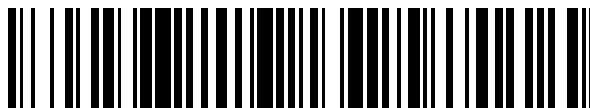


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 714**

21 Número de solicitud: 202330444

51 Int. Cl.:

C01B 32/15 (2007.01)

C09B 3/14 (2006.01)

C09B 5/62 (2006.01)

C07C 15/20 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

02.06.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.12.2024

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE JAÉN (100.0%)
Campus Las Lagunillas, S/N
23071 Jaén (Jaén) ES

72 Inventor/es:

MELGUIZO GUIJARRO, Manuel;
GODINO SALIDO, María Luz;
GARCÍA GALLARÍN, Celeste;
PEÑAS SANJUÁN, Antonio y
CRUZ SÁNCHEZ, Rubén

54 Título: **MÉTODO PARA INTRODUCIR EN DISOLUCIÓN UN DERIVADO DE TIPO ANHÍDRIDO DEL ÁCIDO 3,4,9,10- PERILENOTETRACARBOXÍLICO (PTCA) SOBRE LA SUPERFICIE DE UN MATERIAL GRAFÉNICO**

57 Resumen:

Método para introducir en disolución un derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie de un material grafénico.

Método para introducir en disolución un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), en forma de recubrimiento (3) monocapa, que comprende i) adición de un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) a un disolvente (4); ii) puesta en contacto de la mezcla del derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) y el disolvente (4) con el material grafénico (2); iii) separación del material grafénico (2) del resto de la mezcla de componentes una vez que se ha producido la adhesión de (1) por interacción $\pi - \pi$ a la superficie (21) del material grafénico (2); iv) fijación del derivado de tipo anhídrido (1) sobre la superficie grafénica (21) del material grafénico (2) por tratamiento térmico, de cara a obtener un método de funcionalización no covalente en disolución de materiales grafénicos.

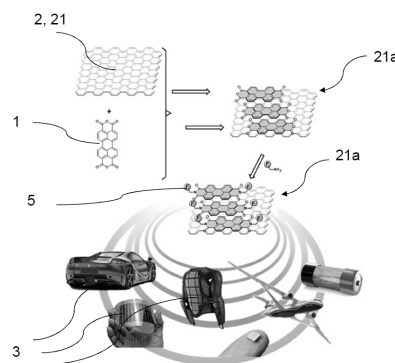


FIG 2

DESCRIPCIÓN

MÉTODO PARA INTRODUCIR EN DISOLUCIÓN UN DERIVADO DE TIPO ANHÍDRIDO DEL ÁCIDO 3,4,9,10- PERILENOTETRACARBOXÍLICO (PTCA) SOBRE LA SUPERFICIE DE UN MATERIAL GRAFÉNICO

OBJETO DE LA INVENCION

La presente solicitud de patente tiene por objeto un método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie de un material grafénico que comprende i) adición de un derivado de tipo anhídrido a un disolvente; ii) puesta en contacto de la mezcla del derivado de tipo anhídrido y el disolvente con el material grafénico; iii) separación del material grafénico del resto de la mezcla de componentes una vez que se ha producido la adhesión; iv) fijación del derivado de tipo anhídrido sobre la superficie grafénica del material grafénico por tratamiento térmico, según la reivindicación 1, incorporando adicionalmente notables innovaciones y ventajas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las excepcionales propiedades mecánicas y electrónicas del grafeno han atraído un gran interés para multitud de aplicaciones en electrónica, fotónica o sensórica, entre otras. Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones requieren introducir determinados grupos funcionales en la superficie del grafeno con el objetivo de modular sus propiedades físico-químicas, así como, para mejorar su manejo mediante el aumento de su solubilidad en disolventes.

En la actualidad existen diferentes estrategias para funcionalizar la superficie de materiales grafénicos, pudiendo agruparse en dos grandes grupos como son funcionalizaciones covalentes o funcionalizaciones no covalentes. La funcionalización no covalente del grafeno y sus derivados, es una estrategia de gran interés que permite introducir grupos funcionales en la superficie del grafeno sin alterar negativamente sus propiedades electrónicas. En términos generales, la funcionalización no covalente de materiales grafénicos se puede llevar a cabo mediante procesos de deposición mediante evaporación a ultra-alto vacío, o bien mediante deposición en fase líquida, es decir en disolución, de modo que, en función del modo de deposición y la naturaleza del material grafénico, la introducción de grupos funcionales será significativamente diferentes, hecho que determina y afecta a propiedades como la

adsorción de radiación, transporte de carga eléctrica y niveles energéticos de los materiales grafénicos funcionalizados.

5 La funcionalización de materiales grafénicos con monocapas moleculares de compuestos activos o funcionales, permite obtener estructuras grafénicas con propiedades singulares, como consecuencia de fenómenos de transferencia electrónica directa entre el material grafénico y las moléculas funcionales constituyentes de la capa en contacto con la superficie. Para determinadas aplicaciones se ha puesto en evidencia que la presencia de capas de moléculas funcionales adicionales a la monocapa en contacto directo con la superficie
10 grafénica, puede afectar negativamente a la eficiencia de los procesos de transferencia energética y/o electrónica entre el material grafénico y las moléculas funcionales, debido a la aparición de fenómenos de pérdida de la interacción entre el material grafénico y las moléculas funcionales.

15 En relación a la modificación de superficies grafénicas con monocapas moleculares, la funcionalización o introducción de grupos funcionales mediante procesos no covalentes de deposición mediante evaporación a ultra-alto vacío, permite obtener materiales grafénicos con monocapas moleculares. Sin embargo, este tipo de deposición se caracteriza por necesitar un equipamiento costoso, así como requerir de sustratos grafénicos de una extremada
20 planaridad, para una completa exposición de las superficies grafénicas a los vapores del agente funcionalizador. Por consiguiente, esta técnica tiene el inconveniente de que no se puede emplear para materiales grafénicos pulverulentos o de media-baja planaridad, como nanoplaquetas de grafeno, óxidos de grafeno reducidos o nanotubos de carbono. Además, su escalado está seriamente limitado por el equipamiento requerido.

25 En cuanto a los procesos de funcionalización no-covalente con moléculas funcionales por deposición en disolución, se caracterizan por su fácil escalabilidad, alta compatibilidad con diferentes tipos de derivados grafénicos, independientemente del tamaño de partícula, y por requerir equipos de bajo coste. Sin embargo, estos procedimientos de funcionalización están
30 limitados por la baja solubilidad de las moléculas funcionales en el medio de disolución, así como, por la tendencia que tienen a establecer interacciones intermoleculares de tipo π - π que compiten con las interacciones de las capas grafénicas.

Es también conocido del estado de la técnica, según se describe en el documento
35 CN110158048A, un método para hacer crecer una película delgada de óxido de alta calidad

ultrafina sobre un material en capas bidimensional y una aplicación del mismo. El método consiste en hacer crecer una película delgada molecular de tinte orgánico de una sola capa, por ejemplo DAPTC, sobre un material constituido por capas bidimensional, por ejemplo grafeno, mediante el empleo de una tecnología de crecimiento epitaxial por interacciones de van der Waals, como es la tecnología de deposición de capas atómicas a partir de vapor de las sustancia a depositar generado en condiciones de alto vacío.

Así, son conocidos algunos métodos que implican procesos de funcionalización no covalente por deposición mediante evaporación a ultra-alto vacío, los cuales presentan limitaciones de aplicación a grandes escalas, así como sobre estructuras grafénicas de media-baja planaridad como nanotubos de carbono, nanoplaquetas de grafeno, etc., hecho que ha provocado la necesidad de desarrollar nuevos procedimientos de funcionalización no covalente en disolución que permitan incorporar funciones en superficies de materiales grafénicos, en forma de monocapas moleculares, mediante procesos altamente eficientes y fácilmente reproducibles.

Los casos o fenómenos conocidos de funcionalización no covalente de superficies grafénicas con monocapas moleculares de derivados del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico, utilizan procesos de evaporación en ultra-alto vacío, estando limitados exclusivamente a grafenos con alta planaridad y no otros materiales con estructuras grafénicas. Por el contrario, todos los procesos descritos para realización de funcionalización no covalente en disolución, no obtienen materiales grafénicos con monocapas moleculares.

Así, y a la vista de todo lo anterior, se aprecia la necesidad de dar todavía con un método de funcionalización no covalente en disolución de materiales grafénicos, en concreto mediante DAPTC y PDIs.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención busca resolver los problemas existentes en el estado de la técnica mediante la provisión de un método de funcionalización no covalente de grafeno y otras estructuras grafénicas, que consiste en un proceso de deposición en disolución que permite introducir monocapas moleculares de derivados de ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico en la superficie de estructuras grafénicas, con una alto grado de eficiencia y empleando condiciones fácilmente reproducibles.

Las principales ventajas que presenta el método de la presente invención son:

- a) Introducción de monocapas moleculares de derivados del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico en diversos materiales grafénicos en disolución;
- 5 b) Obtención de recubrimientos muy elevados de funciones químicas sobre la superficie de los materiales grafénicos, en concreto de hasta 2,9 μmol de funciones de derivado del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico por m^2 de superficie grafénica;
- c) Control del grado de funcionalización fácil y preciso por pesada de los componentes;
- d) Reproducibilidad de los resultados;
- 10 e) Escalabilidad del procedimiento;
- f) Obtención de materiales grafénicos funcionalizados con una elevada estabilidad térmica, hasta 450 °C;
- g) Consecución de una versatilidad del procedimiento ya que este se puede emplear para cualquier tipo material con estructuras grafénicas, como grafenos, nanoplatelets de grafeno,
- 15 nanotubos de carbono, nanhorns, entre otros.
- h) Minimización del impacto ambiental debido a que 1) emplea disolventes de baja toxicidad como son los alcoholes de cadena corta (metanol, etanol o 2-propanol); 2) no se emplean metales de transición ni sales de los mismos; 3) los subproductos generados son prácticamente nulos; y 4) los disolventes y aminas empleadas en la transferencia de DAPTC
- 20 a las superficies grafénicas se recuperan fácilmente para ser reutilizados en más del 90%.

Más en particular, el método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie de un material grafénico, en forma de recubrimiento monocapa, comprende las etapas de i) adición de un

25 derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) a un disolvente; ii) puesta en contacto de la mezcla del derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) y el disolvente con el material grafénico; iii) separación del material grafénico del resto de la mezcla de componentes una vez que se ha producido la adhesión de por interacción π - π a la superficie del material grafénico; iv) fijación del derivado

30 de tipo anhídrido sobre la superficie grafénica del material grafénico por tratamiento térmico, de manera que se consigue la introducción de monocapas moleculares de derivados del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico en diversos materiales grafénicos en disolución, así como la obtención de recubrimientos muy elevados de funciones químicas sobre la superficie de los materiales grafénicos, en concreto de hasta 2,9 μmol de funciones de derivado del ácido

35 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico por m^2 de superficie grafénica.

Opcionalmente el método comprende una etapa agitar la mezcla del derivado de ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) en el disolvente. Y cabe mencionar que el derivado del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) es más genérico y abarca a cualquiera de los otros derivados que se pueden emplear para hacer estas preparaciones: Es decir, tanto un anhídrido (DAPTC) como unos perileno dicarboxilatos (DPDC), que a su vez pueden ser perieno-diamida-dicarboxilato, o perileno-diester-dicarboxilato, pueden ser todos ellos derivados del ácido 3,4,9,10-perileno tetracarboxílico (PTCA).

Preferentemente, la temperatura durante al menos una de las etapas i) a iv) del método es inferior a 250°C, estando de modo aún más preferido en el rango de entre 25°C y 120°C, para una óptima fijación del derivado de tipo anhídrido sobre la superficie gráfica del material gráfico. Cabe señalar que temperaturas por encima de 250 °C pueden causar alguna alteración del material y temperaturas por debajo de 25 °C podrían dejar parte del material sin fijar y solubilizable por adición de otros disolventes.

Complementariamente, el método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie de un material gráfico tiene lugar bajo una presión de entre 0.1 atm a 5 atm, lo cual habilita el poder trabajar con el disolvente en estado líquido. De modo preferido, y de cara a una consecución más eficiente de dicho objetivo, la presión es de entre 0.1 atm a 2 atm, dado que los equipamientos son más asequibles en precio. Mencionar que con presiones por debajo de 0.1 atmósfera o por encima de 5 atmósferas se requieren equipamientos especiales de coste elevado, no mejorando el resultado obtenido del método.

Más específicamente, el derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) es del tipo diamida-dicarboxilato (DADC) o diester-dicarboxilato (DEDC), o una mezcla de ambos. Dicho tipos derivados de PTCA, tal y como se ha podido comprobar experimentalmente, son particularmente ventajosos para el procedimiento.

Cabe señalar que el material gráfico comprende una estructura gráfica superficial susceptible de establecer interacciones π - π . Dicha capacidad para establecer interacciones de tipo π - π , es la característica que se emplea como base para realizar el recubrimiento de monocapa.

Según otro aspecto de la invención, el material grafénico presenta una relación I_G/I_D mayor que 0.83. Precisar que la relación I_G/I_D indica la relación de intensidades entre las bandas conocidas como banda-G y banda-D, situadas aproximadamente a 1580 y 1350 cm^{-1} , respectivamente, en los espectros de dispersión Raman de materiales grafénicos, siendo aún
5 más preferiblemente una relación I_G/I_D mayor que 1.5. Esto se debe a que cuanto mayor es la relación I_G/I_D , mejor se produce la funcionalización, comprobándose experimentalmente que materiales con relaciones I_G/I_D menor que 0.83 experimentan un recubrimiento de monocapa muy bajo, y que materiales con una relación I_G/I_D mayor o igual a 1,5 dan un buen recubrimiento de monocapas de PTCDA.

Adicionalmente, la proporción entre el ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) y el material grafénico es inferior a un 30% en peso del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA), y aún más preferiblemente entre un 5% y un 15% en peso. Dichos porcentajes acotan la cantidad de por ejemplo, perileno dicarboxilatos (DPDC), que se introduce en forma de
15 monocapas, habiéndose determinado experimentalmente que: proporciones por encima del 30 % en peso no son viables, siendo el porcentaje de entre el 5 y 15 %, las proporciones correspondientes a los materiales más comunes.

En una realización preferida de la invención, el disolvente es un alcohol de cadena corta, el
20 cual puede ser preferentemente metanol, etanol, 2-propanol o mezclas de ellos. Dentro de los disolventes polares, los alcoholes de cadena corta son accesibles, poco tóxicos y relativamente fáciles de manejar. Los tres preferidos mencionados (metanol, etanol y 2-propanol) presentan dichas ventajas de modo particular, y facilitan todo el proceso, tanto desde el punto de vista operativo como económico.

Según otro aspecto de la invención, un método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo diimida del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PDI) sobre la superficie de un material grafénico, en forma de recubrimiento monocapa, comprende las etapas de i)
25 suspensión de un material grafénico tratado con un derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA), según lo descrito anteriormente, en un disolvente a una temperatura inferior a 250°C; ii) adición de una amina; iii) reacción de imidación en moléculas de dianhídrido del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) a monocapas de moléculas de tipo diimida de ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico (PDI) en la superficie del material grafénico; iv) separación del material grafénico del resto de componentes, teniendo
30

todo ello lugar a una temperatura preferiblemente entre 50°C y 120°C, para una óptima fijación del derivado de tipo diimida sobre la superficie grafénica del material grafénico.

5 Más concretamente, la etapa de adición de una amina comprende la adición de al menos una sustancia que contiene uno o más grupos amina primarios en su estructura, de cara a que se produzca la imidación, habiendo como mínimo un grupo amina primario en la sustancia que se añade. En el caso de que haya más de un grupo amina primario en la sustancia, se da al procedimiento el potencial de formar polímeros del tipo poliimidas.

10 Preferentemente, la relación molar entre la amina y el derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie del material grafénico, es mayor o igual a 2, de modo que se consigue completar la transformación de monocapas de PTCDA a monocapas de PDI no poliméricas, habiéndose detectado experimentalmente que con proporciones menores no se consigue completar esta transformación.

15 Cabe mencionar que, durante la ejecución de las etapas del método, la presión es de entre 1 atm a 5 atm, y más preferiblemente entre 0.1 atm a 2 atm, dado que para ejecutar el método a presiones por debajo de 0.1 atmósfera o por encima de 5 atmósferas, se requieren de equipamientos especiales de alto coste. Por otro lado es ventajoso ejecutarlo a presiones
20 entre 0.1 y 2 atmósferas debido a que en este rango los equipamientos son más asequibles.

En una realización preferida de la invención, el disolvente es al menos uno del grupo de tolueno, 2-propanol, butanol, tetrahidrofurano o mezclas de ellos, dado que se ha comprobado experimentalmente que dicho grupo de disolventes funcionan bien en las transformaciones
25 mencionadas de las etapas del método anteriormente mencionadas, son asequibles a nivel de precio y permiten operar con facilidad dentro de los rangos de temperatura y presiones en los que se lleva a cabo el proceso.

Adicionalmente, la relación entre el volumen de disolvente y el peso del derivado de tipo
30 anhídrido del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie de un material grafénico es inferior a 10.000, y más preferiblemente relación de entre 10 y 100. Para estos valores el proceso opera en tiempos y volúmenes totales apropiados tanto para la escala de laboratorio como para la escala industrial.

Complementariamente, el método comprende una etapa de secado en horno a temperatura de entre 60°C y 150°C, del material grafénico con un derivado de tipo diimida del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PDI) sobre su superficie, y más preferiblemente a una temperatura de entre 80°C y 100°C, de manera que se evaporan los restos de disolvente. Se
5 observa experimentalmente que con algunos disolventes, como el tolueno, quedan restos impregnando el material obtenido. Se observa asimismo que temperaturas por encima de 150 °C tienden a deteriorar el material, mientras que por debajo de 60 °C son poco eficientes para el secado. Así se ha determinado experimentalmente que un rango preferido de entre 80 y 100°C es seguro desde el punto de vista operativo, tanto para el personal manipulador como
10 para la evitación de daños en el producto, y lleva a unos buenos resultados de secado.

En los dibujos adjuntos se muestra, a título de ejemplo no limitativo, el modo de aplicación del método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie de un material grafénico, constituido de
15 acuerdo con la invención. Otras características y ventajas de dicha aplicación del método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie de un material grafénico, objeto de la presente invención, resultarán evidentes a partir de la descripción de una realización preferida, pero no exclusiva, que se ilustra a modo de ejemplo no limitativo en los dibujos que se
20 acompañan.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1- Vista en esquema de los pasos del método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie de un material grafénico, de acuerdo con la presente invención;

Figura 2- Vista en esquema del resultado del método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie de un material grafénico, y diversas aplicaciones tecnológicas, de acuerdo con la presente invención;

Figura 3A- Vista de una gráfica de difractogramas, de acuerdo con la presente invención;

Figura 3B- Vista de una gráfica de espectros Raman del DAPTC, GNP y GNP-DAPTC, de acuerdo con la presente invención;

Figura 4A- Vista de una gráfica de difractogramas, de acuerdo con la presente invención;

Figura 4B- Vista de una gráfica de espectros Raman del DAPTC, MWCNT y MWCNT-DAPTC, de acuerdo con la presente invención;

Figura 5A- Vista de una gráfica de difractogramas, de acuerdo con la presente invención;

Figura 5B- Vista de una gráfica de espectros Raman de un ejemplo de PDI, GNP y GNP-PDI, de acuerdo con la presente invención;

DESCRIPCIÓN DE UNA REALIZACIÓN PREFERENTE

A la vista de las mencionadas figuras y, de acuerdo con la numeración adoptada, se puede observar en ellas un ejemplo de realización preferente de la invención, comprendiendo las partes, elementos y etapas que se indican y describen en detalle a continuación.

Por otra parte la descripción se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, sin por ello limitar el alcance de la presente invención.

En relación a la preparación de materiales grafénicos con monocapas moleculares de DAPTC a través de derivados de perileno dicarboxilatos (DPDC), se mencionan los siguientes cinco ejemplos ilustrativos.

Ejemplo 1. Preparación de nanoplaquetas de grafeno (GNP) funcionalizadas con monocapas de DAPTC a partir de 4,10-bis(dimetilcarbamoil)perileno-3,9-dicarboxilato de dimetilamonio: Sobre una disolución 2.5×10^{-4} M de 4,10-bis(dimetilcarbamoil)perileno-3,9-

dicarboxilato de di-dimetilamonio en metanol, se añadieron 0.100 g de GNP de superficie específica 744 m²/g y una relación IG/ID = 1.72 en su espectro de dispersión Raman. La mezcla se mantiene en agitación continua a 25.0 ± 1.0 °C durante 24 horas. Tras ese tiempo, el sólido que hay en suspensión se recoge por filtración y se seca en una estufa a 120 °C y 30 torr de presión. La formación de monocapas de DAPTC sobre la superficie grafénica se comprueba mediante difracción de rayos-X (XRD) y dispersión Raman a 532 nm.

Ejemplo 2. Preparación de GNP funcionalizadas con monocapas de DAPTC a partir de, 4,10-bis[(1-pirrolidinil)carbamoil]-3,9-perilenodicarboxilato de diterc-butilamonio: Sobre una disolución 2.4 x10⁻⁴ M de 4,10-bis[(1-pirrolidinil)carbamoil]-3,9-perilenodicarboxilato de diterc-butilamonio en 2-propanol, se añadieron 0.100 g de GNP de superficie específica 744 m²/g y una relación IG/ID = 1.72 en su espectro de dispersión Raman. La mezcla se mantuvo en agitación continua a 25.0 ± 1.0 °C durante 24 horas. Tras ese tiempo, el sólido que hay en suspensión se recoge por filtración y se seca en una estufa a 120 °C y 30 torr. La formación de monocapas de DAPTC sobre la superficie grafénica se comprueba mediante difracción de rayos-X (XRD) y dispersión Raman a 532 nm.

Ejemplo 3. Preparación de GNP funcionalizadas con monocapas de DAPTC a partir de 4,10-bis(metoxicarbonil)perileno-3,9-dicarboxilato de di terc-butilamonio: Sobre una disolución de 0.100 g del compuesto 4,10-bis(metoxicarbonil)perileno-3,9-dicarboxilato de di terc-butilamonio en 100 mL de metanol se añaden 0.5 g de GNP de superficie específica 744 m²/g y una relación IG/ID = 1.72 en su espectro de dispersión Raman. La mezcla se mantiene con agitación continua a temperatura ambiente durante 30 minutos y después se evapora todo el disolvente. A continuación, el residuo se seca en una estufa a 90 °C y 50 mbar. La formación de monocapas de DAPTC sobre la superficie grafénica se comprueba mediante difracción de rayos-X (XRD) y dispersión Raman a 532 nm.

Ejemplo 4. Preparación de nanotubos de carbono (MWCNT) funcionalizados con monocapas de DAPTC a partir de 4,10-bis[(1-pirrolidinil)carbamoil]-3,9-perilenodicarboxilato de di-dimetiletilamonio: Sobre una disolución 2.4 x10⁻⁴ M de 4,10-bis[(1-pirrolidinil)carbamoil]-3,9-perilenodicarboxilato de di-dimetiletilamonio en 2-propanol, se añadieron 0.100 g de MWCNT de superficie específica 120 m²/g y una relación IG/ID = 2.83 en su espectro de dispersión Raman. La mezcla se mantiene en agitación continua a 25.0 ± 1.0 °C durante 24 horas. Tras ese tiempo, el sólido que hay en suspensión se recoge por filtración y se seca en una estufa

a 120 °C y 30 torr de presión. La formación de monocapas de DAPTC sobre la superficie gráfica se comprueba mediante difracción de rayos-X (XRD) y dispersión Raman a 532 nm.

5 Ejemplo 5. Preparación de MWCNT funcionalizados con monocapas de DAPTC a partir de 4,10-bis(metoxycarbonil)perileno-3,9-dicarboxilato de dietilamonio: Sobre una disolución de 0.05 g del compuesto 4,10-bis(metoxycarbonil)perileno-3,9-dicarboxilato de di dietilamonio en 100 mL de metanol se añaden 0.5 g de MWCNT de superficie específica 744 m²/g y una relación IG/ID = 2.83 en su espectro de dispersión Raman. La mezcla se mantiene con agitación continua a temperatura ambiente durante 30 minutos y después se evapora todo el
10 disolvente. Una vez eliminado todo el disolvente, el residuo se seca en una estufa a 90 °C y 50 mbar de presión. La formación de monocapas de DAPTC sobre la superficie gráfica se comprueba mediante difracción de rayos-X (XRD) y dispersión Raman a 532 nm.

15 Complementariamente, en relación a la preparación de materiales gráficos con monocapas moleculares de PDI se mencionan los siguientes cinco ejemplos ilustrativos.

Ejemplo 6. Preparación de GNP funcionalizadas con monocapas de Antraceno[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolina-1,3,8,10(2H,9H)-tetrona-2,9-(2-aminoetil)piperazina, a partir de nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas con DAPTC (GNP-DAPTC): Una suspensión de 1g
20 de GNP-DAPTC, con una proporción de DAPTC del 16% (en peso), en 100 mL de butanol (10 mL/100 mg), se sonica durante 30 minutos y se añade una cantidad fijada de (2-aminoetil)piperazina en estequiometría 1:2.5. A continuación, la dispersión resultante se mantiene a reflujo, bajo atmosfera de argón y con agitación continua durante 24 h. El residuo resultante se recoge por filtración y se seca a 80°C en un horno a vacío. La formación de
25 monocapas de PDI sobre la superficie gráfica se comprueba mediante difracción de rayos-X (XRD) y dispersión Raman a 532 nm.

Ejemplo 7. Preparación de GNP funcionalizadas con monocapas de Antraceno[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolina-1,3,8,10(2H,9H)-tetrona-2,9-bis[2-[bis[(2-
30 hidrox)amino]etil]amina, a partir de GNP-DAPTC: Una suspensión de 1g de GNP-DAPTC, con una proporción de DAPTC del 16% (en peso), en 100 mL de tolueno (10 mL/100 mg), se sonica durante 30 minutos y se añade una cantidad fijada de (2-hidrox)aminoetilamina en estequiometría 1:2.5. Seguidamente, la dispersión resultante se mantiene a reflujo, bajo atmosfera de argón y con agitación continua durante 24 h. El residuo resultante se recoge por
35 filtración y se seca a 80°C en un horno a vacío. La formación de monocapas de PDI sobre la

superficie gráfenica se comprueba mediante difracción de rayos-X (XRD) y dispersión Raman a 532 nm.

5 Ejemplo 8. Preparación de GNP funcionalizadas con monocapas de Antraceno[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolina-1,3,8,10(2H,9H)-tetrona-2,9-bis[tris(2-aminoetil)amina], a partir de GNP-DAPTC: Una suspensión de 1g de GNP-DAPTC, con una proporción de DAPTC del 16% (en peso), en 100 mL de 2-propanol (10 mL/100 mg), se sonica durante 30 minutos y se añade una cantidad fijada de amina con propilendiamina en estequiometría 1:2.5. La dispersión resultante se mantiene a reflujo, bajo atmosfera de argón y con agitación continua
10 durante 24 h. El residuo resultante se recoge por filtración y se seca a 80°C en un horno a vacío. La formación de monocapas de PDI sobre la superficie gráfenica se comprueba mediante difracción de rayos-X (XRD) y dispersión Raman a 532 nm.

15 Ejemplo 9. Preparación de GNP funcionalizadas con monocapas de Antraceno[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolina-1,3,8,10(2H,9H)-tetrona-2,9-N-[polietilenimina], a partir de GNP-DAPTC: Una suspensión de 1g de GNP-DAPTC, con una proporción de DAPTC del 16% (en peso), en 100 mL de 2-propanol (10 mL/100 mg), se sonica durante 30 minutos y se añade una cantidad fijada de polietilenimina de 1800 de peso molecular en estequiometría 1:2.5. La suspensión se mantiene en agitación a una temperatura de 100°C en autoclave durante 24
20 horas. El sólido resultante se filtra y se seca a 85°C. La formación de monocapas de PDI sobre la superficie gráfenica se comprueba mediante difracción de rayos-X (XRD) y dispersión Raman a 532 nm.

25 Ejemplo 10. Preparación de MWCNT funcionalizadas con monocapas de Antraceno[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinolina-1,3,8,10(2H,9H)-tetrona-2,9-N-[polietilenimina], a partir de MWCNT-DAPTC: Una suspensión de 1g de MWCNT-DAPTC, con una proporción de DAPTC del 16% (en peso), en 100 mL de 2-propanol (10 mL/100 mg), se sonica durante 30 minutos y se añade una cantidad fijada de polietilenimina de 1800 en estequiometría 1:2.5. A continuación, la suspensión se mantiene en agitación a una temperatura de 100°C en
30 condiciones de alta presión en autoclave durante 24 horas. El sólido resultante se filtra y se seca a 85°C. La formación de monocapas de PDI sobre la superficie gráfenica se comprueba mediante difracción de rayos-X (XRD) y dispersión Raman a 532 nm.

35 Por otro lado en la figura 1 se puede observar una vista en esquema de los pasos del método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-

perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), apreciándose en una primera etapa la obtención de una estructura grafénica (21a), y en una segunda etapa la obtención de un derivado de tipo diimida (5).

- 5 En la figura 2 se puede observar una vista en esquema del resultado del método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), y la obtención de una estructura grafénica (21a) y de un derivado de tipo diimida (5), y su implementación en diversas aplicaciones tecnológicas en los campos de automoción, energía
10 fotovoltaica, robótica, aeronáutica y baterías.

En la figura 3A se puede observar una vista de una gráfica de difractogramas, y en la figura 3B un vista de una gráfica de espectros Raman del DAPTC, GNP y GNP-DAPTC, obtenidos a partir del ejemplo 1, de acuerdo con la presente invención.

- 15 En la figura 4A se puede observar una vista de una gráfica de difractogramas, y en la figura 4B una vista de una gráfica de espectros Raman del DAPTC, MWCNT y MWCNT-DAPTC, obtenidos a partir del ejemplo 5, de acuerdo con la presente invención.

- 20 En la figura 5A se puede observar una vista de una gráfica de difractogramas, y en la figura 5B una vista de una gráfica de espectros Raman de un ejemplo de PDI, GNP y GNP-PDI, obtenido a partir del ejemplo 7, de acuerdo con la presente invención;

- 25 Como puede apreciarse en los difractogramas de las figuras 3A, 4A y 5A, la ausencia de picos asociados a las moléculas de DAPTC y PDI en los materiales funcionalizados MWCNT-DAPTC y GNP-PDI, corrobora la presencia de monocapas moleculares de DAPTC y PDI en las superficies grafénicas. Esto pone en evidencia que en la funcionalización no covalente por interacciones π - π , la distancia aproximada para que se de este tipo de interacción es de 3.3-4.0 Å. Lo que resulta difícil de distinguir mediante DRX, sobre todo, cuando la distancia de la
30 monocapa molecular añadida es similar a la que ya posee las propias capas grafénicas entre ellas. Por tanto, la ausencia de picos cristalográficos a ángulos 2θ menores que 26.5° , corrobora que la superficie grafénica está funcionalizada por monocapas moleculares de DAPTC o PDI. Además, la carencia de picos cristalinos asociados al DAPTC o PDI es indicativa de la ausencia de cristales puros fisisorbidos sobre la superficie grafénica.

35

La espectroscopía Raman permite identificar los compuestos orgánicos funcionalizados en soportes grafénicos como es el caso del DAPTC, en las figuras 3B y 4B, y las PDI en la figura 5B. La ausencia del fondo de fluorescencia en los espectros Raman de los materiales GNP-DAPTC, MWCNT-DAPTC, según se aprecia en las figuras 3B y 4B, indica la interacción π - π entre las moléculas de DAPTC y la superficie del material grafénico. Sobrepasada la monocapa de moléculas de DAPTC sobre la superficie grafénica, ese tipo de interacción no es posible y comienza a verse la fluorescencia de fondo en el espectro Raman, al igual que ocurre en el DAPTC puro, según se ve en las figuras 3B y 4B.

De forma similar, la ausencia de fluorescencia en los espectros de dispersión Raman de los materiales híbridos GNP-PDI, según se aprecia en la figura 5B, junto a la ausencia de picos cristalinos en sus difractogramas de rayos-X, demuestran que las moléculas de PDI se encuentran formando monocapas moleculares sobre las superficies grafénicas, e indican que la monocapa de DAPTC mantiene su integridad tras la transformación en PDI sobre la superficie del material grafénico.

Más en particular, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, el método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), en forma de recubrimiento (3) monocapa, comprende las etapas de i) adición de un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) a un disolvente (4); ii) puesta en contacto de la mezcla del derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) y el disolvente (4) con el material grafénico (2); iii) separación del material grafénico (2) del resto de la mezcla de componentes una vez que se ha producido la adhesión de (1) por interacción π - π a la superficie (21) del material grafénico (2); iv) fijación del derivado de tipo anhídrido (1) sobre la superficie grafénica (21) del material grafénico (2) por tratamiento térmico. De modo preferente el disolvente (4) es un disolvente (4) polar, y la separación puede ser por filtración, decantación, centrifugación.

Cabe señalar que, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, la temperatura durante al menos una de las etapas i) a iv) es inferior a 250°C, y la presión es de entre 0.1 atm a 5 atm.

Según otro aspecto de la invención, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, el derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) es del tipo diamidodicarboxilato (DADC) o diéster-dicarboxilato (DEDC), o una mezcla de ambos.

En una realización preferida de la invención, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, el material grafénico (2) comprende una estructura grafénica (21a) superficial susceptible de establecer interacciones π - π . Precisar que el material grafénico (2) es de escasa planaridad o pulverulento, tales como nanoplaquetas de grafeno (GNP), nanotubos de carbono (CNT), nanohorns.

Más específicamente, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, el material grafénico (2) presenta una relación I_G/I_D mayor que 0.83.

Opcionalmente, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, la proporción entre el ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) y el material grafénico (2) es inferior a un 30% en peso del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA).

Adicionalmente, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, el disolvente (4) es un alcohol de cadena corta.

Según una realización preferente de la invención, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, el método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo diimida (5) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PDI) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), en forma de recubrimiento (3) monocapa, comprende las etapas de i) suspensión de un material grafénico (2) tratado con un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) de la reivindicación 1 en un disolvente (4) a una temperatura inferior a 250°C; ii) adición de una amina; iii) reacción de imidación en moléculas de dianhídrido del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) a monocapas de moléculas de tipo diimida de ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico (PDI) en la superficie (21) del material grafénico (2); iv) separación del material grafénico (2) del resto de componentes.

Cabe señalar que, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, la etapa de adición de una amina comprende la adición de al menos una sustancia que contiene uno o más grupos amina primarios en su estructura.

Preferentemente, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, la relación molar entre la amina y el derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) del material grafénico (2), es mayor o igual a 2.

Cabe mencionar que, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, la presión durante al menos una de las etapas i) a iv) es de entre 1 atm a 5 atm.

- 5 En una realización preferida de la invención, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, el disolvente (4) es al menos uno del grupo de tolueno, 2-propanol, butanol, tetrahidrofurano o mezclas de ellos.

- 10 Según otro aspecto de la invención, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, la relación entre el volumen de disolvente (4) y peso del derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2) es inferior a 10.000.

- 15 Complementariamente,, tal y como se observa en las figuras 1 y 2, el método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo diimida (5) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PDI) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2) comprende una etapa de secado en horno a temperatura de entre 60°C y 150°C, del material grafénico (2) con un derivado de tipo diimida (5) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PDI) sobre su superficie (21).

- 20 Los detalles, las formas, las dimensiones y demás elementos accesorios, así como los componentes empleados en la implementación del método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie de un material grafénico, podrán ser convenientemente sustituidos por otros que
25 sean técnicamente equivalentes, y no se aparten de la esencialidad de la invención ni del ámbito definido por las reivindicaciones que se incluyen a continuación de la siguiente lista.

Lista referencias numéricas:

- 1 derivado de tipo anhídrido
- 2 material grafénico
- 5 21 superficie
- 21a estructura grafénica
- 3 recubrimiento
- 4 disolvente
- 5 derivado de tipo diimida
- 10

REIVINDICACIONES

- 1- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2),
5 en forma de recubrimiento (3) monocapa, que comprende:
i) adición de un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) a un disolvente (4);
ii) puesta en contacto de la mezcla del derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) y el disolvente (4) con el material grafénico (2);
10 iii) separación del material grafénico (2) del resto de la mezcla de componentes una vez que se ha producido la adhesión de (1) por interacción π - π a la superficie (21) del material grafénico (2);
iv) fijación del derivado de tipo anhídrido (1) sobre la superficie grafénica (21) del material grafénico (2) por tratamiento térmico.
15
- 2- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según la reivindicación 1, caracterizado por que la temperatura durante al menos una de las etapas i) a iv) es inferior a 250°C.
20
- 3- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la presión es de entre 0.1 atm a 5 atm.
25
- 4- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) es del tipo diamida-
30 dicarboxilato (DADC) o diester-dicarboxilato (DEDC), o una mezcla de ambos.
- 5- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material

grafénico (2) comprende una estructura grafénica (21a) superficial susceptible de establecer interacciones π - π .

5 6- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según la reivindicación 5, caracterizado por que el material grafénico (2) presenta una relación I_G/I_D mayor que 0.83.

10 7- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción entre el ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) y el material grafénico (2) es inferior a un 30% en peso del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA).

15 8- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el disolvente (4) es un alcohol de cadena corta.

20 9- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo diimida (5) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PDI) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), en forma de recubrimiento (3) monocapa, que comprende:

i) suspensión de un material grafénico (2) tratado con un derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) de la reivindicación 1 en un disolvente (4) a
25 una temperatura inferior a 250°C;

ii) adición de una amina;

iii) reacción de imidación en moléculas de dianhídrido del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) a monocapas de moléculas de tipo diimida de ácido 3,4,9,10-perilintetracarboxílico (PDI) en la superficie (21) del material grafénico (2);

30 iv) separación del material grafénico (2) del resto de componentes.

10- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo diimida (5) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PDI) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según la reivindicación 9, caracterizado por que la etapa de adición de una amina comprende

la adición de al menos una sustancia que contiene uno o más grupos amina primarios en su estructura.

- 5 11- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo diimida (5) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PDI) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, caracterizado por que la relación molar entre la amina y el derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) del material grafénico (2), es mayor o igual a 2.
- 10 12- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo diimida (5) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PDI) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que la presión es de entre 1 atm a 5 atm.
- 15 13- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo diimida (5) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PDI) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que el disolvente (4) es al menos uno del grupo de tolueno, 2-propanol, butanol, tetrahidrofurano o mezclas de ellos.
- 20 14- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo diimida (5) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PDI) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado por que la relación entre el volumen de disolvente (4) y peso del derivado de tipo anhídrido (1) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PTCA) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2) es inferior
25 a 10.000.
- 30 15- Método para introducir en disolución al menos un derivado de tipo diimida (5) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PDI) sobre la superficie (21) de un material grafénico (2), según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado por que comprende una etapa de secado en horno a temperatura de entre 60°C y 150°C, del material grafénico (2) con un derivado de tipo diimida (5) del ácido 3,4,9,10- perilenotetracarboxílico (PDI) sobre su superficie (21).

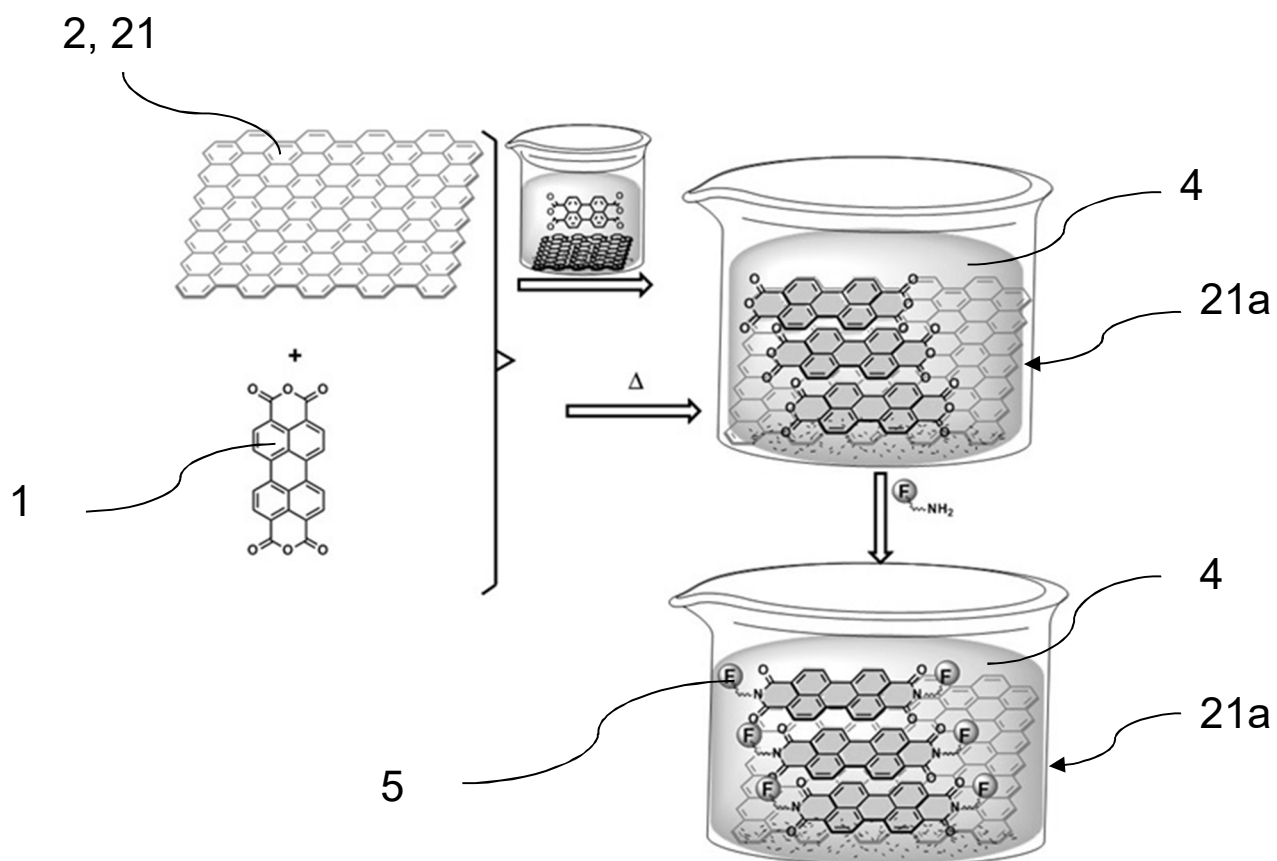


FIG 1

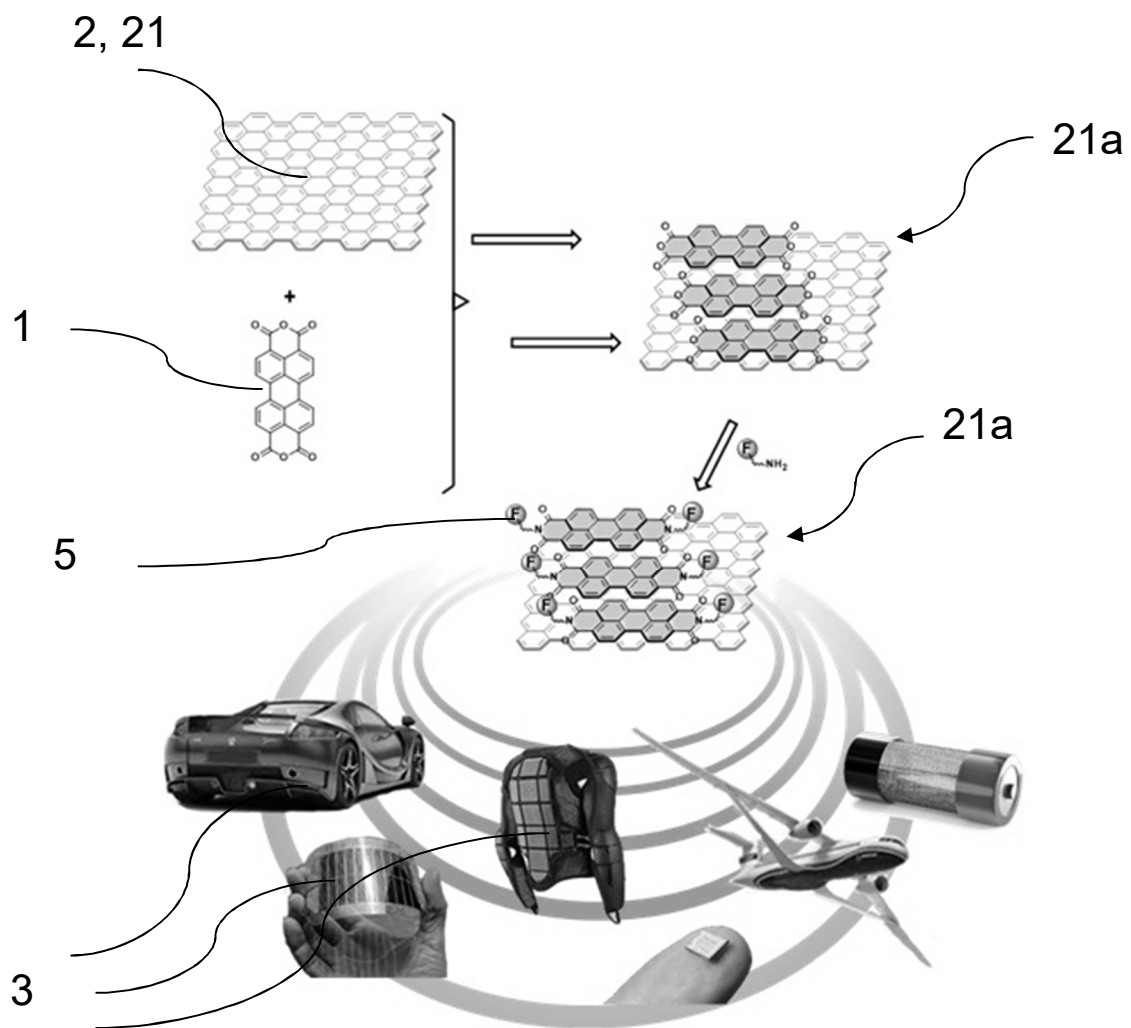


FIG 2

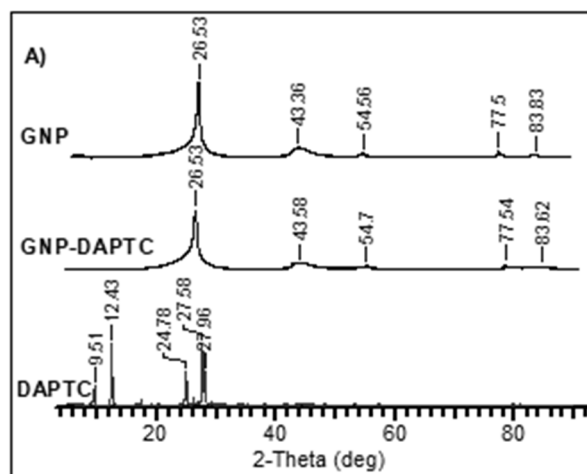


FIG 3A

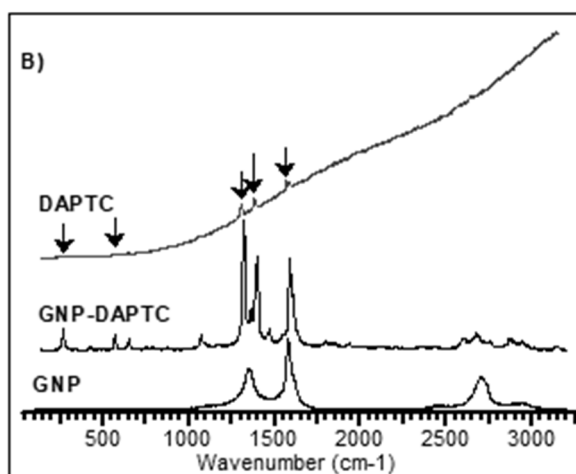


FIG 3B

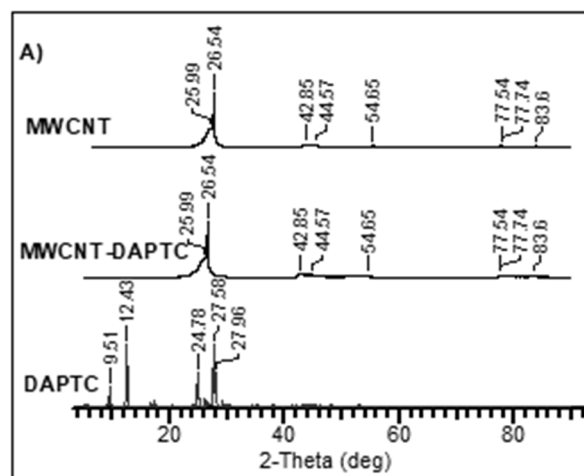


FIG 4A

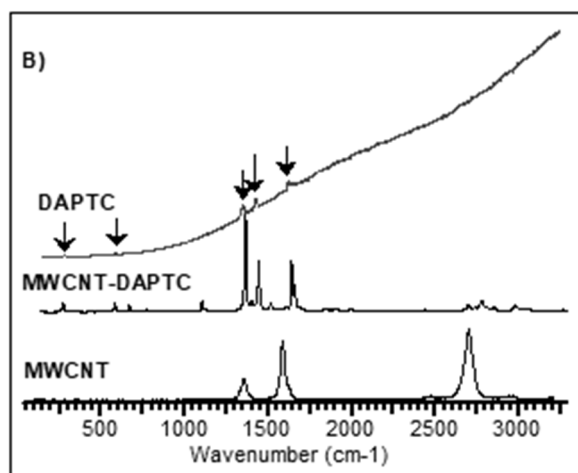
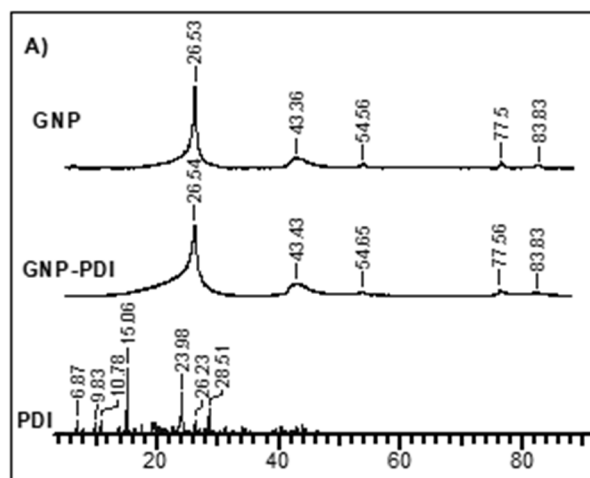
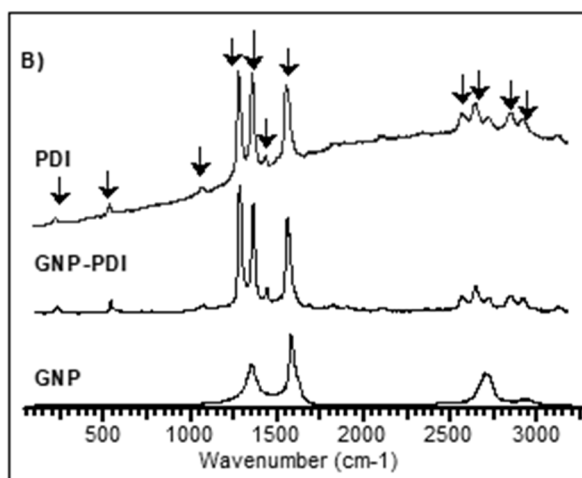


FIG 4B

**FIG 5A****FIG 5B**



- ②① N.º solicitud: 202330444
②② Fecha de presentación de la solicitud: 02.06.2023
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2018008830 A1 (KOREA RES INST CHEMICAL TECH) 11/01/2018, resumen, ejemplo 1.	1-8
X	WO 2021250669 A2 (YEDA RES & DEV) 16/12/2021, párrafo [00335].	9-15
A	MENGQIAN, X., et al., Graphene composite 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic sodium salts with a honeycomb structure as a high performance anode material for lithium ion batteries, Nanoscale Advances, 30/11/2020, páginas 4561 - 4571, ISSN 2516-0230 (print), <DOI: doi:10.1039/d1na00366f>; resumen.	1-15
A	XIAO, F., et al., Novel Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic dianhydride modified Zr-MOFs/Graphene oxide membrane for dye wastewater treatment, Journal of Colloid and Interface Science, 30/11/2021, páginas 671 - 686, ISSN 1095-7103 (print), <DOI: doi:10.1016/j.jcis.2021.11.113>; resumen.	1-15
A	GUO, Z., et al., 3,4,9,10-Perylene tetracarboxylic acid-multiwalled carbon nanotubes nanocomposites modified electrode for the simultaneous detection of adenine and guanine, Journal of Electroanalytical Chemistry, 15/09/2017, Vol. 803, páginas 150 - 156, ISSN 1572-6657, <DOI: doi:10.1016/j.jelechem.2017.09.027>; resumen.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
18.03.2024

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B32/15 (2017.01)**C09B3/14** (2006.01)**C09B5/62** (2006.01)**C07C15/20** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, C09B, C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, MEDLINE, NPL, XPESP, XPI3E