

(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2006-519915  
(P2006-519915A)

(43) 公表日 平成18年8月31日(2006.8.31)

(51) Int.Cl.  
C08G 63/78 (2006.01)

F I  
C O 8 G 63/78

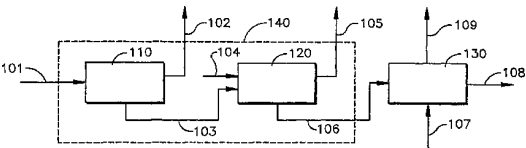
テーマコード (参考)  
4 J O 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)	
(21) 出願番号 特願2006-509019 (P2006-509019)	(71) 出願人 594055158 イーストマン ケミカル カンパニー アメリカ合衆国 37662 テネシー州 キングスポート ウイルコックス ドラ イブ サウス 200
(86) (22) 出願日 平成16年3月3日(2004.3.3)	
(85) 翻訳文提出日 平成17年9月6日(2005.9.6)	
(86) 国際出願番号 PCT/US2004/006434	
(87) 国際公開番号 W02004/081080	
(87) 国際公開日 平成16年9月23日(2004.9.23)	(74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号 10/383,126	(74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬
(32) 優先日 平成15年3月6日(2003.3.6)	(74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国 米国 (US)	(74) 代理人 100082898 弁理士 西山 雅也
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造に用いるのに適したカルボン酸／ジオール混合物の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、実質的に乾燥したカルボン酸固体を単離することなく、カルボン酸／溶媒スラリーからカルボン酸／ジオール混合物を得る方法に関する。より詳しくは、本発明は、実質的に乾燥したテレフタル酸固体を単離することなく、テレフタル酸／溶媒スラリーからテレフタル酸／エチレングリコール混合物を得る方法に関する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カルボン酸 / ジオール混合領域でジオールを水湿潤カルボン酸ケーキに添加し、水の一部を除去して前記カルボン酸 / ジオール混合物を生成させることを含んでなるカルボン酸 / ジオール混合物の製造方法。

## 【請求項 2】

前記カルボン酸がテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記ジオールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、n - ブチレングリコール、i - ブチレングリコール、n - プロピレングリコール、1,4 - ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項 1 又は 2 に記載の方法。 10

## 【請求項 4】

前記カルボン酸 / ジオール混合領域が、攪拌槽、スタティックミキサー、スクリュコンベヤー及びPETエステル化反応器よりなる群から選ばれる少なくとも1つの装置を含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

(a) 第一の固 - 液分離装置中で、カルボン酸 / 溶媒スラリーから不純物を除去して、酢酸を含むカルボン酸ケーキ及び溶媒母液の流れを生成せしめ； 20

(b) 第二の固 - 液分離装置中で、酢酸を含む前記カルボン酸ケーキから溶媒の実質的部分を除去して、水湿潤カルボン酸ケーキ及び溶媒 / 水副生液を生成せしめ；

(c) カルボン酸 / ジオール混合領域で、前記水湿潤カルボン酸ケーキにジオールを添加して、水の一部を除去して前記カルボン酸 / ジオール混合物を生成せしめ；  
各工程を含んでなるカルボン酸 / ジオール混合物の製造方法。

## 【請求項 6】

前記カルボン酸がテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記ジオールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、n - ブチレングリコール、i - ブチレングリコール、n - プロピレングリコール、1,4 - ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項 5 又は 6 に記載の方法。 30

## 【請求項 8】

前記カルボン酸 / ジオール混合領域が攪拌槽、スタティックミキサー、スクリュコンベヤー及びPETエステル化反応器よりなる群から選ばれる少なくとも1つの装置を含む請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 9】

(a) 固 - 液分離領域で、カルボン酸 / 溶媒スラリーから溶媒を除去して、前記カルボン酸 / 溶媒スラリー中の溶媒の実質的部分を水で置換して、水湿潤カルボン酸ケーキを生成せしめ； 40

(b) カルボン酸 / ジオール混合領域で、前記水湿潤カルボン酸ケーキにジオールを添加して、水の一部を除去して前記カルボン酸 / ジオール混合物を生成せしめる；  
各工程を含んでなるカルボン酸 / ジオール混合物の製造方法。

## 【請求項 10】

前記カルボン酸がテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記ジオールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、n - ブチレングリコール、i - ブチレングリコール、n - プロピレングリコール、1,4 - ブタンジオール、シク 50

ロヘキサンジメタノール及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項 9 又は 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記カルボン酸 / ジオール混合領域が攪拌槽、スタティックミキサー、スクリュコンベヤー及び P E T エステル化反応器よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの装置を含む請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】

テレフタル酸 / ジオール混合領域でジオールを水湿潤テレフタル酸ケーキに添加して、水の一部を除去して前記テレフタル酸 / ジオール混合物を生成させることを含んでなるテレフタル酸 / ジオール混合物の製造方法。

10

【請求項 14】

前記ジオールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、n - ブチレングリコール、i - ブチレングリコール、n - プロピレングリコール、1,4 - ブタンジオール、シクロヘキサンジメタノール及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記ジオールがエチレングリコールである請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

前記添加を約 40 ~ 約 290 の間の温度で行なう請求項 13、14 又は 15 に記載の方法。

20

【請求項 17】

前記テレフタル酸 / ジオール混合領域が攪拌槽、スタティックミキサー、スクリュコンベヤー及び P E T エステル化反応器よりなる群から選ばれる装置を含む請求項 13 に記載の方法。

【請求項 18】

(a) 第一の固 - 液分離装置中で、テレフタル酸 / 溶媒スラリーから不純物を除去して、酢酸を含むテレフタル酸ケーキを生成せしめ；

(b) 第二の固 - 液分離装置中で、酢酸を含む前記テレフタル酸ケーキから溶媒の実質的部分を除去して、水湿潤テレフタル酸ケーキを生成せしめ；そして

(c) テレフタル酸 / ジオール混合領域で、前記水湿潤テレフタル酸ケーキにジオールを添加して、水の一部を除去して前記テレフタル酸 / ジオール混合物を生成せしめる；各工程を含んでなるテレフタル酸 / ジオール混合物の製造方法。

30

【請求項 19】

前記第一の固 - 液分離装置を約 40 ~ 約 155 の間の温度で運転する請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記第二の固 - 液分離装置を約 40 ~ 約 155 の間の温度で運転する請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記添加を約 40 ~ 約 290 の間の温度で行なう請求項 18 又は 20 に記載の方法。

40

【請求項 22】

前記ジオールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、n - ブチレングリコール、i - ブチレングリコール、n - プロピレングリコール、1,4 - ブタンジオール、シクロヘキサンジメタノール及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項 18 に記載の方法。

【請求項 23】

前記ジオールがエチレングリコールである請求項 18 に記載の方法。

【請求項 24】

前記テレフタル酸 / ジオール混合領域が、攪拌槽、静電混合器、スクリュコンベヤー

50

及びPETエステル化反応器よりなる群から選ばれる装置を含む請求項18に記載の方法。

【請求項25】

テレフタル酸/ジオール混合物の製造方法であって、前記方法が次の諸工程：

(a) 固-液分離領域で、テレフタル酸/溶媒スラリーから溶媒を除去し；ここで、前記テレフタル酸/溶媒スラリー中の溶媒の実質的部分が水で置換されて、水湿潤テレフタル酸ケーキが生成し；

(b) テレフタル酸/ジオール混合領域で、前記水湿潤テレフタル酸ケーキにジオールを添加し、水の部分を除去して前記テレフタル酸/ジオール混合物を生成させること；を含んでなる方法。

10

【請求項26】

前記固-液置換領域が約40～約155の間の温度で運転される請求項25に記載の方法。

【請求項27】

前記添加が約40～約290の間の温度で起こる請求項25に記載の方法。

【請求項28】

前記ジオールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、n-ブチレングリコール、i-ブチレングリコール、n-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項25に記載の方法。

20

【請求項29】

前記ジオールがエチレングリコールである請求項25に記載の方法。

【請求項30】

前記ジオール/テレフタル酸混合領域が攪拌槽、スタティックミキサー、スクリュコンベヤー及びPETエステル化反応器よりなる群から選ばれる装置を含む請求項25に記載の方法。

【請求項31】

実質的に乾燥したカルボン酸固体を単離することなく、カルボン酸/溶媒スラリーからカルボン酸/ジオール混合物を製造する方法。

【請求項32】

実質的に乾燥したテレフタル酸固体を単離することなく、テレフタル酸/溶媒スラリーからテレフタル酸/ジオール混合物を製造する方法。

30

【請求項33】

(a) 約40～約155の間の温度で運転する、第一の固-液分離装置中で、テレフタル酸/溶媒スラリーから不純物を除去して、酢酸を含むテレフタル酸ケーキを生成せしめ；

(b) 約40～約155の間の温度で運転する、第二の固-液分離装置中で、酢酸を含む前記テレフタル酸ケーキから溶媒の実質的部分を除去して、水湿潤テレフタル酸ケーキを生成せしめ；

(c) テレフタル酸/ジオール混合領域で、前記水湿潤テレフタル酸ケーキにジオールを約40～約290の間の温度で添加して、水の一部を除去して前記テレフタル酸/ジオール混合物を生成せしめる；

ことを含んでなる、前記ジオールがエチレングリコールである、テレフタル酸/ジオール混合物の製造方法。

40

【請求項34】

(a) 約40～約155の間の温度で運転する、第一の固-液分離装置中で、テレフタル酸/溶媒スラリーから不純物を除去して、酢酸を含むテレフタル酸ケーキを生成せしめ；

(b) 約40～約155の間の温度で運転する、第二の固-液分離装置中で、酢酸を含む前記テレフタル酸ケーキから溶媒の実質的部分を除去して、水湿潤テレフタル酸ケ

50

ーキを生成せしめ；そして、

(c) テレフタル酸 / ジオール混合領域で、前記水湿潤テレフタル酸ケーキにジオールを約 40 ～ 約 290 の間の温度で添加して、水の一部を除去して前記テレフタル酸 / ジオール混合物を生成せしめる

各工程をこの順に実施することを含んでなり、前記ジオールがエチレングリコールである、テレフタル酸 / ジオール混合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、実質的に乾燥したカルボン酸固体を単離することなく、カルボン酸 / 溶媒スラリーからカルボン酸 / ジオール混合物を得る方法に関する。より詳しくは、本発明は、実質的に乾燥したテレフタル酸固体を単離することなく、テレフタル酸 / 溶媒スラリーから、ポリエステル製造の出発原料として適したテレフタル酸 / ジオール混合物を得る方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレート (PET) 及びその他のポリエステルの製造するという目的に従って、出発原料として適したカルボン酸 / ジオール混合物を製造する方法を記載した、非常に多くの特許文献が開示されている。一般に、これらの発明は、精製されたテレフタル酸の固体及び液体のエチレングリコールの、特定の混合の機構を述べている。さらに、文献の実質部は、PET 及びその他のポリエステルの製造での使用に適した、粉末形態での精製テレフタル酸の製造に関するものである。

20

【0003】

本発明の目的は、ポリエステル製造の出発原料として適したカルボン酸 / ジオール混合物を、実質的に乾燥したカルボン酸固体を単離することなく、カルボン酸 / 溶媒スラリーから得る方法を記載することである。より詳しくは、本発明の目的は、ポリエステル製造の出発原料として適したテレフタル酸 / ジオール混合物を、実質的に乾燥したテレフタル酸固体を単離することなく、テレフタル酸 / 溶媒スラリーを得る方法を記載することにある。

【0004】

通常、精製テレフタル酸固体は、粗テレフタル酸が製造される多段法で製造される。この粗テレフタル酸は、工業用 PET の出発原料として直接使用するための十分な品質を有していない。その代わりとして粗テレフタル酸は、通常、精製テレフタル酸固体に精製される。

30

【0005】

p - キシレンの液層酸化により粗テレフタル酸が製造される。粗テレフタル酸は、水に溶解し、そして水素化して、4 - カルボキシベンズアルデヒドをより水溶性の誘導体である p - トルエン酸に転化され、そして特徴的に黄色の化合物を無色の誘導体に転化される。最終的な精製テレフタル酸製品中の 4 - カルボキシベンズアルデヒド及び p - トルエン酸は、いずれも、PET の製造におけるテレフタル酸とエチレングリコールとの縮合反応の間、それらが連鎖停止剤として作用するので、特に有害である。典型的な精製テレフタル酸には、重量基準で、100 万当り 25 部 (25 ppm) より少ない 4 - カルボキシベンズアルデヒド及び 150 ppm より少ない p - トルエン酸しか含まれていない。

40

【0006】

工業用の PET 製造のための出発原料として適したテレフタル酸について、その他多くの、水素化を使用しない方法が開発されてきた。典型的には、これらの方法には、酢酸溶媒中での p - キシレンの触媒酸化と、それに続く酢酸溶媒からのテレフタル酸の濾過及び乾燥が含まれる。

【0007】

PET 製造に許容できるテレフタル酸 / ジオール混合物をテレフタル酸 / 溶媒スラリー

50

から製造することは、テレフタル酸と水との混合物からとは実質的に異なる問題を提起する。

【 0 0 0 8 】

典型的には、酢酸溶媒中での p - キシレンの触媒酸化により製造された T P A は、残留触媒（例えばコバルト、マンガン及び臭素など）を含むテレフタル酸 / 溶媒スラリーを生成する。テレフタル酸 / 溶媒スラリーから実質的に乾燥した T P A を製造する一般的な方法では、テレフタル酸 / 溶媒スラリーは濾過して、T P A 固体から実質量の酢酸液体を分離する。残留触媒は、通常、触媒を含まない酢酸、水又はその他の溶媒で湿潤ケーキを洗浄する（濯ぐ）ことにより、テレフタル酸 / 溶媒スラリーから分離する。T P A 固体は乾燥により単離する。

10

【 0 0 0 9 】

本発明において、現在採用されている方法より少ない工程の新規な方法が見出された。本発明の主な有用性は、テレフタル酸粉末の単離に伴う資本及び操業経費の削減である。酢酸溶媒中での p - キシレンの触媒酸化によりテレフタル酸を製造することに対する一般的なアプローチでは、テレフタル酸 / 溶媒スラリーを濾過し、洗浄し、次いで乾燥して、P E T 製造のための出発原料として適したテレフタル酸粉末を製造する。

【 0 0 1 0 】

本発明の 1 つの態様において、テレフタル酸 / 溶媒スラリーは濾過して、溶媒を含むテレフタル酸ケーキ及び T P A 溶媒母液の流れを生成せしめる。溶媒を含むテレフタル酸ケーキは、次いで水で洗浄し（濯ぎ）残留金属触媒物質を回収して、水湿潤テレフタル酸ケーキ及び T P A 溶媒 / 水副生液を製造させる。水湿潤テレフタル酸ケーキは、次いでジオールと組合せて、工業的 P E T 工程における出発原料として適したテレフタル酸 / ジオール混合物を製造する。テレフタル酸固体を単離するための慣用の工程を、迂回することによって、テレフタル酸粉末を製造するための装置が要らなくなる。

20

【 0 0 1 1 】

本発明の、別の驚くべき、そして矛盾しているように見える側面は、酢酸及びエチレングリコール溶媒に水を加えることの利益である。通常、テレフタル酸を製造する慣用的方法においては、酸化工程で生成する水を除くことが必要となる。典型的には、酸化の溶媒として酢酸を使用することは、酢酸と水を分離する、更なる処理工程が必要となる。酢酸と水の混合物を作るということは、テレフタル酸を酢酸溶媒から乾燥することによりその工程を回避できるときには、矛盾しているように見える。

30

【 0 0 1 2 】

さらに、T P A とエチレングリコールとのエステル化により P E T を製造する方法において、水は反応副生物として発生する。通常、エステル化工程で生成した水は、エチレングリコールと水を分離する追加の処理工程により除去することが必要である。エチレングリコールと水の混合物を作るとは、T P A に同伴した水を導入しないようにすることにより、その工程を回避できるときには、矛盾しているように見える。

【 0 0 1 3 】

しかしながら、本発明の 1 つの利点は、エチレングリコール / 水及び酢酸 / 水の分離装置が、通常、慣用の T P A 及び P E T 製造工程のために存在しているという前提に基づくことである。本発明において、T P A の乾燥を排除することに伴う節約は、エチレングリコールと水の分離能力における利益の増加（incremental increase）、酢酸と水の分離能力における利益の増加よりも大きな利益である。

40

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 4 】

本発明は、実質的に乾燥したカルボン酸固体を単離することなく、カルボン酸 / 溶媒スラリーからカルボン酸 / ジオール混合物を得る方法に関する。より詳しくは、本発明は、工業的な P E T 製造のための供給原料として適した、テレフタル酸 / エチレングリコール混合物の製造方法に関する。この方法は、現在採用されている方法より少ない工程しか有

50

しておらず、より少ない資本経費で建設することができる。詳しくは、本発明には水とエチレングリコールとの直接置換が組み込まれている。置換工程の組み込みによって、精製テレフタル酸固体を単離する必要がなくなり、それにより、工業的な精製テレフタル酸工程で見られる、結晶化、固 - 液分離及び固体取扱装置の必要性がなくなる。

【0015】

本発明の目的は、実質的に乾燥カルボン酸固体を単離することなく、カルボン酸 / 溶媒スラリーからカルボン酸 / ジオール混合物を製造する方法を提供することである。

【0016】

本発明の別の目的は、実質的に乾燥テレフタル酸固体を単離することなく、テレフタル酸 / 溶媒スラリーからテレフタル酸 / ジオール混合物を製造する方法を提供することである。 10

【0017】

本発明の別の目的は、実質的に乾燥テレフタル酸固体を単離することなく、テレフタル酸 / 溶媒スラリーからテレフタル酸 / エチレングリコール混合物を製造する方法を提供することである。

【0018】

本発明の別の目的は、カルボン酸 / ジオール混合領域の使用により、水湿潤テレフタル酸ケーキから水を除去することにより、実質的に乾燥テレフタル酸固体を単離することなく、テレフタル酸 / エチレングリコール混合物を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0019】

本発明の一番目の態様において、カルボン酸 / ジオール混合領域でジオールを水湿潤カルボン酸ケーキに添加し、水の一部を除去してカルボン酸 / ジオール混合物を生成させることを含んでなるカルボン酸 / ジオール混合物の製造方法が提供される。

【0020】

本発明の別の態様において、カルボン酸 / ジオール混合物の製造方法が提供されるが、この方法には、次の諸工程が含まれる。

(a) 第一の固 - 液分離装置中で、カルボン酸 / 溶媒スラリーから不純物を除去して、酢酸を含むカルボン酸ケーキ及び溶媒母液の流れを生成させること。

【0021】

30

(b) 第二の固 - 液分離装置中で、酢酸を含むそのカルボン酸ケーキから溶媒の実質的部分を除去して、水湿潤カルボン酸ケーキ及び溶媒 / 水副生液を生成させること。

【0022】

(c) カルボン酸 / ジオール混合領域で、その水湿潤カルボン酸ケーキにジオールを添加し、水の一部を除去してカルボン酸 / ジオール混合物を生成させること。

【0023】

本発明の別の態様において、カルボン酸 / ジオール混合物の製造方法が提供されるが、この方法には、次の諸工程が含まれる。

(a) 固 - 液分離領域で、カルボン酸 / 溶媒スラリーから溶媒を除去して、カルボン酸 / 溶媒スラリー中の溶媒の実質的部分を水で置換して、水湿潤カルボン酸ケーキを生成させること。 40

【0024】

(b) カルボン酸 / ジオール混合領域で、その水湿潤カルボン酸ケーキにジオールを添加し、水の一部を除去してカルボン酸 / ジオール混合物を生成させること。

【0025】

本発明の別の態様において、テレフタル酸 / ジオール混合物の製造方法が提供されるが、この方法は、テレフタル酸 / ジオール混合領域でジオールを水湿潤テレフタル酸ケーキに添加し、水の一部を除去してテレフタル酸 / ジオール混合物を生成させることを含む。

【0026】

本発明の別の態様において、テレフタル酸 / ジオール混合物の製造方法が提供されるが 50

、この方法には、次の諸工程が含まれる。

(a) 第一の固 - 液分離装置中で、テレフタル酸 / 溶媒スラリーから不純物を除去して、酢酸を含むテレフタル酸ケーキを生成させること。

【0027】

(b) 第二の固 - 液分離装置中で、酢酸を含むテレフタル酸ケーキから溶媒の実質的部分を除去して、水湿潤テレフタル酸ケーキを生成させること。

【0028】

(c) テレフタル酸 / ジオール混合領域で、水湿潤テレフタル酸ケーキにジオールを添加し、水の一部を除去してテレフタル酸 / ジオール混合物を生成させること。

【0029】

本発明の別の態様において、テレフタル酸 / ジオール混合物の製造方法が提供されるが、この方法には、次の諸工程が含まれる。

(a) 固 - 液分離領域で、テレフタル酸 / 溶媒スラリーから溶媒を除去すること（ここで、テレフタル酸 / 溶媒スラリー中の溶媒の実質的部分を水で置換して、水湿潤テレフタル酸ケーキが生成する）。

【0030】

(b) テレフタル酸 / ジオール混合領域で、その水湿潤テレフタル酸ケーキにジオールを添加し、水の一部を除去してテレフタル酸 / ジオール混合物を生成させること。

【0031】

本発明の別の態様において、実質的に乾燥したカルボン酸固体を単離することなく、カルボン酸 / 溶媒スラリーからカルボン酸 / ジオール混合物を製造する方法が提供される。

【0032】

本発明の別の態様において、実質的に乾燥したテレフタル酸固体を単離することなく、テレフタル酸 / 溶媒スラリーからテレフタル酸 / ジオール混合物を製造する方法が提供される。

【0033】

本発明の別の態様において、テレフタル酸 / ジオール混合物の製造方法が提供されるが、この方法には、次の諸工程が含まれる。

(a) 第一の固 - 液分離装置中で、テレフタル酸 / 溶媒スラリーから不純物を除去して、酢酸を含むテレフタル酸ケーキを生成させる（ここで第一の固 - 液分離装置は約 40 ~ 約 155 の間の温度で運転する）。

【0034】

(b) 第二の固 - 液分離装置中で、酢酸を含むそのテレフタル酸ケーキから溶媒の実質的部分を除去して、水湿潤テレフタル酸ケーキ及び溶媒 / 水副生液を生成させる（ここで第二の固 - 液分離装置は約 40 ~ 約 155 の間の温度で運転する）。

【0035】

(c) テレフタル酸 / ジオール混合領域で、水湿潤テレフタル酸ケーキにジオールを添加し、水の一部を除去して、テレフタル酸 / ジオール混合物を生成させる（ここでジオールの添加は約 40 ~ 約 290 の間の温度で行なう）。（ここでジオールはエチレングリコールである。）

【0036】

本発明の別の態様において、テレフタル酸 / ジオール混合物の製造方法が提供されるが、この方法は、次の順序の諸工程を含む。

(a) 第一の固 - 液分離装置中で、テレフタル酸 / 溶媒スラリーから不純物を除去して、酢酸を含むテレフタル酸ケーキを生成させる（ここで第一の固 - 液分離装置は約 40 ~ 約 155 の間の温度で運転する）。

【0037】

(b) 第二の固 - 液分離装置中で、酢酸を含むテレフタル酸ケーキから溶媒の実質的部分を除去して、水湿潤テレフタル酸ケーキ及び溶媒 / 水副生液を生成させる（ここで第二の固 - 液分離装置は約 40 ~ 約 155 の間の温度で運転する）。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 3 8 】

( c ) テレフタル酸 / ジオール混合領域で、その水湿潤テレフタル酸ケーキにジオールを添加し、水の一部を除去してテレフタル酸 / ジオール混合物を生成させる ( ここでジオールの添加を約 4 0 ~ 約 2 9 0 の間の温度で行われる ) 。 ( ここで、ジオールはエチレングリコールである ) 。

## 【 0 0 3 9 】

これらの目的及びその他の目的は、本明細書の開示に接した後に、当業者により明らかになるであろう。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 4 0 】

図 1 に示す本発明の第一の態様において、カルボン酸 / ジオール混合物 1 0 8 の製造方法が提供されるが、この方法は、カルボン酸 / ジオール混合領域 1 3 0 でジオール 1 0 7 を水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 に添加し、水の一部を除去してカルボン酸 / ジオール混合物 1 0 8 を生成させることを含む。

## 【 0 0 4 1 】

カルボン酸 / ジオール混合領域 1 3 0 、ジオール 1 0 7 、カルボン酸 / ジオール混合物 1 0 8 及び水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 は、次の第二の態様において記載する。

## 【 0 0 4 2 】

図 1 に示す本発明の第二の態様において、カルボン酸 / ジオール混合物 1 0 8 の製造方法が提供される。この方法は、次の諸工程を含む。

## 【 0 0 4 3 】

工程 ( 1 ) は、第一の固 - 液分離装置 1 1 0 中で、カルボン酸 / 溶媒スラリー 1 0 1 から不純物を除去して、溶媒を含むカルボン酸ケーキ 1 0 3 及び溶媒母液の流れ 1 0 2 を生成させることを含む。導管 1 0 1 は、カルボン酸、不純物及び溶媒を含むカルボン酸 / 溶媒スラリーを含んでいる。不純物には、残留触媒 ( 代表的には、これらに限定するものではないが、コバルト、マンガン又は臭素 ) が含まれる。適当な溶媒は、これらに限定するものではないが、脂肪族モノカルボン酸 ( 好ましくは炭素原子 2 ~ 6 を含む ) 又は安息香酸及びそれらの混合物並びにそれらの化合物と水との混合物を含む。好ましくは、溶媒は主として酢酸及び / 又は若干の水からなるのがよい。水に対する酢酸の比率は、質量で酢酸 : 水 5 0 : 5 0 ~ 9 9 : 1 の範囲とすることができ、より好ましくは 8 5 : 1 5 ~ 9 5 : 5 の範囲、最も好ましくは 9 0 : 1 0 ~ 9 5 : 5 の範囲とすることができる。適当なカルボン酸は、これらに限定するものではないが、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸及びこれらの混合物を含む。

## 【 0 0 4 4 】

カルボン酸 / 溶媒スラリー 1 0 1 は、カルボン酸 1 0 ~ 4 0 重量 % の範囲である。好ましくは、カルボン酸 / 溶媒スラリー 1 0 1 は、カルボン酸 2 5 ~ 3 5 重量 % の範囲である。最も好ましくは、カルボン酸 / 溶媒スラリー 1 0 1 は、カルボン酸 3 0 ~ 3 5 重量 % の範囲である。導管 1 0 1 中のカルボン酸 / 溶媒スラリーは、次いで第一の固 - 液分離装置 1 1 0 に導入し、そこで溶媒母液の流れの実質的な部分を導管 1 0 2 中に回収する。溶媒母液の流れ 1 0 2 は溶媒の実質的な部分を含む。

## 【 0 0 4 5 】

第一の固 - 液分離装置 1 1 0 は、効率的に固体と液体を分離することができる任意の装置を含む。第一の固 - 液分離装置 1 1 0 は、典型的には、これらに限定するものではないが、次のタイプの装置を含む。遠心分離機、サイクロン、回転ドラム濾過器、ベルト濾過器、圧搾濾過器等。第一の固 - 液分離装置 1 1 0 は、約 4 0 ~ 1 5 5 の範囲の温度内で操作することができる。好ましくは、第一の固 - 液分離装置 1 1 0 は、約 8 0 ~ 1 5 0 の範囲の温度内で操作することができる。最も好ましくは、第一の固 - 液分離装置 1 1 0 は、約 9 0 ~ 1 5 0 の範囲の温度内で操作することができる。溶媒を含むカルボン酸ケーキ 1 0 3 が製造されるが、溶媒を含むカルボン酸ケーキ 1 0 3 の水分の組成は、水分 0 . 5 ~ 3 0 重量 % の範囲、好ましくは水分 1 ~ 2 0 重量 % の範囲、最も好ましくは

10

20

30

40

50

水分 1 ~ 5 重量 % の範囲である。必要に応じて、残留溶媒は気体置換工程により除去することができ、洗浄により溶媒の混入を最少にすることができる。

【 0 0 4 6 】

工程 ( 2 ) は、第二の固 - 液分離装置 1 2 0 中で、溶媒を含むカルボン酸ケーキ 1 0 3 から溶媒の実質的部分を除去して、水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 及び溶媒 / 水副生液 1 0 5 を生成させることを含む。

【 0 0 4 7 】

溶媒を含むカルボン酸ケーキ 1 0 3 は、次いで、第二の固 - 液分離装置 1 2 0 中で、水又は残留量の溶媒を含む実質的な水による洗浄又は「濯ぎ」を受け、そこで初めの溶媒の実質的な部分が水で置換されて、水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 が形成される。水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 は、好ましくは湿分約 0 . 5 ~ 3 0 % の範囲、より好ましくは湿分 1 ~ 2 0 % の範囲、そして特に好ましくは湿分 1 ~ 5 % の範囲にある。水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 の残留湿分は、質量基準で約 2 % より少ない量の溶媒とすべきである。さらに、水湿潤カルボン酸ケーキは、代表的には p - キシレンの酸化における触媒として使用され、導管 1 0 1 中のスラリー混合物中にあり、水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 に残留しているはずの任意の金属 ( 例えばコバルト、マンガン等 ) も 1 % より少ない量とすべきである。

10

【 0 0 4 8 】

洗浄水は第二の固 - 液分離装置 1 2 0 に導管 1 0 4 を介して導入される。洗浄水は連続的であるべきであり、1 0 3 中での固体との比率で、約 0 . 1 : 1 ~ 1 . 5 : 1 の範囲、好ましくは 0 . 1 : 1 ~ 0 . 6 : 1 の範囲、最も好ましくは 0 . 2 : 1 ~ 0 . 4 : 1 の範囲の質量供給割合を含む。洗浄水の温度及び圧力にはなんの制限もなく、洗浄水としては、蒸発水 ( vaporized water ) 、蒸気又は水と蒸気の組合せが含まれる。

20

【 0 0 4 9 】

第二の固 - 液分離装置 1 2 0 には、代表的には、これらに限定するものではないが、次のタイプの装置を含む。遠心分離機、サイクロン、回転ドラム濾過器、ベルト濾過器、圧搾濾過器等。第二の固 - 液分離装置 1 2 0 は、約 4 0 ~ 1 5 5 の範囲の温度内で操作することができる。好ましくは、第二の固 - 液分離装置 1 2 0 は、約 8 0 ~ 1 5 0 の範囲の温度内で操作することができる。最も好ましくは、第二の固 - 液分離装置 1 2 0 は、約 9 0 ~ 1 5 0 の範囲の温度内で操作することができる。

30

【 0 0 5 0 】

必要に応じて、第二の固 - 液分離装置からの溶媒 / 水副生液 1 0 5 は、第一の固 - 液分離装置により製造される溶媒母液の流れ 1 0 2 とは区別される。

【 0 0 5 1 】

工程 ( 3 ) は、カルボン酸 / ジオール混合領域 1 3 0 で、水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 にジオール 1 0 7 を添加し、その水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 から水の部分を除去してカルボン酸 / ジオール混合物 1 0 8 を生成させることを含む。

【 0 0 5 2 】

最後に、実質的に溶媒を含まない水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 は、カルボン酸 / ジオール混合領域 1 3 0 でジオール 1 0 7 と組合せ、P E T 製造及びその他のポリエステルに適したカルボン酸 / ジオール混合物 1 0 8 を装置 1 3 0 中で生成させる。導管 1 0 9 は水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 から水部分を除去するために用いられる。装置 1 3 0 には、カルボン酸 / ジオール混合物 1 0 8 を製造するために、水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 とジオール 1 0 7 とを密接に接触させなければならないことを除いて、なんの制限もない。そのような装置の実例には、これらに限定するものではないが、次のものを含む。攪拌槽、静電混合器、スクリーコンベヤー、P E T エステル化反応器等。( 註 : 固体排出装置は、水湿潤カルボン酸ケーキを装置 1 3 0 中に導入するために使用することができる ) 。装置 1 3 0 が稼動する温度範囲にも、なんの特別な限定も存在しない。しかしながら、装置 1 3 0 の温度は、P E T エステル化反応器内に普通に見られる温度である約 2 8 0 を超えないことが好ましい。

40

50

## 【 0 0 5 3 】

導管 1 0 7 中のジオールは、支配的なスラリー化液としての水を置換するようなやり方で導入される。このことは、導管 1 0 7 を介してジオールを、水を蒸発させるのに十分な温度で飽和液体として導入することにより達成される。好ましくは、導管 1 0 7 中のジオールは飽和蒸気又は加熱蒸気として導入するのがよい。導管 1 0 7 中のジオールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、n - ブチレングリコール、i - ブチレングリコール、n - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる。好ましくは、導管 1 0 7 中のジオールはエチレングリコールである。図 1 に示される装置内では、実質的に乾燥したカルボン酸固体は生成しないことに留意されたい。カルボン酸乾燥固体を生成しないことの第一の経済的な利点は、固体取扱装置（例えば搬送装置、サイロ等）を必要としないことである。

10

## 【 0 0 5 4 】

図 1 に示される本発明の第三の態様は、カルボン酸 / ジオール混合物 1 0 8 の製造方法であり、この方法には次の諸工程が含まれる。

## 【 0 0 5 5 】

工程 ( 1 ) は、固 - 液分離領域 1 4 0 で、カルボン酸 / 溶媒スラリー 1 0 1 から溶媒を除去することを含み、そこで、そのカルボン酸 / 溶媒スラリー 1 0 1 中の溶媒の実質的部分を水で置換して、水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 が生成する。

## 【 0 0 5 6 】

工程 ( 1 ) では、本発明の第二の態様における第二の固 - 液分離装置 1 2 0 及び第一の固 - 液分離装置 1 1 0 を組合せることができ、両方の固 - 液分離の実施が可能な単一の装置を形成する。このことは、図 1 中に、装置 1 1 0 及び 1 2 0 を囲む点線の四角形により、固 - 液分離領域 1 4 0 を示すものとして模式的に示されている。固 - 液分離領域 1 4 0 中で、カルボン酸 / 溶媒スラリー 1 0 1 から溶媒を除去して水湿潤カルボン酸ケーキを生成させることは、この技術分野では公知の任意の手段により達成することができる。固 - 液分離領域 1 4 0 は、本発明の第二の態様における第一の固 - 液分離装置 1 1 0 及び第二の固 - 液分離装置 1 2 0 の両方の操作を実施することができる任意の装置からなる。固 - 液分離領域 1 4 0 における装置は、これらに限定するものではないが、典型的には、次のタイプの装置を含むことができる。遠心分離機、サイクロン、濾過器等及びそれらの組合せ。

30

## 【 0 0 5 7 】

工程 ( 2 ) は、カルボン酸 / ジオール混合領域 1 3 0 で、水湿潤カルボン酸ケーキ 1 0 6 にジオール 1 0 7 を添加し、水の一部を除去してカルボン酸 / ジオール混合物 1 0 8 を生成させることを含む。

## 【 0 0 5 8 】

工程 ( 2 ) は、本発明の第二の態様における工程 ( 3 ) と同じである。

## 【 0 0 5 9 】

図 2 に示される本発明の第四の態様において、テレフタル酸 / ジオール混合物 2 0 8 の製造方法が提供されるが、この方法は、テレフタル酸 / ジオール混合領域 2 3 0 でジオール 2 0 7 を水湿潤テレフタル酸ケーキ 2 0 6 に添加し、水の部分を除去してそのテレフタル酸 / ジオール混合物 2 0 8 を生成させることを含む。

40

## 【 0 0 6 0 】

テレフタル酸 / ジオール混合領域 2 3 0、ジオール 2 0 7、テレフタル酸 / ジオール混合物 2 0 8 及び水湿潤テレフタル酸ケーキ 2 0 6 は、次の第五の態様において記載されている。

## 【 0 0 6 1 】

図 2 に示される本発明の第五の態様において、テレフタル酸 / ジオール混合物 2 0 8 の製造方法が提供される。この方法は、次の諸工程を含む。

## 【 0 0 6 2 】

工程 ( 1 ) は、第一の固 - 液分離装置 2 1 0 中で、テレフタル酸 / 溶媒スラリー 2 0 1

50

から不純物を除去して、溶媒を含むテレフタル酸ケーキ 203 及び TPA 溶媒母液の流れ 202 を生成させることを含む。

【0063】

導管 201 は、テレフタル酸、不純物及び溶媒を含むテレフタル酸 / 溶媒スラリーを含む。不純物には、残留触媒（典型的には、これらに限定するものではないが、コバルト、マンガン又は臭素）が含まれる。適当な溶媒は、これらに限定するものではないが、脂肪族モノカルボン酸（好ましくは炭素原子 2 ~ 6 を含む）又は安息香酸及びそれらの混合物並びにそれらの化合物と水との混合物を含む。好ましくは、溶媒は主として酢酸及び / 又は若干の水を含むのがよい。水に対する酢酸の比率は、質量で酢酸 : 水 50 : 50 ~ 99 : 1 の範囲とすることができ、より好ましくは 85 : 15 ~ 95 : 5 の範囲、最も好ましくは 90 : 10 ~ 95 : 5 の範囲とすることができる。テレフタル酸 / 溶媒スラリー 201 は、テレフタル酸約 10 ~ 40 重量 % の範囲である。好ましくはテレフタル酸 / 溶媒スラリー 201 は、テレフタル酸 25 ~ 35 重量 % の範囲である。最も好ましくはテレフタル酸 / 溶媒スラリー 201 は、テレフタル酸 30 ~ 35 重量 % の範囲である。導管 201 中のテレフタル酸 / 溶媒スラリーは、次いで第一の固 - 液分離装置 210 に導入し、そこで溶媒母液の流れの実質的な部分が導管 202 中に回収される。溶媒母液の流れ 202 は溶媒の実質的な部分を含む。

10

【0064】

第一の固 - 液分離装置 210 は、効率的に固体と液体を分離することができる任意の装置である。第一の固 - 液分離装置 210 は、代表的には、これらに限定するものではないが、次のタイプの装置を含むことができる。遠心分離機、サイクロン、回転ドラム濾過器、ベルト濾過器、圧搾濾過器等。第一の固 - 液分離装置 210 は、約 40 ~ 155 の範囲の温度内で操作することができる。好ましくは、第一の固 - 液分離装置 210 は、約 80 ~ 150 の範囲の温度内で操作することができる。最も好ましくは、第一の固 - 液分離装置 210 は、約 90 ~ 150 の範囲の温度内で操作することができる。溶媒を含むテレフタル酸ケーキ 203 が製造されるが、溶媒を含むテレフタル酸ケーキの水分の混合は、水分 0.5 ~ 30 重量 % の範囲、好ましくは水分 1 ~ 10 重量 % の範囲、最も好ましくは水分 1 ~ 5 重量 % の範囲である。必要に応じて、残留溶媒は気体置換工程により除去することができ、洗浄により溶媒の混入を最少にすることができる。

20

【0065】

工程 (2) は、第二の固 - 液分離装置 220 中で、溶媒を含むそのテレフタル酸ケーキ 203 から溶媒の実質的部分を除去して、水湿潤テレフタル酸ケーキ 206 及び TPA 溶媒 / 水副生液 205 を生成させることからなる。

30

【0066】

溶媒を含むテレフタル酸ケーキ 203 は、次いで、第二の固 - 液分離装置 220 中で、水による洗浄又は「濯ぎ」を受け、そこで初めの溶媒の実質的な部分が水で置換されて、水湿潤テレフタル酸ケーキ 206 が形成される。水湿潤テレフタル酸ケーキ 206 は、好ましくは水分 0.5 ~ 30 % の範囲、より好ましくは水分 1 ~ 20 % の範囲、そして特に好ましくは水分 1 ~ 5 % の範囲にある。水湿潤テレフタル酸ケーキ 206 の残留湿分は、質量基準で約 2 % 未満の溶媒を含むべきである。さらに、水湿潤テレフタル酸ケーキは、代表的には p - キシレンの酸化における触媒として使用され、導管 201 中のスラリー混合物中にあり、水湿潤テレフタル酸ケーキ 206 に残留しているはずの任意の金属（例えばコバルト、マンガン等）も 1 % 未満含むべきである。

40

【0067】

洗浄水は装置 220 に導管 204 を介して導入する。洗浄水は連続的であるべきであり、203 中での固体との比率で、約 0.1 : 1 ~ 1.5 : 1 の範囲、好ましくは 0.1 : 1 ~ 0.6 : 1 の範囲、最も好ましくは 0.2 : 1 ~ 0.4 : 1 の範囲の質量供給割合からなる。洗浄水の温度及び圧力にはなんの制限もなく、洗浄水は、蒸発水、蒸気又は水と蒸気の組合せを含む。

【0068】

50

第二の固 - 液分離装置 220 は、これらに限定するものではないが、典型的には、次のタイプの装置を含むことができる。遠心分離機、サイクロン、回転ドラム濾過器、ベルト濾過器、圧搾濾過器等。第二の固 - 液分離装置 220 は、約 40 ~ 155 の範囲の温度内で操作することができる。好ましくは、第二の固 - 液分離装置 220 は、約 80 ~ 150 の範囲の温度内で操作することができる。最も好ましくは、第二の固 - 液分離装置 220 は、約 90 ~ 150 の範囲の温度内で操作することができる。

【0069】

必要に応じて、第二の固 - 液分離装置からの溶媒 / 水副生液 205 は、第一の固 - 液分離装置により製造される溶媒母液の流れ 202 とは区別される。

【0070】

10

工程 (3) は、テレフタル酸 / ジオール混合領域 230 で、水湿潤テレフタル酸ケーキ 206 にジオール 207 を添加し、水湿潤テレフタル酸ケーキ 206 から水の一部を除去してテレフタル酸 / ジオール混合物 208 を生成させることを含む。

【0071】

最後に、実質的に溶媒を含まない水湿潤テレフタル酸ケーキ 206 はジオール 207 と組合せて、装置 230 中で PET 製造及びその他のポリエステルに適したテレフタル酸 / ジオール混合物が生成する。導管 209 は水湿潤カルボン酸ケーキ 206 から水部分を除去するのに用いる。装置 230 は、テレフタル酸 / ジオール混合物 208 を製造するために、水湿潤テレフタル酸ケーキ 206 とジオール 207 とを密接に接触させなければならないことを除いてなんの制限もない。そのような装置の具体例には、これらに限定するものではないが、次のものが含まれる。攪拌槽、スタティックミキサー (static mixer)、スクリーコンベヤー、PET エステル化反応器等。(註：固体排出装置は、水湿潤テレフタル酸ケーキを装置 230 中に導入するために使用することができる)。装置 230 を操作しうる温度範囲にもなんら特別な限定は存在しない。しかしながら、装置 230 の温度は、PET エステル化反応器内に普通に見られる温度である約 280 を超えないことが好ましい。

20

【0072】

導管 207 中のジオールは、支配的なスラリー化液としての水を置換するような方法で導入される。このことは、導管 207 を介してジオールを、水を蒸発させるのに十分な温度で飽和液体として導入することにより達成される。好ましくは、導管 207 中のジオールは飽和蒸気又は加熱蒸気として導入されるのがよい。導管 207 中のジオールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、n - ブチレングリコール、i - ブチレングリコール、n - プロピレングリコール、1,4 - ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール及びこれらの混合物よりなる群から選ばれる。好ましくは、導管 207 中のジオールはエチレングリコールである。

30

【0073】

図 1 に示される装置内では、実質的に乾燥したテレフタル酸固体は生成しないことに留意されたい。テレフタル酸乾燥固体を生成しないことの経済的な利点は、固体取扱装置 (例えば搬送装置、サイロ等) を必要としないことである。

【0074】

40

図 2 に示される本発明の第六の態様において、テレフタル酸 / ジオール混合物 208 の製造方法が提供される。この方法には、次の諸工程が含まれる。

工程 (1) は、固 - 液分離領域 240 で、テレフタル酸 / 溶媒スラリー 201 から溶媒を除去する (ここで、テレフタル酸 / 溶媒スラリー 201 中の溶媒の実質的部分が水で置換されて、水湿潤テレフタル酸ケーキ 206 が生成する)。

【0075】

工程 (1) では、本発明の第二の態様における第二の固 - 液分離装置 220 及び第一の固 - 液分離装置 210 を組合せることができ、両方の固 - 液分離の実施が可能な単一の装置を形成する。このことは、図 2 中に、装置 210 及び 220 を囲む点線の四角形により、固 - 液分離領域 240 を示すものとして模式的に示してある。固 - 液分離領域 240 中

50

で、カルボン酸／溶媒スラリー 201 から溶媒を除去して水湿潤カルボン酸ケーキを生成させることは、この技術分野では公知の任意の手段により達成されることができる。固 - 液分離領域 240 は、本発明の第二の態様における第一の固 - 液分離装置 210 及び第二の固 - 液分離装置 220 の両方の操作を実施することができる任意の装置を含む。固 - 液分離領域 240 における装置は、これらに限定するものではないが、典型的には、次のタイプの装置を含むことができる。遠心分離機、サイクロン、濾過器等及びそれらの組合せ。

【0076】

工程 (2) は、テレフタル酸／ジオール混合領域 230 で、水湿潤テレフタル酸ケーキ 206 にジオール 207 を添加し、水の一部を除去してテレフタル酸／ジオール混合物 208 を生成させることを含む。

【0077】

工程 (2) は、第五の態様における工程 (3) と同じである。

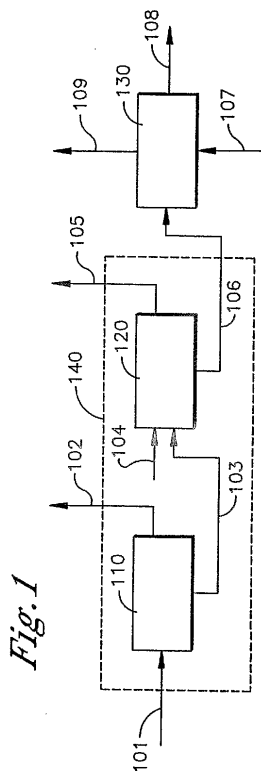
【図面の簡単な説明】

【0078】

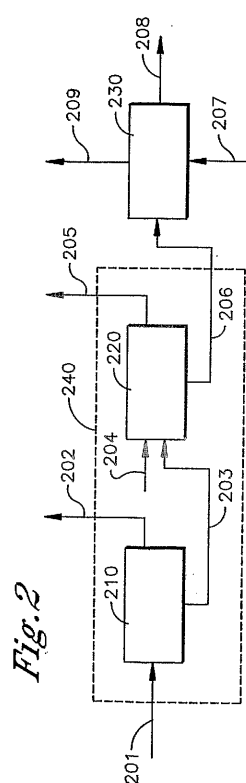
【図 1】本発明のカルボン酸／ジオール混合物の製造方法を模式的に示すフローチャートである。

【図 2】本発明のテレフタル酸／ジオール混合物の製造方法を模式的に示すフローチャートである。

【図 1】



【図 2】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
/US2004/006434

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08G63/183 C08G63/78 C08G63/81 C07C51/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C07C		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 162 837 A (GERKING LUEDER ET AL) 19 December 2000 (2000-12-19) claim 1; examples 1,2	1,3,4
A	US 4 212 995 A (SHIRAKI SHIGEMI) 15 July 1980 (1980-07-15) claim 1; example 1	5-34
A	GB 1 059 840 A (TEIJIN LTD) 22 February 1967 (1967-02-22) claims 1,5; examples 1,2	5-34
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 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 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  27 July 2004		Date of mailing of the international search report  03/08/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Lauteschlaeger, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
US2004/006434

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6162837	A	19-12-2000	DE 19811280 A1	16-09-1999
			BR 9900998 A	11-04-2000
			CN 1230562 A ,B	06-10-1999
			DE 59905273 D1	05-06-2003
			EP 0942035 A2	15-09-1999
			TW 444034 B	01-07-2001
US 4212995	A	15-07-1980	JP 1254075 C	12-03-1985
			JP 54032431 A	09-03-1979
			JP 59031491 B	02-08-1984
			DE 2835375 A1	15-02-1979
			FR 2399997 A1	09-03-1979
			GB 2003862 A ,B	21-03-1979
GB 1059840	A	22-02-1967	CH 431987 A	15-03-1967
			DE 1545015 A1	20-11-1969
			FR 1378649 A	13-11-1964
			US 3431243 A	04-03-1969



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, IT, LU, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 リン, ロバート

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 4, キングスポート, パロミノ ドライブ 4 5 3 3

(72)発明者 アップショー, ティモシー アラン

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 4, キングスポート, オーク フォレスト プレイス 4 7 8

(72)発明者 ハル, デュアン アラン

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 4, キングスポート, チカソー ロード 4 5 0 5

(72)発明者 パーカー, ケニー ランドルフ

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 1 6, アフトン, タイン グレイ ロード 5 9 9

F ターム(参考) 4J029 AA03 AB05 BA03 BA04 BA05 BA09 BD06A BF09 CB06A CC05A

FC36 HA01 HB01 KB13