

Chimica & Brevetti

GRAFENE: ANALISI DELLO STATO DELL'ARTE BREVETTUALE

Massimo Barbieri

Technology Transfer Office

Politecnico di Milano

massimo.barbieri@polimi.it

Viene presentato uno studio su come monitorare le innovazioni aventi per oggetto il grafene, un nanomateriale utilizzato in varie applicazioni industriali. La ricerca e l'analisi dei risultati è stata eseguita principalmente sulla banca dati Orbit, utilizzando specifici codici di classificazione (CPC).



Graphene: Patent State of Art Analysis

A study on graphene patents state of the art search is presented. Graphene is a nanomaterial used in several industrial applications. The search was carried out by means of three patent databases, using specific classification codes, mainly CPC codes.

Molte informazioni tecniche non sono pubblicate nella letteratura scientifica e quindi per monitorare una tecnologia oppure indirizzare un'attività di ricerca e sviluppo è opportuno effettuare delle ricerche nelle banche dati brevettuali.

A tale scopo sono disponibili diversi sistemi di ricerca sia gratuiti (per esempio Espacenet¹, Google Patents², ecc.) sia commerciali (Patbase, Orbit³, ecc.), che consistono in piattaforme informatiche fruibili via web. Nelle banche dati l'informazione viene indicizzata in modo da essere cercata tramite un motore di ricerca. I sistemi commerciali offrono maggiori possibilità di ricerca e soprattutto di analisi statistica dei dati⁴. La letteratura brevettuale è talmente ampia che il reperimento dell'informazione è difficile senza l'ausilio di una classificazione.

Attualmente sono disponibili vari sistemi, tra cui la classificazione internazionale (IPC⁵ - *International Patent Classification*) e quella cooperativa (CPC⁶ - *Cooperative Patent Classification*)⁷.

La classificazione IPC, in vigore dal 1975, è utilizzata da più di 100 uffici brevetti nazionali e 4 uffici regionali, compresa la WIPO (Organizzazione Mondiale della Proprietà Industriale) e contiene circa 70.000 sottodivisioni, chiamate classi, sottoclassi, gruppi e sottogruppi.

La classificazione CPC, sviluppata dall'EPO (*European Patent Office*) e dall'USPTO (*United States Patent Office*), è una versione avanzata di quella internazionale, più dettagliata (con circa 250.000 sottodivisioni) e sottoposta ad un maggior numero di revisioni. È quindi utile per monitorare settori tecnologici emergenti. Non essendo ancora utilizzata da molti uffici nazionali o sovranazionali (per esempio dal SIPO - *State Intellectual Property Office*, l'ufficio brevetti cinese, che riceve all'anno circa 300.000 domande di brevetto), i dati non sono completi. È, quindi, necessario avvalersi anche della classificazione IPC per poter effettuare una ricerca esaustiva.

Le ricerche brevettuali possono essere eseguite sia mediante una serie di termini che caratterizzano la tecnologia in esame sia mediante simboli di classificazione oppure una combinazione di parole chiave e codici di classificazione. I codici possono essere utilizzati sia a livello di sottoclasse (che comprende una definizione ampia di un concetto inventivo, ad es. la sottoclasse C01B riguarda elementi non metallici, ed è indispensabile l'uso di parole chiave per limitare il numero di risultati) oppure di sottogruppo (es. C01B 31/04, specifico per la grafite e la grafite modificata).

Ricerca brevettuale sul grafene

La ricerca sul grafene è stata effettuata su alcune banche dati brevettuali quali Espacenet, USPTO⁸ e Orbit. Sono state utilizzate sia parole chiave (in specifico il termine "graphene"⁹) sia codici di classificazione per poter elaborare successivamente le informazioni (il modulo di analisi statistica di Orbit consente l'analisi dei dati fino a 15.000 risultati). Un primo screening è stato realizzato con le seguenti sottoclassi: C01B (Elementi non metallici e

loro composti), H01L (Semiconduttori), H01M (Batterie), B82Y (Usi specifici o applicazioni delle nanostrutture; analisi, fabbricazione o trattamento delle nanostrutture)¹⁰.

Il grafene è un nanomateriale bidimensionale¹¹, in cui gli atomi di carbonio possiedono una ibridazione di tipo sp^2 ed è utilizzato in molte applicazioni, nei transistor, nei dispositivi per lo stoccaggio di energia, nelle celle a combustibile, ecc. Le sottoclassi usate per filtrare i risultati sono state selezionate in funzione dei principali campi di applicazione del grafene.

In Tab 1 sono riportati i risultati ottenuti utilizzando le tre banche dati summenzionate in differenti campi di ricerca. Le differenze sono riconducibili al fatto che mentre la banca dati dell'USPTO contiene solo domande e brevetti concessi negli Stati Uniti, la copertura brevettuale di Espacenet (basata sulla documentazione minima PCT) e di Orbit (FamPat si basa sui dati di 95 uffici brevetti nazionali) è di gran lunga superiore. Inoltre, sono diversi i motori e gli algoritmi di ricerca.

Tab. 1 - Elenco delle banche dati brevettuali utilizzate nella ricerca

1	Banca dati	Keyword	Campi di ricerca	N° di risultati
2	Espacenet	Graphene	Titolo e riassunto	17.366
3	USPTO (domande di brevetto)	Graphene	Titolo, riassunto e rivendicazioni	5.270
4	USPTO (brevetti concessi)	Graphene	Titolo, riassunto e rivendicazioni	1.950
5	Orbit	Graphene	Titolo, riassunto e rivendicazioni	22.712
6	Orbit	Graphene	Titolo, riassunto, rivendicazioni e descrizione	37.605
7	Orbit	Graphene	Titolo, riassunto e rivendicazioni + classificazioni (C01B, H01L, H01M e B82Y)	11.961

Analisi statistica

L'analisi statistica è stata effettuata sui risultati ottenuti dall'ultima ricerca (n° 7) descritta in Tab. 1 e su quelli ricavati dalla differenza tra la stringa di ricerca 5 e 7.

Il trend di deposito del numero di domande di brevetto di priorità (1° deposito) è in crescita, come risulta dal grafico di Fig. 1. I risultati sono stati limitati all'anno 2013 perché le domande di brevetto sono pubblicate dopo 18 mesi dal deposito. In quest'arco temporale i documenti sono segreti e non possono essere reperiti nelle banche dati.

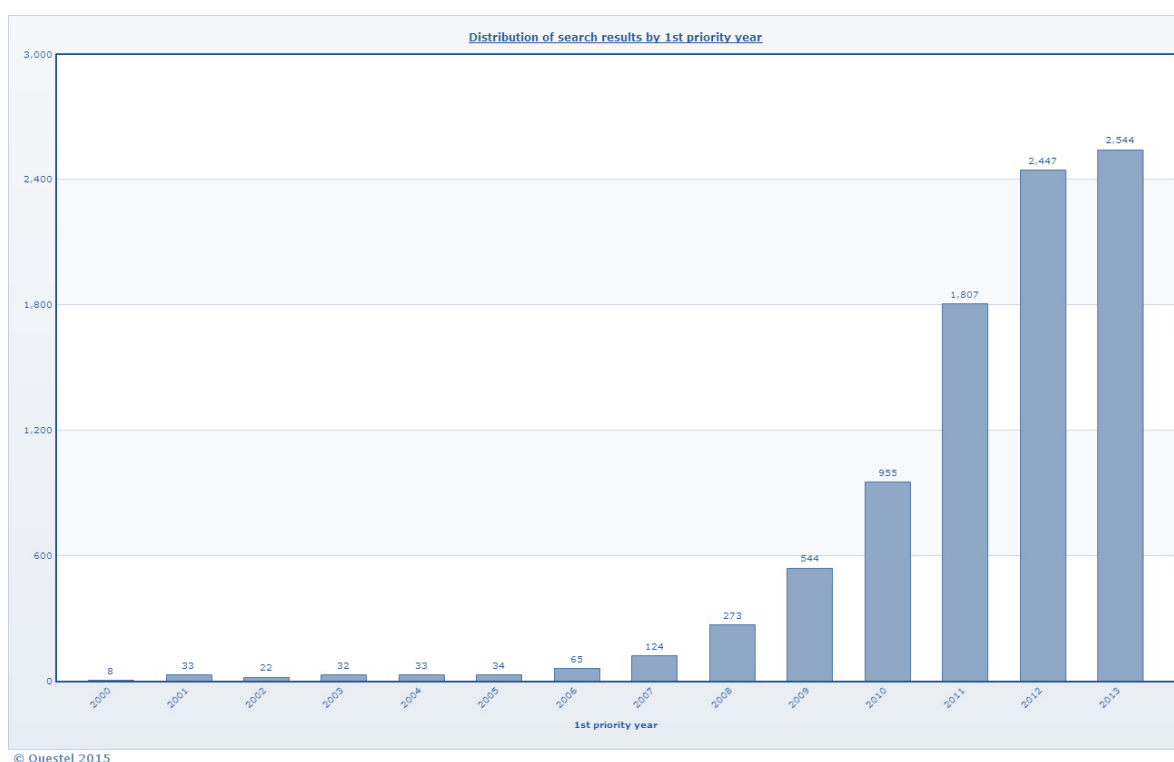


Fig. 1 - Numero di domande di brevetto per anno di priorità

Anche il numero di domande di brevetto pubblicate per anno mostra un andamento simile (Fig. 2), con un aumento significativo a partire dal 2009.

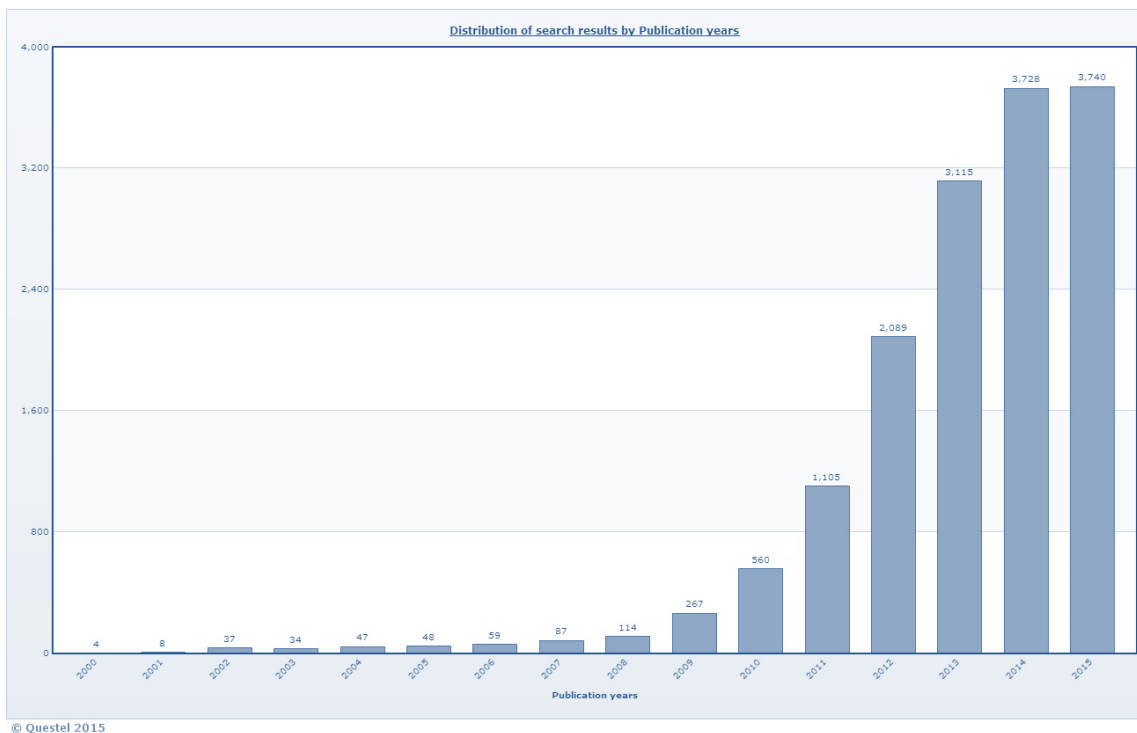


Fig. 2 - Numero di domande di brevetto pubblicate per anno

I Paesi in cui sono depositate le domande di priorità sono principalmente Cina, Stati Uniti, Corea del Sud e Giappone. Fanalino di coda è l'Europa, dove si generano meno invenzioni. In Italia sono state depositate solo 21 domande di brevetto di priorità.

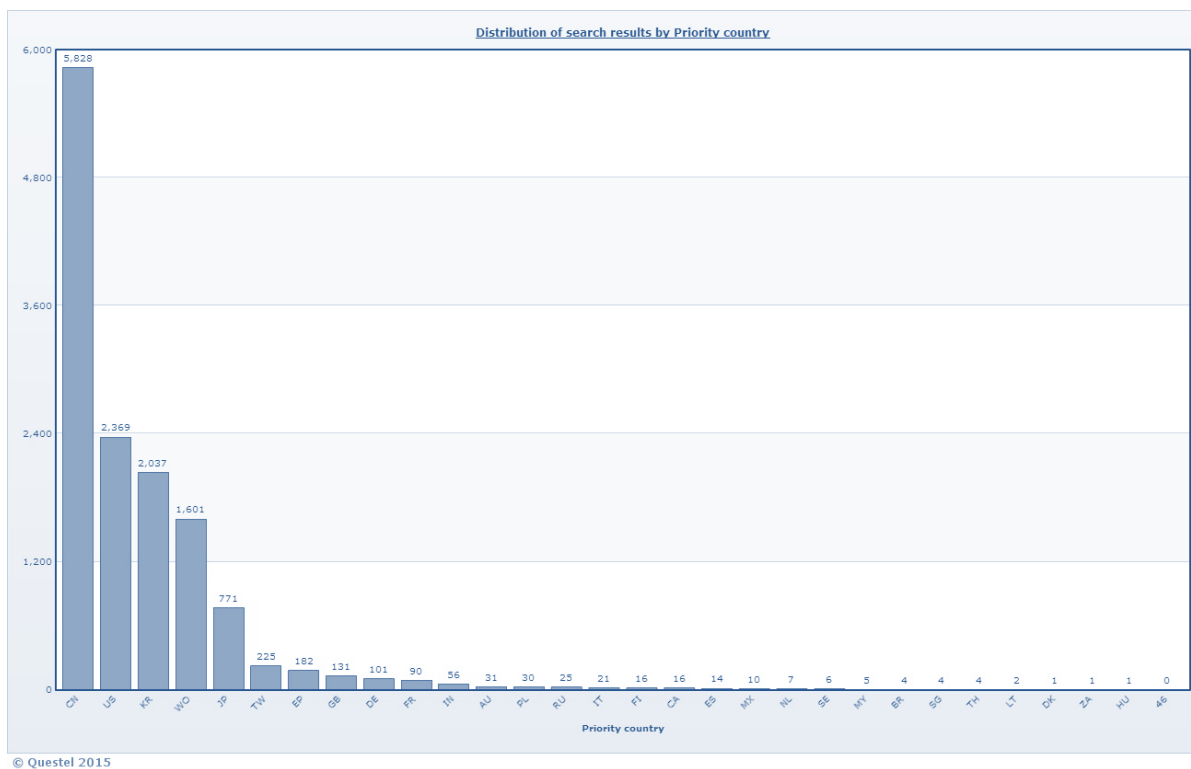


Fig. 3 - Numero di domande di brevetto per Paese di priorità

Anche i Paesi dove sono state estese le domande di brevetto di priorità sono più o meno gli stessi, anche se la distribuzione è differente (Fig. 3, 4).

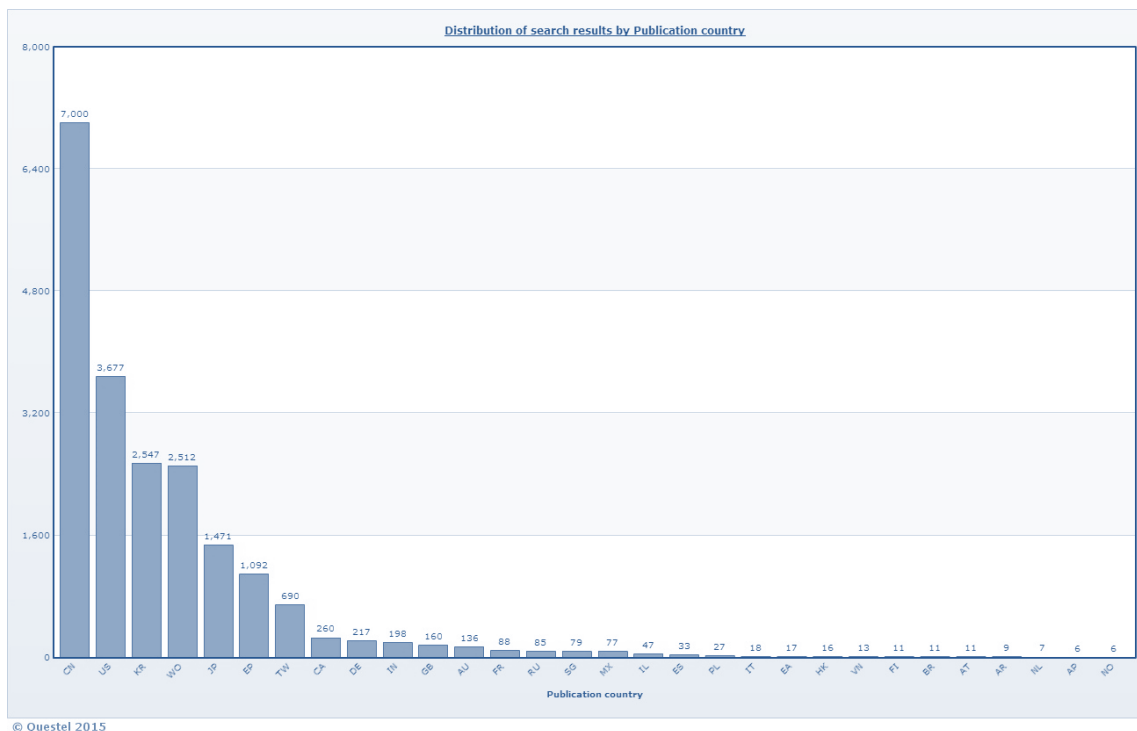


Fig. 4 - Numero di domande di brevetto pubblicate per Paese

I principali codici di classificazione IPC in cui sono classificate le domande di brevetto in questo settore sono riportate nel grafico di Fig. 5. Le definizioni di ciascun codice sono riportate nella Tab. 2.

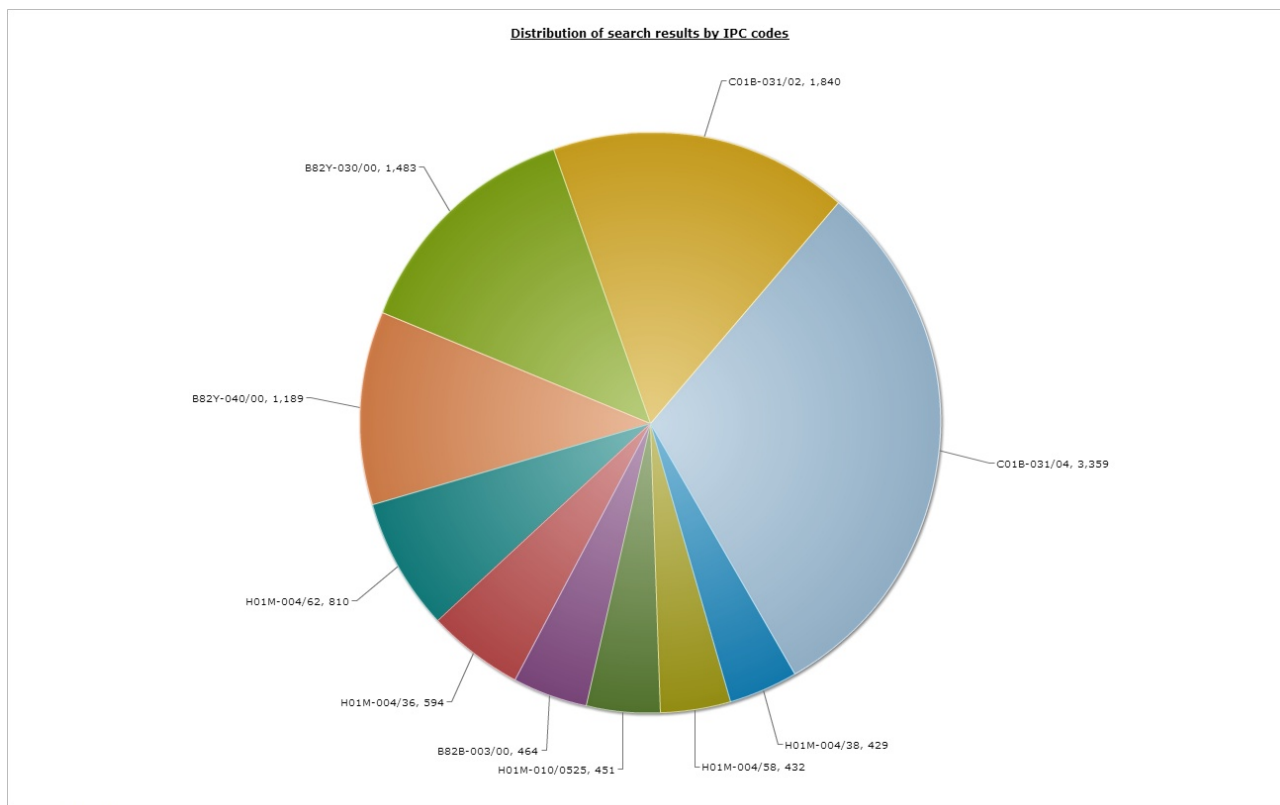


Fig. 5 - Principali codici di classificazione IPC

Tab. 2 - Elenco dei principali codici IPC in cui sono classificate le invenzioni riguardanti il grafene

Codice IPC	Definizione
C01B 31/04	Grafite e grafite modificata (ossidi di grafite, grafite intercalata, espansa o grafene)
C01B 31/02	Preparazione del carbonio
B82Y 30/00	Nanotecnologie per i materiali
B82Y 40/00	Preparazione o trattamento delle nanostrutture
H01M 4/62	Elettrodi • Elettrodi composti o comprendenti materiali attivi • • Selezione di sostanze inattive come ingredienti per masse attive
H01M 4/36	Elettrodi • Elettrodi composti o comprendenti materiali attivi • • Selezione di sostanze come materiali attivi
B82B 3/00	Fabbricazione o trattamento di nanostrutture
H01M 10/0525	Batterie con anodo di litio
H01M 4/58	Elettrodi • Elettrodi composti o comprendenti materiali attivi • • Selezione di sostanze come materiali attivi • • • Di composti inorganici (solfuri, seleniuri, ecc....)
H01M 4/38	Elettrodi • Elettrodi composti o comprendenti materiali attivi • • Selezione di sostanze come materiali attivi • • • Di elementi o leghe

L'analisi dei dati derivati dalla differenza tra la stringa di ricerca 5 e 7 ha mostrato alcuni interessanti sviluppi: il grafene è utilizzato nei dispositivi per lo stoccaggio di energia (codice CPC Y02E 60/13 - ultracondensatori, supercondensatori), nei digitalizzatori per schemi tattili (G06F3) e nelle membrane semipermeabili per procedimenti di separazione.

Selezionando, invece, codici di classificazione più specifici rispetto a quelli IPC, è possibile scoprire quali sono i settori tecnologici verso cui la ricerca si sta orientando.

Le classificazioni CPC più significative sono riepilogate nella Tab. 3.

Tabella 3 - Principali codici di classificazione CPC sul grafene

Codice CPC	Definizione
C01B 31/0438 - C01B 31/0492	Grafene (preparazione mediante CVD, esfoliazione, crescita epitassiale, sintesi a partire dall'ossido di grafene, post-trattamenti e purificazione)
C01B 31/04	Grafite e grafite modificata (ossidi di grafite, grafite intercalata, espansa o grafene)
C01B 2204/00	Struttura o proprietà del grafene
B82Y 30/00	Nanotecnologie per i materiali
B82Y 40/00	Preparazione o trattamento delle nanostrutture
Y10S 977/00	Nanotecnologie
C08K 3/04	Utilizzo di ingredienti inorganici • Elementi • • Carbonio
H01L 29/1606	Semiconduttori caratterizzati dal materiale di cui sono formati (il materiale specifico è il grafene)

Altre classificazioni da considerare per le applicazioni industriali del grafene sono: H01L 39/00 (superconduttori), H01L (semiconduttori), H01M 8/00 (celle a combustibile), H01M 10/00 (celle secondarie e loro fabbricazione), H01M 4/00 (elettrodi).

La ricerca nelle classificazioni CPC C01B 31/0438 - C01B 31/0492, C01B 2204/00 e H01L 29/1606 (e nei corrispondenti sottogruppi) è stata eseguita senza parole chiave, mentre la ricerca in tutte le altre classificazioni è stata effettuata con la parola chiave "graphene" nel campo comprendente titolo/riassunto/rivendicazioni.

I risultati sono riassunti nella Tab. 4.

Tab. 4 - Risultati delle ricerche sulle classificazioni CPC

Classificazioni	N° di domande di brevetto prioritarie (n° invenzioni)
C01B 31/0438 - C01B 31/0492	1.001
C01B 2204/00	463
C01B 31/04	1.735
B82B 30/00 B82B 40/00 e Y10S 977/00	1.696
C08K 3/04	280
H01B 1/+	478
H01L 39/00	16
H01L+	2.119
H01M 8/+	167
H01M 10/+	760
H01M 4/+	1.187
H01L 29/1606	609

Dall'analisi approfondita dei codici di classificazione CPC e del numero delle domande di brevetto di priorità, risulta che i campi tecnici in cui si evidenzia un trend in crescita sono i seguenti:

1. Sintesi del grafene mediante *Chemical Vapor Deposition* (CVD) - codice CPC C01B 31/453;
2. Sintesi del grafene mediante esfoliazione - codice CPC C01B31/469;
3. Procedimenti di purificazione del grafene - codice CPC C01B 31/492;
4. Semiconduttori contenenti grafene (codice CPC H01L), in particolare transistor a pellicola sottile (codice CPC H01L 29/786) , generatori fotovoltaici (codice CPC Y02P 70/521) e celle fotovoltaiche organiche (codice CPC Y02E 10/549);
5. Elettrodi contenenti grafene (codice CPC H01M 4/00), in particolare per le batterie a ioni di litio (codice CPC Y02E 60/122) e le celle a combustibile (Y02E 60/50).

Brevetti più citati

L'elenco dei brevetti maggiormente citati in questo settore è riportato nella Tab. 5, con il corrispondente numero di citazioni delle banche dati Orbit e Espacenet. Le differenze registrate nel numero di citazioni sono dovute al fatto che in Espacenet le domande di brevetto non sono accorpate in famiglie brevettuali.

Tab. 5 - Elenco dei brevetti con più citazioni

N° domanda/brevetto concesso	Titolo	N° citazioni (Orbit)	N° citazioni (Espacenet)
US7071258 (B1)	Nano-scaled graphene plates	98	160
WO2009129194 (A2)	Large area single and few-layer graphene on arbitrary substrates	91	96
US20070284557 (A1)	Graphene film as transparent and electrically conductive material	90	114
US20090117467 (A1)	Nano graphene platelet-based composite anode composition for lithium ion batteries	84	98
US20070187694 (A1)	Devices including graphene layers epitaxially grown on single crystal substrates	83	77
WO2007047084 (A2)	Thermally exfoliated graphite oxide	81	10
US20090155561 (A1)	Single crystalline graphene sheet and process for preparing the same	80	56
US20090020764 (A1)	Graphene-based transistor	72	95
US20090110627 (A1)	Graphene sheet and method for preparing the same	70	56
US20040253820 (A1)	Patterned thin film graphite devices and method for making same	63	24

BIBLIOGRAFIA

¹<http://espacenet.com>

²<https://patents.google.com/>

³<http://www.orbit.com>

⁴M. Barbieri, R. Pietrabissa, *Brevetti e proprietà industriale*, Maggioli, 2015, 131.

⁵<http://web2.wipo.int/classifications/ipc/ipcpub/#refresh=page>

⁶<http://www.cooperativepatentclassification.org/index.html>

⁷J. List, *World Patent Information*, 2015, **41**, 1.

⁸<http://patft.uspto.gov/>

⁹R.M. Frazier, *Recent Patents on Nanotechnology*, 2009, **3**, 164.

¹⁰M. Li, *Scientometrics*, 2015, **105**, 1679.

¹¹S. P. Lonkar *et al.*, *Nano Research*, 2015, **8**(4), 1039.