

(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2017-532435

(P2017-532435A)

(43) 公表日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 C	4 G 0 4 8
B 2 2 F 9/20 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 K	4 H 0 5 0
C O 1 G 55/00 (2006.01)	B 2 2 F 9/20 Z	4 K O 1 7
C O 7 F 15/00 (2006.01)	C O 1 G 55/00 C	4 K O 1 8
B 2 2 F 9/30 (2006.01)	C O 7 F 15/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-503506 (P2017-503506)	(71) 出願人	515131116 ヘレウス ドイツェラント ゲーエムペー ハー ウント カンパニー カーゲー ドイツ連邦共和国 63450 ハナウ ヘレウスシュトラッセ 12-14
(86) (22) 出願日	平成27年8月18日 (2015. 8. 18)	(74) 代理人	100120891 弁理士 林 一好
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月16日 (2017. 3. 16)	(72) 発明者	シュテットナー マルティン ドイツ国 63674 アルテンシュタッ ト ボルンフェルトシュトラッセ 14
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/068924	(72) 発明者	フォン エイフ ヘルマン ドイツ国 63453 ノイベルク フリ ートベルガー シュトラッセ 1エー
(87) 国際公開番号	W02016/026847		
(87) 国際公開日	平成28年2月25日 (2016. 2. 25)		
(31) 優先権主張番号	14181352.7		
(32) 優先日	平成26年8月19日 (2014. 8. 19)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 活性パラジウム (0) 粉末の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、パラジウム (0) 出発粉末を、炉内で水素ガス雰囲気中、370 以下の温度で熱処理にかけるパラジウム (0) 粉末の製造方法に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

パラジウム(0)出発粉末を、炉内で水素ガス雰囲気中、370 以下の温度で熱処理にかける、パラジウム(0)粉末の製造方法。

【請求項 2】

前記パラジウム(0)出発粉末は、Pd(II)化合物またはPd(IV)化合物を還元することによって得られる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記水素ガス雰囲気の水素含有量は、前記水素ガス雰囲気中に存在するガスの総量を基準にして少なくとも5体積%である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記水素ガス雰囲気は、連続的に水素を前記炉内に供給することによって作り出される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記炉の加熱は、1以上の温度勾配に割り込まれる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記パラジウム(0)出発粉末の前記熱処理は、150 ~ 370 の範囲内、より好ましくは230 ~ 360 または280 ~ 350 の範囲内の温度で進行する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法により得られるパラジウム(0)粉末。

【請求項 8】

空気に曝露されながら990 の温度まで加熱されたときに少なくとも13.0重量%の質量増加を含むパラジウム(0)粉末。

【請求項 9】

パラジウム塩の製造用の試薬としての請求項 7 または 8 に記載のパラジウム(0)粉末の使用。

【請求項 10】

(i) 請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法によりパラジウム(0)粉末を提供するステップと、

30

(ii) 前記パラジウム(0)粉末を鉱酸を用いて変換させるステップとを含むパラジウム塩の製造方法。

【請求項 11】

前記鉱酸は、硝酸、硫酸、塩酸、またはこれらの鉱酸の少なくとも2つの混合物である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

ステップ(ii)の前記変換は、カルボン酸またはカルボン酸無水物またはこれらの混合物の存在下で進行する、請求項 10 または 11 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、活性パラジウム(0)粉末の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

粉末化パラジウムは、多くの異なる用途に、例えば、好適な反応相手を用いた変換のための触媒として、または試薬として用いられる。

【0003】

50

パラジウム(0)粉末(すなわち、粉末化された酸化段階0の金属パラジウム)および/またはパラジウム(0)海綿は、パラジウム塩、例えば、硝酸パラジウム(II)またはカルボン酸パラジウム(II)(例えば、酢酸パラジウム(II)またはプロピオン酸パラジウム(II))の合成を含む用途に使用される。硝酸パラジウム(II)の製造中、例えば、パラジウム(0)粉末は硝酸を用いて変換される。酢酸パラジウム(II)の製造中、例えば、パラジウム(0)粉末は以下の反応式に従って酢酸および硝酸を用いて変換される。



【0004】

プロセスを効率的なものとするために、反応は予め比較的低温で(例えば、予め室温で)開始され、開始混合物のさらなる外部加熱は必要とされないかまたは少なくとも最小限にできることが望まれる。しかしながら、この目的のために、パラジウム(0)粉末はこの反応のために十分に高い活性を有することが必要である。

10

【0005】

パラジウム(0)粉末は種々の製造方法を通じて入手可能であることが一般に知られている。

【0006】

パラジウム(0)粉末は例えば、ジアミンジクロロパラジウム(II)の熱分解により製造できる。パラジウム(0)粉末はさらに、ギ酸を用いてヘキサクロロパラジエート(palladiate)またはテトラクロロパラジエートを還元することによって得ることができる。

20

【0007】

さらに、ヒドラジンをを用いてハロゲン含有パラジウム化合物をパラジウムに還元することが一般的に知られている。したがって、例えば、特許文献1は、ハロゲン含有パラジウム化合物をヒドラジンおよび/またはその誘導体によってパラジウム(0)粉末に還元し、こうして得られたパラジウム(0)粉末を窒素雰囲気中で550~1,200の温度まで加熱するパラジウムの製造方法を記述している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

30

【特許文献1】独国特許出願公開第102 49 521号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、従来の方法に従って製造されたパラジウム(0)粉末は、予め比較的低温での(好ましくは、予め室温での)パラジウム塩、例えば、硝酸パラジウム(II)またはカルボン酸パラジウム(II)の製造中の反応を開始させるのに十分に活性ではないことが明らかになっている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

40

したがって、本発明の1つの目的は、特にパラジウム塩の製造中に、可能な限り高い活性を備えた高いパラジウム(0)粉末を提供することである。

【0011】

当該目的は、パラジウム(0)出発粉末を、炉内で水素ガス雰囲気中、370以下の温度で熱処理にかけるパラジウム(0)粉末の製造方法によってかなえられる。

【0012】

以下でより詳細に記載されているように、驚くべきことに、本発明の範囲において、水素ガス雰囲気中でのPd出発粉末の処理の際、比較的低温(370以下)が非常の活性の高いパラジウム(0)粉末を製造するのに既に十分であることが認められた。当該パラジウム(0)粉末は、パラジウム塩、例えば、硝酸パラジウム(II)またはカルボン酸

50

パラジウム (I I) をもたらず変換反応を予め室温で開始させるために使用することができる。さらに、驚くべきことに、本発明の範囲において、当該比較的低温を維持することは、活性に関して必須であり、また 370 を超える温度での水素熱処理は明らかにより低い活性のパラジウム (0) 粉末をもたらずことが認められた。

【発明を実施するための形態】

【0013】

熱処理温度とは炉の内部における温度を意味する。

【0014】

用語「パラジウム (0) 」とは、酸化数 0 のパラジウム、すなわち、金属パラジウムを意味する。

【0015】

本発明の範囲において、用語「パラジウム (0) 粉末」はさらにパラジウム (0) 海綿も含むものとする。当業者には公知であるように、パラジウム海綿は比較的粗い粒の形態のパラジウムである。本発明の範囲において、粉末とは、さらに、粉末粒子が少なくとも部分的に一緒に焼結され、したがって材料は粒子状であるが、もはや、または部分的にしか注入可能ではなくまたは流動性がない材料を意味すると理解すべきである。

【0016】

パラジウム (0) 出発粉末の製造方法は当業者に公知である。

【0017】

パラジウム (0) 出発粉末は、例えば、Pd (I I) 化合物または Pd (I V) 化合物を還元することによって得ることができる。好ましくは、これはハロゲン含有 Pd (I I) 化合物またはハロゲン含有 Pd (I V) 化合物、例えば、PdCl₂、(NH₄)₂PdCl₆、(NH₄)₂PdCl₄、Pd(NH₃)₄Cl₂、Pd(NH₃)₂Cl₂ に関する。

【0018】

代表的な還元剤として、ヒドラジン、ヒドラジニウム塩、有機ヒドラジン誘導体、またはギ酸が指定可能である。還元剤としてのヒドラジンの使用を通じてのパラジウムの製造は例えば、独国特許出願公開第 102 49 521 号に記載される。

【0019】

パラジウム (0) 出発粉末は、ジアミンジクロロパラジウム (I I) の熱分解によっても製造できる。

【0020】

選択肢として、パラジウム (0) 出発粉末はまず乾燥させてから炉内の水素熱処理にかけることができる。当該乾燥ステップは例えば、炉内、または好都合には炉外でも進めることができる。原則として、まだ湿ったパラジウム (0) 出発粉末を水素熱処理にかけることも実行可能である。

【0021】

前述のように、パラジウム (0) 出発粉末の熱処理は炉内で水素ガス雰囲気中で進行する。

【0022】

熱処理を実施するために、パラジウム (0) 出発粉末を好ましくは炉内に導入し、パラジウム (0) 出発粉末が水素ガス雰囲気中に存在するように水素ガスを炉内に流れ込ませる。

【0023】

本発明の範囲において、炉は、場合に応じて単数または複数の壁によって囲まれた空間 (炉の内部) を備える装置であると理解すべきであり、内部では熱処理に供する物体に制御された方法で熱を供給できる。

【0024】

この種の熱処理のための好適な炉は当業者に一般に公知であり、市販されている。炉の加熱は適切な制御技術によって制御および確認できる。好ましくは、炉内部の温度が確實

10

20

30

40

50

に測定でき、またそれによって過熱リスクを低減できるように、温度測定のための測定素子が適切に取り付けられる。ここでは、チューブ炉を代表的な炉として言及するものとする。しかし、他の種類の炉でも同じく好適である。

【0025】

原則として、水素ガス雰囲気中の水素含有量は広範囲で様々であってもよい。水素含有量が低ければ、パラジウム(0)粉末が十分な活性(例えば、後の鉱酸との変換のために)を有するには、水素ガス雰囲気中のパラジウム(0)出発粉末のより長い処理時間を選択する必要がある。水素ガス雰囲気中の水素含有量(すなわち、炉内部の水素含有量)は、水素ガス雰囲気中に存在するガスの総量を基準にして、例えば、少なくとも5体積%、より好ましくは少なくとも10体積%または少なくとも20体積%、さらにより好ましくは少なくとも30体積%または少なくとも50体積%、いっそうより好ましくは少なくとも70体積%またはさらには少なくとも90体積%である。もしその他のガスが存在するとすれば、これらは例えば、不活性な補助ガス(例えば、 N_2)または不可避免的残留量の空気であり得る。(例えば、まだ存在している空気の)酸素の含有量は好ましくは、水素ガス雰囲気中に存在するガスの総量を基準にして、可能な限り少なく、例えば、1体積%未満、より好ましくは0.1体積%未満、またはさらには0.01体積%未満で維持される。

10

【0026】

炉内への水素の流れは、連続的に、またはあるいは断続的に進み得る。好ましくは、連続的な炉内への水素の流れは、パラジウム(0)出発粉末の熱処理中ずっと明らかである。しかし、以下で示されるように、熱処理完了後の炉の冷却段階では炉への水素供給を停止し、代わりに、不活性ガス、例えば、窒素を冷却段階中に炉内に供給することが好ましい場合がある。

20

【0027】

水素ガス雰囲気が炉内で確立されると、炉温度を高くするが、370の温度は超えてはならない。

【0028】

既に述べた通り、パラジウム(0)粉末の活性は、パラジウム(0)出発粉末の水素処理が370を超えて行われた場合、パラジウム塩の製造手順では明らかに低くなっている。

30

【0029】

炉の過熱を防ぐ公的な対策は当業者に一般に公知である。炉は、例えば1つ以上の温度勾配を実行することによって、過熱されることを防ぐことができる。温度勾配を実行することには、炉を保持温度 T_1 まで加熱するステップと、当該保持温度 T_1 を可能な限り一定で期間 t_1 の間維持するステップとを含む。第2の温度勾配を同様に実行する場合、第1の保持温度 T_1 から第2の保持温度 T_2 へのさらなる加熱プロセスがあり、次に、当該保持温度 T_2 は可能な限り一定で期間 t_2 の間維持される。当該温度勾配を実行することにより、過熱リスクが最小限になるように適切な方法で炉の所定の最高温度に近づけることができる。温度勾配の数、好適な保持温度 T_1 、 T_2 等、および好適な保持時間 t_1 、 t_2 等は、炉の380を超える温度に達する過熱が防がれるように、当業者によって適切に、かつ容易に選択できる。例えば、炉を最高温度まで加熱しながら3~10、または4~8の温度勾配を実行でき、保持温度 T_1 、 T_2 等は互いに10~100異なってもよく、保持時間 t_1 、 t_2 等は5~90分間または15~80分間であってもよい。

40

【0030】

温度勾配の使用に代えてまたはそれに加えて、過熱リスクはさらに低加熱速度により最小限に抑えることができる。

【0031】

好ましくは、炉内での水素ガス熱処理は、360以下、より好ましくは350以下の温度で進行する。

【0032】

50

炉内での水素ガス熱処理に好ましい下限温度制限は、150、より好ましくは230、さらにより好ましくは280である。

【0033】

したがって、パラジウム(0)出発粉末の熱処理は好ましくは、150～370の範囲内、より好ましくは230～360または280～350の範囲内の温度で進行する。

【0034】

水素ガス雰囲気におけるパラジウム(0)出発粉末の熱処理の持続時間は、広範囲で様々であることができ、さらには使用されるパラジウム(0)出発粉末の量に依存する。熱処理の持続時間は、こうして得られたパラジウム(0)粉末がパラジウム塩の製造方法において十分に高い活性を有するように適切に選択されるべきである。パラジウム塩製造のためのパラジウム(0)粉末の活性は容易に試験できる(例えば、小規模試験反応を用いて、またはPd(0)粉末の熱重量分析を用いて)ため、Pd(0)出発粉末の熱処理に最適な期間は容易に決定できる。

【0035】

熱処理後、炉を(例えば、室温まで)冷却させ、後にパラジウム(0)粉末を取り出し、パラジウム塩の製造に使用できる。好ましくは、冷却プロセス中、さらなる量の水素ではなく、不活性ガス、例えば、窒素または希ガスを炉内に供給する。

【0036】

炉を冷却した後、さらに、パラジウム(0)粉末は後処理、例えば、機械的粉碎および/または研削プロセスに供することができる。

【0037】

パラジウム(0)粉末がパラジウム塩の製造にすぐに使用されない場合、パラジウム(0)粉末を不活性ガス雰囲気(例えば、N₂雰囲気)中で保管することが有利であり得る。

【0038】

さらなる態様では、本発明は、上述の方法に従って得られ、かつ/または得ることができるパラジウム(0)粉末に関する。

【0039】

以下でより詳細に記載されているように、本発明による方法で製造されるパラジウム(0)粉末は、パラジウム塩の製造において改善された活性を示すだけでなく、空気に曝露されながら加熱および/またはアニーリングされたときに特徴的な質量増加も示すため、他のパラジウム(0)粉末とは異なるものとなる。

【0040】

したがって、さらなる態様では、本発明は、空気に曝露されながら990の温度まで加熱されたときに少なくとも13.0重量%の質量増加を含むパラジウム0粉末に関する。

【0041】

質量増加は熱重量分析により測定できる。加熱速度は例えば、10/分である。パラジウム(0)粉末は、通常は25である開始温度から最高990の温度まで加熱され、この温度間隔において進む質量増加が測定される。熱重量測定は空気雰囲気で行われる。

【0042】

好ましくは、質量増加は少なくとも13.5重量%、より好ましくは少なくとも14.0重量%である。

【0043】

本発明によるパラジウム(0)粉末の当該特徴的な質量増加を使用することにより、特定のパラジウム(0)粉末がパラジウム塩の製造に十分に高い活性を示すかどうかを非常に迅速に判断するために熱重量分析を使用できる。

【0044】

10

20

30

40

50

さらなる態様では、本発明は、パラジウム塩の製造用の試薬としての上述のパラジウム(0)粉末の使用に関する。

【0045】

パラジウム塩はパラジウム(II)塩またはパラジウム(IV)塩のいずれかであることができる。

【0046】

代表的な塩は、鉍酸のパラジウム塩(例えば、硝酸Pd(II)、硫酸Pd(II)、または塩化Pd(II))、およびカルボン酸のパラジウム(II)塩(例えば、C₂₋₈カルボン酸)、例えば、酢酸パラジウムまたはプロピオン酸パラジウムである。

【0047】

さらなる態様では、本発明は、
(i) 上述の方法に従ってパラジウム(0)粉末を提供するステップと、
(ii) パラジウム(0)粉末を鉍酸と反応させるステップと
を含むパラジウム塩製造方法に関する。

【0048】

上記のように、パラジウム塩はパラジウム(II)塩またはパラジウム(IV)塩のいずれかであることができる。代表的な塩に関しては、上記の説明を参照のこと。

【0049】

ステップ(i)は、上述の方法に従ってパラジウム(0)粉末を提供することを含む。

【0050】

ステップ(ii)は、鉍酸を用いてパラジウム(0)粉末を変換することを含む。鉍酸を用いたパラジウム(0)粉末の変換に好適な反応条件は当業者に公知である。好適な鉍酸としては、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、または当該鉍酸の少なくとも2つの混合物(例えば、硝酸と塩酸との混合物)が挙げられる。硝酸が好ましい鉍酸である。

【0051】

好ましい実施形態は、パラジウム(0)粉末が硝酸を用いてステップ(ii)で変換される硝酸パラジウム(II)の製造方法である。硝酸パラジウム(II)はさらなる変換、例えば、硝酸塩を別のアニオンで置き換えることによるさらなる塩の製造に使用できる。

【0052】

本発明の範囲では、鉍酸(例えば、硝酸)に加えて、少なくとも1つのさらなる反応相手をステップ(ii)中に存在させることも同様に実行可能である。好ましい実施形態では、ステップ(ii)での変換は、カルボン酸またはカルボン酸無水物またはこれらの混合物の存在下で進行する。カルボン酸パラジウム(II)はこの手段により製造できる。

【0053】

好ましくは、カルボン酸パラジウム(II)は、C₂₋₈カルボン酸パラジウム(II)例えば、酢酸パラジウムまたはプロピオン酸パラジウムである。したがって、カルボン酸は好ましくは、C₂₋₈カルボン酸、例えば、酢酸またはプロピオン酸である。当該カルボン酸の無水物もまた同様にステップ(ii)中に存在してもよい。

【0054】

好ましい実施形態では、鉍酸は硝酸であり、カルボン酸は酢酸である。ステップ(ii)中の当該反応相手の存在により、酢酸パラジウム(II)が得られる。

【0055】

鉍酸(例えば、硝酸)およびカルボン酸(例えば、酢酸)を用いたパラジウム(0)粉末の変換に好適な反応条件は当業者に公知である。

【0056】

本発明によるパラジウム(0)粉末を使用した場合、反応は予め比較的低温で開始し、例えば、予め室温で開始する。

【0057】

妥当な場合、試薬を含む出発混合物は反応を開始させるためにいくらか加熱されてもよ

10

20

30

40

50

い。

【0058】

本発明は以下の実施例に基づきより詳細に説明される。

【実施例】

【0059】

同じパラジウム(0)出発粉末を以下の全実施例で使用し、独国特許出願公開第10249521号の実施例に従って以下のように製造した。

【0060】

Pd(NH₃)₂Cl₂をビーカーに移し、懸濁液の攪拌が容易になるまで熱い脱イオン水を添加した。その後、5~10mLのアンモニア溶液(25%溶液)を攪拌しながら添加し、わずかにアルカリ性の溶液を生成した。次いで、30~60mLのヒドラジン溶液(22%溶液)をゆっくりとアリコートで添加した。ヒドラジンを添加する間に懸濁液は泡立つ。ヒドラジンの添加は発泡するのに適していなければならない。もう3mLのヒドラジン溶液を余分に添加した。その後、攪拌をもう1時間続け、このようにして生成されたPd海綿を漏斗フィルタで濾過した。Pd海綿を約10回、熱い脱イオン水で洗浄した。まだわずかに湿っているPd海綿を石英ガラスポートに移し、これらを施錠可能なチューブ炉に押し込んだ。炉は石英ガラス製の内部チューブを装備していた。その後、窒素ガスを内部チューブを通して供給した。チューブの出口は2N硫酸で満たされたガス洗浄瓶に接続されていた。10分後、酸素は完全に内部チューブから排出されており、オープンをして2時間かけて250の温度まで直線的に加熱した。当該温度を4時間維持し、次に炉を直線的に600~650の温度までさらに加熱した。5時間の保持時間後、炉を窒素で洗浄しながら約50まで冷却させた。Pd海綿を取り出し、機械的に粉碎した。

【0061】

参考実施例1

上記の方法に従って製造されたパラジウム(0)出発粉末を、酢酸パラジウムの製造におけるその活性について試験した。手順は以下のものである。

【0062】

30mLの無水酢酸および300mLの酢酸を30gのパラジウム(0)出発粉末に添加した。その後、硝酸を添加した。

【0063】

室温ではNO_xが生成されず、パラジウム(0)粉末は酢酸および硝酸と反応して酢酸パラジウムを生成しなかった。60まで加熱しても反応は開始しなかった。

【0064】

実施例1

パラジウム(0)開始粉末をチューブ炉に入れた。炉内に水素を流れ込ませた。H₂流量は2m³/時であった。水素ガス雰囲気形成後、炉を以下の温度プログラムに従って340の最高温度まで加熱した。

- 100 まで加熱、
- 100 の温度を60分間保持(第1の温度勾配)、
- 150 までさらに加熱、
- 150 の温度を30分間保持(第2の温度勾配)、
- 200 までさらに加熱、
- 200 の温度を30分間保持(第3の温度勾配)、
- 280 までさらに加熱、
- 280 の温度を30分間保持(第4の温度勾配)、
- 300 までさらに加熱、
- 300 の温度を30分間保持(第5の温度勾配)、
- 340 までさらに加熱し、さらに150分間熱処理を継続、
- 炉を室温まで冷却させる。

冷却段階中、H₂の流れを停止し、代わりに窒素を炉に供給した。

【0065】

こうして得られたパラジウム(0)粉末の一部を熱重量分析にかけた(TGユニット: Netzsch TG209)。加熱速度は10 /分であり、試料を空気雰囲気中で990 の温度まで加熱した。試料は14.2重量%の質量増加を示した。

【0066】

パラジウム(0)粉末の第2の試料を取り、再度同一条件下で熱重量分析にかけた。試料は14.1重量%の質量増加を示した。

【0067】

残りのパラジウム(0)出発粉末を、酢酸パラジウムの製造におけるその活性について試験した。参考実施例1の手順はこの目的のために採用した、すなわち、30mLの無水酢酸および300mLの酢酸を30gのパラジウム(0)出発粉末に添加した。その後、硝酸を添加した。

10

【0068】

外部加熱なしでもNO_xがいくらか生成され、パラジウム(0)粉末は酢酸および硝酸と反応して酢酸パラジウムを生成した。これは、本発明によるパラジウム(0)粉末が非常に高い活性を有することを示す。

【0069】

参考実施例2

パラジウム(0)出発粉末をチューブ炉に入れた。炉内に水素を流れ込ませた。H₂流量は2m³/時であった。水素ガス雰囲気形成後、炉を以下の温度プログラムに従って380 の最高温度まで加熱した。

20

- 100 まで加熱、
- 100 の温度を60分間保持(第1の温度勾配)、
- 150 までさらに加熱、
- 150 の温度を30分間保持(第2の温度勾配)、
- 200 までさらに加熱、
- 200 の温度を30分間保持(第3の温度勾配)、
- 280 までさらに加熱、
- 280 の温度を30分間保持(第4の温度勾配)、
- 300 までさらに加熱、
- 300 の温度を30分間保持(第5の温度勾配)、
- 380 までさらに加熱し、さらに150分間熱処理を継続、
- 炉を室温まで冷却させる。

30

冷却段階中、H₂の流れを停止し、代わりに窒素を炉に供給した。

【0070】

こうして得られたパラジウム(0)粉末の一部を熱重量分析にかけた(TGユニット: Netzsch TG209)。加熱速度は10 /分であり、試料を空気雰囲気中で990 の温度まで加熱した。試料は11.9重量%の質量増加を示した。

【0071】

残りのパラジウム(0)出発粉末を、酢酸パラジウムの製造におけるその活性について試験した。参考実施例1および実施例1の手順はこの目的のために採用した、すなわち、30mLの無水酢酸および300mLの酢酸を30gのパラジウム(0)出発粉末に添加した。その後、硝酸を添加した。

40

【0072】

約80 までの追加の外部加熱をしたときのみNO_xが生成され、パラジウム(0)粉末は酢酸および硝酸と反応して酢酸パラジウムを生成した。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/068924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B22F1/00 ADD.		
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) B22F		
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, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, EMBASE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W. E. MODDEMAN ET AL: "XPS surface and bulk studies of heat treated palladium in the presence of hydrogen at 150°C", SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, vol. 11, no. 6-7, 1 April 1988 (1988-04-01), pages 317-326, XP055172858, ISSN: 0142-2421, DOI: 10.1002/sia.740110609	1-8
A	page 318, left-hand column, paragraph 3 page 323, left-hand column, paragraph 2 -----	9-12
A	WO 2012/169992 A1 (UTC POWER CORP [US]; SHAO MINHUA [US]) 13 December 2012 (2012-12-13) the whole document ----- -/--	1-12
<input checked="" 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		Date of mailing of the international search report
5 October 2015		14/10/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Helgadóttir, Inga

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/068924

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>P D Cobden ET AL: "Formation and Decomposition of Palladium Hydride Particles - IMAGING PICTURES ON THE NANOMETRE SCALE", Platinum Metals Review, 1 October 1998 (1998-10-01), pages 141-144, XP055173945, Retrieved from the Internet: URL:http://www.technology.matthey.com/pdf/pmr-v42-i4-141-144.pdf [retrieved on 2015-03-04] the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/068924

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012169992 A1	13-12-2012	CN 103687683 A	26-03-2014
		EP 2718046 A1	16-04-2014
		JP 2014527119 A	09-10-2014
		KR 20140034855 A	20-03-2014
		US 2014096645 A1	10-04-2014
		WO 2012169992 A1	13-12-2012

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/068924

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B22F1/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B22F		
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, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, EMBASE		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	W. E. MODDEMAN ET AL: "XPS surface and bulk studies of heat treated palladium in the presence of hydrogen at 150°C", SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, Bd. 11, Nr. 6-7, 1. April 1988 (1988-04-01), Seiten 317-326, XP055172858, ISSN: 0142-2421, DOI: 10.1002/sia.740110609	1-8
A	Seite 318, linke Spalte, Absatz 3 Seite 323, linke Spalte, Absatz 2	9-12
A	WO 2012/169992 A1 (UTC POWER CORP [US]; SHAO MINHUA [US]) 13. Dezember 2012 (2012-12-13) das ganze Dokument	1-12
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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 "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 5. Oktober 2015		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 14/10/2015
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 Helgadóttir, Inga

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2015/068924

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>P D Cobden ET AL: "Formation and Decomposition of Palladium Hydride Particles - IMAGING PICTURES ON THE NANOMETRE SCALE", Platinum Metals Review, 1. Oktober 1998 (1998-10-01), Seiten 141-144, XP055173945, Gefunden im Internet: URL:http://www.technology.matthey.com/pdf/pmr-v42-i4-141-144.pdf [gefunden am 2015-03-04] das ganze Dokument -----</p>	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/068924

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012169992 A1	13-12-2012	CN 103687683 A	26-03-2014
		EP 2718046 A1	16-04-2014
		JP 2014527119 A	09-10-2014
		KR 20140034855 A	20-03-2014
		US 2014096645 A1	10-04-2014
		WO 2012169992 A1	13-12-2012

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
B 2 2 F 9/30 Z

(81) 指定国 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, 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, NE, 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, 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, KR, 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

(72) 発明者 ティエル ファスコ
ドイツ国 6 3 7 5 5 アルゼナウ ヴァッサーローザー シュトラッセ 3 4

(72) 発明者 フォス シュテッフェン
ドイツ国 6 3 6 9 4 リメスハイン ドルメンリング 1 4

Fターム(参考) 4G048 AA06 AA07 AA08 AA10 AB01 AB03 AC08 AD03 AE05 AE06
AE07 AE08
4H050 AA02 WB13 WB21
4K017 AA03 BA02 DA09 EH03 EH15 EK05 FB07
4K018 BA01 BC01 BD10