

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 8월 27일 (27.08.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/126150 A1

- (51) 국제특허분류:
C07C 275/24 (2006.01) *C07C 273/16* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/001612
- (22) 국제출원일: 2015년 2월 17일 (17.02.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0019021 2014년 2월 19일 (19.02.2014) KR
- (71) 출원인: 이화여자대학교 산학협력단 (EWha UNIVERSITY - INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION) [KR/KR]; 120-750 서울시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교), Seoul (KR). 주식회사 아미노로지스 (AMINOLOGICS CO., LTD.) [KR/KR]; 135-925 서울시 강남구 역삼로 151, 3층 301호 (역삼동, 삼오빌딩), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김관목 (KIM, Kwan Mook); 137-812 서울시 서초구 신반포로 45, 61동 307호 (반포동, 반포아파트), Seoul (KR). 황하오페이 (HUANG, Haofei); 120-750 서울시 서대문구 이화여대길 52 이화여자대학교 종합과학관 D동 214호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 엠에이피에스 (MAPS INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 137-810 서울시 서초

구 사평대로 343, 4층(반포동, 제일약품빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): 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, JP, KE, KG, KN, KP, 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.

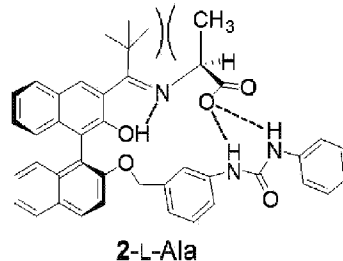
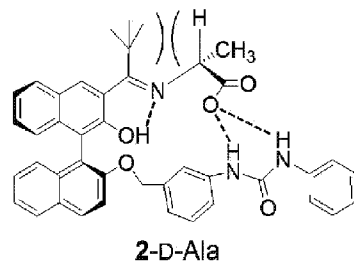
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: T-BUTYL KETONE BINAPHTHOL DERIVATIVE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: t-부틸케톤 바이나프톨 유도체 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: The present application relates to a t-butyl ketone binaphthol derivative and a method for manufacturing same, the t-butyl ketone binaphthol derivative being a high-efficiency chiral-extracting agent which has very high chiral selectivity enabling the extraction of amino acids from an aqueous solution to an organic layer, facilitating hydrolysis, and enabling the continuous reuse of the organic layer.

(57) 요약서: 본원은 수용액 상의 아미노산을 매우 높은 키랄선택성으로 유기층으로 추출하고 용이하게 가수분해할 수 있으며 상기 유기층을 계속 재사용할 수 있는 고효율 키랄추출제로서의 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.



WO 2015/126150 A1

[7] 한편으로 키랄선택적 액-액 추출(enantioselective liquid-liquid extraction; ELLE) 방법은 공정이 단순하고, 스케일업이 용이하며, 저비용 생산이 가능하므로 이

ELLE 방법으로 순수광학 아미노산을 생산하고자 하는 연구가 오랫동안 이루어져 왔다[Schuur, B.; Verkuijl, B. J. V.; Minnaard, A. J.; de Vries, J. G.; Heeres, H. J.; Feringa, B. L. *Org., Biomol. Chem.* 2011, 9, 36-51]. 아미노산의 ELLE에서 매우 중요한 요소는 높은 선택성을 갖는 키랄추출제를 개발하는 것이다. 지금까지 수많은 아미노산 키랄추출제가 개발되었지만 대체로 선택성이 2/1 내지 5/1 정도로써 아미노산의 ELLE를 위해서는 높은 선택성을 가진 키랄추출제의 개발이 시급하다[(a) Amato, M. E.; Ballistreri, F. P.; D'Agata, S.; Pappalardo, A.; Tomaselli, G. A.; Toscano, R. M.; Sfrazzetto, G. T. *Eur. J., Org. Chem.* 2011, 28, 5674-5680; (b) Colera, M.; Costero, A. M.; Gavina, P.; Gil, S., *Tetrahedron: Asymmetry* 2005, 16, 2673-2679].

- [8] 최근 본 발명자들은 앞에서 설명한 아미노산 키랄변환제인 바이나프톨 유도체를 아미노산 ELLE의 키랄추출제로 이용하는 방법에 관한 특허를 출원한 바 있다(대한민국 특허 출원번호 제10-2009-0032956호). 이 바이나프톨 유도체는 이진 형성을 통해 수용액 층의 아미노산을 유기층으로 추출하며 키랄선택성은 대체로 아미노산의 종류에 따라 5/1 내지 20/1 정도로서 이전에 개발된 키랄추출제에 비해서 높은 선택성을 보여준다.
- [9] 본원은 이러한 바이나프톨 유도체보다도 현저히 우수한 키랄선택성을 가진 키랄추출제를 개발하는 과정에서 나온 것이다.

발명의 상세한 설명

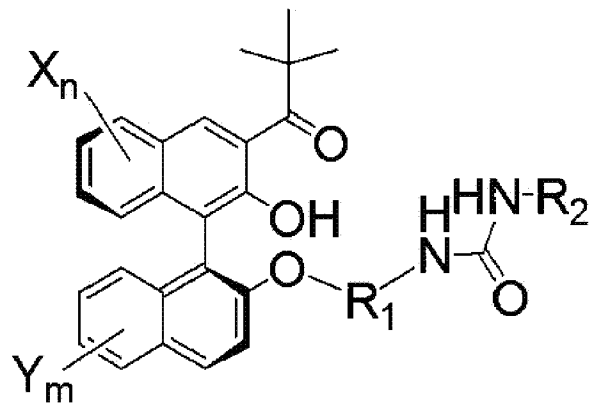
기술적 과제

- [10] 이에, 본원은 수용액 상의 아미노산을 매우 높은 키랄선택성으로 유기층으로서 추출하고 용이하게 가수분해할 수 있으며 상기 유기층을 계속 재사용할 수 있는 고효율 키랄추출제로서의 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체, 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [11] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체를 제공한다:
- [13] [화학식 1]

[14]



[15] 상기 식에서,

[16] 상기 X는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 아미노; 니트로; 시아노; 포밀; 카르복실; 할로젠, 히드록시, 아미노, 시아노, 니트로, 및 C₆₋₁₀의 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀의 알킬; C₁₋₁₀의 알킬카르보닐; C₆₋₁₀의 아릴; 및 C₁₋₁₀의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[17] 상기 Y는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 아미노; 니트로; 시아노; 포밀; 카르복실; 할로젠, 히드록시, 아미노, 시아노, 니트로, 및 C₆₋₁₀의 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀의 알킬; C₁₋₁₀의 알킬카르보닐; C₆₋₁₀의 아릴; 및 C₁₋₁₀의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[18] 상기 n 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고;

[19] 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₁₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알킬; 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₃₋₁₀의 사이클릭 알킬; 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C_{2,5}의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐; 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C_{2,5}의 직쇄 또는 분지쇄 알키닐; 또는 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 아릴임.

[20] 본원의 제 2 측면은, 상기 제 1 측면에 따른 화학식 1로서 표시되는 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체를 포함하는, 키랄추출제를 제공한다.

[21] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 1 측면에 따른 화학식 1로서 표시되는 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체를 포함하는 키랄추출제를 이용하는 것을 포함하는, 라세믹 아미노산의 광학분할 방법을 제공한다.

발명의 효과

[22] 본원에 의하면, 신규한 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 기존의 바이나프톨 유도체보다 현저히 우수한 키랄선택성을 가지며 용해도도 우수하여, 아미노산의 키랄선택적 액-액 추출에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1a는, 본원의 일 실시예에 따른 페닐알라닌의 ELLE(enantioselective liquid-liquid extraction) 실험에서 수용액 층에 L-Phe만을 사용하여 액-액 추출한 후 유기층의 ^1H NMR(nuclear magnetic resonance) 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- [24] 도 1b는, 본원의 일 실시예에 따른 페닐알라닌의 ELLE 실험에서 수용액 층에 D-Phe만을 사용하여 액-액 추출한 후 유기층의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- [25] 도 1c는, 본원의 일 실시예에 따른 페닐알라닌의 ELLE 실험에서 수용액 층에 DL-Phe를 사용하여 액-액 추출한 후 유기층의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- [26] 도 2는, 본원의 일 실시예에 따른 왼쪽의 2-D-Ala와 오른쪽의 2-L-Ala의 수소결합 및 입체장애를 나타내는 구조식이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [27] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [28] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [29] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
- [30] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [31] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [32] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [33] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는

하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

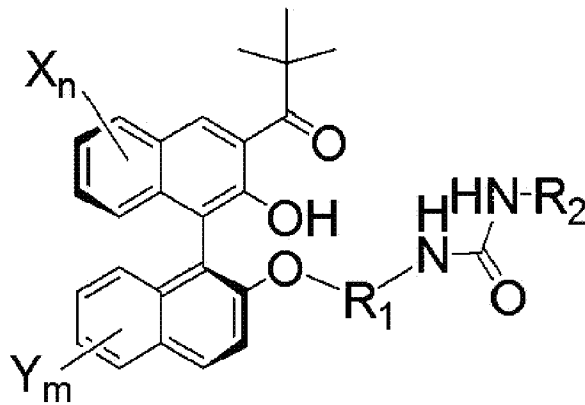
- [34] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기제는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [35] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬(기)"은, 각각, 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화의 C_{1-20} 알킬(기)을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [36] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알케닐(기)"는, 상기 정의된 알킬(기) 중 탄소수 2 이상의 알킬(기)에 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합이 포함된 형태의 1 개의 탄화수소기를 의미하는 것으로서, 선형 또는 분지형의, C_{2-20} 알케닐(기)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [37] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알키닐(기)"은, 상기 정의된 알킬(기) 중 탄소수 2 이상의 알킬(기)에 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합이 포함된 형태의 1 개의 탄화수소기를 의미하는 것으로서, 선형 또는 분지형의, C_{2-20} 알키닐(기)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [38] 본원 명세서 전체에서, 용어 "아릴(기)"은, 아렌 (arene)의 하나 이상의 링에 존재하는 수소 원자의 제거에 의해 형성되는 1 개의 작용기를 의미하며, 예를 들어 페닐, 바이페닐, 터페닐 (terphenyl), 나프틸 (naphthyl), 안트릴 (anthryl), 페난트릴 (phenanthryl), 피레닐 (pyrenyl), 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 아렌은 방향족 고리를 가지는 탄화수소기로서, 단일환 또는 복수환 탄화수소기를 포함하며, 상기 복수환 탄소수소기는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하고 부가적인 고리로서 방향족 고리 또는 비방향족 고리를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [39] 본원 명세서 전체에서, 용어 "시클로알킬(기)"은 포화 탄화수소 고리를 가지는 1 개의 작용기의 형태로서, C_{3-8} 시클로알킬(기)을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵실, 시클로옥틸 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [40] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알콕시(기)"는 상기 정의된 알킬기와 산소 원자가 결합된 형태로서, C_{1-20} 알콕시(기)를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 프로톡시, 부톡시, 펜톡시, 헥실옥시, 헵실옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 트리데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시, 헥사데실옥시, 헵타데실옥시, 옥타데실옥시, 노나데실옥시, 에이코사닐옥시, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나,

이에 제한되지 않을 수 있다.

- [41] 본원 명세서 전체에서, 용어 "할로겐"은 주기율표의 17 족에 속하는 할로겐 원소가 작용기의 형태로서 화합물에 포함되어 있는 것을 의미하는 것으로서, 상기 할로겐 원소는, 예를 들어 F, Cl, Br, 또는 I일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [42] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알칼리 금속"은 주기율표의 1 족에 속하는 금속을 의미하는 것으로서, Li, Na, K, Rb, Cs, 또는 Fr일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [43] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [44] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체를 제공한다:

[45] [화학식1]

[46]



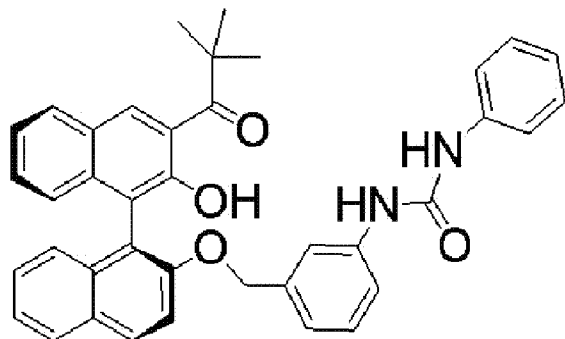
- [47] 상기 식에서,
- [48] 상기 X는 각각 독립적으로 수소; 할로겐; 아미노; 니트로; 시아노; 포밀; 카르복실; 할로겐, 히드록시, 아미노, 시아노, 니트로, 및 C₆₋₁₀의 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀의 알킬; C₁₋₁₀의 알킬카르보닐; C₆₋₁₀의 아릴; 및 C₁₋₁₀의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- [49] 상기 Y는 각각 독립적으로 수소; 할로겐; 아미노; 니트로; 시아노; 포밀; 카르복실; 할로겐, 히드록시, 아미노, 시아노, 니트로, 및 C₆₋₁₀의 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀의 알킬; C₁₋₁₀의 알킬카르보닐; C₆₋₁₀의 아릴; 및 C₁₋₁₀의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- [50] 상기 n 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고;
- [51] 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 할로겐 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₁₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알킬; 할로겐 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₃₋₁₀의 사이클릭 알킬; 할로겐 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₂₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐;

할로겐 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₂₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알킬닐; 또는 할로겐 또는 OH로 치환 또는 비치환된 아릴임.

[52] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[53] [화학식 2]

[54]

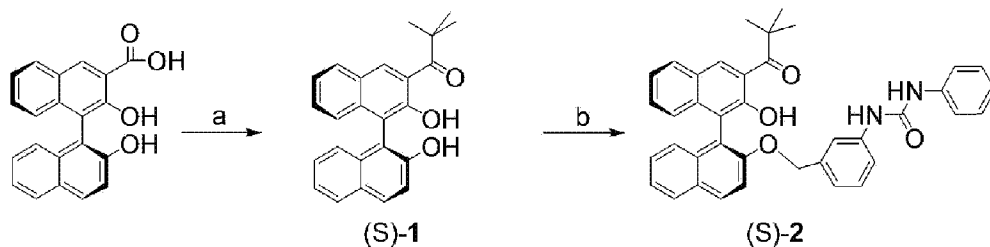


[55] 본원에서 상기 화학식 1로서 표시되는 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 광학적으로 순수한 형태로 사용된다. 상기 화학식 1로서 표시되는 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 (S)형이지만 이의 에난티오머(enantiomer)인 (R)형도 사용 가능하다.

[56] 상기 화학식 2를 합성하는 방법은 어떠한 것이라도 좋으나, 일반적으로 하기 반응식 1의 방법으로 합성할 수 있다:

[57] [반응식 1]

[58]



[59] 시약(reagents) 및 조건(conditions)은, a는 t-부틸리튬 (t-butyllithium)/THF, 0°C, 6 h이고, b는 3-페닐우레일-벤질 브로마이드(3-phenylureyl-benzyl bromide), NaH/DMF, 12 h이다.

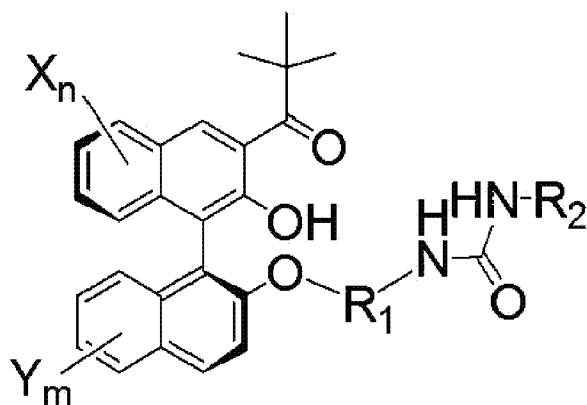
[60] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 상기 화학식 1로서 표시되는 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체를 포함하는, 키랄추출제를 제공한다.

[61] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 약 95% 이상의 키랄선택성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 약 95% 이상, 약 96% 이상, 약 97% 이상, 약 98% 이상, 또는 약 99% 이상의 키랄선택성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [62] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 (S)형 또는 (R)형인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [63] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 아미노산의 L/D 광학변환을 위한 용도로 사용되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [64] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 아미노산과 결합하여 이민을 형성하는 카르보닐기(C=O)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [65] 본원의 제 3 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체를 포함하는 키랄추출제를 이용하는 것을 포함하는, 라세믹 아미노산의 광학분할 방법을 제공한다:

[66] [화학식 1]

[67]



- [68] 상기 식에서,
- [69] 상기 X는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 아미노; 니트로; 시아노; 포밀; 카르복실; 할로젠, 히드록시, 아미노, 시아노, 니트로, 및 C₆₋₁₀의 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀의 알킬; C₁₋₁₀의 알킬카르보닐; C₆₋₁₀의 아릴; 및 C₁₋₁₀의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- [70] 상기 Y는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 아미노; 니트로; 시아노; 포밀; 카르복실; 할로젠, 히드록시, 아미노, 시아노, 니트로, 및 C₆₋₁₀의 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀의 알킬; C₁₋₁₀의 알킬카르보닐; C₆₋₁₀의 아릴; 및 C₁₋₁₀의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- [71] 상기 n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고;
- [72] 상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₁₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알킬; 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₃₋₁₀의 사이클릭 알킬; 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₂₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐; 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₂₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알키닐; 또는

할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 아릴임.

[73] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 광학분할 방법은 키랄선택적 액-액 추출 방법을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[74] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 아미노산의 D-형(form) 을 L-형으로, 또는 L-형을 D-형으로 광학변환시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[75] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 광학분할 방법은 상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체와 아미노산의 아민기가 결합하여 형성된 이민 화합물의 안정성의 차이에 기인하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[76] 본원의 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 각종 아민기와 반응하여 이민을 형성할 수 있는 작용기인 카르보닐기($C=O$)를 가지고 있으며, 광학분할의 원리는 이민 화합물의 안정성 차이에 기인한 것이다. 본원의 상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체에 의해 광학분할될 수 있는 알파 아미노산의 대표적인 예는 하기 화학식 3으로 나타낼 수 있으며, 분자 내의 부재탄소에 의해 L-형 또는 D-형의 광학이성질체가 존재한다:

[77] [화학식 3]

[78] NH_2CHR_3COOH ;

[79] 상기 화학식에서 R_3 는 수소를 제외한 1가의 유기기(organic group) 또는 할로젠이고, 바람직하게는 치환 또는 비치환 알킬, 치환 또는 비치환 알케닐, 치환 또는 비치환 사이클릭 알킬, 또는 치환 또는 비치환 아릴이다.

[80] 본원의 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 베타 아미노산을 광학분할할 수 있다. 상기 베타 아미노산의 대표적인 예는 하기 화학식 4의 아미노산을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[81] [화학식 4]

[82] $NH_2R_4CHCH_2COOH$;

[83] 상기 화학식에서 R_4 는 독립적으로 수소를 제외한 1가의 유기기 또는 할로젠이고, 바람직하게는 치환 또는 비치환 알킬, 치환 또는 비치환 알케닐, 치환 또는 비치환 사이클릭 알킬, 또는 치환 또는 비치환 아릴이다.

[84] 본원의 화학식 1로서 표시되는 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체의 S 형 광학이성질체의 경우는 D-형 아미노산을 선택적으로 추출하며, R형 광학이성질체의 경우는 L-형을 선택적으로 추출한다.

발명의 실시를 위한 형태

[85] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[86] [실시예]

[87] <실시예 1: 화합물(S)-1의 합성>

Chemical reaction scheme showing the synthesis of (S)-1 and (S)-2 from a starting material.

The starting material is a naphthalene derivative with a carboxylic acid group and two hydroxyl groups. It reacts with (a) to form (S)-1, which has a tert-butyl ester group and two hydroxyl groups.

(S)-1 then reacts with (b) to form (S)-2, which has a tert-butyl ester group and a benzyl ether group.

[95] 반면에 도 1b는 상온에서 3 시간 동안 순수한 D-페닐알라닌과 액-액 반응 후
수득한 것으로 D-페닐알라닌과 (S)-2가 반응하여 수득한 이민 2-D-Phe가 높은
수율로 잘 형성되었음을 알 수 있다. 11.95 ppm 에 나타나는 피크는 -OH 에
해당되는 것인데 이민 결합을 하는 질소와 수소결합 때문에 매우

다운필드(downfield)에 나타나고 있다. 10.52 ppm과 10.45 ppm의 피크들은 두 개의 유릴 NH에 해당하는 것이다. 이들은 모두 강한 이민의 페닐알라닌 -CO₂와 수소결합에 참여하였기 때문에 역시 다운필드에 나타나고 있다. 또한, 5.15 ppm에 나타나는 피크는 이민의 벤질 CH₂에 해당하며 4.24 ppm의 피크는 이민의 페닐알라닌 알파수소에 의한 것이다. 결론적으로 도 1b는 이민이 잘 형성되었음을 보여주고 있다.

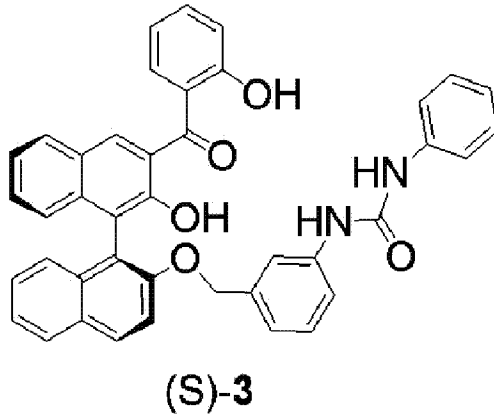
- [96] 도 1c는 라세믹 페닐알라닌과 액-액 반응을 한 후 유기층으로부터 얻은 ¹H NMR스펙트럼으로써 놀랍게도 도 1b와 유사함을 알 수 있다. 이는 수용액층의 라세믹 페닐알라닌 중 D-페닐알라닌만이 유기층의 (S)-2와 이민을 형성한 것을 의미한다. 즉 (S)-2는 D-페닐알라닌에 대해 매우 뛰어난 키랄선택성을 갖는 키랄 추출제라는 것을 의미한다.
- [97] <실험예 2: 키랄선택성의 이론적 근거>
- [98] 스파르탄 프로그램을 사용하여 기본적인 아미노산인 D-알라닌 및 L-알라닌과 반응하여 형성되는 이민 2-L-Ala와 2-D-ala의 최소 에너지 예상 구조를 계산하여 보면 도 2와 같은 수소결합을 예측할 수 있다. 이러한 수소결합은 결과적으로 2-L-Ala의 경우 아미노산의 -CH₃기와 (S)-2의 t-부틸 고리 사이에 강한 입체장애를 불러 일으킨다. 2-D-Ala의 경우 아미노산의 -H와 (S)-2의 t-부틸 고리 사이에 입체장애가 형성되는데 이는 상대적으로 약한 입체장애가 된다. 결과적으로 2-D-Ala가 2-L-Ala보다 상대적으로 안정한 상태가 된다.
- [99] 이미 2007년도에 발표된 문헌에서 이러한 이론에 근거하여 아미노산에 대한 키랄선택성을 설명한 바 있다. 그러나 이전에 발표된 문헌에 의해서는 본원의 화합물 (S)-2가 정말로 본 연구내용처럼 뛰어난 키랄선택성을 가질지를 예측하기는 쉽지 않았다. 본 실시예에서 보여준 키랄선택성은 기존 문헌들의 예측을 훨씬 뛰어넘는 것이라고 볼 수 있다.
- [100] 다른 일반 천연 아미노산들에 대해 앞에서 기술한 페닐알라닌의 경우와 동일한 방법으로 액-액 추출시험을 진행하고 그 결과를 표 1에 예시하였다. 하기 표 1에서 6개의 아미노산들에 대해 (S)-2는 ee값 99% 이상의 높은 선택성으로 이민을 형성함을 알 수 있다. 다만, 세린, 트레오닌, 시스테인 등에 대해서는 이민 형성률도 낮으며 선택성도 불명확하거나 좋지 않았다.
- [101] 표 1에서 알 수 있듯이 (S)-2와의 액-액 추출 조건에서 높은 선택성으로 잘 추출되는 것은 소수성 측쇄(hydrophobic side chain)를 가지고 있는 아미노산들이다. 표 1의 아미노산 이외에도 소수성 측쇄를 가지고 있는 아미노산들은 모두 (S)-2를 추출제로 사용하여 키랄선택적 액-액 추출(enantioselective liquid-liquid extraction; ELLE)을 성공적으로 할 수 있으리라 판단된다.
- [102] 표 1

[Table 1]

Entry	Substrate	Yield ^[b] (%)	ee (%) ^[c]
1	Phe	97%	>99
2	Ala	85%	84
3	Ile	90%	>99
4	Leu	95%	>99
5	Met	90%	>99
6	Trp	88%	>99
7	Val	87%	>99
8	Thr	10%	불명확
9	Cys	98%	5
10	Ser	5%	불명확

- [103] 상기 표 1은 유기층 10 mM (S)-2 + 1.05 eq. Aliquat 336; 수용액층 250 mM 아미노산 소듐 염(amino acid sodium salt), 상온, 3 h 내지 20 h 의 조건으로 (S)-2 를 추출제로 사용하여 ELLE를 수행하였을 때의 이민 형성 수율과 이민 상태 아미노산의 ee값을 ¹H NMR로 측정하여 나타내는 표이다.
- [104] 이전의 발명에서 하이드록시페닐케톤기를 가지는 바이놀 화합물인 하기 화학식 5 (S)-3는 높은 선택성을 가지는 것으로 나타났다 (대한민국 특허 출원 제 10-2012-0098636 호). 하지만 (S)-3는 아미노산에 대해 액-액 추출 후 형성된 이민의 가수분해를 위해 유기층을 모두 증발시키고 메탄올-HCl 용액으로 처리하여야 한다. 이는 공정 비용을 증가시키는 요인으로 작용한다. 그러나 본원의 (S)-2의 경우는 액-액 추출 후의 유기층을 HCl-수용액층으로 처리하면 가수분해가 잘 되며, 가수분해 후 유기층은 처음 상태를 그대로 유지하므로 다음 추출공정에 재사용될 수 있으므로 공정 비용을 크게 줄일 수 있다는 장점이 있다.
- [105] [화학식 5]

[106]



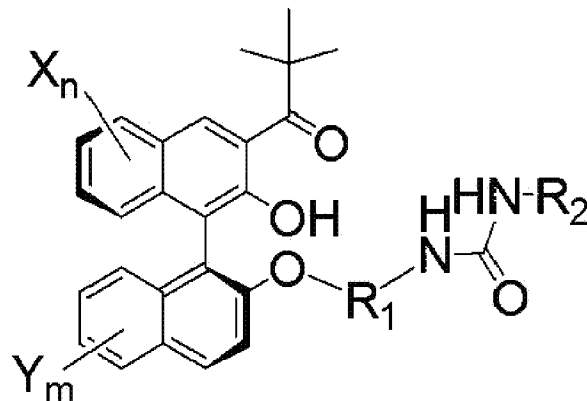
[107] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[108] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로서 표시되는, t-부틸케톤 바이나프톨 유도체:
[화학식 1]



상기 식에서,

상기 X는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 아미노; 니트로; 시아노; 포밀; 카르복실; 할로젠, 히드록시, 아미노, 시아노, 니트로, 및 C₆₋₁₀의 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀의 알킬; C₁₋₁₀의 알킬카르보닐; C₆₋₁₀의 아릴; 및 C₁₋₁₀의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되며;

상기 Y는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 아미노; 니트로; 시아노; 포밀; 카르복실; 할로젠, 히드록시, 아미노, 시아노, 니트로, 및 C₆₋₁₀의 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀의 알킬; C₁₋₁₀의 알킬카르보닐; C₆₋₁₀의 아릴; 및 C₁₋₁₀의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되며;

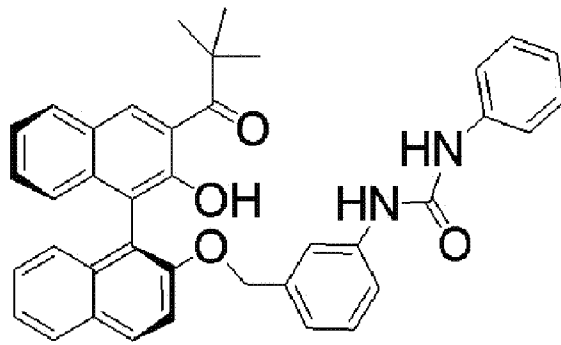
상기 n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고;

상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₁₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알킬; 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₃₋₁₀의 사이클릭 알킬; 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₂₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐; 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₂₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알키닐; 또는 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 아릴임.

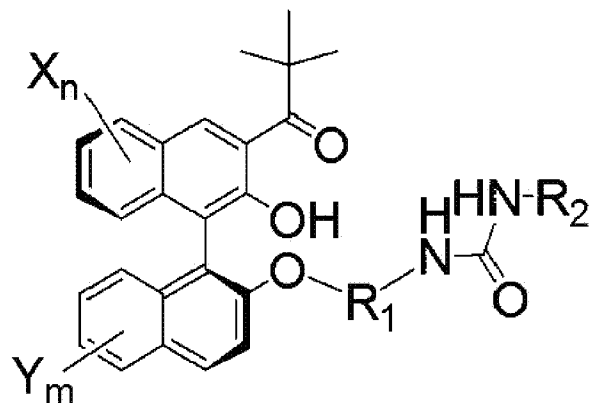
[청구항 2]

제 1 항에 있어서,

상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 포함하는 것인, t-부틸케톤 바이나프톨 유도체:
[화학식 2]



- [청구항 3] 제 1 항에 따른 상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체를 포함하는, 키랄추출제.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 95% 이상의 키랄선택성을 가지는 것인, 키랄추출제.
- [청구항 5] 제 3 항에 있어서,
상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 (S)형 또는 (R)형인 것인, 키랄추출제.
- [청구항 6] 제 3 항에 있어서,
상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 아미노산의 L/D 광학변환을 위한 용도로 사용되는 것을 포함하는, 키랄추출제.
- [청구항 7] 제 3 항에 있어서,
상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 아미노산과 결합하여 이민을 형성하는 카르보닐기(C=O)를 포함하는, 키랄추출제.
- [청구항 8] 하기 화학식 1로서 표시되는 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체를 포함하는 키랄추출제를 이용하는 것을 포함하는, 라세믹 아미노산의 광학분할 방법:
[화학식 1]



상기 식에서,

상기 X는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 아미노; 니트로; 시아노; 포밀; 카르복실; 할로젠, 히드록시, 아미노, 시아노, 니트로, 및 C₆₋₁₀의 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀의 알킬; C₁₋₁₀의 알킬카르보닐; C₆₋₁₀의 아릴; 및 C₁₋₁₀의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되며;

상기 Y는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 아미노; 니트로; 시아노; 포밀; 카르복실; 할로젠, 히드록시, 아미노, 시아노, 니트로, 및 C₆₋₁₀의 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₀의 알킬; C₁₋₁₀의 알킬카르보닐; C₆₋₁₀의 아릴; 및 C₁₋₁₀의 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택되며;

상기 n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고;

상기 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₁₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알킬; 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₃₋₁₀의 사이클릭 알킬; 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₂₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알케닐; 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 C₂₋₅의 직쇄 또는 분지쇄 알키닐; 또는 할로젠 또는 OH로 치환 또는 비치환된 아릴임.

[청구항 9]

제 8 항에 있어서,

상기 광학분할 방법은 키랄선택적 액-액 추출 방법을 포함하는 것인, 라세믹 아미노산의 광학분할 방법.

[청구항 10]

제 8 항에 있어서,

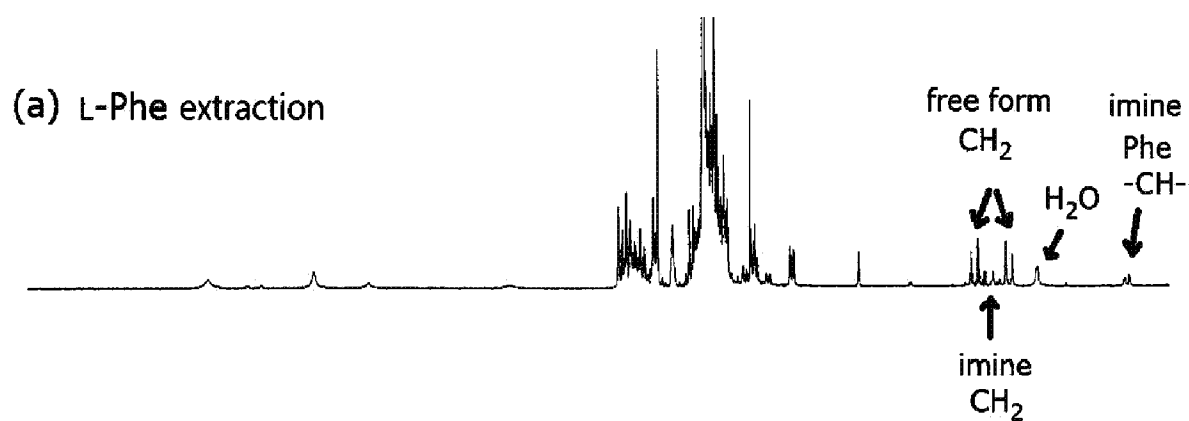
상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체는 아미노산의 D-형(form)을 L-형으로, 또는 L-형을 D-형으로 광학변환시키는 것인, 라세믹 아미노산의 광학분할 방법.

[청구항 11]

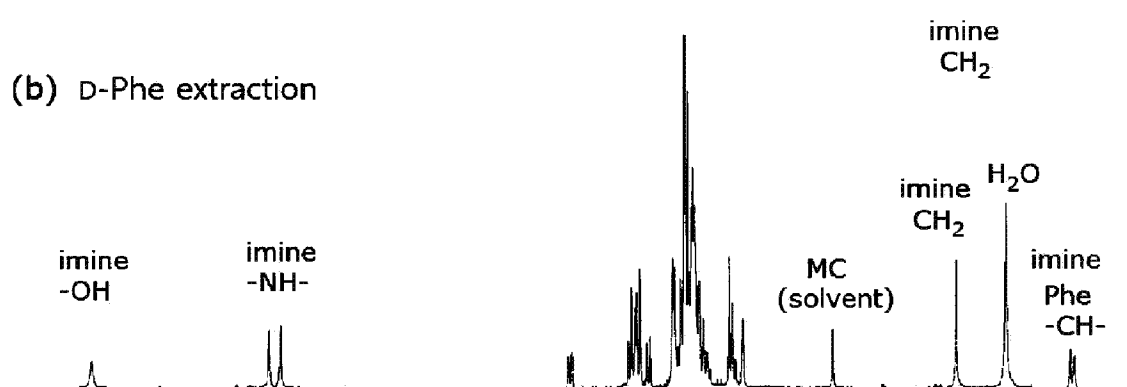
제 8 항에 있어서,

상기 광학분할 방법은 상기 t-부틸케톤 바이나프톨 유도체와 아미노산의 아민기가 결합하여 형성된 이민 화합물의 안정성의 차이에 기인하는 것인, 라세믹 아미노산의 광학분할 방법.

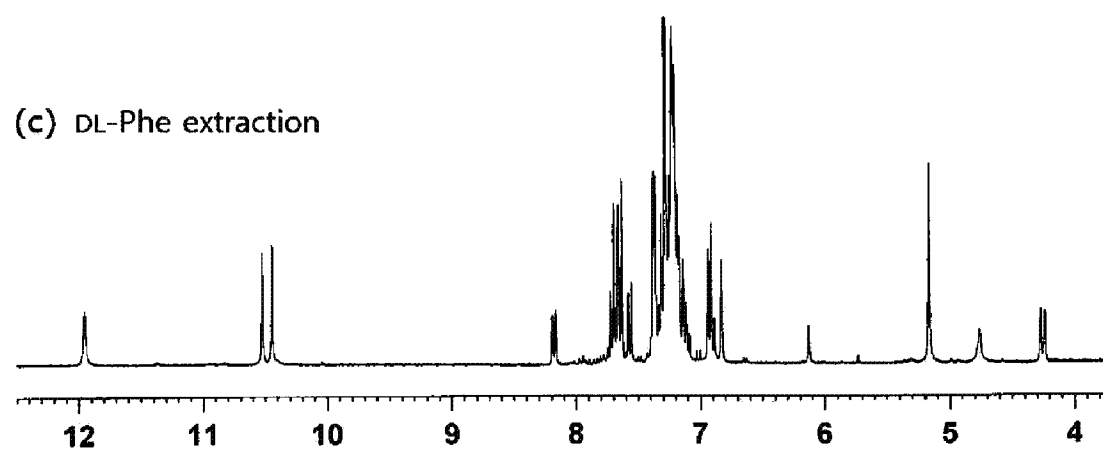
[Fig. 1a]



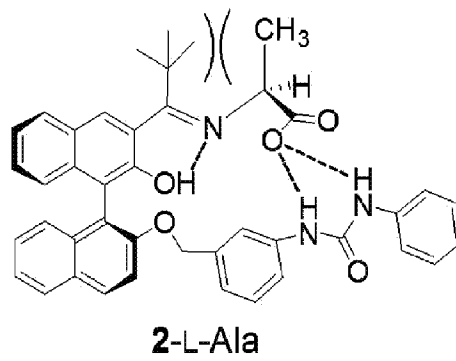
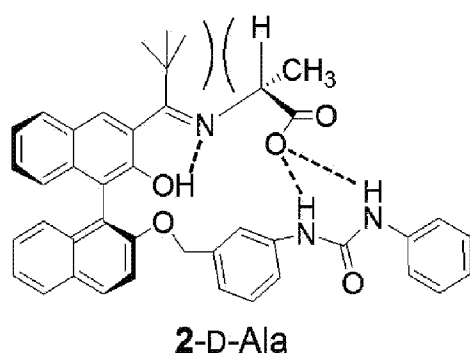
[Fig. 1b]



[Fig. 1c]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/001612**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C07C 275/24(2006.01)i, C07C 273/16(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)

C07C 275/24; C07C 251/24; C07C 237/04; C07C 273/16; C07C 231/20; C07C 237/04; C07C 275/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: t-butylketone, binaphthol, chiral, optical separation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2006-0088489 A (EWHHA UNIVERSITY - INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION) 04 August 2006 See page 3 line 19 - page 9 line 3, claims 1, 5, 8 - 11 and figure 1.	1-11
X	KR 10-2010-0106221 A (AMINOLUX, INC.) 01 October 2010 See paragraphs [0028]-[0038], [0077]-[0079], claims 14, 15, examples 1-9.	1-11
X	HAOFEI HUANG et al., "Enantioselective Liquid Liquid Extractions of Underivatized General", Journal of the American Chemical Society, January 14, 2013, Vol. 135, pp. 2653-2658 See abstract, page 2654 the left paragraph line 15 - page 2655 the right paragraph line 25.	1-11
A	RAJU NANDHAKUMAR et al., "A chiral ketone for enantioselective recognition of 1,2-amino alcohols", Tetra hedron Letters, 2007, Vol. 48, pp. 6582-6585 See page 6282 line 1 - page 6283 the right paragraph line 31.	1-11
PA	KR 10-2014-0033581 A (AMINOLOGICS CO., LTD.) 19 March 2014 See claims 1-14.	1-11



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

"I" 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

29 MAY 2015 (29.05.2015)

Date of mailing of the international search report

01 JUNE 2015 (01.06.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/001612

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2006-0088489 A	04/08/2006	EP 1705173 A1	27/09/2006
		EP 1705173 B1	07/05/2008
		JP 04324593 B2	02/09/2009
		JP 2006-213712 A	17/08/2006
		KR 10-0661280 B1	26/12/2006
		US 2006-0173211 A1	03/08/2006
		US 7268252 B2	11/09/2007
KR 10-2010-0106221 A	01/10/2010	CN 102421748 A	18/04/2012
		EP 2412704 A2	01/02/2012
		JP 05451870 B2	26/03/2014
		JP 2012-521415 A	13/09/2012
		KR 10-1185603 B1	24/09/2012
		RU 2011-142780 A	27/04/2013
		SG 174886 A1	28/11/2011
		US 08865933 B2	21/10/2014
		US 2012-0016157 A1	19/01/2012
		WO 2010-110555 A2	30/09/2010
		WO 2010-110555 A3	09/12/2010
KR 10-2014-0033581 A	19/03/2014	KR 10-1374569 B1	20/03/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 275/24(2006.01)i, C07C 273/16(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 275/24; C07C 251/24; C07C 237/04; C07C 273/16; C07C 231/20; C07C 237/04; C07C 275/38

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:t-부틸케톤 바이나프톨, 키랄, 광학분할

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2006-0088489 A (이화여자대학교 산학협력단) 2006.08.04 3쪽 19행 - 9쪽 3행, 청구항 1, 5, 8 - 11 및 도면 1 참조.	1-11
X	KR 10-2010-0106221 A (주식회사 아미노록스) 2010.10.01 식별번호 [0028]-[0038], [0077]-[0079], 청구항 14, 15, 실시예 1 - 9 참조.	1-11
X	HAOFEI HUANG 외, 'Enantioselective Liquid Liquid Extractions of Underivatized General', Journal of the American Chemical Society, January 14, 2013, Vol.135, pp.2653-2658 초록, 2654쪽 좌단 15행 - 2655쪽 우단 25행 참조.	1-11
A	RAJU NANDHAKUMAR 외, 'A chiral ketone for enantioselective recognition of 1,2-amino alcohols', Tetra hedron Letters, 2007, Vol. 48, pp. 6582-6585 6282쪽 1행 - 6283쪽 우단 31행 참조.	1-11
PA	KR 10-2014-0033581 A (주식회사 아미노로직스) 2014.03.19 청구항 1 - 14 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 05월 29일 (29.05.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 06월 01일 (01.06.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김범직

전화번호 +82-42-481-8132



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2006-0088489 A	2006/08/04	EP 1705173 A1 EP 1705173 B1 JP 04324593 B2 JP 2006-213712 A KR 10-0661280 B1 US 2006-0173211 A1 US 7268252 B2	2006/09/27 2008/05/07 2009/09/02 2006/08/17 2006/12/26 2006/08/03 2007/09/11
KR 10-2010-0106221 A	2010/10/01	CN 102421748 A EP 2412704 A2 JP 05451870 B2 JP 2012-521415 A KR 10-1185603 B1 RU 2011-142780 A SG 174886 A1 US 08865933 B2 US 2012-0016157 A1 WO 2010-110555 A2 WO 2010-110555 A3	2012/04/18 2012/02/01 2014/03/26 2012/09/13 2012/09/24 2013/04/27 2011/11/28 2014/10/21 2012/01/19 2010/09/30 2010/12/09
KR 10-2014-0033581 A	2014/03/19	KR 10-1374569 B1	2014/03/20