

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-546176

(P2024-546176A)

(43)公表日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(51)国際特許分類 F I テーマコード(参考)
 C 0 7 C 31/20 (2006.01) C 0 7 C 31/20 Z 4 H 0 0 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全18頁)

(21)出願番号	特願2024-537920(P2024-537920)	(71)出願人	507254975
(86)(22)出願日	令和4年12月14日(2022.12.14)		オーキュー・ケミカルズ・ゲゼルシャフ
(85)翻訳文提出日	令和6年8月19日(2024.8.19)		ト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/085738		ドイツ連邦共和国、4 0 7 8 9 モンハイム・アム・ライン、ラインプロメナーデ、4 アー
(87)国際公開番号	WO2023/117601	(74)代理人	100069556
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)		弁理士 江崎 光史
(31)優先権主張番号	21217297.7	(74)代理人	100111486
(32)優先日	令和3年12月23日(2021.12.23)		弁理士 鍛冶澤 實
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	100139527
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,	(74)代理人	100164781
	最終頁に続く		弁理士 虎山 一郎
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐ケーキング性ネオペンチルグリコールプレス加工品及び耐ケーキング性ネオペンチルグリコールプレス加工品の製造方法

(57)【要約】

本発明は、ネオペンチルグリコールプレス加工品の製造方法であって、少なくとも以下のプロセスステップ:

- a) N P G フレークのバラ材を用意するステップ;
 - b) 前記バラ材を型中で圧縮してプレス加工品を形成するステップであって、前記圧縮は、0 . 5 M P a 以上でかつ 7 . 5 M P a 以下の圧力で行われる、ステップ;
- を含む、方法に関する。本発明は更に N P G プレス加工品に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ネオペンチルグリコールプレス加工品を製造する方法であって、少なくとも次のプロセスステップ：

a) NPGフレークのバラ材を用意するステップ；

b) 前記バラ材を型中で圧縮してプレス加工品を形成するステップであって、前記圧縮は、 0.5 MPa 以上でかつ 7.5 MPa 以下の圧力で行われる、ステップ；

を含む、方法。

【請求項 2】

前記NPGフレークが、 0.5 g/cm^3 以上で、 0.6 g/cm^3 以下の高密度を有する、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

前記NPGフレークが、篩分けによって測定して、 80 重量%以上で、 90 重量%以下の、 6 mm 以下の微細画分を有する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記NPGフレークが、 0.75 mm 以上で、 5 mm 以下の厚さを有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

前記NPGフレークが、篩分けにより測定して、 2 mm 以上で、 8 mm 以下のD50分位値を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。 20

【請求項 6】

前記NPGフレークが、篩分けにより測定して、 7.5 mm 以上で、 10 mm 以下のD95分位値を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

圧縮が、 1.0 MPa 以上で、 4 MPa 以下の圧力で行われる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

プロセスステップ b) が、 5 以上で、 40 以下の温度範囲で行われる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

前記NPGフレークが、 0.05 重量%以上で 3 重量%以下の含水率を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。 30

【請求項 10】

0.9 g/cm^3 以上で、 1.02 g/cm^3 以下の密度を有することを特徴とする、NPGプレス加工品。

【請求項 11】

2.5 cm^3 以上で、 15 cm^3 以下の体積を有する、請求項 10 に記載のNPGプレス加工品。

【請求項 12】

0.95 g/cm^3 以上で、 1.05 g/cm^3 以下の密度を有する、請求項 10 または 11 に記載のNPGプレス加工品。 40

【請求項 13】

$0.4\text{ m}^2/\text{kg}$ 以上で、 $0.6\text{ m}^2/\text{kg}$ 以下の表面積：質量比を有する、請求項 10 ~ 12 のいずれか一つに記載のNPGプレス加工品。

【請求項 14】

98 重量%以上のNPG含有率を有する、請求項 10 ~ 13 のいずれか一つに記載のNPGプレス加工品。

【請求項 15】

80 N 以上で、 400 N 以下の圧縮強さを有する、請求項 10 ~ 14 のいずれか一つに記載のNPGプレス加工品。 50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ネオペンチルグリコールプレス加工品の製造方法であって、少なくとも以下のプロセスステップ：

- a) NPGフレークのバラ材を用意するステップ；
 - b) 前記バラ材を型中で圧縮してプレス加工品を形成するステップであって、前記圧縮は、0.5 MPa以上かつ7.5 MPa以下の圧力で行われる、ステップ；
- を含む方法に関する。本発明は更にNPGプレス加工品に関する。

【背景技術】

【0002】

ネオペンチルグリコール（NPG、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール）は、例えばポリエステル及びポリウレタンの製造のために多量に使用される、重要なジオールである。NPGの工業的製造は、通常は、イソブチルアルデヒドを原料とし、これを、ホルムアルデヒドと反応させ、次いでその反応生成物を触媒作用下に水素化する。NPGは、約129の融点を有する吸湿性の結晶性化合物である。コストと実行可能性との理由から、このジオールは、比較的小さいフレークの形で提供され、このフレークは、結晶化ベルトまたは冷却ベルトを用いてNPG溶融物を固体化し、次いで破碎して、個々の多少の差はあれ不規則な小板状物にすることによって製造される。次いで、このNPGフレークは、250 kg以上は大袋（ビッグバッグ）中に入れてまたは25 kg以上はそれぞれ袋詰品として仕立てられそして出荷される。NPGの吸湿性及び複雑な熱力学的相特性の故に、具体的に存在する貯蔵及び輸送条件によっては、フレークが、経時的に、より大きな凝集物の形に固まる虞がある。不規則な凝集は、非常に大きく圧密なNPG塊状物の形成を招き、それにより、その製品の自由流動性が完全に失われるまでに低下してしまう虞がある。この効果は、大袋の全内容物が、大体的にケーキ化し、その結果、二次加工のためにこの大袋を効率的に空にすることがもはや不可能になるまで及ぶ。この製品を標準的な製造プロセスに使用するためには、二次加工の前に、再び自由流動性の製品とするための手間及びコストがかかる手作業での破碎を行う必要がある。この不利益な状況は、生産の進行の大きな障害を招き、一般的には、製造業者への苦情の原因となる。

【0003】

仕立てのための及びNPGのケーキングまたは包装の問題を改善するための様々な方策は、特許文献にも見出される。

【0004】

例えば、US 4,435,603 A（特許文献1）は、ポリオールフレーク、特にネオペンチルグリコールフレークの製造において、ケーキング防止剤として第三級アミン類を0.25～0.5重量%の濃度で添加することを教示している。しかし、このようなケーキング防止剤の添加も、特にパレットに積まれた袋または大袋の貯蔵の際は、材料ケーキング、粗大な塊または集塊物、並びに大体的な製品ケーキングの発生を、確実に防げないことが経験上教示される。

【0005】

例えば、DE 35 22 35 9 A 1（特許文献2）は、標準条件下に結晶性の有機材料を仕立てるにあたり、前記材料を、粉末及び/または溶融状態で、同じ方向に回転するスクリュシャフトを備えた自浄性二軸スクリュ機中で処理し、少なくとも一つの狭い通路に通して、低圧域中に排出し、冷却し、そして破碎して粒子とする方法であって、前記材料が、前記の狭い通路に通して排出する時に加熱されて、溶融フィルムを形成することを特徴とする方法を記載している。

【0006】

更に、EP 0 8 2 9 2 9 8 A 2（特許文献3）は、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル溶融物を冷却面上に施用し、この冷却面上で前記溶融物を固化することによって、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルグラニユールを製造

10

20

30

40

50

する方法であって、前記溶融物が、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルの総量を基準にして、少なくとも3重量%のヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル結晶を含むことを特徴とする、方法を開示している。

【0007】

EP1268378B1(特許文献4)にも、ネオペンチルグリコール溶融物の冷却、結晶化及び粉碎、及びその後の、貯蔵または輸送容器中への、こうして得られたネオペンチルグリコール粒子の包装による、ネオペンチルグリコールの仕立て方法が開示されている。この方法では、冷却の開始時に、溶融物を、冷却剤を使用せずにまたは冷却剤を使用して50から120までの範囲の温度で、少なくとも1/10分間冷却し、そして30未満の温度で包装する。

10

【0008】

従来技術から既知のこのような解決策は、さらなる改善の可能性を供し得る。これは、特に、望ましくない貯蔵条件下でさえケーキング傾向が僅かな、可能な限り純粋なNPG成形体に関する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】US4,435,603A

【特許文献2】DE3522359A1

【特許文献3】EP0829298A2

20

【特許文献4】EP1268378B1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、プレス加工品の形の耐ケーキング性NPG成形体を得るための改善された方法、並びに貯蔵の間に集塊する傾向が低められたNPGの改善された剤形を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記課題の解決は、本発明による方法及び本発明によるプレス加工品に関する、独立形式請求項の特徴によって行われる。本発明の好ましい実施形態は、引用形式請求項、明細書及び図面に記載されており、ここで、引用形式請求項、明細書または図面に記載または示唆される更に別の特徴は、文脈から明らかに反しない限りは、個々でまたは任意の組み合わせで、本発明の対象を構成することができる。

30

【0012】

本発明では、前記課題は、ネオペンチルグリコールプレス加工品を製造する方法であって、少なくとも次のプロセスステップ： a) NPGフレークのバラ材を用意するステップ；及びb)前記バラ材を型中で圧縮してプレス加工品を形成し、但し、前記圧縮は、0.5MPa以上かつ7.5MPa以下の圧力で行われるステップを含む前記方法によって解決される。驚くべきことに、本発明による方法によって、NPGフレークと比べると、貯蔵または輸送中に比較的大きな凝集物を形成する傾向が明らかに低減した、機械的に安定した多数の様々なNPGプレス加工品を得ることができると見出された。様々な環境条件下での比較的低いケーキング形成の他、該方法を用いて製造可能なプレス加工品は、更に、比較的低い昇華傾向を有し、及び特に驚くべきことに、大規模な加工において、様々な溶剤中での崩壊性は僅かにしか制限されない。理論により拘束されるものではないが、比較的低い圧力を用いた機械的プレス工程内でのNPGフレークの使用によって、高い機械的強度、低い昇華傾向、比較的低いケーキング傾向から比較的良好な崩壊能力を伴って相乗的利点が生じ、この際、機械的に非常に安定しているが、なおも、溶剤によってその構成部分へ簡単に崩壊可能な成形体を得られる。フレークのサイズ分布及びそれらの不規則な形状の故に、フレークの使用によって、規定の圧力範囲内でのプレス工程に

40

50

において、おそらくは正確な量の空隙がプレス加工品中に閉じ込められるようであり、これは、プレス加工品の機械的強度に対しては僅かな影響しか与えないものの、これに対して、崩壊速度には非常に有利な影響を及ぼす。プレス中のより高い圧力範囲は、機械的強度を僅かに高めるだけで、溶剤中での崩壊速度を大幅に減少させる。後者は、恐らくは、プレス加工品密度の過剰の増加に起因し、これは、プレス加工品中への溶剤の浸透を困難にする。より低いプレス圧は、プレス加工品の機械的強度を通常の貯蔵及び輸送条件にとって不十分なものとする場合がある。加えて、本発明により提案されるプレス工程は、所望のNPG結晶構造を変化または制限せず、その結果、プレス工程及びその後の貯蔵工程において熱変化(Waermetoenung)が生じないかまたは非常に僅かにしか生じず、これは、プレス加工品の基本的な特性を変化させないことは更に驚くべきことである。従来技術において他に提案されている解決策に対して、これは明らかな利点をもたらす、というのも、プレス工程の温度管理をより容易に維持できるかである。最後に、更なる物質をNPGプレス加工品中に加えることなく、これらの特性改善を実現できる点が特に有利である。後者の解決策は、これらの更なる物質を、プロセスの更なる過程において手間をかけて除去する必要があるか、または更なる二次製品の処方の中でそれらの特性を考慮する必要があるか、あるいはそれらから製造される二次製品の品質に不利に作用する虞があるため、特に不利である。

10

【0013】

本発明による方法は、ネオペンチルグリコールプレス加工品の製造方法である。この際、前記プレス加工品は、プレス型中で材料を圧縮することで得られる成形品である。この際、前記プレス加工品は、使用したプレス型の幾何形状から生じる規則的な形状を特色とする。例えば、プレス型の選択により、球体、直方体またはブリケットを、様々な設計及び大きさで製造することができる。前記プレス加工品は、本質的に同じ形状に形成され、その結果、例えば、異なるプレス加工品は、それらの重量が、25重量%未満、好ましくは15重量%未満、更に好ましくは10重量%未満異なる。前記プレス加工品は、その90重量%超、更に95重量%超、及び更に好ましくは97重量%超がNPGから構成される場合に、ネオペンチルグリコールプレス加工品である。該方法は、押出機プレスもしくはローラプレスの形でまたはプレスチャンバ法で、従来のプレスを用いて行うことができる。

20

【0014】

該方法は、NPGフレークのバラ材の用意が行われるプロセスステップa)を含む。NPGプレス加工品は、NPGフレークのバラ材から製造される。この際、このバラ材は、不規則に砕かれたNPG粒子の統計的分布である。NPGフレークは、製造方法に依存する厚さ及びサイズ分布を有する。巨視的なフレークの他に、小粒またはNPGダストの形のNPG粒子も該バラ材中に存在し得る。この際、NPGバラ材のダストの割合も同様に、製造方法に依存する。量的には、該バラ材中には、不規則に砕かれたエッジを有する平坦な小板状物の形のフレークが主に存在する。NPGフレークのサイズ分布は、冷却ベルト上で固化したNPGに対する機械的作用を介して決定することができる。この際、NPGフレークの組成は、ある一定の割合で自由に選択することができる。好ましくは、NPGバラ材は純粋なNPGからなることができる。しかし、該バラ材は、更に別の構成成分として、他の物質を含むことも可能である。好ましくは、該バラ材中のNPGの重量割合は、80%以上、更に好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上である。

30

40

【0015】

該方法は、プレス加工品を形成するための型中でのバラ材の圧縮を行うプロセスステップb)を含む。本発明では、前記圧縮は、0.5MPa以上で、7.5MPa以下の圧力で行われる。一つ以上のプレス型中に充填された、NPGフレークからなるバラ材は、プレス型の両半分を接触させることによって、上記の圧力範囲に曝す。この工程は、例えば、手作業でのプレスによって、または回転プレス工具によって連続的に行うことができる。プレス工程は、任意選択的に、状態調節された環境内で行うことができる。しかし、環境空気または温度を応じて予め調節することは必ずしも必要ではない。有利には、プレス

50

工程は室温で行うことができる。しかし、例えば、プレス工具を、規定の温度範囲、例えば10以上で40以下の間の温度範囲に予め温度調節することも可能である。個々の型のプレスのための期間は様々であり得る。例えば、NPGフレークのバラ材は、1秒間以上、更に好ましくは2秒間以上、更に好ましくは5秒間以上、プレス工具中に滞留させることができる。この際、より長い時間にわたるプレス圧の適用は不要である。プレスの枠内では、個々のプレス加工品の他に、バラ材からの材料も個々のプレス成型品の中に堆積することによって生じた、複数のプレス加工品間の接続片も形成され得る。このような更なる材料は、本発明の意味ではプレス加工品を構成するものではなく、そしてプレス加工品を更に加工する前に、例えば僅かな機械的圧力によってせん断するかまたは篩分けすることができる。

10

【0016】

該方法の好ましい実施形態の一つでは、NPGフレークは、 0.5 g/cm^3 以上で、 0.6 g/cm^3 以下の嵩密度を有することができる。特に機械的に安定で、とりわけ良好に崩壊可能なプレス加工品を形成するためには、NPGバラ材の嵩密度が上記の範囲内にあることが特に有利であることが判明した。理論により拘束されるものではないが、とりわけ嵩密度も、プレス加工品の好ましい多孔性にとって決定的であるように思われる。より小さな嵩密度は、これらの場合、プレス加工品の機械的強度が不十分となり得るので、不利である場合がある。これに対して、より大きな嵩密度は、これらの場合は、プレス加工品の崩壊速度が過度に低下するので、不利である場合がある。嵩密度の測定は、例えば、DIN ISO 697またはDIN ISO 60に従い行うことができる。

20

【0017】

該方法の更に別の好ましい形態の一つでは、NPGフレークは、篩分けにより求めて、80重量%以上で、90重量%以下の6mm以下の微粒画分を有し得る。加えて、該プレス加工品の機械的特性のためには、NPGバラ材の使用されるNPGフレークが、規定のサイズ分布を満たすことが有利であることが判明した。とりわけ、ここでは6mm未満のサイズを有する微粒画分として示される、小さなフレークのより大きな割合によって、プレス加工品の機械的強度も、崩壊力も改善できるようになる。

【0018】

該方法の更に別の好ましい観点の一つでは、NPGフレークは、0.75mm以上で、5mm以下の厚さを有し得る。NPGフレークの横方向の寸法の他に、その厚さも、NPGプレス加工品の達成可能な強度及び達成可能な崩壊速度に影響を有する。この際、フレークの厚さは、製造に利用される冷却ベルト上でのNPG溶融物の高さによって有利に決定され得る。NPGフレークのより小さな厚さは不利である場合がある、というのも、これらの場合には、得られるプレス加工品の機械的強度が低下する虞があるからである。より大きな厚さは不利であり得る、というのも、これらの場合も同様に、プレス加工品の不利な機械的特性が得られる場合があるからである。理論により拘束されるものではないが、この関係は、恐らくは、個々のフレークが、プレスにおいて、より強く変形に抵抗することができる、そのため、個々のフレーク間の低められた相互作用がプレス工程によって誘導されるためであり得る。NPGフレークの厚さは、例えば、ノギスによって決定することができる。バラ材について統計的に確実な値を得るためには、例えば、50個の選択されたフレークを測定することができる。更に、フレークの厚さは、有利に、1mm以上で4mm以下、更に好ましくは1.5mm以上で3mm以下であることができる。

30

40

【0019】

該方法の好ましい特徴の一つによれば、NPGフレークは、篩分けにより求めて、2mm以上で8mm以下のD50分位値を有することができる。格別に機械的に安定しておりかつ迅速に崩壊するプレス加工品を製造するためには、前記の分位値を有するNPGフレークが特に適していることが判明した。かなりより小さい粒子を高い割合で含むNPGフレークのこのサイズ範囲は、比較的低いプレス圧及び比較的短いプレス時間と共に、プレスされる個々の粒子間の特に適した相互作用をもたらすことができる。非常に均一なプレス加工品が形成され、これは、溶剤と接触すると、比較的短時間で良好に崩壊する。

50

【 0 0 2 0 】

該方法の更に別の好ましい実施形態の一つでは、NPGフレークは、篩分けにより求めて、7.5 mm以上で10 mm以下のD95分位値を有することができる。10 mmを超えるフレークを比較的少ない割合で含むNPGフレークを使用することによっても、比較的強い機械的負荷下でも破損片の少ない割合を特色とする特に均一なプレス加工品を得ることができる。

【 0 0 2 1 】

該方法の更に別の好ましい実施形態の一つでは、圧縮は、1.0 MPa以上で4 MPa以下の圧力で行うことができる。できるだけ均一で機械的に安定したプレス加工品を得るためには、上記のプレス圧が特に好適であることが判明した。特に、比較的低いプレス圧の範囲において、プレス加工品の十分な安定性及び非常に迅速な崩壊挙動を達成することができる。

10

【 0 0 2 2 】

該方法の更に別の形態の一つでは、プロセスステップb)は、5 以上で40 以下の温度範囲で行うことができる。格別に均一なプレス加工品を得るため及びプレス型中でのケーキングを防止するためには、前記の温度範囲が特に好適であることが判明した。より高い温度は不利である場合がある、というのも、これらの範囲では、NPGの望ましくない熱力学的相転位が誘発される虞があるからである。更に、該方法におけるより高い温度は、連続的な製造の間に、製造材料がプレスの壁に意図せず固着することを招き得、これは、プレス工程の間に型から独りで除去されることはない。プレス中でのより低い温度は不利である場合がある、というのも、これらの場合には、より低いプレス圧のために、個々の粒子が不十分にしか互い対して圧迫されないからである。

20

【 0 0 2 3 】

該方法の更に別の好ましい形態においては、NPGフレークは、0.05重量%以上で3重量%以下の含水率を有することができる。格別に均一なプレス加工品を製造するためには、NPGフレークが規定の含水率を有することが特に有利であることが判明した。機械的特性への影響の他に、パラ材の含水率は、プレス加工品の生産性にも影響を及ぼし得る。例えば、特に、含水量が多すぎる場合には、機械的プレス型を、より頻繁に洗浄する必要が生じる場合がある。NPGフレークの含水率は、既知の方法により、例えばカールフィッシャー法により決定することができる。

30

【 0 0 2 4 】

更に、本発明では、NPGプレス加工品の一つは、 0.9 g/cm^3 以上で、 1.02 g/cm^3 以下の密度を有するものである。本発明の方法を用いることにより、使用したNPGから出発して及びNPGフレークとしての使用から出発して、非常に狭い範囲の比密度を有するプレス加工品を得ることができる。この非常に狭いNPG密範囲内で、機械的に非常に安定なプレス加工品が生成され、これは、不利な貯蔵条件下でさえ、ケーキング傾向は非常に僅かである。プレス加工品自体の改善された機械的特性及び低い昇華傾向に加えて、該プレス加工品は、依然として、NPG用の通常の溶剤、例えば水に対して良好な可溶性を示す。NPGフレークと比較したこの良好な可溶性は驚くべきことである、というのも、プレス加工品は、NPGフレークと比較して、明らかに小さい表面積を有するからである。これに関して、表面積の違いに基づいて、当業者は、NPGプレス加工品の崩壊速度は明らかに低下することを予期するであろう。プレス加工品の密度は、当業者には既知の方法により、例えばプレス加工品の体積及び重量を計ることによって決定することができる。

40

【 0 0 2 5 】

該NPGプレス加工品の好ましい特性の一つでは、該プレス加工品は、 2.5 cm^3 以上で 15 cm^3 以下の体積を有することができる。個々の粒子の崩壊速度と、プレス加工品の機械的安定性との間のできる限り良好なバランスを得るためには、個々のプレス加工品の上記の体積が特に適したものであることが判明した。より小さなプレス加工品は、表面積が広すぎて、貯蔵中に、個々のプレス加工品の表面からの増強された昇華によって、

50

多量の微細画分を招く恐れがある。これに対して、より大きなプレス加工品の体積は不利である場合がある、というのも、これらの場合には、例えば水中での、プレス加工品の崩壊速度が過剰に低下するからである。

【 0 0 2 6 】

N P G プレス加工品の更に別の好ましい実施形態の一つでは、該プレス加工品は、 0.95 g/cm^3 以上で、 1.05 g/cm^3 以下の密度を有することができる。生じる N P G プレス加工品の密度は、N P G フレークの嵩密度及び製造中に印加されるプレス圧によって、決定され得る。これらのパラメータによって、特に、上記の範囲の密度を有するプレス加工品を得ることができる。N P G プレス加工品のための材料密度のこの非常に狭い範囲は、特に、機械的に非常に安定したプレス加工品を得ることを可能とし、これは、それに適した溶剤中で格別に迅速な崩壊を示す。加えて、この密度範囲は、プレス加工品の最終の機械的強度を、既に比較的短い時間の後に、得ることを可能にする。

10

【 0 0 2 7 】

N P G プレス加工品の好ましい観点の一つでは、該プレス加工品は、 $0.4 \text{ m}^2/\text{kg}$ 以上で $0.6 \text{ m}^2/\text{kg}$ 以下の表面積：質量比を有することができる。上記の表面積：質量比を有する基本的な幾何形状を有するプレス型を使用することが、N P G プレス加工品にとって特に適していることが判明した。これらの幾何形状は、貯蔵中の質量損失（昇華）の程度はほんの僅かであり、強い機械的負荷下においても、個々のプレス加工品の摩耗はほんの僅かであり、そしてこれらの形状は、工業的環境において標準的な装置でも加工することができる。該表面積：質量比は、秤量し、そして例えばノギスを用いてプレス加工品のサイズを決定することによって、決定することができる。

20

【 0 0 2 8 】

該 N P G プレス加工品の更に別の好ましい実施形態の一つでは、該プレス加工品は、98重量%以上の N P G 含有率を有することができる。驚くべきことに、更なる物質、例えば崩壊剤の形態またはケーキング防止剤の形の物質を添加しなくとも、貯蔵中または輸送中にケーキングを起こす傾向が非常に低い機械的に安定な成形体を得ることができることが示された。これに関して、N P G の更なる加工を、更なる物質の存在を考慮せずに行うことができる点に特に注目すべきである。特に、本発明によるプレス加工品は、更なる物質を殆ど含まない。例えば、該プレス加工品中の N P G の割合は、98.5重量%以上、更に好ましくは99.5重量%以上、更に好ましくは99.9重量%以上であることができる。特に好ましくは、該プレス加工品は、その100%が N P G からなることもできる。プレス加工品中の N P G の重量割合は、例えば、含水量は無視して、H P L C 分析により定量的に決定することができる。

30

【 0 0 2 9 】

該 N P G プレス加工品の更に別の形態の一つでは、該プレス加工品は、80 N 以上で 400 N 以下の圧縮強さを有することができる。本発明によるプレス加工品は、比較的高い破壊強度を特色とし、これは、驚くべきことに、製造中に、比較的低いプレス圧を用いるだけで得ることができる。一貫した値を得るためには、個々のプレス加工品の破壊強度は、製造及び室温での貯蔵の24時間後に決定する。この期間内に、該プレス加工品自体は、更に後硬化し、そしてより高い破壊強度を発達することができる。この際、圧縮強度は、エリクソン社製の圧縮強度試験機（「c o m p r e s s i o n s t r e n g t h」）（モデル469E4）を用いて求められる。上側及び下側のプレートは、それぞれ80 mmの直径を有する。測定体の直径は10 mm（水平）であり、測定体の速度は8 mm / 分である。

40

【 0 0 3 0 】

該 N P G プレス加工品の更に別の好ましい形態の一つでは、該 N P G プレス加工品は、直方形の幾何形状を有することができる。工業的包装及び輸送プロセスでの取り扱いのためには、該プレス加工品が直方形の幾何形状を有することが特に好適であることが判明した。この幾何形状は、輸送中の強い機械的負荷下においても、格別により低いケーキング傾向及び格別少量の摩耗に貢献し得る。この際、該プレス加工品は、正確な直方形の幾何

50

形状を有することができるか、または直方形に倣った幾何形状も有することができる。この定義に関しては、通常の意味でのブリケット、並びに丸められた縁を持つ直方形の基本幾何形状を有する卵型塊炭または卵型練炭の形のことと解される。直方形の幾何形状は、立方体であることもできる。該プレス加工品は、前記の基本的な幾何形状の他に、（例えば周りを囲む）プレスシーム及び他の特徴、例えば表面上のロゴまたは類似物を有することもできる。

【0031】

該NPGプレス加工品の更に別の好ましい観点の一つでは、（長さ+幅）/2を高さで割って求められる、直方形プレス加工品の高さに対する、長さ+幅との平均の比率は、1.25以上で、3.5以下であることができる。該プレス加工品は、工業的な生産では整然と積み重ねられるのではなく、小袋または大袋中に無秩序なバラ材として提供されるという事実に基づいて、直方形プレス加工品の前記の高さ及び幅の比率が、特に好適であることが判明した。該プレス加工品のこのアスペクト比は、不利な貯蔵条件下及び高い機械的負荷下においても、プレス加工品バラ材中には僅かな量の破壊しか生じないことをもたらし得る。加えて、直方形プレス加工品の上記の非対称性により、通常の溶剤中での該プレス加工品の適切な崩壊速度も達成することができる。

10

【0032】

更に、本発明では、耐ケーキング性ネオペンチルグリコールプレス加工品からなるバラ材の一つは、バラ材中の1mm未満の微粒子の割合は10%未満であるものである。これらのバラ材は、不利な貯蔵及び輸送条件下でさえ、格別に低い割合のケーキングを特徴とすることができる。

20

【実施例】

【0033】

NPGプレス加工品を製造するために、NPGフレークからなるバラ材を、ローラプレスにおいて、NPGブリケットの形の様々な大きさのプレス加工品に圧縮する。これらのNPGフレークは、（含水量は無視して）100%がNPGからなる。NPGフレークまたはNPG自体には、追加的なケーキング防止剤、結着剤または崩壊剤は加えない。前記フレークは、以下のサイズクラスを用いて篩分析により調べた（mmで表示）：>20、20-10；10-8；8-6.3；6.3-5；5-4；4-3.15；3.15-2；2-1；1-0.5；0.5-0.25；0.25-0.125及び0.125-0mm。3.45mmのD50分位値及び8.7mmのD95分位値が生じる。該NPGバラ材の密度は、0.525g/cm³である。

30

【0034】

二つの異なるブリケットサイズが製造され、この際、プレス型の基本幾何形状は、卵型塊炭状ブリケット基本形状に相当する。ブリケットの寸法は次の通りである：

【0035】

【表1】

呼称体積[cm ³]	長さ[mm]	幅[mm]	高さ[mm]
5	30	24	17
10	33	30	20

40

プレスは、両サイズについて、それぞれ1MPaのプレス圧で行う。次いで、これらのブリケットを、微細画分（6.3mm未満の粒子）の分離のために篩分けする。微粒画分無しで、プレス工程の収量は90%超である。これらのブリケットを、室温及び85%の相対的空気湿度で24時間貯蔵する。これらの貯蔵条件下に、吸湿挙動によるブリケット質量の変化は観察されなかった。プレス加工品の圧縮強さは、24時間の貯蔵によって顕著に改善する。プレス直後に、圧縮強さ測定で求めて、圧縮強さ（マシンタイプ469 ERICHSENを用いて測定される、「Compression Strength

50

of Briquettes」)は $>100\text{N}$ である。上記の条件下での24時間の貯蔵後に、圧縮強さはもう一度向上し得る。貯蔵後の典型的な圧縮強さ値は、比較的小さいブリケットでは 109N であり、そして比較的大きなブリケットでは 155N である。これらのブリケットは、 2m の高さからの落下試験も合格する。貯蔵していないブリケットを2度試験した後にも、約 90% の完全な状態のブリケットを、両ブリケットサイズについて確認できた。これらの落下試験の結果も同様に、新しく製造したプレス加工品の24時間の貯蔵後に改善した。

【0036】

貯蔵中の昇華によるプレス加工品の質量損失の決定のためには、ブリケットをヒュームフード中に置き、そして質量損失を49日間にわたって追跡する。これらのブリケットは、線形昇華挙動を示し、ここで、49日間後の質量損失は、 10cm^3 のプレス加工品では約 10% であり、 5cm^3 のプレス加工品では 11% である。これに対して、NPGフレークの質量損失は上記の条件下に約 18% である。

10

【0037】

更に、デシケータ中で規定の空気湿度下に、プレス加工品の吸湿性についての試験を行う。このためには、ブリケットを、種々の飽和塩溶液を含むデシケータ中において、開放シャーレに入れる。飽和 NaCl 溶液は、 74% の相対湿度を供し、他方で、飽和 LiCl 溶液を使用することによって、 11% の比較的低い空気湿度が達成される。プレス加工品の重量及び含水量を二週間後に記録する。 11% の相対空気湿度での貯蔵では、プレス加工品の含水量または質量損失の顕著な上昇は観察できない。 74% の空気湿度で貯蔵した場合、2週間後に、 1.3% の含水率(10cm^3 のブリケット)または 1.6% の含水率(5cm^3 のプレス加工品)が測定された。それ故、プレス加工品は、NPGフレークと比べて、明らかに低い吸湿性を示す。

20

【0038】

加えて、加圧下でのプレス加工品に対する貯蔵試験も行った。このためには、それぞれ、適切なテフロンディスクを間に挟んで、重し(14.3kg)としてのオートクレーブインサートを備えたガラスシリンダ(直径 15.3cm)を使用する。この構成は、総合で $78\text{g}/\text{cm}^2$ の貯蔵圧を供し、積み重ねられた袋のうち一番下の袋中または大袋の下部領域中で支配的な圧力にほぼ相当する。この試験は、それぞれ、 10cm の高さを用いて室温で行う。NPGフレークと比較したプレス加工品の貯蔵挙動の明らかな差異を観察することができる。プレス加工品の場合は、1週間後の貯蔵後に表面上の材料の極僅かな部分だけがケーキングを起こす。NPGフレークは、これらの条件下に、明らかに多い割合のケーキング及び凝集を示す。付着するブリケットは、僅かな力を使用することで、非常に簡単に再び互いから分離することができる。4週間の貯蔵後に、プレス加工品について、NPGフレークと比べて類似の写真が生じる。付着の程度は、NPGフレーク及びプレス加工品の両方で高まるが、ケーキングした材料の割合は、フレークの方が依然として明白である。加えて、付着したプレス加工品は、僅かな力をかけるだけで、互いから簡単に剥がすことができる。付着したNPGフレークは、より強い力を加えても、完全には互いから剥がすことはできない。

30

【0039】

NPGフレークとNPGプレス加工品との間の崩壊挙動の比較のために、各々、水中 25 重量%のNPG溶液を攪拌しながら調製する。ブリケットの崩壊挙動は、驚くべきことに、使用したプレス加工品のサイズには實際上依存しない。プレス加工品の崩壊速度は、 5cm^3 のプレス加工品では約 $12:20$ 分間、または 10cm^3 のプレス加工品では $12:40$ 分間である。NPGフレークは、同じ試験条件下に約 $2:53$ 分間で崩壊する。フレーク及びプレス加工品の崩壊のために利用可能な表面積の差を考慮すると、プレス加工品と比べてフレークの表面積は、少なくとも 10 倍広いと評価することができる。フレークの表面積は、使用したフレークの高さを高さとして有し及びフレークの $D50$ 分位値に相当する直径を有する円筒型の粒子を仮定することによって近似することができる。このアプローチは、フレーク中のかなりの割合の非常に小さな破片は考慮せず、そしてフレ

40

50

ークの表面積の非常に控え目な見積りをもたらす。プレス加工品は、フレークと比較して4から5倍溶解し難く、この際、利用可能な表面積に関しての倍率の違いは、いずれも場合も10より高い。そのため、プレス加工品は、予期されるよりもかなりより良好に溶解できる。理論により拘束されるものではないが、これは、プレス加工品の比密度に起因するものであり、これは、圧密なNPGプレス加工品が存在しないことを示す。該プレス加工品は、NPGフレークの使用及び低いプレス圧のみの適用によって、顕著な割合の孔及び空気もプレス加工品中に含み、これが、溶剤の浸入拡散及び従って崩壊を促進するようである。

【0040】

本発明の方法によって得ることができる本発明によるプレス加工品の幾つかの典型的なパラメータは次の通りである：

【0041】

【表2】

	5cm ³	10cm ³
寸法L×B×H	30×24×10mm	33×30×20mm
重量	10g	13-15g
表面積	0.0049m ²	0.0068m ²
表面積/質量	0.49m ² /kg	0.49m ² /kg
嵩密度	0.535g/cm ³	0.531g/cm ³
密度	0.97-0.99g/cm ³	0.97-0.99g/cm ³
微細画分(<6mm)	<10%	<10%
質量損失	0.22 重量%/24 時間 1.6 重量%/週	0.2 重量%/24 時間 1.4 重量%/週

10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和6年8月22日(2024.8.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ネオペンチルグリコールプレス加工品を製造する方法であって、少なくとも次のプロセス
ステップ： 10

a) NPGフレークのバラ材を用意するステップ；

b) 前記バラ材を型中で圧縮してプレス加工品を形成するステップであって、前記圧縮は、 0.5 MPa 以上でかつ 7.5 MPa 以下の圧力で行われる、ステップ；
を含む、方法。

【請求項2】

前記NPGフレークが、 0.5 g/cm^3 以上で、 0.6 g/cm^3 以下の嵩密度を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記NPGフレークが、篩分けによって測定して、 80 重量%以上で、 90 重量%以下の
、 6 mm 以下の微細画分を有する、請求項1または2に記載の方法。 20

【請求項4】

前記NPGフレークが、 0.75 mm 以上で、 5 mm 以下の厚さを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記NPGフレークが、篩分けにより測定して、 2 mm 以上で、 8 mm 以下のD50分位値を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記NPGフレークが、篩分けにより測定して、 7.5 mm 以上で、 10 mm 以下のD95分位値を有する、請求項1に記載の方法。 30

【請求項7】

圧縮が、 1.0 MPa 以上で、 4 MPa 以下の圧力で行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

プロセスステップb)が、 5 以上で、 40 以下の温度範囲で行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記NPGフレークが、 0.05 重量%以上で 3 重量%以下の含水率を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

0.9 g/cm^3 以上で、 1.02 g/cm^3 以下の密度を有することを特徴とする、NPG
プレス加工品。 40

【請求項11】

2.5 cm^3 以上で、 15 cm^3 以下の体積を有する、請求項10に記載のNPGプレス加工品。

【請求項12】

0.95 g/cm^3 以上で、 1.02 g/cm^3 以下の密度を有する、請求項10または11に記載のNPGプレス加工品。

【請求項13】

$0.4\text{ m}^2/\text{kg}$ 以上で、 $0.6\text{ m}^2/\text{kg}$ 以下の表面積：質量比を有する、請求項10に記載のNPGプレス加工品。 50

【請求項 14】

98重量%以上のNPG含有率を有する、請求項10に記載のNPGプレス加工品。

【請求項 15】

80N以上で、400N以下の圧縮強さを有する、請求項10に記載のNPGプレス加工品。

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2022/085738
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C 29/76</i> (2006.01)i; <i>C07C 31/20</i> (2006.01)i; <i>B01J 2/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 2/22</i> (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; B01J 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) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1268378 B1 (BASF AG [DE]) 16 June 2004 (2004-06-16) cited in the application the whole document	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "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 02 March 2023		Date of mailing of the international search report 13 March 2023
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Fritz, Martin Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/085738

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 1268378 B1	16 June 2004	AT 269287 T	15 July 2004
		CN 1420856 A	28 May 2003
		DE 60103866 T2	16 March 2006
		EP 1268378 A2	02 January 2003
		ES 2223882 T3	01 March 2005
		JP 4778184 B2	21 September 2011
		JP 2003528839 A	30 September 2003
		KR 20020084279 A	04 November 2002
		MY 131813 A	28 September 2007
		US 6191320 B1	20 February 2001
		WO 0172676 A2	04 October 2001

10

20

30

40

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/085738

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C07C29/76 C07C31/20	B01J2/00 B01J2/22
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C07C B01J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 268 378 B1 (BASF AG [DE]) 16. Juni 2004 (2004-06-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
2. März 2023		13/03/2023
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Fritz, Martin

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2022/085738

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 1268378	B1	16-06-2004	AT 269287 T	15-07-2004
			CN 1420856 A	28-05-2003
			DE 60103866 T2	16-03-2006
			EP 1268378 A2	02-01-2003
			ES 2223882 T3	01-03-2005
			JP 4778184 B2	21-09-2011
			JP 2003528839 A	30-09-2003
			KR 20020084279 A	04-11-2002
			MY 131813 A	28-09-2007
			US 6191320 B1	20-02-2001
			WO 0172676 A2	04-10-2001

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,I
T, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(74)代理人 100221981

弁理士 石田 大成

(72)発明者 ランゲ・ホルスト

ドイツ連邦共和国、4 4 8 7 9 ボーフム、ティーフバウヴェーク、3 4

(72)発明者 ツィンメラー・ユーリア

ドイツ連邦共和国、5 0 8 2 5 ケルン、グリュナー・ヴェーク、2 6

Fターム(参考) 4H006 AA02 AD10 FE11 FG29