有機溶媒は非プロトン性であればできるが、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、アセトニトリルが望ましい。

【 0 0 2 7 】

一方、a) 段階から収得された 3 - O - 置換 - 5 , 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸は通常の脱保護化反応によって 3 - O - 置換されたアスコルビン酸を製造することができ、塩酸水溶液内でメタノールまたはエタノールの存在下で脱保護化が可能である。望ましくはナフィオン H (Nafion H、デュポン社製品) で例示されるスルホンクロライドビニルエーテルとテトラフルオロエチレン共重合体からなるペルフルオロスルホン酸樹脂である。ナフィオン H は 2 0 0 以上の耐熱度を有し、反応後濾過操作によって反応混合物から回収してあるまままたは再生させて次の反応に使用することができる。

30

【 0 0 2 8 】

ナフィオン H を用いた脱保護化反応の場合、3 - O - 置換 - 5 , 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸の 0 . 5 乃至 2 0 重量 % を使用し、この際、溶媒として水とエタノール 1 : 1 0 乃至 2 0 重量比の混合溶媒が望ましく、常温乃至 7 0 の温度で行われることが望ましい。

40

【 0 0 2 9 】

ナフィオン H を使用する場合、従来の塩酸水溶液で行う場合より反応生成物である 3 - O - 置換されたアスコルビン酸の純度が高いという長所がある。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 0 】

< 実施例 >

【 0 0 3 1 】

多ヨードアニオンが吸着されたアニオン交換樹脂は、ヨード化カリウム 0 . 6 k g とヨ

50

ード (I_2) 1.8 kg とを 300 mL の水に溶解して五ヨードアニオン (I_5^-) 溶液を製造した後、製造された五ヨードアニオン溶液にアニオン交換樹脂 (Amberite、IRA-402) 20 g を 24 時間浸漬させた後、きれいな水に 24 時間浸して付着されたヨード化合物を除去して製造した。

【0032】

また、ナフィオン H は 50 g のナフィオン K (デュポン社製品、K 型) と 40 mL の 4 N 塩酸を室温で 4 時間攪拌した後、混合物を濾過し、中性になるまで蒸留水で洗滌し、この操作を 4 回繰り返し、生成物を 10 mmHg の減圧下において 80 乃至 90 で乾燥させることによって収得する。

【0033】

< 実施例 1 > 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸の合成

【0034】

ジメチルスルホキシド 100 mL とアセトン 40 mL の混合溶媒に L - アスコルビン酸 17.6 g と 1, 2 - ジメトキシプロパン 15.6 g、p - トルスルホン酸 1.2 g を加える。50 で 5 時間攪拌した後、生成混合物を 20 で減圧蒸留して残っているアセトンと未反応の 1, 2 - ジメトキシプロパンを除去して 20.5 g (95% 収率) の表題化合物を製造した。

【0035】

< 実施例 2 > L - 3 - O - エチル - イソプロピリデンアスコルビン酸の合成

【0036】

実施例 1 から製造された 5, 6 - O - イソプロピリデンアスコルビン酸 20.5 g (0.095 mol) と多ヨードアニオンが吸着されたアニオン交換樹脂 1.0 g を DMF 100 mL に加えて攪拌しながら常温でエチルプロマイド 12.3 g (0.11 mol) を徐々に滴下する。滴下が終わってから常温で 3 時間攪拌した後、反応生成混合物から多ヨードアニオンが吸着されたアニオン交換樹脂を濾過した後、減圧蒸留して DMF とエチルプロマイドを除去した後、水 180 mL とエチルアセテートを (120 mL $\times$ 2) 加えて有機層を分離し、それを回収する。回収した有機層を減圧濃縮して生成残留物をエチルアセレート / ヘキサン (1 : 1) に再結晶して 3 - O - エチル - イソプロピリデンアスコルビン酸 22.0 g (95% 収率) を収得した。

【0037】

mp : 105 ~ 106 $^{\circ}\text{C}$ $^1\text{H NMR}(\text{MeOH-}d_4)\text{ppm}$, δ 1.28(6H, s) 1.34(3H, t) 4.12(3H, m) 4.51(2H, q) 4.65(1H, d, 3Hz)

【0038】

< 実施例 3 > L - 3 - O - エチル - アスコルビン酸の製造

【0039】

実施例 1 から収得した 3 - O - エチル - イソプロピリデンアスコルビン酸 12.4 g を蒸留水 100 mL に溶かした後、2 N 塩酸水溶液 10 mL を加える。生成混合物を 60 で 2 時間反応させた後減圧濃縮すれば粘性のある液体が生成される。ここにエタノールを加えて濃縮すると粗い結晶の 3 - エチル - アスコルビン酸が得られる。粗い結晶の 3 - エチル - アスコルビン酸をエチルアセレート / エタノール (8 : 2) に再結晶して白色結晶の 3 - O - エチル - アスコルビン酸 8.6 g (84.3% 収率) を収得した。

【0040】

mp : 113 ~ 114 $^{\circ}\text{C}$ $^1\text{H NMR}(\text{MeOH-}d_4)\text{ppm}$, δ 1.36(3H, t) 3.58 ~ 3.67(2H, m) 3.77 ~ 3.85(1H, m) 4.54(2H, q) 4.75(1H, d, 1.3Hz)

【0041】

< 実施例 4 > L - 3 - O - エチル - アスコルビン酸の製造

【0042】

実施例 1 から収得した 3 - O - エチル - イソプロピリデンアスコルビン酸 12.4 g を蒸留水 10 mL / エタノール 90 mL の混合溶媒にナフィオン H を 1.1 g と共に混合し、60 で 2 時間攪拌させた後ナフィオン H を濾過して除去した後、濃縮すれば粗い結晶

10

20

30

40

50

の 3 - エチル - アスコルビン酸が得られる。粗い結晶の 3 - エチル - アスコルビン酸をエチルアセテート / エタノール (8 : 2) に再結晶して白色結晶の 3 - O - エチル - アスコルビン酸 7 . 6 g を収得した。

【 0 0 4 3 】

mp : 113 ~ 114 ^1H NMR(MeOH- d_4)ppm、 δ 1.36(3H, t) 3.58 ~ 3.67(2H, m) 3.77 ~ 3.85(1H, m) 4.54(2H, q) 4.75(1H, d, 1.3Hz)

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 4 】

本発明による製造方法は常温で短時間に反応させて目的物を高い収率と純度で収得することができるという長所があり、大量生産時にも経済的な製造方法を提供する。

【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2006/005274
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07D 307/62(2006.01)i</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)		
IPC 8 : as above		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
PUB MED		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 1020010070672 A (ENB TECH CO., LTD.) 27 July 2001 See abstract, examples, claims 1-8	1-6
A	KR 1020040088312 A (KOSMALL CO., LTD.) 16 Oct. 2004 See abstract, examples 1-3, claim 1-8	1-6
☐ 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 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 JULY 2007 (09.07.2007)		Date of mailing of the international search report 09 JULY 2007 (09.07.2007)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHOI, Won Chul Telephone No. 82-42-481-5608 

Information on patent family members

PCT/KR2006/005274

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 1020010070672 A	27.06.2001	None	
KR 1020040088312 A	16.10.2004	None	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 B 0 1 J 31/08 (2006.01) B 0 1 J 31/08 Z

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100089196
 弁理士 梶 良之

(74)代理人 100104226
 弁理士 須原 誠

(72)発明者 バク スンリョウン
 大韓民国 4 3 1 - 0 8 0 キョンギド アニャンシ ドンアング ホゲドン 1 0 9 0 - 2 ブ
 ンジ 2 0 2 ホ

(72)発明者 イ ジョンミン
 大韓民国 4 6 3 - 0 3 0 キョンギド ソンナムシ ブンダング ブンダンドン チャンアンハ
 ンシン ライフ ヴィラ 1 0 7 - 3 0 6

F ターム(参考) 4C037 LA01 LA02
 4C086 AA01 AA02 AA04 BA18 NA20 ZB21 ZC21
 4G169 AA02 BA23A BA23B BD06A BD06B BD08A BD08B BD14A BD14B BD15A
 BD15B BE13A BE13B BE22A BE22B BE34A BE34B CB25
 4H039 CA60 CA61 CD10 CE20