

(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2006-508152

(P2006-508152A)

(43) 公表日 平成18年3月9日(2006.3.9)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 7 D 281/16	(2006.01)	C O 7 D 281/16		4 C O 3 6
C O 7 B 61/00	(2006.01)	C O 7 B 61/00	3 0 0	4 H O 3 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-555125 (P2004-555125)	(71) 出願人	598176488
(86) (22) 出願日	平成15年11月26日 (2003.11.26)		エス ケー コーポレイション
(85) 翻訳文提出日	平成17年5月17日 (2005.5.17)		大韓民国、ソウル 110-110、ヨン
(86) 国際出願番号	PCT/KR2003/002579		グロク、ソーリンドン、99
(87) 国際公開番号	W02004/047722	(74) 代理人	110000109
(87) 国際公開日	平成16年6月10日 (2004.6.10)		特許業務法人特許事務所サイクス
(31) 優先権主張番号	10-2002-0074691	(72) 発明者	グァク ピョン ソン
(32) 優先日	平成14年11月28日 (2002.11.28)		大韓民国 デジョン 305-761 ユ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ソン-ク ジョンミン-ドゥン (番地なし)
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), JP, US		エクスポ アパートメント 212-901

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1 OH-ジベンゾ [b、f] [1, 4] チアゼピン-11-オンの製造方法

(57) 【要約】

塩基性水溶液中、還元剤の存在または不存在下で、ジチオサリチル酸を1-クロロ-2-ニトロベンゼンと反応させて2-(2-ニトロ-フェニルスルフリル)安息香酸を製造し；2-(2-ニトロフェニルスルフリル)安息香酸を、水素、溶媒および不均一金属触媒の存在下、ニトロ基還元に付し、2-(2-アミノフェニルスルフリル)安息香酸を製造し；有機溶媒中、酸触媒の存在または不存在下、2-(2-アミノフェニルスルフリル)安息香酸を直接環化することを含む、1 OH-ジベンゾ [b、f] [1, 4] チアゼピン-11-オンの製造方法を開示する。本発明による方法は、安価な原料を使用するため経済的であり、しかも、有機溶媒の使用を最少化し、かつ、カルボン酸の活性化なしで直接環化を行うことにより、環境に優しく、効率的である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 塩基性水溶液中、還元剤の存在または不存在下で、式 2 によって表されるジチオサリチル酸を 1 - クロロ - 2 - ニトロベンゼンと反応させることにより、式 3 によって表される 2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル)安息香酸を製造する段階；

(b) 式 3 によって表される 2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル)安息香酸を、水素、溶媒および不均一金属触媒の存在下で、ニトロ基還元が付することにより、式 4 によって表される 2 - (2 - アミノフェニルスルフリル)安息香酸を製造する段階；

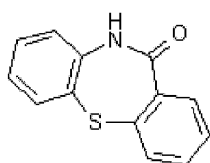
(c) 式 4 によって表される 2 - (2 - アミノフェニルスルフリル)安息香酸を、有機溶媒中、酸触媒の存在または不存在下で、直接環化させる段階；

を含む、式 1 によって表される 10H - ジベンゾ[b , f][1 , 4]チアゼピン - 11 - オンの製造方法。

10

【化 1】

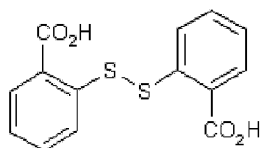
式1



20

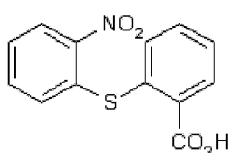
【化 2】

式2



【化 3】

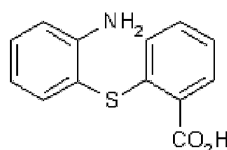
式3



30

【化 4】

式4



40

【請求項 2】

段階 (a) は、50 - 100 で行われ、1 - クロロ - 2 - ニトロベンゼンは、ジチオサリチル酸 1 当量に基づき、2 - 3 当量の量で使用される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

塩基性水溶液中で使用するための塩基は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、および重炭酸ナトリウムからなる群から選択さ

50

れ、かつ、4 - 5 当量の量で使用される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

還元剤は、水素化ホウ素ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、亜鉛、マグネシウム、およびヒドラジンからなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

段階 (b) は、10 - 1,000 psig の圧力下、1 - 200 で 1 - 14 時間行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

段階 (b) において使用される溶媒は、水、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、およびイソプロピルアルコールからなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 7】

段階 (b) における 2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル)安息香酸は、全反応物質に基づき 1 - 50 wt % の量で使用される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

不均一金属触媒は、ラネーニッケル (Raney - Ni)、ルテニウム (Ru)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、およびロジウム (Rh) からなる群から選択される金属を含み、かつ、全反応物質に基づき 2 - 30 wt % の量で使用される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

不均一金属触媒は、担体に担持された金属を含み、全反応物質に基づき 2 - 30 wt % の量で使用され、かつ、

20

金属は、ラネーニッケル (Raney - Ni)、ルテニウム (Ru)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、およびロジウム (Rh) からなる群から選択され、かつ、

担体は、アルミナ、シリカ、ゼオライト、およびモレキュラーシーブからなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

段階 (c) は、50 - 200 で行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

酸触媒は、硫酸、リン酸、硝酸、p - トルエンスルホン酸、およびベンゼンスルホン酸からなる群から選択され、かつ、全反応物質に基づき 0.1 - 5 wt % の量で使用される請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 12】

段階 (c) における有機溶媒は、ベンゼン、トルエン、およびキシレンからなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

2 - (2 - アミノフェニルスルフリル)安息香酸は、全反応物質に基づき 1 - 50 wt % の量で使用される請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

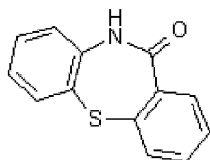
技術分野

本発明は、式 1 によって表される 10H - ジベンゾ [b, f] [1, 4] チアゼピン - 11 - オンの製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、塩基性水溶液中でジチオサリチル酸を 1 - クロロ - 2 - ニトロベンゼンと反応させた後、不均一金属触媒を用いるニトロ基還元を行い、次いで、カルボン酸を活性化することなく、直接環化することにより、有機溶媒の使用を最少化する、環境に優しく、経済的かつ効率的な、10H - ジベンゾ [b, f] [1, 4] チアゼピン - 11 - オンの製造方法に関する。

【0002】

【化 1】

式1



【0003】

背景技術

10

10H - ジベンゾ [b , f] [1 , 4] チアゼピン - 11 - オンは精神疾患治療用薬剤を製造するための中間体として適用され、典型的には、以下のように製造される。

【0004】

すなわち、1 - クロロ - ニトロベンゼンをチオフェノールと反応させ、2 - ニトロジフェニルスルファイドを製造した後、製造された化合物のニトロ基をアミノ基に還元する。還元されたアミノ基をホスゲンを用いてイソシアンに活性化した後、これを三塩化アルミニウムの使用により環化させることにより、10H - ジベンゾ [b , f] [1 , 4] チアゼピン - 11 - オンが得られ、これは、*Helv. Chim. Acta*, 48, 336 (1965) に開示されている。しかし、上記方法は、環化のために有害なホスゲンを使用するため、商業的生産の困難性の点で不利である。

20

【0005】

また、上記文献 (*Helv. Chim. Acta*, 48, 336 (1965)) には、2 - クロロニトロベンゼンをチオサリチル酸メチルエステルと反応させることにより、10 - ジベンゾ [b , f] [1 , 4] チアゼピン - 11 - オンを製造することが開示されている。しかし、この方法は、高価なチオサリチル酸メチルエステルを使用するという問題があるため、経済的利点がない。また、全反応が有機溶媒中でなされるため、上記方法は環境に優しくない。

【0006】

更に、クロロギ酸フェニルエステルの使用により2 - アミノジフェニルスルファイドを活性化することにより、10H - ジベンゾ [b , f] [1 , 4] チアゼピン - 11 - オン

30

【0007】

J. Med. Chem. 44, 372 - 389, 2001 に開示されている、2 - ブロモニトロベンゼンおよびチオサリチル酸から始まる10H - ジベンゾ [b , f] [1 , 4] チアゼピン - 11 - オンの製造方法は、ニトロ基の還元において有害な塩化すずを使用するため、商業的適用が困難である。

【0008】

40

発明の開示

したがって、本発明の目的は、安価なジチオサリチル酸を使用することにより、経済的かつ効率的であり、更に、有機溶媒の使用を最少化することにより、環境に優しい、10H - ジベンゾ [b , f] [1 , 4] チアゼピン - 11 - オンの製造方法を提供することにある。

【0009】

発明を実施するための最良の形態

本発明に基づき、式1によって表される10H - ジベンゾ [b , f] [1 , 4] チアゼピン - 11 -オンは、塩基性水溶液中、還元剤の存在または不存在下で、式2によって表されるジチオサリチル酸を1 - クロロ - 2 - ニトロベンゼンと反応させることにより、式

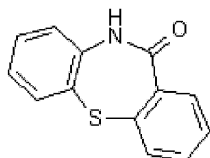
50

3 によって表される 2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル) 安息香酸を製造し ; 式 3 によって表される 2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル) 安息香酸を、水素、溶媒、および不均一金属触媒の存在下でニトロ基還元に伴うことにより、式 4 によって表される 2 - (2 - アミノフェニルスルフリル) 安息香酸を製造し ; そして、有機溶媒中、酸触媒の存在または不存在下で、式 4 によって表される 2 - (2 - アミノフェニルスルフリル) 安息香酸を直接環化することによって製造される。

【 0 0 1 0 】

【 化 2 】

式1

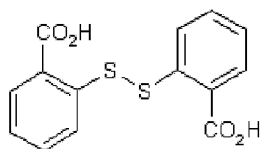


10

【 0 0 1 1 】

【 化 3 】

式2

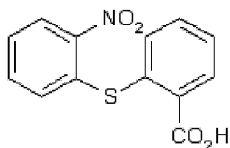


20

【 0 0 1 2 】

【 化 4 】

式3

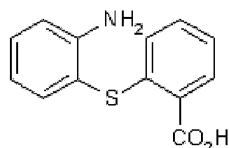


30

【 0 0 1 3 】

【 化 5 】

式4



40

【 0 0 1 4 】

具体的には、式 2 によって表されるジチオサリチル酸を、塩基性水溶液中で 1 - クロロ - 2 - ニトロベンゼンと反応させることで、式 3 によって表される 2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル) 安息香酸を得る。

【 0 0 1 5 】

また、1 - クロロ - 2 - ニトロベンゼンは、式 2 によって表されるジチオサリチル酸 1 当量に基づき、2 - 3 当量、好ましくは 2 - 2.2 当量の量で使用される。1 - クロロ - 2 - ニトロベンゼンの量が 2 当量未満では、反応が完全には終了しない。一方、量が 3 当

50

量を超えると、経済的利点が得られない。

【0016】

塩基性水溶液において使用するための塩基は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、および重炭酸ナトリウムからなる群から選択される。特に、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムが好ましく使用される。更に、水酸化ナトリウムが最も好ましい。この場合、塩基は、4 - 5 当量、好ましくは4 - 4.2 当量の量で使用される。塩基が4 当量未満の量で使用されると、反応における転換効率が低下する。他方、量が5 当量を超えると、経済的利点が失われる。

【0017】

ジチオサリチル酸の1 - クロロ - 2 - ニトロベンゼンとの反応は、50 - 100、好ましくは80 - 100で行われる。反応温度が50より低いと、反応速度が低下し、非効率的である。

【0018】

上記反応において、反応速度を高めるために、還元剤が使用され得る。しかし、還元剤を使用しなくても、反応は自然に起こり得る。そのような場合、使用可能な還元剤は、水素化ホウ素ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、亜鉛、マグネシウムまたはヒドラジンを含む。

【0019】

上記反応において、相間移動触媒を使用する場合、反応速度がわずかに高まり得るが、そのような触媒により大きな影響は受けない。使用可能な相間移動触媒は、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム、塩化ベンジルトリブチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化ベンジルトリメチルアンモニウム、臭化ベンジルトリエチルアンモニウム、臭化ベンジルトリブチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化ベンジルトリメチルアンモニウム、ヨウ化ベンジルトリエチルアンモニウム、ヨウ化ベンジルトリブチルアンモニウム、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロサルフェート、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロサルフェート、ベンジルトリブチルアンモニウムヒドロサルフェート、テトラメチルアンモニウムヒドロサルフェート、テトラエチルアンモニウムヒドロサルフェート、およびテトラブチルアンモニウムヒドロサルフェートからなる群から選択される。

【0020】

その後、製造した2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル)安息香酸を、水素、溶媒、および不均一金属触媒の存在下、ニトロ基還元に付すことにより、式4によって表される2 - (2 - アミノフェニルスルフリル)安息香酸が得られる。

【0021】

ニトロ基還元のために使用される触媒は、金属自体、または担体に担持された金属を含む。ここで、金属としては、ラネーニッケル(Raney-Ni)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、およびロジウム(Rh)が例示される。特に、ラネーニッケルが好ましい。また、担体は、アルミナ、シリカ、ゼオライトおよびモレキュラーシーブ(molecular sieve)のような無機酸化物から選択される。

【0022】

不均一金属触媒は、全反応物質に基づき2 - 30 wt%、好ましくは5 - 20 wt%の量で使用される。不均一金属触媒の量が2 wt%未満では、ニトロ基還元の活性および2 - (2 - アミノフェニルスルフリル)安息香酸の選択度の両方が低下する。他方、量が30 wt%を超えると、高価な金属の使用により、経済的利点が得られない。

【0023】

ニトロ基還元に適した溶媒は、水(H₂O)、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、およびイソプロピルアルコールからなる群から選択される。好

ましくは、溶媒は、水またはメチルアルコールである。更に、2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル)安息香酸は、全反応物質に基づき、1 - 50 wt %、好ましくは5 - 40 wt %の量で使用される。その場合、1 wt %未満の2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル)安息香酸を使用すると、溶媒の使用が過剰になるため、生産性が低下する。一方、50 wt %より多量の使用により、反応性は低下する。

【0024】

10 - 1, 000 psigでのニトロ基還元において、水素を溶解させる。更に、還元は、1 - 200 で1 - 14時間行われる。上記反応は、10 - 170、100 - 900 psigで行うことが好ましい。

【0025】

式1によって表される10H - ジベンゾ[b, f][1, 4]チアゼピン - 11 - オンは、式4によって表される2 - (2 - アミノフェニルスルフリル)安息香酸を、カルボン酸を活性化することなく、酸触媒の存在または不在下で、有機溶媒中で直接環化させることにより製造される。

10

【0026】

環化において、酸触媒は、反応速度を更に高めるために機能する。使用可能な酸触媒としては、硫酸、磷酸、硝酸、p - トルエンスルホン酸、またはベンゼンスルホン酸が例示される。好ましくは、硫酸または磷酸が使用される。酸触媒は、全反応物質に基づき0.1 - 5 wt %、好ましくは0.5 - 2 wt %の量で使用される。酸触媒の量が0.1 wt %未満では、反応速度が低下する。一方、量が5 wt %より多いと、経済的利点を維持することが困難である。酸触媒の不存在下でも反応を行うことはできるが、その場合、反応速度は大幅に低下する。

20

【0027】

環化は、50 - 200、好ましくは100 - 160で行われる。環化温度が50より低いと、環化がうまく起こらない。一方、温度が200より高いと、経済的利点が失われる。

【0028】

環化に適した有機溶媒は、ベンゼン、トルエン、またはキシレンを含む。特に、キシレンが好ましい。更に、2 - (2 - アミノフェニルスルフリル)安息香酸は、全反応物質に基づき1 - 50 wt %、好ましくは15 - 30 wt %の量で使用される。2 - (2 - アミノフェニルスルフリル)安息香酸の量が1 wt %未満では、溶媒の過剰使用により、生産性が低下する。一方、量が50 wt %を超えると、攪拌の問題に起因して商業的生産が制限される。

30

【0029】

上記のように、塩基性水溶液中でのジチオサリチル酸の1 - クロロ - 2 - ニトロベンゼンとの反応、その後のニトロ基還元、次いでカルボン酸の活性化なしの直接環化を含む10H - ジベンゾ[b, f][1, 4]チアゼピン - 11 - オンの製造方法は、有機溶媒の使用が最少化されるという特徴を有するため、環境に優しく、経済的かつ効率的な方法として評価される。

【0030】

本発明を一般的に説明したが、具体的実施例を参照することにより、本発明を更に理解することができる。但し、それら実施例は、説明目的のためだけに示されるものであり、特に断らない限り、本発明を限定するものではない。

40

【0031】

実施例1

攪拌器および還流装置を備えた0.5リットル反応器に、ジチオサリチル酸(50 g、0.163 mol)と水酸化ナトリウム(26.1 g、0.653 mol)を入れ、これを175 mlの水に溶解させた。その後、この反応溶液に1 - クロロ - 2 - ニトロベンゼン(54 g、0.343 mol)を添加し、5時間にわたって100 - 105 で還流させた。得られた反応物を酢酸エチル(200 ml × 2)で抽出し、未反応の1 - クロロ -

50

2 - ニトロベンゼンを除去した。水溶液層を塩酸水溶液で中和した後、酢酸エチル (2 0 0 m l × 2) で抽出した。抽出された酢酸エチル溶液を無水硫化マグネシウムで乾燥させ、減圧下で溶媒を除去した。こうして得られた生成物を減圧下で乾燥させ、2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル) 安息香酸 (8 0 . 7 g) を得た。

【 0 0 3 2 】

実施例 2 - 4

攪拌器および還流装置を備えた 1 . 0 リットル反応器内で、実施例 1 で得た 2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル) 安息香酸 9 0 g を水 2 7 0 g に溶解した。不均一金属触媒として、ラネーニッケル 1 8 g を使用した。更に、2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル) 安息香酸の量を、全反応物質に対し、2 0 w t % に調節した。

10

反応中、水素の溶解に影響を及ぼす圧力、温度および時間を様々に変化させた。反応条件の変化による結果を下記表 1 に示す。反応生成物を 3 時間ごとに採取し、液体クロマトグラフィーで分析した。反応生成物、2 - (2 - アミノフェニルスルフリル) 安息香酸、は、¹H - NMR (C D C l ₃、5 0 0 M H Z) で確認した。

【 0 0 3 3 】

【表 1】

表1

実施例No.	温度(°C)	圧力(psig)	時間(hr)	転換率(%)	選択度(%)*
2	50	145	13. 5	46	68. 9
3	100	450	3	100	98
4	150	450	3	100	96

20

*2ー(2ーアミノフェニルスルフリル)安息香酸の反応選択度

【 0 0 3 4 】

実施例 5 および 6

攪拌器および還流装置を備えた 0 . 5 リットル反応器内で、実施例 1 で得た 2 - (2 - ニトロフェニルスルフリル) 安息香酸 2 0 g を溶媒に溶解させた。反応条件は、反応時間、溶媒および溶媒使用量を下記表 2 に示すように変化させた以外、実施例 2 と同じにした。

30

【 0 0 3 5 】

【表 2】

表2

実施例No.	溶媒	量(wt%)*	時間(hr)	転換率(%)	選択度(%)
5	水	10	3	100	98
6	メタノール	20	6	100	97

40

*全反応物質に基づく2ー(2ーニトロフェニルスルフリル)安息香酸の量

【 0 0 3 6 】

実施例 7

0 . 5 リットル反応器に、実施例 5 で得た 2 - (2 - アミノフェニルスルフリル) 安息香酸 (3 0 g、0 . 1 2 2 m o l)、硫酸 (0 . 1 5 g)、およびキシレン (1 0 0 m l) を入れ、次いで、6 時間にわたって 1 4 5 ~ 1 5 0 で還流させた。反応物を室温に冷却した後、生成された固体を濾過し、メタノールで洗浄した。その固体を減圧で乾燥して、1 0 H - ジベンゾ [b , f] [1 , 4] チアゼピン - 1 1 - オン (2 5 . 3 g) を 9 1 % の収率で得た。

50

【 0 0 3 7 】

産業上の利用可能性

前述のように、本発明は、安価なジチオサリチル酸を、塩基性水溶液中で 1 - クロロ - 2 - ニトロベンゼンと反応させ、次いで、不均一金属触媒の存在下、水またはアルコール溶媒中でのニトロ基還元を行うことを特徴とする、10H - ジベンゾ[b , f] [1 , 4] チアゼピン - 11 - オンの製造方法を提供する。これにより、不要な有機溶媒の使用が排除されるので、本発明の方法は、経済的であり、かつ環境に易しい。更に、カルボン酸の活性化なしに直接環化が行われるので、環化のための有害な化合物の使用および多量の廃酸による、従来の商業的生産の困難性を効果的に解消することができる。

【 0 0 3 8 】

以上、説明のために、本発明の好ましい態様を開示したが、当業者であれば、様々な修正、付加および置換が可能であろう。したがって、添付の特許請求の範囲の範囲内で、本発明は、具体的に説明された以外の別の方法で実施することもできる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2003/002579
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC7 C07D 281/16 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 7 C07D 281/16, A61K 31/55 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) eKIPASS, PAI, STN		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/04106 A (Ube Industries, Ltd.) 18 January 2001 See the whole document	1 - 13
A	Jaques R. et al., 'Dibenzothiazepine derivatives and their pharmacological action', Helvetica Chimica Acta, 1959, Vol. 42, pp 1265-1278 See the whole document	1 - 13
A	WO 92/19277 A (The Wellcome Foundation Ltd.) 12 November 1992 See the whole document	1 - 13
A	US 3,367,930 A (Dr. A. Wander) 06 February 1968 See the whole document	1 - 13
A	US 4,728,735 A (Merck&Co., Inc., Rahway, N.J.) 01 March 1988 See the whole document	1 - 13
☐ 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 20 FEBRUARY 2004 (20.02.2004)		Date of mailing of the international search report 21 FEBRUARY 2004 (21.02.2004)
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 JUNG, Jin Wook Telephone No. 82-42-481-3609 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2003/002579

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 01/04106 A	18 / 01 / 2001	EP 1201663 A1	02 / 05 / 2002
		EE 0200014 A	15 / 04 / 2003
		CA 2379294 AA	18 / 01 / 2001
		CZ 20020076 A3	17 / 04 / 2002
		AU 4650699 A1	30 / 01 / 2001
		JP 1119957 A2	27 / 07 / 1999
WO 92/19277 A	12 / 11 / 1992	US 5607929 A	04 / 03 / 1997
		JP 6506930 T2	04 / 08 / 1994
		GB 109557 A	26 / 06 / 1991
		EP 0583288 A1	23 / 02 / 1994
		AU 1655192 A1	21 / 12 / 1992

フロントページの続き

(72)発明者 ジョン ギ ナム

大韓民国 デジョン 305-761 ユソン-ク ジョンミン-ドン (番地なし) エキスポ
アパートメント 212-1503

(72)発明者 ゴ ギ ホー

大韓民国 デジョン 305-728 ユソン-ク ジョンミン-ドン (番地なし) セゾン
アパートメント 105-1305

(72)発明者 ファン ヒ ジョン

大韓民国 デジョン 305-728 ユソン-ク ジョンミン-ドン (番地なし) セゾン
アパートメント 105-706

F ターム(参考) 4C036 AB05 AB10 AB19

4H039 CA42 CH20