



Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 16-073089- -00000-0000

Fecha: 2016-03-23 09:52:33 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 35

21. EXPEDIENTE No. _____

Hom

54. TÍTULO METODO DE OBTENCION DE OXIDO DE MA-
TERIAL PRESRAFITICO, OXIDO DE GRAFENO O GRAFENO A
PARTIR DE ALTRACITA Y PRODUCTOS OBTENIDOS POR
DICHO METODO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE Bio-Parma Químicos Colombia
SAS.

DOMICILIO Ave. Tercer Ciudad s/n.
Mosquera, C Cesar, Colombia

74. APODERADO Edo Martín Marcelo Celma

22. BOGOTÁ, D. C., _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

ción



No. 16-073089- -00000-0000

Fecha: 2016-03-23 09:52:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve. 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 35

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD DE PATENTE - NACIONAL

HA

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención	☐ Patente de Modelo de Utilidad
2	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		3 CIP Clasificación Internacional de Patentes
Método de obtención de óxido de material presratítico, óxido de grafito o grafito a partir de alúmina y productos oxidados por dicho método			
4	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
BioPharma Chemicals Colombia S.A.S.		SA	900295819-0
5	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN: Avda. Tercera Occidental, s/n		No. TELÉFONO: 302 2862622	
CIUDAD: Bogotá		CORREO ELECTRÓNICO: pedionanche@biopharmachemicals.es	
DEPARTAMENTO/ESTADO: Cundinamarca		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Colombia	
PAÍS DE RESIDENCIA: Colombia			
6	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. Manfredo Celma		Pedro Martín	Española
2. Cartaneda Barbosa		Seiser, Ancher	Colombiana
3.			
4.			
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO: pedionanche@biopharmachemicals.es			
7	DATOS INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1 Colombia	Cundinamarca	Bogotá	Calle 101-19A, n° 33
2 Colombia	"	"	Calle 132-B, 950.24
3			
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja de información complementaria.			
8	☒ REPRESENTANTE LEGAL ☐ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
Manfredo Celma		Pedro Martín	C.C. 558855 T.P.
DIRECCIÓN: Calle 101-19A, n° 33		No. TELÉFONO: 302 2862622	
CIUDAD: Bogotá		CORREO ELECTRÓNICO: pedionanche@biopharmachemicals.es	
PAÍS: Colombia		No. RADICACIÓN O PROTOCOLO DE PODER GENERAL: 900295819-0	
9	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA(AAAA/MM/DD)
1. Portugal - España - Francia			
2. Reino Unido - Alemania - China			
3. Japón - EEUU - Canadá - Rusia			

HOJA DE INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

1	(12) TIPO DE SOLICITUD		NUMERO DE RADICACIÓN	
☒ Patente de invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad			FECHA DE PRESENTACIÓN	
			23 / 03 / 2010	
4	(71) SOLICITANTE (S)			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL Bio-Farma Químicas COLOMBIA S.A.S.		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN	TIPO
			900295819-0	
5	DATOS DEL SOLICITANTE			
PAÍS DE RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
COLOMBIA		CUCUIANARA	BOGOTÁ	Calle 101-19-A #32
TELÉFONO		FAX	E-MAIL	NACIONALIDAD
302 286 2622			pechenango@biofarmaceuticas.com	ESPAÑOL
6	(72) INVENTOR (ES)			
APELLIDOS		NOMBRE		NACIONALIDAD
Marcelo Calera Catalina Burbulescu		Pablo Martín Dorson Andújar		Español
7	DATOS INVENTOR (ES)			
DIRECCIÓN		CIUDAD	DEPARTAMENTO/ESTADO	PAÍS RESIDENCIA
9	(30) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	NÚMERO	FECHA(AAAA/MM/DD)



CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE NORTE

CODIGO DE VERIFICACION: 0487669392124E

7 DE MARZO DE 2016 HORA 11:04:20

R048766939

PAGINA: 1 de 3

* * * * *

LA MATRICULA MERCANTIL PROPORCIONA SEGURIDAD Y CONFIANZA EN LOS NEGOCIOS

RENUEVE SU MATRÍCULA MERCANTIL A MAS TARDAR EL 31 DE MARZO Y EVITE SANCIONES DE HASTA 17 S.M.L.M.V. RENUEVE POR INTERNET EN www.ccb.org.co Y OBTENGA BENEFICIOS.

ESTE CERTIFICADO FUE GENERADO ELECTRONICAMENTE Y CUENTA CON UN CODIGO DE VERIFICACION QUE LE PERMITE SER VALIDADO SOLO UNA VEZ, INGRESANDO A WWW.CCB.ORG.CO

RECUERDE QUE ESTE CERTIFICADO LO PUEDE ADQUIRIR DESDE SU CASA U OFICINA DE FORMA FACIL, RAPIDA Y SEGURA EN WWW.CCB.ORG.CO

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS.

LA CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA, CON FUNDAMENTO EN LAS MATRICULAS E INSCRIPCIONES DEL REGISTRO MERCANTIL

CERTIFICA:

NOMBRE : BIO-PHARMA CHEMICALS COLOMBIA S.A.S

N.I.T. : 900795819-0

DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

MATRICULA NO: 02495482 DEL 8 DE SEPTIEMBRE DE 2014

CERTIFICA:

RENOVACION DE LA MATRICULA : 4 DE JUNIO DE 2015

ULTIMO AÑO RENOVADO : 2015

CERTIFICA:

DIRECCION DE NOTIFICACION JUDICIAL : CL 90 NO. 12 28

MUNICIPIO : BOGOTA D.C.

EMAIL DE NOTIFICACION JUDICIAL : pedromancebo@biopharmachemicals.es

DIRECCION COMERCIAL : CL 90 NO. 12 28

MUNICIPIO : BOGOTA D.C.

EMAIL COMERCIAL : pedromancebo@biopharmachemicals.es

CERTIFICA:

CONSTITUCION: QUE POR DOCUMENTO PRIVADO NO. sin num DE ASAMBLEA CONSTITUTIVA DEL 21 DE MAYO DE 2014, INSCRITA EL 8 DE SEPTIEMBRE DE 2014 BAJO EL NUMERO 01865860 DEL LIBRO IX, SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD COMERCIAL DENOMINADA BIO-PHARMA CHEMICALS COLOMBIA S.A.S.

CERTIFICA:

REFORMAS:

DOCUMENTO NO.	FECHA	ORIGEN	FECHA	NO. INSC.
002/14	2014/12/04	ASAMBLEA DE ACCIONIST	2014/12/09	01891902

CERTIFICA:

Validez de Constancia del
Pilar
Puente
Trujillo

VIGENCIA: QUE EL TERMINO DE DURACION DE LA SOCIEDAD ES INDEFINIDO

CERTIFICA:

OBJETO SOCIAL: LA SOCIEDAD TENDRÁ COMO OBJETO PRINCIPAL: A. FABRICACIÓN, COMERCIALIZACIÓN, EXPORTACIÓN, E IMPORTACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS, PARA LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA E INDUSTRIAL. B. SUMINISTRO DE ALIMENTOS, BEBIDAS, LICORES Y TABACOS. C. LA ASESORÍA, CONSULTORÍA, ASISTENCIA TÉCNICA, PROMOCIÓN Y DESARROLLO DE CUALQUIER TIPO DE PROYECTO. D. EL DESARROLLO DE TODAS LAS ACTIVIDADES RELACIONADAS CON LAS RAMAS DE LA INGENIERÍA, ASÍ COMO EN TODO LO RELACIONADO CON LA ARQUITECTURA, INTERVENTORÍA, ESTUDIOS Y PROYECTOS ARQUITECTÓNICOS, EJECUCIÓN DE OBRAS CIVILES, ADMINISTRACIÓN Y/O COMERCIALIZACIÓN DE LOS PROYECTOS DE CONSTRUCCIÓN DE OBRAS CIVILES O ARQUITECTÓNICAS, ELÉCTRICAS, ELECTRÓNICAS, MECÁNICAS Y DEMÁS. E. LA OBTENCIÓN DE LICENCIAS, PERMISOS, CONCESIONES, BENEFICIOS O PARTICIPACIONES DE CUALQUIER NATURALEZA DE CONFORMIDAD CON LA LEGISLACIÓN COLOMBIANA PARA DESARROLLAR CUALQUIER ACTIVIDAD LÍCITA. F. LA REPRESENTACIÓN DE INSTITUCIONES NACIONALES E INTERNACIONALES PARA EL DESARROLLO DE SUS ACTIVIDADES. G. LA PROSPECCIÓN, EXPLORACIÓN, EXPLOTACIÓN, TRANSPORTE, BENEFICIO, TRANSFORMACIÓN Y COMERCIALIZACIÓN DE TODA CLASE DE MINERALES E HIDROCARBUROS Y EN GENERAL DE RECURSOS MINEROS Y PETROLÍFEROS EN EL TERRITORIO NACIONAL O EN EL EXTRANJERO, EN LOS TÉRMINOS DE LAS DISPOSICIONES VIGENTES; H. SER TITULAR, CEDENTE, O CESIONARIO DE CONTRATOS DE CONCESIÓN DE DERECHOS MINEROS, SER OPERADOR MINERO, LA EXPLOTACIÓN BAJO CUALQUIER TÍTULO, DE INSTALACIONES PORTUARIAS O DE OTRO TIPO PARA LA COMERCIALIZACIÓN DE MINERALES. I. LA INVERSIÓN DIRECTA O INDIRECTA EN CUALQUIER SECTOR DE LA ECONOMÍA. J. CELEBRAR CONTRATOS DE EMPRÉSTITO INTERNO Y EXTERNO O DE CUALQUIER OTRA NATURALEZA QUE SE REQUIERAN PARA EL DEBIDO CUMPLIMIENTO DE SU OBJETO SOCIAL. K. REALIZAR EN LOS MERCADOS NACIONALES E INTERNACIONALES LAS OPERACIONES COMERCIALES RELACIONADAS O CONEXAS CON SU OBJETO SOCIAL. L. CELEBRAR Y EJECUTAR TODOS LOS ACTOS CIVILES Y MERCANTILES CONVENIENTES O NECESARIOS QUE CONDUZCAN A REALIZAR SU OBJETO SOCIAL PRINCIPAL TALES COMO ADQUIRIR BIENES MUEBLES O INMUEBLES, GRAVAR SUS BIENES CON HIPOTECA Y PRENDA, CONTRAER OBLIGACIONES BANCARIAS Y COMERCIALES, EMITIR BONOS, EMITIR TÍTULOS REPRESENTATIVOS DE DERECHOS ESPECIALES DE PARTICIPACIÓN, GIRAR, ACEPTAR, ENDOSAR Y DESCARGAR TODA CLASE DE TÍTULOS VALORES; PARTICIPAR EN OTRAS SOCIEDADES, ADMINISTRARLAS O CONTROLARLAS, Y EN GENERAL CELEBRAR CUALQUIER ACTO O CONTRATO QUE TIENDA EN FORMA DIRECTA AL CUMPLIMIENTO DEL OBJETO SOCIAL. M. LLEVAR A CABO CUALQUIER ACTIVIDAD LÍCITA DENTRO Y FUERA DEL TERRITORIO NACIONAL. N. DESARROLLAR ACTIVIDADES SIMILARES, CONEXAS O COMPLEMENTARIAS; A SU VEZ PODRÁ PARTICIPAR COMO SOCIA EN SOCIEDADES CUYO OBJETO SOCIAL FUERE IGUAL, SIMILAR, CONEXO O COMPLEMENTARIO DE LAS ACTIVIDADES INDICADAS EN SU OBJETO SOCIAL. ASÍ MISMO, PODRÁ REALIZAR CUALQUIER OTRA ACTIVIDAD ECONÓMICA LÍCITA TANTO EN COLOMBIA COMO EN EL EXTRANJERO. LA SOCIEDAD PODRÁ LLEVAR A CABO, EN GENERAL, TODAS LAS OPERACIONES, DE CUALQUIER NATURALEZA QUE ELLAS FUEREN, RELACIONADAS CON EL OBJETO MENCIONADO, ASÍ COMO CUALESQUIERA ACTIVIDADES SIMILARES, CONEXAS O COMPLEMENTARIAS O QUE PERMITAN FACILITAR O DESARROLLAR EL COMERCIO O LA INDUSTRIA DE LA SOCIEDAD.

CERTIFICA:

CAPITAL:

** CAPITAL AUTORIZADO **

VALOR	:	\$300,000,000.00
NO. DE ACCIONES	:	1,000.00
VALOR NOMINAL	:	\$300,000.00

** CAPITAL SUSCRITO **

VALOR : \$300,000,000.00
NO. DE ACCIONES : 1,000.00
VALOR NOMINAL : \$300,000.00

** CAPITAL PAGADO **

VALOR : \$300,000,000.00
NO. DE ACCIONES : 1,000.00
VALOR NOMINAL : \$300,000.00

CERTIFICA:

REPRESENTACIÓN LEGAL: LA REPRESENTACIÓN LEGAL DE LA SOCIEDAD POR ACCIONES SIMPLIFICADA ESTARÁ A CARGO DE UNA PERSONA NATURAL O JURÍDICA, ACCIONISTA O NO, QUIEN TENDRÁ SUPLENTE, DESIGNADOS PARA UN TÉRMINO DE UN AÑO POR LA ASAMBLEA GENERAL DE ACCIONISTAS.

CERTIFICA:

** NOMBRAMIENTOS **

QUE POR DOCUMENTO PRIVADO NO. sin num DE ASAMBLEA CONSTITUTIVA DEL 21 DE MAYO DE 2014, INSCRITA EL 8 DE SEPTIEMBRE DE 2014 BAJO EL NUMERO 01865860 DEL LIBRO IX, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE

IDENTIFICACION

REPRESENTANTE LEGAL

MANCEBO COLOMA PEDRO MARTIN

C.E. 000000000558855

QUE POR ACTA NO. 006 DE ACCIONISTA UNICO DEL 22 DE SEPTIEMBRE DE 2015, INSCRITA EL 23 DE SEPTIEMBRE DE 2015 BAJO EL NUMERO 02021694 DEL LIBRO IX, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE

IDENTIFICACION

REPRESENTANTE LEGAL SUPLENTE

RAMIREZ ORJUELA HERNAN

C.C. 000000007526425

CERTIFICA:

SIN PERJUICIO EN LO DISPUESTO EN EL ARTICULO 164 DEL CODIGO DE COMERCIO, MEDIANTE ACTA NO. 0005 DE LA ASAMBLEA DE ACCIONISTAS, DEL 5 DE JUNIO DE 2015, INSCRITA EL 13 DE JUNIO DE 2015, BAJO EL NO. 01948122 DEL LIBRO IX, SE REMUEVE LA DESIGNACION DE RAMIREZ ORJUELA HERNAN COMO REPRESENTANTE LEGAL SUPLENTE.

CERTIFICA:

FACULTADES DEL REPRESENTANTE LEGAL: FACULTADES DEL REPRESENTANTE LEGAL Y DEL REPRESENTANTE LEGAL SUPLENTE: LA SOCIEDAD SERÁ GERENCIADA, ADMINISTRADA Y REPRESENTADA LEGALMENTE ANTE TERCEROS POR EL REPRESENTANTE LEGAL O POR EL REPRESENTANTE LEGAL SUPLENTE CUANDO POR ALGÚN MOTIVO EL REPRESENTANTE LEGAL NO PUDIERE ESTAR PRESENTE, QUIEN NO TENDRÁ RESTRICCIONES DE CONTRATACIÓN POR RAZÓN DE LA NATURALEZA NI DE LA CUANTÍA DE LO ACTOS QUE CELEBRE. POR LO TANTO, SE ENTENDERÁ QUE EL REPRESENTANTE LEGAL Y EL REPRESENTANTE LEGAL SUPLENTE PODRÁN CELEBRAR O EJECUTAR TODOS LOS ACTOS Y CONTRATOS COMPRENDIDOS EN EL

OBJETO SOCIAL O QUE SE RELACIONEN DIRECTAMENTE CON LA EXISTENCIA Y EL FUNCIONAMIENTO DE LA SOCIEDAD, TALES COMO LA REPRESENTACIÓN ANTE ENTIDADES BANCARIAS FINANCIERAS O CUALQUIER ORGANISMO DE COMERCIO NACIONAL O INTERNACIONAL, LO MISMO QUE ANTE LAS ENTIDADES GUBERNAMENTALES. EL REPRESENTANTE LEGAL Y EL REPRESENTANTE LEGAL SUPLENTE SE ENTENDERÁ INVESTIDO DE LOS MÁS AMPLIOS PODERES PARA ACTUAR EN TODAS LAS CIRCUNSTANCIAS EN NOMBRE DE LA SOCIEDAD, CON EXCEPCIÓN DE AQUELLAS FACULTADES QUE, DE ACUERDO CON LOS ESTATUTOS, SE HUBIEREN RESERVADO LOS ACCIONISTAS. EN LAS RELACIONES FRENTE A TERCEROS, LA SOCIEDAD QUEDARÁ OBLIGADA POR LOS ACTOS Y CONTRATOS CELEBRADOS POR EL REPRESENTANTE LEGAL Y EL REPRESENTANTE LEGAL SUPLENTE. LE ESTÁ PROHIBIDO AL REPRESENTANTE LEGAL Y AL REPRESENTANTE LEGAL SUPLENTE Y A LOS DEMÁS ADMINISTRADORES DE LA SOCIEDAD, POR SI O POR INTERPUESTA PERSONAL, OBTENER BAJO CUALQUIER FORMA O MODALIDAD JURÍDICA PRÉSTAMOS POR PARTE DE LA SOCIEDAD U OBTENER DE PARTE DE LA SOCIEDAD AVAL, FIANZA O CUALQUIER OTRO TIPO DE GARANTÍA DE SUS OBLIGACIONES PERSONALES.

CERTIFICA:

DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO EN EL CODIGO DE PROCEDIMIENTO ADMINISTRATIVO Y DE LO CONTENCIOSO Y DE LA LEY 962 DE 2005, LOS ACTOS ADMINISTRATIVOS DE REGISTRO AQUI CERTIFICADOS QUEDAN EN FIRME DIEZ (10) DIAS HABILES DESPUES DE LA FECHA DE INSCRIPCION, SIEMPRE QUE NO SEAN OBJETO DE RECURSOS.

* * * EL PRESENTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE * * *
* * * FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO * * *

INFORMACION COMPLEMENTARIA

LOS SIGUIENTES DATOS SOBRE PLANEACION DISTRITAL SON INFORMATIVOS
FECHA DE ENVIO DE INFORMACION A PLANEACION DISTRITAL : 25 DE ENERO DE 2016

SEÑOR EMPRESARIO, SI SU EMPRESA TIENE ACTIVOS INFERIORES A 30.000 SMLMV Y UNA PLANTA DE PERSONAL DE MENOS DE 200 TRABAJADORES, USTED TIENE DERECHO A RECIBIR UN DESCUENTO EN EL PAGO DE LOS PARAFISCALES DE 75% EN EL PRIMER AÑO DE CONSTITUCION DE SU EMPRESA, DE 50% EN EL SEGUNDO AÑO Y DE 25% EN EL TERCER AÑO. LEY 590 DE 2000 Y DECRETO 525 DE 2009.

RECUERDE INGRESAR A www.supersociedades.gov.co PARA VERIFICAR SI SU EMPRESA ESTA OBLIGADA A REMITIR ESTADOS FINANCIEROS. EVITE SANCIONES.

** ESTE CERTIFICADO REFLEJA LA SITUACION JURIDICA DE LA **
** SOCIEDAD HASTA LA FECHA Y HORA DE SU EXPEDICION... **

EL SECRETARIO DE LA CAMARA DE COMERCIO,
VALOR : \$ 4,800

PARA VERIFICAR QUE EL CONTENIDO DE ESTE CERTIFICADO CORRESPONDA CON LA INFORMACION QUE REPOSA EN LOS REGISTROS PUBLICOS DE LA CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA, EL CODIGO DE VERIFICACION PUEDE SER VALIDADO POR SU DESTINATARIO SOLO UNA VEZ, INGRESANDO A WWW.CCB.ORG.CO

ESTE CERTIFICADO FUE GENERADO ELECTRONICAMENTE CON FIRMA DIGITAL Y



CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE NORTE

CODIGO DE VERIFICACION: 0487669392124E

7 DE MARZO DE 2016 HORA 11:04:20

R048766939

PAGINA: 3 de 3

* * * * *

CUENTA CON PLENA VALIDEZ JURIDICA CONFORME A LA LEY 527 DE 1999.

FIRMA MECANICA DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1995 Y LA
AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y
COMERCIO, MEDIANTE EL OFICIO DEL 18 DE NOVIEMBRE DE 1996.

Constante Peña A.

MÉTODO DE OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE MATERIAL PREGRAFÍTICO, ÓXIDO DE GRAFENO O GRAFENO A PARTIR DE ANTRACITA Y PRODUCTOS OBTENIDOS POR DICHO MÉTODO

5

DESCRIPCIÓN

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se sitúa dentro del sector de la industria del carbón/petróleo y sus derivados. En particular, está relacionada con los métodos de preparación de óxidos de material pregrafítico, óxidos de grafeno y grafenos.

10 La aplicación de esta invención está dirigida a numerosos sectores (imagen, microelectrónica, catálisis) debido al elevado potencial de los grafenos para ser utilizados tanto en sectores emergentes (imagen, microelectrónica) como en la implementación de otros existentes (catálisis, energía, etc.).

15 ESTADO DE LA TÉCNICA

El grafeno, (lámina de carbono con hibridación sp^2 y espesor monoatómico) ha suscitado un gran interés en los últimos años debido a las extraordinarias propiedades electrónicas y mecánicas que presenta. Estas lo hacen interesante para multitud de aplicaciones, como conversión y almacenamiento de energía

20 (celdas solares, supercondensadores), electrónica (circuitos basados en grafeno), etc. (ver por ejemplo Cambior R., Hoeye S.V., Hotopan G., Vázquez C., Fernández M., Las Heras F., Alvarez P., Menéndez R. Microwave frequency tripler based on a microstrip gap with graphene. J. Electromag. Waves Appl. 2011, 25 (14-15), 1921-1929).

25 Uno de los problemas en la implantación de los sistemas mencionados anteriormente a escala industrial es que el grafeno pueda ser fabricado a media o gran escala. La preparación a gran escala de grafeno es, hoy en día, uno de los mayores retos de la investigación en este campo.

En la actualidad la preparación de grafeno a partir de grafito o derivados

30 grafíticos por métodos químicos es la vía que más fácilmente permite un escalado en la producción y garantiza su explotación industrial a gran escala. En particular la oxidación/exfoliación de un grafito es la metodología más extendida. En ese

proceso se genera tras la oxidación de un grafito un óxido de grafito, material con estructura laminar tridimensional de grafito pero con sus láminas oxidadas tanto en bordes como en planos basales. La separación de las láminas y formación del material denominado óxido de grafeno se produce durante la exfoliación, mientras

- 5 que la reducción del óxido de grafeno unilaminar, que puede ser producida por distintos métodos, da lugar al grafeno. Más aún, el óxido de grafito y el óxido de grafeno son materiales que en sí tienen mucho interés (ver por ejemplo González Z., Botas C., Alvarez P., Roldán S., Blanco C., Santamaría R., Granda M., Menendez R. Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in vanadium
10 redox flow batteries. Carbon, 2012, 50 (3),828-834).

Se pueden encontrar numerosas referencias a la utilización de grafitos y materiales gráfiticos como precursores en la preparación de grafeno. La oxidación de grafito con un agente oxidante fuerte para dar lugar al óxido de grafeno se conoce desde el siglo XIX. Este método consiste en el tratamiento de un grafito

- 15 con ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico concentrado y clorato potásico (Staudenmaier L., Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1898, 31, 1481-1487). Desde entonces son numerosas las variaciones que ha sufrido esta metodología, con la idea principal de reducir la peligrosidad y dificultades de manejo de los reactivos utilizados. Destaca el conocido "método de
20 Hummers" que utiliza para el tratamiento del grafito nitrato de sodio, permanganato potásico y ácido sulfúrico concentrado (Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80 (6), 1339-1339).

Otras alternativas que también utilizan grafito pueden ser la intercalación/exfoliación (US2009/0028778A1) o exfoliación micromecánica

- 25 (Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, 2004, 305 (5686), 666-669) si bien esta última no es fácilmente escalable. Alternativas al grafito tanto natural como sintético hasta el momento son solo otros materiales gráfiticos como nanofibras de carbono y segmentos cortos de fibras de
30 carbono gráficas (US2009/0028778A1). Solo en algunos ejemplos en los que se utilizan procedimientos mecánicos para la formación de grafeno a partir de grafito (US2010/0176337) se sugiere la posibilidad de utilización de derivados no

grafitizados (pregrafíticos), si bien no se ha demostrado en ningún momento su viabilidad.

La principal característica que hace al grafito un material interesante en la preparación de grafenos es su estructura policristalina y anisótropa, compuesta de

5 láminas de carbono (carbono unido covalentemente por enlaces sp^2 tipo grafeno) pero apiladas tridimensionalmente mediante fuerzas relativamente fuertes de van der Waals. Las dimensiones cristalinas tanto de la lámina (eje a) y de apilamiento (eje c) y una distancia interplanar aproximada de 0.34 Å definen cada grafito y se relacionan con las propiedades de la monolámina de grafenos de él obtenida

10 (Botas C., Alvarez P., Blanco C., Santamaria R., Granda M., Ares P., RodríguezReinoso F., Menéndez R. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. Carbon, 2012, 50 (1), 275-282). La materia prima, en cuanto lo que se refiere a grafitos naturales, se ve condicionada por su escasa disponibilidad (China, India, etc.) y localización (aspectos geopolíticos). Por otra

15 parte, el alto contenido en cenizas y otras impurezas que suelen presentar puede deteriorar las propiedades de las láminas de grafeno. Por otro lado, la preparación de grafitos sintéticos a partir de precursores de carbono grafitizables (coques principalmente que son materiales precursores de coques obtenidos a más baja temperatura) requiere la utilización de temperaturas en torno a los 2.800-3.000°C

20 para obtener una estructura completamente grafitica, lo que supone un importante costo energético y económico.

Materiales grafiticos como fibras de carbono o nanofibras de carbono suponen un coste elevado.

A diferencia de los materiales grafiticos que presentan una estructura

25 altamente ordenada, los materiales pregrafíticos presentan únicamente cierta ordenación (materiales anisótropos) con valores de L_c y L_a que pueden oscilar entre alrededor de 3,66 nanómetros (nm) y alrededor de 5,36 nanómetros para L_c , con distancias interplanares entre alrededor de 0,345 a 0,337 nanómetros. Estos materiales pregrafíticos son excelentes precursores de grafitos a través de

30 tratamientos térmicos a temperaturas en torno a 2.500-2.800°C. Sin embargo, hasta el momento no se habían utilizado directamente, sin etapa de grafitización, en la preparación de grafenos.

Teniendo en cuenta las divulgaciones del estado de la técnica cabría esperar que la obtención de grafeno a partir de un material pregrafítico, sin etapa de grafitización, no tendría lugar con un rendimiento elevado o, de poder realizarse, presentaría problemas técnicos adicionales que dificultarían su implantación a escala industrial debido a la ordenación únicamente parcial de su estructura, a diferencia de la ordenación altamente ordenada de los materiales grafíticos utilizados hasta el momento.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se basa en que los inventores han demostrado que es posible la obtención de grafeno mediante la transformación de un material pregrafítico, que no ha sido sometido a un tratamiento de grafitización, y todo ello basándose en procedimientos tradicionales pero de manera más eficiente y rentable. Más aún, los procedimientos seguidos (similares a los convencionales) tienen lugar a una temperatura inferior a 1.500°C , o inferior a 1.200°C , e incluso inferior a 1.000°C , con lo que se garantiza que en ningún momento se pueda producir la grafitización del material pregrafítico.

En el método descrito en la presente invención se pueden obtener además del grafeno otros productos como son el óxido del material pregrafítico de partida y óxido de grafeno, materiales de gran valor por sí mismos.

La presente invención proporciona un método ventajoso de obtención del producto seleccionado del grupo que consiste en óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno y grafeno, ya que los materiales pregrafíticos están fácilmente disponibles comercialmente, son muy abundantes y su fabricación es mucho más barata que la de grafito sintético u otros materiales grafíticos de alto precio (requerimiento de una etapa de grafitización) o de disponibilidad estratégica limitada (como el grafito natural).

La utilización de materiales pregrafíticos como alternativa al grafito y otros materiales grafíticos presenta numerosas ventajas económicas, medioambientales, energéticas y estratégicas ya que son productos que se comercializan para numerosas aplicaciones estándar en la industria actual (ánodos para la industria del aluminio, etc.), lo que garantiza su producción.

Además, en su preparación se requieren necesidades energéticas menores,

temperaturas más bajas, que para la obtención de grafito sintético. El interés económico de la implantación del método de la presente invención es, pues, muy alto.

Por tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a un método, en adelante método de la invención, de obtención de grafeno que comprende el tratamiento de un material pregrafítico mediante su separación laminar a una temperatura inferior a 1.500°C, preferiblemente inferior a 1.200°C, más preferiblemente inferior a 1.000°C.

En una realización preferida y previamente al tratamiento del material pregrafítico se lleva a cabo una molienda o tamizado este material pregrafítico hasta al menos un tamaño de 100 pm o menor, más preferentemente entre 70-100 micras (pm), de esta forma el tratamiento posterior es más rápido.

La separación laminar se puede llevar a cabo mediante exfoliación, intercalación o choque térmico, entre otras técnicas conocidas por cualquier experto en la materia. Preferiblemente la separación laminar se lleva a cabo mediante exfoliación con disolvente, por ejemplo y sin limitarse a isopropanol, acetato de etilo o N-metil-pirrolidona, entre otros, más preferiblemente el disolvente es N-metil-pirrolidona, y aún más preferiblemente en la exfoliación se utiliza ultrasonidos.

Con el método de la presente invención, además de la obtención directa del grafeno mediante la transformación del material pregrafítico, se pueden obtener otros productos como por ejemplo el óxido del material pregrafítico y/o el óxido de grafeno, mediante la adición de etapa intermedias de reacción. Por tanto, en otra realización particular, el método de la invención además comprende las siguientes etapas:

- a) opcionalmente molienda o tamizado del material pregrafítico hasta al menos un tamaño de 100 micras (pm), preferentemente entre 70-100 micras (pm).
- b) transformación oxidante del material pregrafítico o del material pregrafítico en su óxido correspondiente,

c) opcionalmente separación y/o purificación del óxido sólido obtenido en la oxidación del material pregrafítico de b),

d) obtención de óxido de grafeno a partir del óxido sólido obtenido en b) o c), y

5 e) obtención de grafeno a partir del material pregrafítico o del material pregrafítico de a) o a partir del óxido de grafeno de d);

donde la temperatura en cualquiera de las etapas es inferior a 1.500°C , preferiblemente inferior a 1.200°C , más preferiblemente inferior a 1.000°C .

10 En una realización más preferida, las etapa a) y/o la etapa c) no son opcionales en dicho método y aún que no son esenciales mejoran la efectividad de las etapas posteriores.

Por tanto, una realización particular de la presente invención lo constituye un método de obtención de un producto seleccionado del grupo que consiste en óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno y grafeno, caracterizado por que
15 se inicia a partir de un material pregrafítico, no utiliza temperaturas superiores a 1.500°C , preferiblemente inferiores a 1.200°C y aún más preferiblemente inferior a 1.000°C , en ninguno de los pasos del método y que comprende las siguientes etapas:

20 a) molienda o tamizado del material pregrafítico hasta al menos un tamaño de 100 micras (pm), preferentemente entre 70-100 micras (pm),

b) transformación oxidante del material pregrafítico de a) en su óxido correspondiente,

c) separación y/o purificación del óxido sólido obtenido en la oxidación del material pregrafítico de b),

25 d) obtención de óxido de grafeno a partir del óxido sólido obtenido en c), y

e) obtención de grafeno a partir del óxido de grafeno de d).

Un objeto particular lo constituye el método de la invención donde el material pregrafítico de a) es antracita, material con mayor disponibilidad que el grafito u otros materiales grafiticos habituales en la fabricación de grafeno.

30 Estas antracitas pueden ser de diferentes orígenes geográficos. Diferentes antracitas pueden tener distinto grado de ordenamiento cristalino, siendo siempre mayores a los otros tipos e carbón mineral.

En el método de la presente invención también puede utilizarse cualquier

otro material pregrafítico obtenido a partir de otras materias primas como breas de petróleo o breas sintéticas, así como materiales pregrafíticos obtenidos por otros procedimientos, como tratamientos térmicos de precursores a temperaturas por debajo de los 1.000°C o tratamientos de precursores orgánicos aromáticos a presión.

Otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención donde el método se utiliza para obtener grafeno y donde el material pregrafítico es antracita.

En una realización preferida de la invención, el método de la invención se utiliza para producir grafeno y comprende una etapa a) de molienda o tamizado de antracita como material pregrafítico con un tamaño de partícula entre 70-100 micras (μm).

En el método de la presente invención también puede utilizarse el material pregrafítico sin controlar el tamaño de partícula. En este caso pueden ser necesarios tiempos de reacción más largos, o reactivos más oxidantes a los indicados como preferidos en la presente solicitud de patente. Así, otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención en el que la etapa a) de molida o tamizado se suprime, y se inicia el método directamente en la etapa b).

Los materiales pregrafíticos utilizados como precursores en el método de la presente invención pueden transformarse en óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno o grafeno a través de procedimientos descritos en el estado de la técnica que comprendan la utilización como materiales de partida de grafitos o materiales graníticos. Por ejemplo, la separación de sus láminas mediante intercalación, choque térmico, etc. Así mismo también pueden obtenerse por métodos descritos para la preparación de grafeno, por ejemplo, reducción química, exfoliación y reducción térmica de óxido de antracita, reducción con hidrógeno, etc. Véanse por ejemplo la referencia US2009/0028778A1.

Otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención en el que la etapa b) de transformación oxidante del material pregrafítico de a) en su óxido correspondiente se lleva a cabo mediante, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, una técnica perteneciente al siguiente grupo: tratamiento o reducción química, intercalación, choque térmico, exfoliación y reducción térmica de óxido de

antracita y reducción con hidrógeno.

Una realización particular de la invención lo constituye el método de la invención donde la etapa b) de transformación del material pregrafítico de a) en su óxido correspondiente mediante tratamiento químico de los materiales pregrafíticos se lleva a cabo utilizando como reactivos nitrato de sodio, permanganato potásico, ácido sulfúrico, agua oxigenada, agua destilada, y agua desionizada (Mili-Q), si bien el procedimiento no está limitado a estos reactivos.

En una realización aún más preferida, el método de la presente invención etapa b) de transformación del material pregrafítico de a) en su óxido correspondiente se lleva cabo mediante un tratamiento químico que utiliza relaciones en peso de material pregrafítico/nitrato de sodio/permanganato de potasio de entre 1/1/7 a 1/1/3 dependiendo del material pregrafítico. Los volúmenes de reacción preferentes se corresponden con un 20 vol% de ácido sulfúrico y un 80 vol% de agua oxigenada al 3%, siendo los porcentajes en volumen expresados respecto al volumen total de reacción, o también un 20 vol % de ácido sulfúrico y un 8 vol% de agua oxigenada y 72% de agua destilada, de nuevo expresados respecto al volumen total de la reacción, pudiendo variarse estas proporciones dependiendo preferentemente de las características del material.

Otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención en el que la etapa c) de separación y/o purificación del óxido sólido obtenido en la oxidación del material pregrafítico de b) se lleva a cabo mediante, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, una técnica perteneciente al siguiente grupo: centrifugación y posterior decantación del sobrenadante, ultracentrifugación o diálisis.

En otra realización preferida, el método de la invención permite la separación del óxido procedente de la oxidación del material pregrafítico, preferiblemente antracita sólido. Preferentemente esta separación se puede realizar mediante centrifugación y posterior decantación del sobrenadante. Si no es posible separar el material oxidado sólido por centrifugación, se puede realizar la separación por ultracentrifugación, preferiblemente a velocidades elevadas, o diálisis.

En otra realización preferida, el método de la invención comprende la

purificación del óxido procedente de la oxidación del material pregrafítico, preferiblemente antracita. En una realización aún más preferida, esta purificación tiene lugar mediante la repetición de las secuencias de separación de los óxidos anteriormente mencionada, previa adición de agua desionizada, hasta que el agua
5 separada por decantación tenga pH neutro. Sin embargo, también puede utilizarse otro tipo de agua, así como cualquier otra metodología tal como, por ejemplo, filtración, diálisis o adición de otros disolventes, para lavar el óxido de grafito obtenido.

Otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención
10 en el que la etapa c) de separación y/o purificación se suprime.

Una realización particular de la invención lo constituye el método de la invención donde material pregrafítico es antracita y el producto obtenido es óxido de antracita. Este óxido de antracita se obtiene tras las etapas a), b) y c).

Otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención
15 en el que la etapa d) de obtención de óxido de grafito a partir del óxido sólido obtenido en c) se lleva a cabo mediante la separación de las láminas del óxido de grafito.

Otra realización particular de la invención lo constituye el método de la invención en el que la separación de las láminas del óxido de grafito de la etapa
20 d), se lleva a cabo mediante una técnica, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, perteneciente al siguiente grupo:—exfoliación y choque térmico. Además, en este sentido el método descrito en esta solicitud de patente puede comprender la separación de las láminas del óxido de grafito, acompañado de una reducción de grupos funcionales oxigenados, por ejemplo
25 mediante tratamiento térmico del óxido del material sin exfoliar. Véanse por ejemplo la referencia US2009/0028777A1.

En una realización aún más preferida, la separación de las láminas del óxido grafito la etapa d) del método de la invención se lleva a cabo mediante la exfoliación de los óxidos preparados a partir de material pregrafítico,
30 preferiblemente antracitas, preferentemente, mediante tratamiento en ultrasonidos.

Preferiblemente, durante periodos comprendidos entre 60 minutos y ocho horas para producir el óxido de grafeno correspondiente.

El método de la invención permite obtener óxidos procedentes de antracita conteniendo preferentemente agrupaciones de 10-20 láminas con tamaños que varían entre los 500 nanómetros y las 20 micras, dependiendo preferentemente del material pregrafítico de partida. Mientras que los óxidos de grafeno se presentan preferentemente en forma de monocapa o bi-tri capas, todas ellas con una altura de capa que puede variar entre los 0,6 y 3 nanómetros. Las medidas del tamaño y agrupación de las láminas de óxido de grafeno y óxidos procedente de antracita se determinan preferentemente por microscopia de fuerza atómica (AFM). El análisis mediante espectroscopia reman determinó que las relaciones de intensidad obtenidas entre la banda que se asigna a la presencia de defectos en lámina -banda D- y la que se asigna a carbono tipo grafito -banda G- (relación denominada Id/Ig) se sitúa entre los valores 0,9 y 1 dependiendo del material de que se trate (Green Deter, Johnson A. Catherine and Thomas Mark. Applications of Resonance Raman microprobe spectroscopy to the characterization of coals and cokes. Fuel, 1983, 62, 1013-1023). El número de átomos de oxígeno por cada 100 átomos de carbono en cada material se sitúa preferentemente entre los 17 y 24 átomos. El oxígeno remanente en lámina está preferentemente formando parte de grupos funcionales tipo alcohol, epoxi y ácidos en proporciones variables según la muestra de la que se trate y que han sido determinadas mediante espectroscopia fotónica de RX (XPS). Los valores mencionados para esos materiales se sitúan en el orden de los presentados por óxidos de grafito y óxidos de grafeno preparados a partir de grafitos y materiales grafiticos.

Otra realización particular de la invención lo constituye el método de la invención donde el material pregrafítico es antracita y el producto obtenido es óxido de grafeno. Este óxido de grafeno se obtiene tras las etapas a), b), c) y d).

Otro objeto particular de la invención lo constituye, el método de la invención en el que la etapa e) de Obtención de grafeno a partir del óxido de grafeno de d) se lleva a cabo mediante una técnica de reducción perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: como reducción química,

con hidrógeno, electroquímica y combinaciones de ellas. Véanse ejemplos de reducciones de óxidos de grafito y óxidos de grafeno en la 10 referencia W02011/016889A2.

Una realización particular de la invención lo constituye el método de la invención en el que la etapa e) obtención de grafeno consiste en una técnica de reducción térmica del óxido de grafeno en las siguientes condiciones:

- i. temperatura en el rango de 800-1.500°C, preferentemente entre 800-1.000°C, o más preferentemente 1.000°C, con rampas de calentamiento en torno a los 1°C-30°C minutos', preferentemente 5°C por minuto;
- 10 ii. tiempo de residencia a la temperatura final de entre 0 a 2 horas, preferentemente durante 1 hora, y
- iii. bajo una atmósfera inerte como, por ejemplo, nitrógeno.

Además, podrían utilizarse en lugar de la atmósfera inerte mencionada otras condiciones de reacción como, por ejemplo, otros gases como argón o combinaciones de gases inertes con gases reductores como hidrógeno. Por otro lado, también pueden utilizarse un rango .s amplio de temperaturas, tiempos de residencia o rampas de calentamiento. Ver por ejemplo la referencia US806696482.

El método descrito en esta solicitud de patente permite obtener, preferentemente, grafenos en forma de monocapas de altura entre 0,6-3,0 nanómetros determinado por AFM. El porcentaje de átomos de oxígeno por cada 100 átomos de carbono en el grafeno se sitúan preferentemente por debajo del 3% con grupos funcionales tipo pirona, calculado mediante análisis espectroscopia fotónica RX(XPS). Los valores obtenidos se sitúan en el orden de los presentados por grafenos preparados a partir de grafitos y materiales grafiticos.

Otro objeto de la invención lo constituye el producto obtenido mediante el método de la invención, en adelante producto de la invención, donde el producto pertenece al siguiente grupo: un óxido del material pregrafítico de partida, óxido de grafeno Y grafeno.

Finalmente, otro objeto de la invención lo constituye el uso del producto de la invención para aplicaciones como, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, las pertenecientes al siguiente grupo: catalizadores, dispositivos 10 de imagen, de microelectrónica y de almacenamiento de energía. Otros ejemplos pueden identificarse utilizando, por ejemplo, las referencias Han D.L., Yan L.F., Chen W.F., A W. Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state. Carbohydr. Polym., 2011, 83, 65, 658 y González Z., Botas C., Alvarez P., Roldán S., Blanco C., Santamaria R., Granda M., Menendez R. Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in vanadium redox flow batteries. Carbon, 2012, 50 (3), 828-834.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Imagen de microscopía óptica realizada con luz polarizada de las antracitas utilizadas como precursores para la preparación de óxidos de antracita, 15 óxidos de grafeno y grafenos mostrando la anisotropía, relacionada con los tamaños de los dominios pregrafíticos

Figura 2.- Imágenes de microscopía de fuerza atómica de derivados de una antracita comercial: a) óxido de antracita -OGfc-, b) perfil correspondiente a (a), c) óxido de grafeno -OGc- y d) perfil de la línea indicada en (c).

20 Figura 3.- Curvas de análisis termogravimétrico de los óxidos de grafeno obtenidos a partir de antracita comercial (OGc)

Figura 4.- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los óxidos de grafeno obtenidos a partir de antracitas

25 Figura 5.- Imagen de microscopio electrónica de transmisión (TEM), de grafeno reducido térmicamente -TROGc- a partir de un óxido de grafeno antracítico.

Figura 6.- Imágenes de microscopía de fuerza atómica de un derivado de una antracita preparado a partir de una antracita carboquímica mediante exfoliación con NMP -Gex- a) imagen, b) perfil correspondiente.

30 Figura 7.- Espectro Raman de un derivado de una antracita preparada a partir de una antracita mediante exfoliación con NMP -Gex-.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

A continuación se describe una serie de ensayos realizados por los inventores, que son representativos de la efectividad del método de la invención para la utilización de materiales pregrafíticos para la preparación de grafeno, óxido de grafeno u óxido de materiales pregrafíticos. Estos ejemplos están ilustrados en las Figuras 1-4 y en las Tablas 1 y 2, y no deberían limitar la aplicación de la presente invención, la cual se define de acuerdo a las reivindicaciones correspondientes.

Ejemplo 1.- Utilización de antracita como material pregrafítico para la producción de su óxido y óxido de grafeno por vía química.

La antracita carboquímico utilizado como material pregrafítico de partida es comercial y se ha obtenido industrialmente a partir de derivados de alquitrán de hulla. Su composición elemental es 98,36% en carbono, 0,06% de hidrógeno, 0,88% de nitrógeno, 0,19% de azufre y 0,23% de oxígeno, y presenta un contenido en cenizas del 0,26% (Tabla 1). El espectro reman muestra una relación de ID/1G de 0,82 (Tabla 1). Mediante XRO se determinó que muestra una altura 10 interplanar de 4,19 nanómetros y con espacios interplanares de 0,34 nanómetros (Tabla 1). La microestructura cristalina del material pregrafítico se determinó mediante microscopía óptica de luz polarizada (Figura 1a) en la que se aprecia una estructura de dominios fluidos con temarios que pueden superar 1 cm de longitud y 50 micras de anchura.

La obtención del óxido de antracita a partir de antracita se realizó de la siguiente manera. En un matraz provisto de agitación magnética y a 0°C se adicionan 120 mililitros de ácido sulfúrico, 2,5 gramos del antracita molida y tamizada por debajo de 75 micras y 2,5 gramos de nitrato de sodio y se agita la mezcla durante 5 minutos.

Una vez transcurrido el tiempo se adicionan lentamente 15,8 20 gramos de permanganato de potasio, se sube la temperatura a 35°C y se deja con agitación durante 3 horas. Posteriormente, se adicionan a la mezcla 500 mililitros de agua oxigenada al 3%, y se deja nuevamente bajo agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. Una vez terminada la reacción se trasvasa la mezcla a sendos tubos de centrífuga y se centrifugan a 4.700 revoluciones por minuto

25 durante 1 hora. Al sólido obtenido una vez decantado se adiciona agua destilada hasta completar el tubo de centrífuga y se repite el procedimiento de centrifugación anterior hasta obtener un pH de la disolución decantada alrededor 6-7 (medido con papel indicador de pH). En ese momento se adiciona agua destilada y desionizada y

se repite de nuevo el procedimiento de centrifugado.

El sólido así obtenido es el óxido proveniente de antracita y se denominó OGfc. Este sólido se caracterizó mediante distintas técnicas. El número de laminas apiladas y sus dimensiones se determinaron mediante AFM (Figura 2a, b). Se observa la formación de un material de dimensiones medias en torno a las 10-100 micras de longitud y 0,25 micras de ancho, constituido por 10-12 láminas apiladas (suponiendo un espesor de lámina *en torno a* los 1,3 nanómetros). Es interesante destacar la formación de estructuras tipo «aguja» que recuerdan a las estructuras microcristalinas observadas para esta antracita por microscopía óptica.

Para la obtención de óxido de grafeno el OGfc se sometió a un tratamiento con ultrasonidos a temperatura ambiente durante 60 minutos. Ese tiempo es el requerido para la separación de las láminas y formación del óxido de grafeno

correspondiente, denominado OGc. Esto se confirma mediante AFM (Figura 2c,d), donde se observa la presencia mayoritaria de monolaminas de grafeno con tamaños superficiales que rondan la micra, y una altura de capa de 1,04,4 nanómetros, similar a otros óxidos de grafeno obtenidos a partir de grafitos.

El análisis de microscopia raman, mostrando un perfil semejante al de otros óxidos de grafeno, muestra la presencia de las dos bandas características del óxido de grafeno (banda de defectos D y banda de orden gr...o G), con una relación de intensidades entre ellas (I_d/I_g) de 0,93 (Tabla 2).

Mediante análisis termogravimétrico se determinaron las pérdidas de peso de grupos funcionales oxigenados (Figura 3) y se obtuvieron unos perfiles

semejantes a los obtenidos para otros óxidos de grafeno. La caracterización de dichos grupos funcionales se realizó mediante XPS (Tabla 2). La relación C/O atómica calculada fue de 3,17. La deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al carbono C1s obtenida también por XPS (Tabla 2) muestra un contenido en C_{sp^2} de 48,17, mientras que los grupos funcionales oxigenados predominantes son C-OH (14,91%) y C(O)OH (14,39%).

Las imágenes de microscopia electrónica de Transmisión de OGc se muestran en la Figura 4a.

Ejemplo 2.- Reducción térmica de un óxido de grafeno obtenido a partir de un óxido de antracita.

En este ejemplo se utiliza como producto de partida un óxido de grafeno obtenido a partir de una antracita –OGac-, obtenido según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

La reducción de óxido de antracita se realizó mediante tratamiento térmico de la siguiente manera: 0.5 gramos de OGac se introducen en un horno tubular bajo una atmosfera inerte de nitrógeno y calientan hasta alcanzar una temperatura de 1000C siguiendo una rampa de calentamiento de 5C por minuto. Una vez alcanzada esta temperatura se mantiene durante 1 hora y se enfría a temperatura ambiente para dar lugar al óxido de grafeno parcialmente reducido (grafeno) denominado TGac. En la figura 5 se observa la imagen del TEM del mismo, y se comprueba la estructura en forma de monocapa arrugada típica de grafenos reducidos térmicamente partir de óxidos de grafeno comerciales.

La relacion I_d/I_g calculada por raman para este TRGac es de 0.99 (Tabla 2). La cuantificación de la relación atómica C/O para este grafeno reducido térmicamente a 1000 C, calculada mediante XPS (Tabla 2) es de 11.80, lo que está de acuerdo con la eliminación de grupos funcionales ocurrida debido a la descomposición de los mismos con la temperatura. La deconvolucion del espectro C1s XPS muestra un contenido mayoritario de los enlaces sp^2 , lo que demuestra la reconstrucción de la estructura grafítica dentro de la lámina, de manera análoga a lo obtenido en la reducción térmica de óxidos de grafeno a partir de grafitos.

Ejemplo 3.-Utilización de antracita como materia prima para la producción de grafeno por exfoliación con disolvente.

La antracita utilizada como material de partida es la misma que la descrita en el ejemplo 1 (características descritas en la Tabla 1 y la Figura 1).

La obtención del grafeno a partir de antracita se realizó de la siguiente manera. En un matraz provisto de agitación magnética se introducen 50 miligramos de la antracita molida y tamizada por debajo de 75 micras y 100 mililitros de N-metil-pirrolidinona (NMP). La mezcla se sometió a un tratamiento con ultrasonidos a temperatura ambiente durante 2 horas. Ese tiempo es el requerido para la separación de las láminas y formación del grafeno exfoliado por disolvente que denominamos Gex. Una vez transcurrido ese tiempo se trasvasa la mezcla a sendos tubos de centrifuga y se centrifuga a 13.500 revoluciones por minuto durante 1 hora. El sólido obtenido se decanta y se repite el proceso de centrifugado 3 veces con 25 mililitros de NMP limpio cada vez y eliminando el disolvente por decantación antes de la adición del nuevo

disolvente. La operación se repite 3 veces más con isopropanol como disolvente en lugar de NMP. Al sólido obtenido se añaden 100 mililitros de isopropanol y la disolución se centrifuga a 3.500 revoluciones por minuto durante 5 minutos. El final sólido obtenido se desecha y la disolución se caracterizó mediante distintas técnicas.

- 5 El análisis de la muestra mediante AFM (Figura 6) confirma la exfoliación de la antracita y la formación de monoláminas. Es interesante destacar que la altura media de lámina es de 0,8 nanómetros, menor que las observadas para los óxidos de grafeno, y que se corresponden con las alturas de los grafenos exfoliados con disolvente a partir de grafito. Los tamaños medios de lámina se sitúan entre los 800 nanómetros y las 1,1 micras.

El análisis de microscopía Raman, mostrando un perfil semejante al de los grafenos, muestra la presencia de las dos bandas características (banda de defectos D y banda de orden gráfico G) (Fig. 10).

- 15 Tabla 1.- Datos de análisis elemental, raman y difracción de rayos X, correspondientes a la antracita de partida:

		Cqç
	C (%)	98,36
	H (%)	0,06
	N (%)	0,88
	S (%)	0,19
	O (%)	0,23
	Cenizas	0,26
ID/IG		0,82
Raman	W _D (cm ⁻¹)	1349
	W _G (cm ⁻¹)	1580
XRD	2θ	25,71
	d ₀₀₂ (nm)	0,34
	Lc (nm)	4,19

- 20 Tabla 2.- Relación de bandas D y G (Id/Ig) obtenidas a partir de los espectros de raman, y datos de XPS (incluyendo resultado de las deconvoluciones del pico de alta

resolución Cls) correspondiente a los óxidos de grafeno obtenidos a partir de antracita comercial (OGac) y grafeno reducido térmicamente (TRGac).

	OGac	TRGac
ID/IG	0,93	0,99
Raman WD (CM-1)	1349	1342
WG(cm-1)	1588	1592
XPS O/O	3,17	11,80
Csp2 (%)	48,17	80,24
Csp3 (%)	15,03	14,03
G-OH (%)	14,91	5,43
C-O-C (%)	7,79	0,28
C(O) OH (%)	14,39	--

5

10

15

20

25

REIVINDICACIONES

- 1.- Método de obtención de grafeno que comprende el tratamiento de un material pregrafítico mediante su separación laminar a una temperatura inferior a 1.500°C, preferiblemente inferior a 1.200°C, más preferiblemente inferior a 1.000°C.
- 5 2.- Método según la reivindicación 1, donde previo al tratamiento se lleva a cabo una molienda o tamizado del material pregrafítico hasta al menos un tamaño de 100 µm, preferentemente entre 70-100 micras (µm).
- 3.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde la separación laminar se lleva a cabo mediante exfoliación, intercalación o choque térmico.
- 10 4.- Método según la reivindicación 3, donde la separación laminar se lleva a cabo mediante exfoliación con disolvente.
- 5.- Método según la reivindicación 4, donde además se utiliza ultrasonidos.
- 6.- Método según la reivindicación 1, donde además comprende las siguientes etapas:
 - a) opcionalmente molienda o tamizado del material pregrafítico hasta al menos
 - 15 un tamaño de 100 micras (µm), preferentemente entre 70-100 micras (µm),
 - b) transformación oxidante del material pregrafítico o del material pregrafítico de a) en su óxido correspondiente,
 - c) opcionalmente separación y/o purificación del óxido sólido obtenido en la oxidación del material pregrafítico de b),
 - 20 d) obtención de óxido de grafeno a partir del óxido sólido obtenido en b) o c), y
 - e) obtención de grafeno a partir del material pregrafítico o del material pregrafítico de a) o a partir del óxido de grafeno de d);

donde la temperatura en cualquiera de las etapas es inferior a 1.500°C, preferiblemente inferior a 1.200°C, más preferiblemente inferior a 1.000°C.
- 25 7.- Método según la reivindicación 6, donde se lleva a cabo la etapa a) y/o la etapa c) en dicho método.
- 8.- Método de obtención de un producto seleccionado del grupo que consiste en óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno y grafeno caracterizado por que se inicia a partir de un material pregrafítico. No utiliza temperaturas superiores a 1.500°C
- 30 en ninguno de los pasos del método y por qué comprende las siguientes etapas:
 - a) molienda o tamizado del material pregrafítico hasta al menos un tamaño de 100 micras (µm), preferentemente entre 70-100 micras (µm),
 - b) transformación oxidante del material pregrafítico de a) en su óxido correspondiente,
 - 35 c) separación y/o purificación del óxido sólido obtenido en la oxidación del material pregrafítico de b),

d) obtención de óxido de grafeno a partir del óxido sólido obtenido en c), y

e) obtención de grafeno a partir del óxido de grafeno de d).

9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado por que el material pregrafítico es antracita.

5 10.- Método según la reivindicación 9 caracterizado por que la antracita pertenece al siguiente grupo: carbones minerales

11.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 caracterizado por que el producto obtenido es grafeno a partir de antracita como material pregrafítico.

10 12.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11 caracterizado por que la etapa b) se lleva a cabo mediante una técnica perteneciente al siguiente grupo: tratamiento o reducción química, intercalación, choque térmico, exfoliación y reducción térmica de óxido de antracita y reducción con hidrógeno.

13.- Método según la reivindicación 12 caracterizado por que las etapas b) se lleva a cabo mediante tratamiento químico de los materiales pregrafíticos utilizando como reactivos nitrato de sodio, permanganato potásico, ácido sulfúrico, agua oxigenada, agua destilada, y agua desionizada (Mili-O).

14.- Método según la reivindicación 13 caracterizado por que la etapa b) se lleva a cabo mediante tratamiento químico de los materiales pregrafíticos con relaciones en peso de material pregrafítico/nitrato de sodio/permanganato de potasio de entre 1/1/7 a 20 1/1/3 y volúmenes de reacción preferentes de un 20 vol % de ácido sulfúrico y un 80 vol% de agua oxigenada al 3%, o también un 20 vol % de ácido sulfúrico y un 8 vol% de agua oxigenada y 72% de agua destilada, de nuevo expresados respecto al volumen total de la reacción.

15.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14 caracterizado por que la etapa c) se lleva a cabo mediante una técnica perteneciente al siguiente grupo: centrifugación y posterior decantación del sobrenadante, ultracentrifugación o diálisis.

16.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15 caracterizado por que el material pregrafítico es antracita y el producto obtenido es óxido de antracita.

17.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 16 caracterizado por que la etapa d) se lleva a cabo mediante la separación de las láminas del óxido de grafeno.

18.- Método según la reivindicación 17 caracterizado por que la separación de las láminas del óxido de grafeno se lleva a cabo mediante una técnica perteneciente al siguiente grupo: intercalación, exfoliación y choque térmico.

19.- Método según la reivindicación 18 caracterizado por que la separación de las láminas se lleva a cabo mediante exfoliación con ultrasonidos.

20.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 19 caracterizado por que el material pregrafítico es antracita y el producto obtenido es óxido de grafeno.

21.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 20 caracterizado por que la etapa e) se lleva a cabo mediante una técnica de reducción del óxido de grafeno perteneciente al siguiente grupo: reducción química, con hidrógeno, electroquímica y combinaciones de las anteriores.

22.- Método según la reivindicación 21 caracterizado por que la técnica de reducción es una reducción térmica del óxido de grafeno en las siguientes condiciones:

i.- temperatura en el rango de 800-1.500°C, preferentemente entre 800-1.000°C, o más preferentemente 1.000°C, con rampas de calentamiento en torno a los 1°C-30°C minutos⁻¹, preferentemente 5°C por minuto;

ii.- tiempo de residencia a la temperatura final de entre 0 a 2 horas, preferentemente durante 1 hora, y

iii.- bajo una atmósfera inerte como, preferentemente, nitrógeno.

23.- Producto perteneciente al siguiente grupo: un óxido del material pregrafítico de partida, óxido de grafeno o grafeno caracterizado por que se obtiene por un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 22.

24.- Producto según la reivindicación 23 caracterizado por que el producto es grafeno

25.- Uso de un producto según una cualquiera de las reivindicaciones 23 y 24 para aplicaciones pertenecientes al siguiente grupo: catalizadores, dispositivos de imagen, microelectrónica y de almacenamiento de energía

RESUMEN

Método de obtención de un producto seleccionado del grupo que consiste en óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno y grafeno, caracterizado porque comprende transformar al menos un material pregrafítico en el producto sin tratamiento de grafitización. Preferiblemente, el

5 material pregrafítico es antracita comercial.

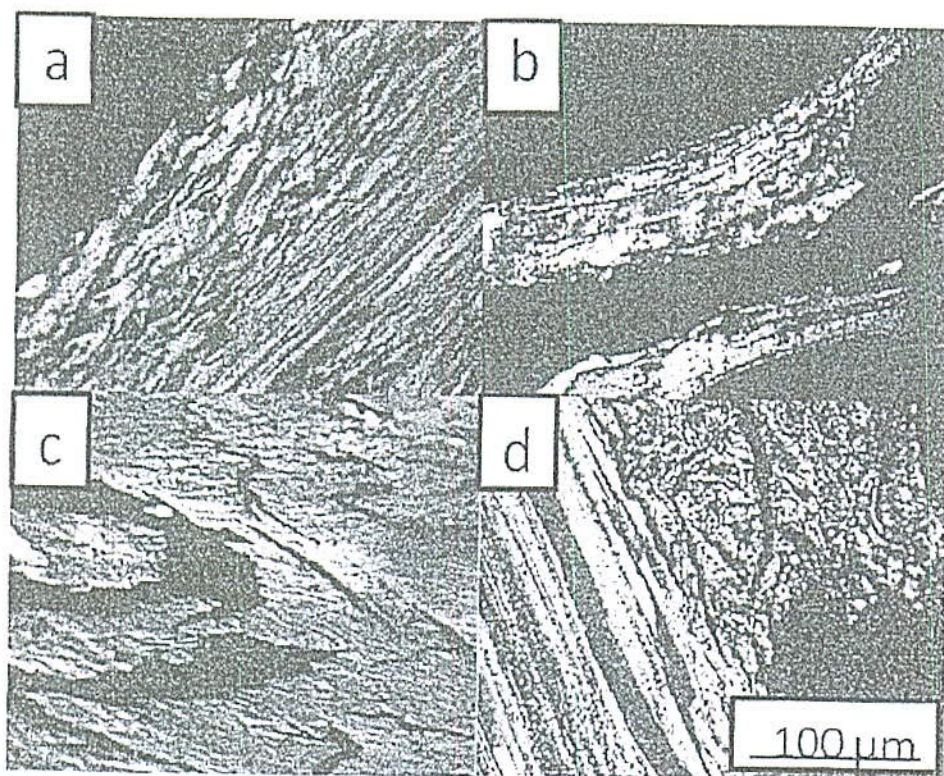


Fig. 1.

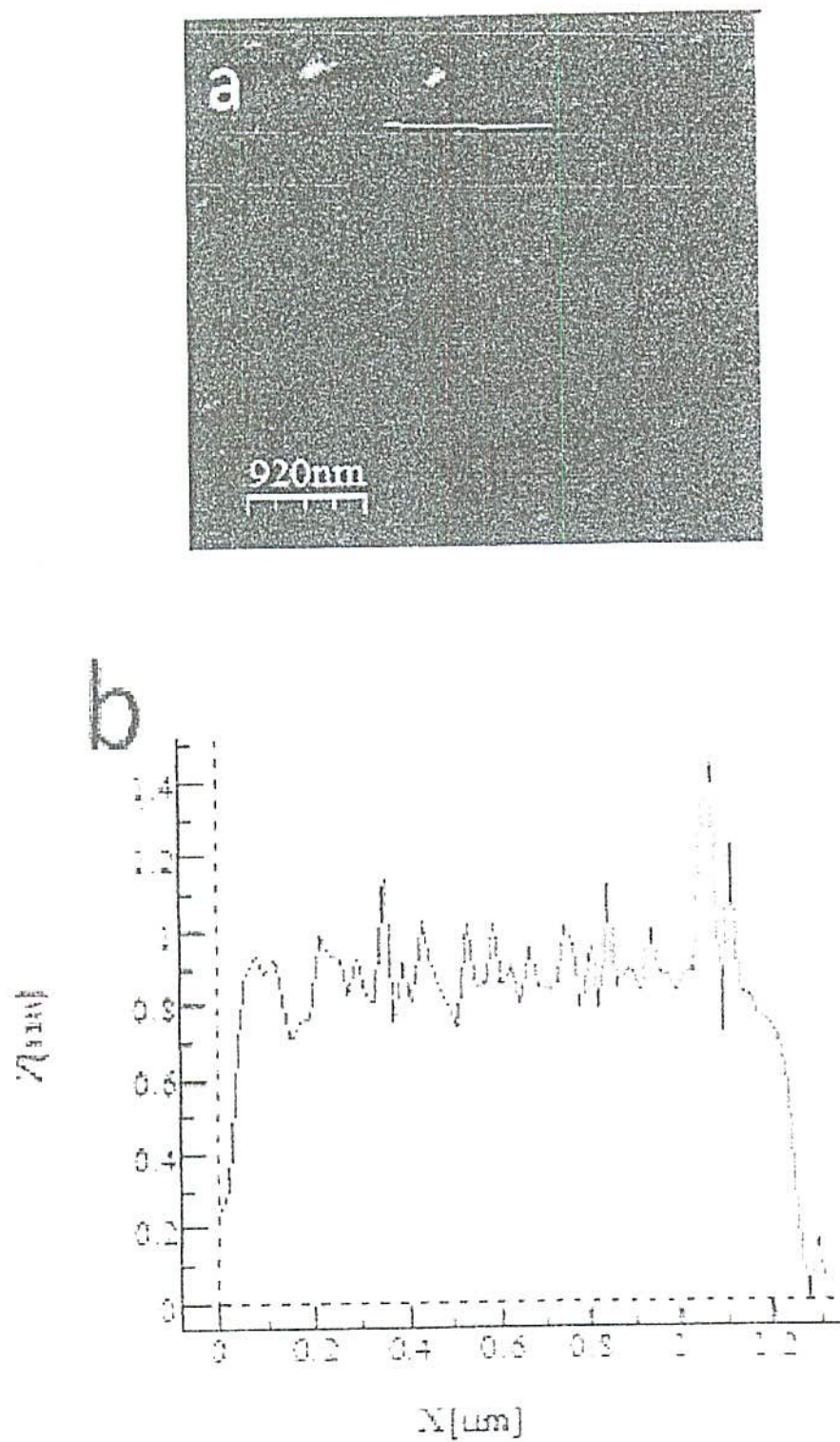


Fig 6

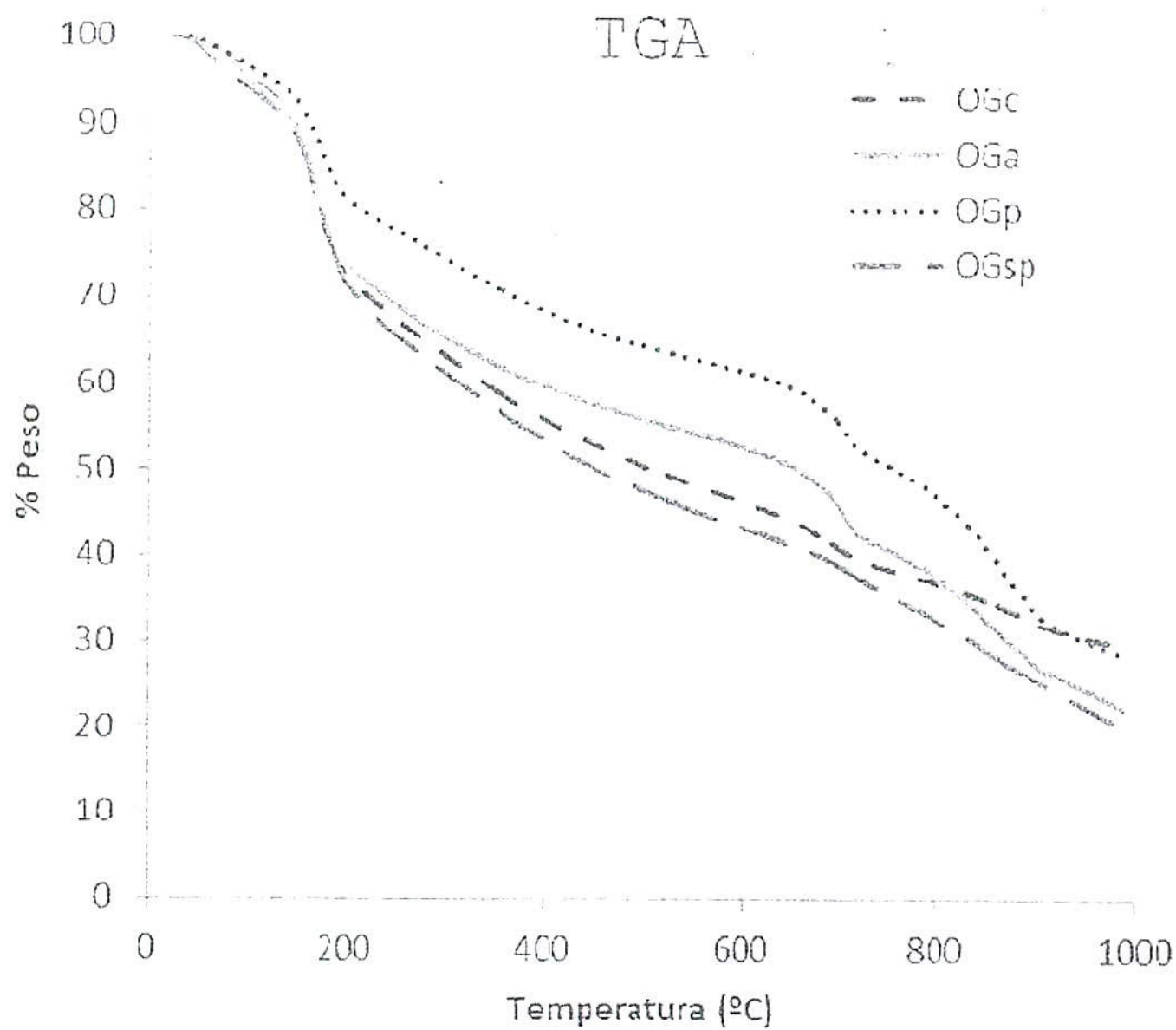


Fig. 3.

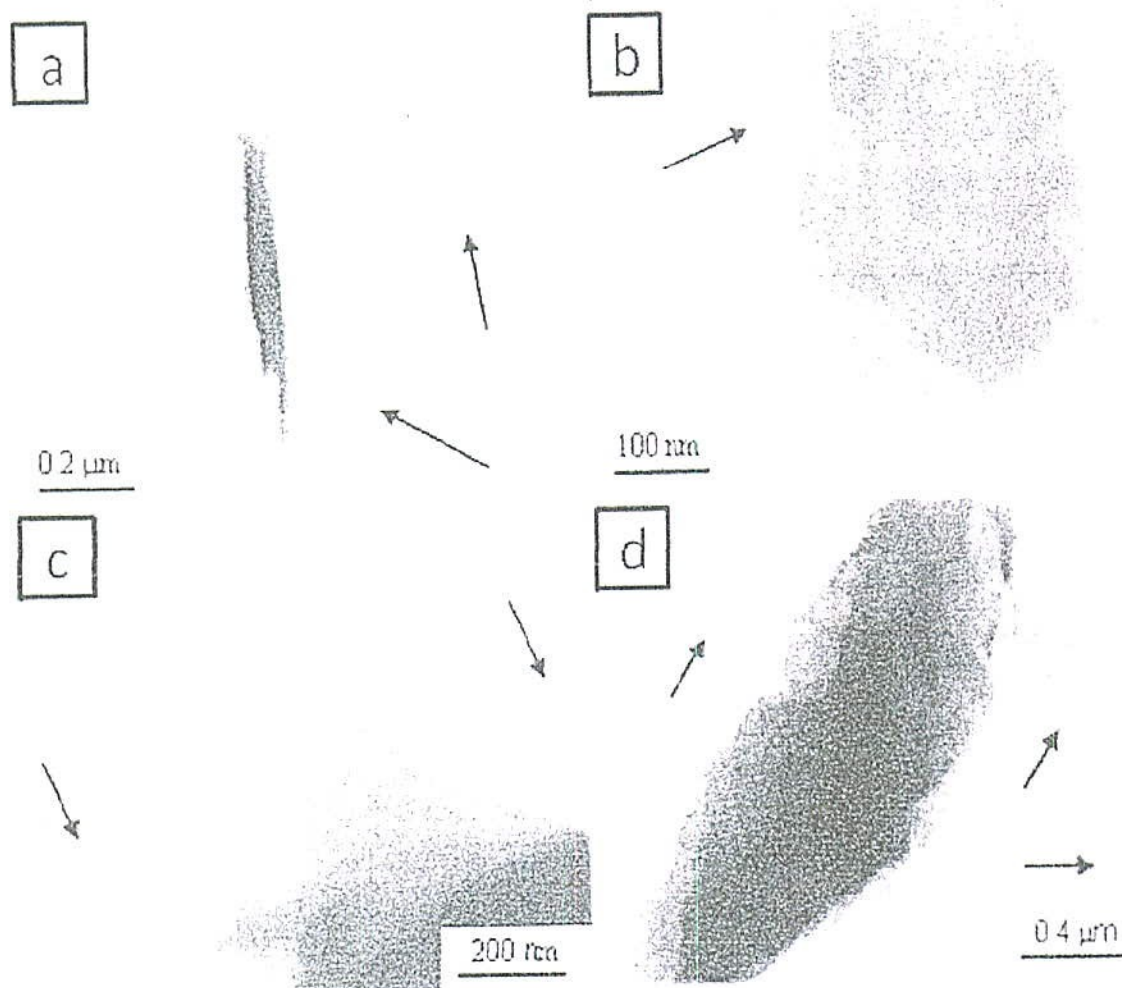


Fig. 4.

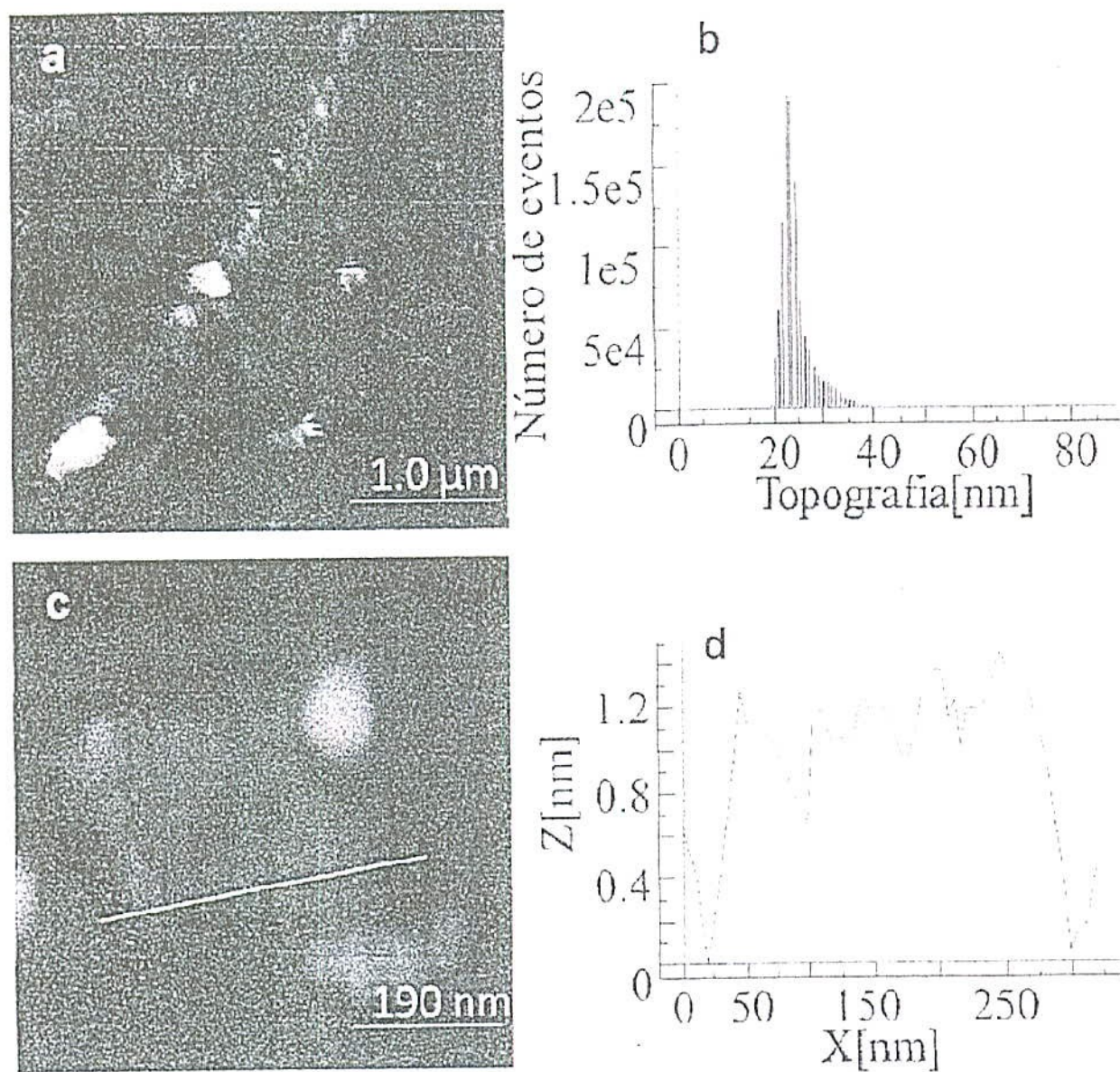


Fig. 2.

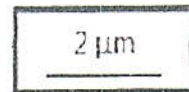
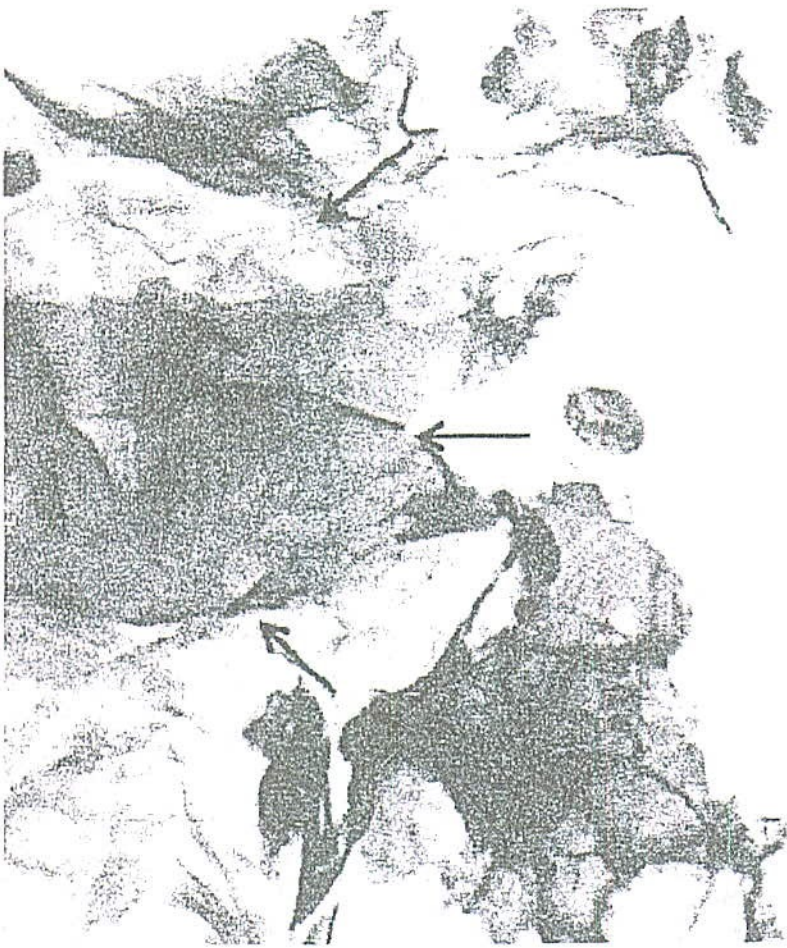


Fig 5

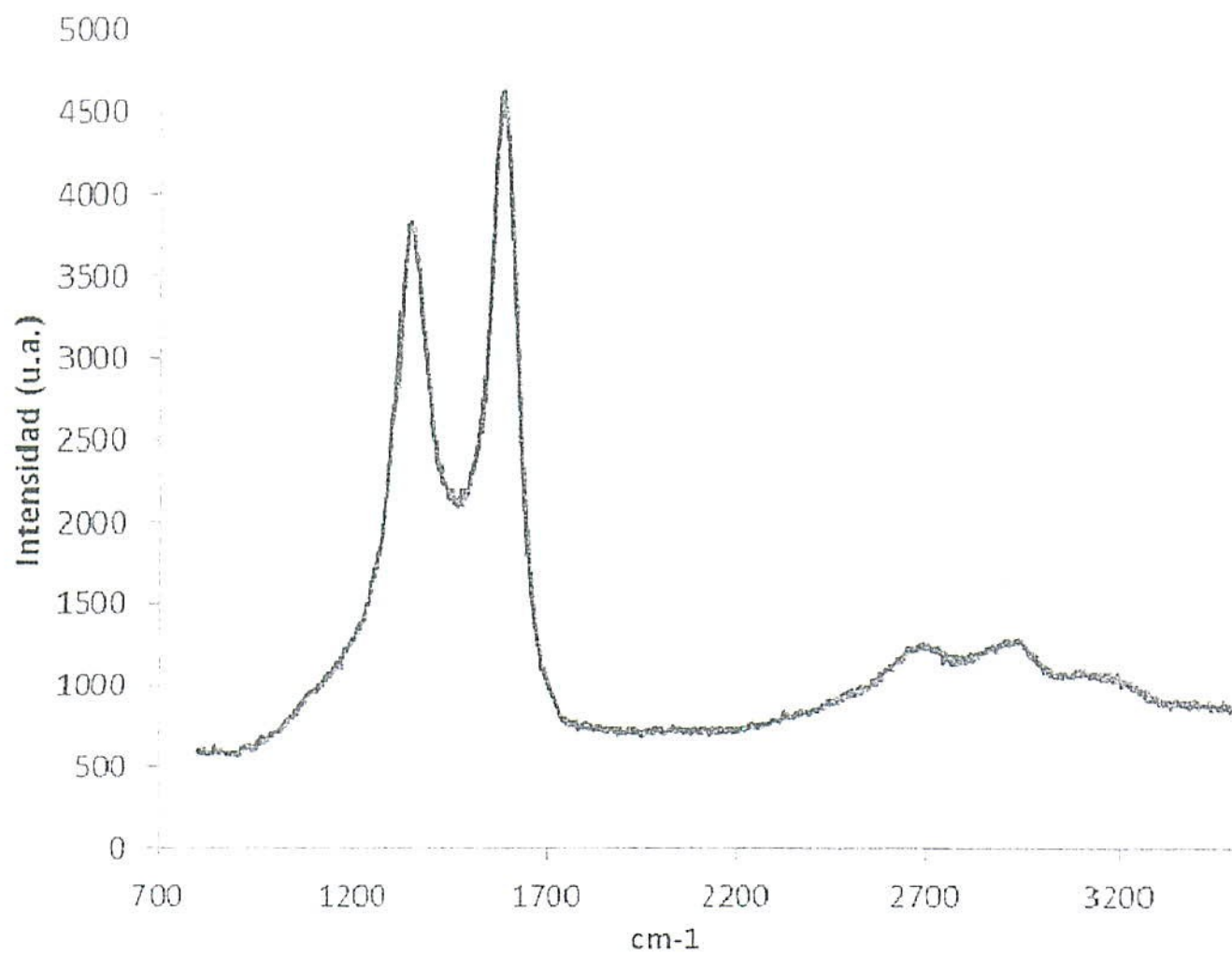


Fig 5

34

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 16 - 0028098

Bogotá D.C., Marzo 23 de 2016 - 09:18:43

RECIBIDO DE : BIO-PHARMA CHEMICALS COLOMBIA S.A.S.

NI 900.795.819

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	768989023	23/03/2016	80.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	80.000.00	80.000.00
			\$80.000.00

SON: **OCHENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 16-073089- -00000-0000

Fecha: 2016-03-23 09:52:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 35

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Marzo 23 de 2016 - 09:18:43



No. 16-073089- -00000-0000

Fecha: 2016-03-23 09:52:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
 Act 411 PRESENTACION Folios: 35

35



LISTA DE CHEQUEO ADMISIÓN A TRÁMITE - NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION ☒MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00



Indicación que se solicita una patente.

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Descripción de la invención

Dibujos de ser estos pertinentes

Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☒Incompleta ☐PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

Indicación que se solicita una PCT

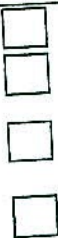
Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

Dibujos de ser estos pertinentes

Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐Incompleta ☐DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)



Indicación que se solicita Diseño industrial

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐Incompleta ☐ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)



Indicación que se solicita un esquema de trazado

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Representación gráfica de un esquema de trazado

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐Incompleta ☐