

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. April 2009 (09.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/043496 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 13/02 (2006.01) **B22F 1/02** (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) **C07C 5/02** (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) **C07C 5/32** (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) **C07C 209/36** (2006.01)
B01J 35/08 (2006.01) **C07C 211/46** (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) **B01J 33/00** (2006.01)

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/007954

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. September 2008 (20.09.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 047 434.4 4. Oktober 2007 (04.10.2007) DE

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): WOLF, Aurel [DE/DE]; Veilchenweg 18, 42489 Wülfrath (DE). MLECZKO, Leslaw [PL/DE]; Quittenweg 1, 41542 Dormagen (DE). ASSMANN, Jens [DE/DE]; Lindenstrasse 28, 40723 Hilden (DE). RAUSCHER, Frank [DE/DE]; Oberländer Ufer 158, 50968 Köln (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:** 18. Juni 2009

(54) **Title:** SINTERING RESISTANT CATALYST FOR USE IN HYDROGENATION AND DEHYDROGENATION REACTIONS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) **Bezeichnung:** SINTERSTABILER KATALYSATOR FÜR DIE HYDRIERUNG UND DEHYDRIERUNGEN UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a novel thermostable palladium catalyst, a method for producing the same and the use thereof in hydrogenation reactions, especially hydrogenation reactions of nitro compounds. The catalyst comprises at least one nanoparticulate palladium cluster which is coated with a zirconium oxide-containing coat that is impermeable to gases and liquids.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft einen neuartigen thermostabilen Palladium-Katalysator, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Einsatz in Hydrierungen speziell, Hydrierungen von Nitroverbindungen. Der Katalysator umfasst mindestens einen nanopartikulären Palladium-Cluster, der mit einer gas- und flüssigkeitsdurchlässigen Hülle enthaltend Zirkoniumoxid ummantelt wird.

WO 2009/043496 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/007954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J13/02	B01J21/06	B01J23/44	B01J35/02	B01J35/08
B22F1/00	B22F1/02	C07C5/02	C07C5/32	C07C209/36
C07C211/46	B01J33/00			

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)
B01J B22F 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>SONG J R ET AL: "Preparation and characterization of novel Pd/SiO₂ and Ca-Pd/SiO₂ egg-shell catalysts with porous hollow silica" APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 253, no. 5, 30 December 2006 (2006-12-30), pages 2678-2684, XP024892327 ISSN: 0169-4332 [retrieved on 2006-12-30] abstract page 2678, left-hand column, lines 1-3 page 2679, left-hand column, lines 21-34 page 2679, right-hand column, lines 10-21 page 2680, right-hand column, lines 7-9 page 2684, left-hand column, lines 19-28 figures</p>	1-11
Y	----- -/--	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 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

11 März 2009

Date of mailing of the international search report

08/04/2009

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

Gosselin, Daniel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/007954

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/063615 A (JURIDICAL FOUNDATION OSAKA IND [JP]; UNIV OSAKA [JP]; IKEDA SHIGERU [J] 7 June 2007 (2007-06-07) the whole document	1-11
Y	ARNAL P M ET AL: "High-Temperature-Stable Catalysts by Hollow Sphere Encapsulation" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, vol. 118, no. 48, 16 November 2006 (2006-11-16), pages 8404-8407, XP002500592 ISSN: 1433-7851 cited in the application the whole document	1-11
A	CARUSO F: "NANOENGINEERING OF PARTICLE SURFACES" ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 13, no. 1, 5 January 2001 (2001-01-05), pages 11-22, XP001001060 ISSN: 0935-9648 the whole document	1-11
A	ZHONG C-J ET AL: "CORE-SHELL ASSEMBLED NANOPARTICLES AS CATALYSTS" ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 13, no. 19, 2 October 2001 (2001-10-02), pages 1507-1511, XP001129515 ISSN: 0935-9648 page 1507, right-hand column, lines 25-30 page 1508, column 5, lines 47-50 page 1510, left-hand column, lines 26-37 page 1511, left-hand column, lines 22-30	1-11
P,A	LI K T ET AL: "Palladium core-porous silica shell-nanoparticles for catalyzing the hydrogenation of 4-carboxybenzaldehyde" CATALYSIS COMMUNICATIONS, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 9, no. 13, 20 July 2008 (2008-07-20), pages 2257-2260, XP022824418 ISSN: 1566-7367 [retrieved on 2008-05-21] the whole document	1-11

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/007954

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	<p>SANG HOON JOO, JEONG YOUNG PARK, CHIA-KUANG TSUNG, YUSUKE YAMADA, PEIDONG YANG, GABOR A. SOMORJAI: "Thermally stable Pt/mesoporous silica core?shell nanocatalysts for high-temperature reactions" NATURE MATERIALS, vol. 8, 23 November 2008 (2008-11-23), pages 126-131, XP002518588 the whole document</p> <p>-----</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/007954

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007063615	A	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/007954

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
INV.	B01J13/02	B01J21/06	B01J23/44	B01J35/02	B01J35/08
	B22F1/00	B22F1/02	C07C5/02	C07C5/32	C07C209/36
	C07C211/46	B01J33/00			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)					
B01J B22F C07C					
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					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
X	SONG J R ET AL: "Preparation and characterization of novel Pd/SiO ₂ and Ca-Pd/SiO ₂ egg-shell catalysts with porous hollow silica" APPLIED SURFACE SCIENCE, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 253, Nr. 5, 30. Dezember 2006 (2006-12-30), Seiten 2678-2684, XP024892327 ISSN: 0169-4332 [gefunden am 2006-12-30] Zusammenfassung Seite 2678, linke Spalte, Zeilen 1-3 Seite 2679, linke Spalte, Zeilen 21-34 Seite 2679, rechte Spalte, Zeilen 10-21 Seite 2680, rechte Spalte, Zeilen 7-9 Seite 2684, linke Spalte, Zeilen 19-28 Abbildungen				1-11
Y	----- -/--				1-11
<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* älteres Dokument, 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 anderen 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			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
11. März 2009			08/04/2009		
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde			Bevollmächtigter Bediensteter		
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Gosselin, Daniel		

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2007/063615 A (JURIDICAL FOUNDATION OSAKA IND [JP]; UNIV OSAKA [JP]; IKEDA SHIGERU [J]) 7. Juni 2007 (2007-06-07) das ganze Dokument	1-11
Y	ARNAL P M ET AL: "High-Temperature-Stable Catalysts by Hollow Sphere Encapsulation" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, Bd. 118, Nr. 48, 16. November 2006 (2006-11-16), Seiten 8404-8407, XP002500592 ISSN: 1433-7851 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
A	CARUSO F: "NANOENGINEERING OF PARTICLE SURFACES" ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 13, Nr. 1, 5. Januar 2001 (2001-01-05), Seiten 11-22, XP001001060 ISSN: 0935-9648 das ganze Dokument	1-11
A	ZHONG C-J ET AL: "CORE-SHELL ASSEMBLED NANOPARTICLES AS CATALYSTS" ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 13, Nr. 19, 2. Oktober 2001 (2001-10-02), Seiten 1507-1511, XP001129515 ISSN: 0935-9648 Seite 1507, rechte Spalte, Zeilen 25-30 Seite 1508, Spalte 5, Zeilen 47-50 Seite 1510, linke Spalte, Zeilen 26-37 Seite 1511, linke Spalte, Zeilen 22-30	1-11
P,A	LI K T ET AL: "Palladium core-porous silica shell-nanoparticles for catalyzing the hydrogenation of 4-carboxybenzaldehyde" CATALYSIS COMMUNICATIONS, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 9, Nr. 13, 20. Juli 2008 (2008-07-20), Seiten 2257-2260, XP022824418 ISSN: 1566-7367 [gefunden am 2008-05-21] das ganze Dokument	1-11

-/--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
T	SANG HOON JOO, JEONG YOUNG PARK, CHIA-KUANG TSUNG, YUSUKE YAMADA, PEIDONG YANG, GABOR A. SOMORJAI: "Thermally stable Pt/mesoporous silica core?shell nanocatalysts for high-temperature reactions" NATURE MATERIALS, Bd. 8, 23. November 2008 (2008-11-23), Seiten 126-131, XP002518588 das ganze Dokument -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/007954

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007063615 A	07-06-2007	KEINE	