



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 298 436**

⑤1 Int. Cl.:  
**D01F 9/12** (2006.01)  
**D01F 11/14** (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **02805500 .2**  
⑧6 Fecha de presentación : **19.06.2002**  
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1414740**  
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2004**

⑤4 Título: **Localización espacial de nanotubos de carbono de pared simple dispersados en estructuras útiles.**

③0 Prioridad: **10.07.2001 US 303815 P**  
**26.10.2001 US 983830**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2008**

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2008**

⑦3 Titular/es: **BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE**  
**505 King Avenue**  
**Columbus, Ohio 43201, US**

⑦2 Inventor/es: **Clarke, Mark, S., F.**

⑦4 Agente: **Isern Jara, Jaime**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Localización espacial de nanotubos de carbono de pared simple dispersados en estructuras útiles.

### 5 Antecedentes de la invención

#### 1. Campo técnico

La presente invención se refiere estructuras de nanotubos de carbono de pared simple orientados en el espacio y a los métodos correspondientes para combinar en el espacio estructuras de nanotubos de carbono de pared simple dispersados en solución, disponiéndolos en estructuras orientadas útiles para una diversidad de aplicaciones.

#### 2. Descripción de las técnicas relacionadas

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991 las investigaciones relativas a las propiedades físicas y eléctricas de estructuras de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) indican la amplia variedad de aplicaciones comerciales para tales estructuras, incluyendo materiales compuestos, circuitos nanoelectrónicos, conjuntos ordenados de emisores de campo, condensadores eléctricos y materiales para la gestión térmica. En consecuencia, se han desarrollado una serie de diferentes técnicas de fabricación para producir SWCNT basadas en la creciente demanda de tales estructuras por parte de organismos de investigación. Los tres métodos de fabricación más corrientes desarrollados para la producción de estructuras SWCNT son los procesos de monóxido de carbono de alta presión (HipCO), procesos de vaporización láser pulsado (PLV) y procesos de descarga de arco (ARC). Cada uno de estos procesos produce estructuras SWCNT depositando átomos de carbono libre sobre una superficie a alta temperatura y/o presión en presencia de partículas catalizadoras metálicas. El material bruto formado por estos procesos incluye estructuras SWCNT formadas como haces de tubos empotrados en una matriz de material contaminante. Dependiendo del tipo de proceso utilizado, ese material contaminante puede incluir carbono amorfo (es decir láminas de graphene de átomos de carbono que no forman estructuras SWCNT), partículas del catalizador metálico, impurezas orgánicas y diversos materiales de carga. Los haces de nanotubos que se forman mediante estos métodos de fabricación son extraordinariamente difíciles de separar.

Una de las dificultades con las que se enfrentan los investigadores de nanotubos de carbono es la posibilidad de proporcionar material SWCNT con una orientación definida en el espacio o bien obtener acceso a la superficie completa de las estructuras SWCNT individuales. La posibilidad de manipular las estructuras SWCNT para uso en diferentes aplicaciones comerciales tiene gran importancia, especialmente en los campos de los materiales compuestos y de la nanoelectrónica. Por ejemplo, donde el material SWCNT podría ser utilizado para reforzar un material tal como una resina epoxídica, es importante que las estructuras SWCNT estén completamente dispersas y empotradas en la resina. Si las estructuras de SWCNT permanecen formando haz y no están dispersadas uniformemente dentro de la resina no se obtiene ninguna o escasa resistencia estructural por la adición de material SWCNT a la resina. De forma similar, las estructuras de SWCNT han de estar apropiadamente alineadas sobre un sustrato con el fin de ser eficaces como componentes de nanoelectrónica. Un método desarrollado recientemente para alinear material SWCNT sobre un sustrato se denomina “destrucción constructiva”. En este método, el material SWCNT se deposita aleatoriamente sobre un sustrato, seguido de la formación de una serie de electrodos en la superficie del sustrato. Al aplicar una tensión apropiada al sustrato por medio de los electrodos, determinadas estructuras SWCNT indeseables se destruyen, mientras que el SWCNT deseable permanece intacto sobre la superficie del sustrato. Un problema con este proceso de “destrucción constructiva” es que requiere unos ensayos exhaustivos antes de eliminar las estructuras SWCNT individuales no deseadas, y por lo tanto no se puede transformar fácilmente en un proceso de fabricación adecuado para componentes nanoelectrónicos.

Otro método conocido en la técnica para alinear estructuras SWCNT sobre un sustrato se ha desarrollado al intentar utilizar las estructuras SWCNT como emisores de campo en visualizadores de pantalla plana. El método entraña el hecho de mezclar estructuras SWCNT en un polímero para formar una matriz que a continuación se extruye a través de una rejilla para producir un material plano que tiene numerosos resaltes en su superficie. Cada resalte en la superficie del material se ensaya para determinar si una estructura SWCNT se ha alineado aleatoriamente dentro de este resalte en una dirección paralela al eje longitudinal de ese resalte. Si una serie de estructuras SWCNT se han alineado aleatoriamente con resaltes vecinos sobre la superficie del material, estas estructuras SWCNT forman en esencial un conjunto ordenado de emisores de campo que se pueden utilizar en un visualizador de pantalla plana. Ahora bien, este método es caro y extremadamente fortuito debido a la aleatoriedad asociada con la alineación de las estructuras SWCNT dentro del material. Un conjunto ordenado de emisores de campo eficaz requiere que bastante más del 75% de las estructuras SWCNT estén debidamente alineadas con los resaltes con el fin de conseguir un visualizador de pantalla plana que se pueda utilizar y que tenga una resolución apropiada, y por lo tanto el rendimiento de conjuntos ordenados adecuados es bajo.

Otro problema técnico grave que impacta todos los campos de investigación asociados con la alineación de estructuras SWCNT en orientaciones deseadas en el espacio es la falta de material SWCNT purificado disponible para uso de los investigadores. La producción de estructuras SWCNT útiles para la investigación limita drásticamente el diseño y ensayo de las aplicaciones para nanotubos de carbono. De hecho, estas limitaciones inhiben el avance de la tecnología de los nanotubos de carbono y la puesta en práctica de estructuras SWCNT en aplicaciones comerciales.

En una solicitud de patente relacionada, la solicitud de patente U.S. Serie n° 09/932.986, registrada el 21 de agosto de 2001 y que se incorpora aquí por referencia en su totalidad, se dan a conocer nuevos métodos para purificar y aislar eficazmente estructuras SWCNT en soluciones acuosas para uso en aplicaciones comerciales y de investigación. Estos métodos incluyen la solubilización y dispersión de estructuras SWCNT en soluciones acuosas que contengan

5 ciertos compuestos químicos designados como agentes dispersantes. Los agentes dispersantes dados a conocer incluyen detergentes sintéticos y de origen natural o cualesquiera otras composiciones capaces de encapsular y solubilizar adecuadamente compuestos hidrofóbicos en soluciones acuosas. Una matriz de materia prima conteniendo estructuras de SWCNT formando haz con impurezas (p.e. partículas de catalizador metálico y carbono amorfo) se sumerge en una solución acuosa que contiene una cantidad eficaz de agente dispersante. El agente dispersante encapsula las estructuras

10 SWCNT individuales y efectúa una separación de estas estructuras de las impurezas. Mientras que los métodos y productos descritos en el documento serie n° 09/932.986 son altamente eficaces para proporcionar estructuras SWCNT aisladas y purificadas dispersadas en solución acuosa, en cambio persiste el problema de manipular eficazmente las estructuras SWCNT individuales para obtener unas orientaciones especiales específicas.

15 Por lo tanto existe la necesidad de manipular las estructuras SWCNT individuales hacia unas orientaciones deseadas para diferentes aplicaciones de investigación y comerciales.

### Resumen de la invención

20 Por lo tanto, a la vista de lo anterior y por otros motivos que se irán viendo cuando se describa con detalle la invención, uno de los objetivos de la presente invención es el de proporcionar un método para manipular estructuras SWCNT individuales hacia orientaciones espaciales seleccionadas. Las estructuras SWCNT manipuladas se pueden utilizar en aplicaciones de investigación y comerciales.

25 Otro objetivo de la presente invención es formar una matriz de estructuras SWCNT alineadas que tengan una orientación y separación entre sí seleccionadas.

Otro objetivo de la presente invención es incorporar la matriz de estructuras SWCNT alineadas dentro de un material para proporcionarle a ese material unas propiedades estructurales mejoradas.

30 Otro objetivo más de la presente invención es producir fibras largas de material SWCNT alineado para uso en aplicaciones de investigación y comerciales.

35 Aun otro objetivo más de la presente invención es manipular las fibras largas de material SWCNT alineado con una orientación adecuada entre sí para uso en una diversidad de aplicaciones eléctricas y de materiales.

Los objetivos antes citados se pueden conseguir individualmente y/o de forma combinada, y no se pretende que la presente invención se entienda que requiere que dos o más de los objetivos estén combinados a menos que se requiera expresamente en las reivindicaciones adjuntas.

40 De acuerdo con otros aspectos de la presente invención, las estructuras SWCNT dispersadas en soluciones acuosas y recubiertas de un agente dispersante adecuado se manipulan dándoles orientaciones espaciales adecuadas, utilizando por lo menos uno de entre un mecanismo de aglutinamiento químico y un mecanismo de alineación físico. En el mecanismo de aglutinamiento químico, el agente dispersante se sustituye por un primer compuesto químico que tiene

45 un grupo funcional que es reactivo con un segundo compuesto químico. Al dispersar las estructuras SWCNT recubiertas del agente dispersante en solución, las estructuras SWCNT se manipulan dándoles orientaciones seleccionadas en el espacio, al exponer las estructuras a un conjunto ordenado de segundos compuestos químicos, dando lugar a una reacción de fijación entre el primer y el segundo compuesto químico.

50 Dependiendo de la aplicación en particular y del agente dispersante específico utilizado para dispersar el material SWCNT bruto, la modificación química del agente dispersante se realiza o bien antes de añadir el agente dispersante al material SWCNT o una vez que el agente dispersante esté asociado con la superficie de los SWCNT dispersados individualmente en una dispersión acuosa. En el mecanismo de alineación física, las estructuras SWCNT dispersadas recubiertas de agente dispersante se depositan en canales preformados en un sustrato. Después de depositar la solución

55 que contiene las estructuras SWCNT en los canales, se puede eliminar la solución (p.e. por evaporación), dejando un material de fibra SWCNT cristalino formado dentro de los canales. Las estructuras SWCNT se pueden guiar además a los canales atrayendo químicamente el agente dispersante con la superficie interior del canal. En un ejemplo de realización las superficies del canal están dotadas de una capa hidrófila mientras que la superficie del sustrato está dotada de una capa hidrófoba, de modo que las estructuras SWCNT recubiertas de moléculas de agentes dispersantes

60 que tienen una superficie hidrófila al descubierto serán atraídas dentro de los canales.

Los objetivos anteriores y otras características y ventajas de la presente invención quedarán manifiestos al considerar la siguiente descripción detallada de realizaciones específicas de la misma, especialmente si se consideran en combinación con los dibujos que se acompañan, donde números de referencia iguales en las distintas figuras se utilizan

65 para designar componentes similares.

**Breve descripción de los dibujos**

Las Fig. 1a-1c ofrecen una representación conceptual de estructuras SWCNT mezcladas con moléculas de agente dispersante en solución acuosa.

La Fig. 2 ofrece una representación conceptual de estructuras SWCNT dispersas recubiertas con moléculas de agente dispersante derivatizado.

Las Fig. 3a-3c ofrece una representación conceptual de estructuras SWCNT dispersas recubiertas de metil- $\beta$ -ciclodextrina derivatizada con n-(p-maleimidofenil) isocianato.

Las Fig. 4a-4b muestran una representación conceptual de una matriz de polímero SWCNT formada utilizando dimercaptometano como compuesto de reticulación entre las estructuras SWCNT individuales recubiertas con metil- $\beta$ -ciclodextrina derivatizada con n-(p-maleimidofenil) isocianato.

Las Fig. 5a-5d son vistas en alzado de una sección de un canal con material SWCNT en solución depositado dentro del canal, de acuerdo con determinados aspectos de la presente invención.

Las Fig. 6a-6c son vistas en alzado en sección de una lámina que contiene una pluralidad de filas de canales con materiales SWCNT en solución, depositado en los canales, de acuerdo con determinados aspectos de la presente invención.

La Fig. 7 es una vista en alzado en sección de una pluralidad de láminas de combinadas entre sí, conteniendo cada lámina canales con materiales SWCNT en solución, depositado en los canales, de acuerdo con determinados aspectos de la presente invención.

Las Fig. 8a-8c son vistas en alzado en sección de un sustrato que contiene una capa base y una capa superpuesta, con canales grabados en la capa superpuesta de acuerdo con determinados aspectos de la presente invención.

La Fig. 9 es una vista en planta de material SWCNT cristalino depositado en unos canales de un sustrato para formar un componente de un circuito electrónico.

**Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

La capacidad que tienen los agentes dispersantes de purificar y aislar eficazmente estructuras SWCNT dentro de una solución acuosa se da a conocer en la solicitud de patente US n° de serie 09/932.986. Tal como se da a conocer en esa solicitud, un agente dispersante puede ser cualquier reactivo adecuado que sea eficaz para solubilizar sustancialmente y dispersar estructuras SWCNT en una solución acuosa al incrementar la interacción en el interfaz de la superficie entre cada estructura de nanotubo y las moléculas de agua en la solución. El mecanismo fundamental por el que un agente dispersante provoca la dispersión de las estructuras SWCNT individuales desde los “haces” o “cordones” en los que están formados constitutivamente, en una solución acuosa, se basa en primer lugar en la capacidad del agente dispersante de romper las fuerzas moleculares en la superficie de la estructura SWCNT impidiendo la interacción de las moléculas de agua con la superficie del SWCNT. Además, debido a la gran área superficial de la estructura SWCNT, el agente dispersante tiene preferentemente una estructura molecular que incremente al máximo su capacidad de reducir las interacciones hidrófobas entre las estructuras SWCNT individuales, siendo al mismo tiempo de tamaño suficientemente pequeño para penetrar en los interespacios SWCNT. Un agente dispersante SWCNT eficaz puede permanecer en solución acuosa con una concentración suficientemente alta para mantener una concentración útil de agente dispersante para la dispersión del “haz” o “cordón” del SWCNT, incluso después de que una parte de la cantidad original en solución haya sido utilizada para la dispersión de contaminantes no-SWCNT en el material de nanotubos brutos. El agente dispersante se añade típicamente a una solución acuosa en una cantidad eficaz para purificar y dispersar sustancialmente las estructuras SWCNT en solución, al recubrir y formar eficazmente una vaina alrededor de las estructuras SWCNT individuales. La cantidad efectiva de agente dispersante variará según el tipo de agente dispersante utilizado en una aplicación determinada. Ejemplos de concentraciones de agentes dispersantes eficaces para dispersar adecuadamente estructuras SWCNT en una solución acuosa se dan a conocer en la solicitud de patente U.S. n° de serie 09/932986.

Las estructuras SWCNT dispersadas en una solución acuosa con un agente dispersante adecuado actúan esencialmente como material coloidal. Las estructuras SWCNT están recubiertas individualmente con una capa de agente dispersante en suspensión en un disolvente acuoso. Las moléculas de agente dispersante útiles para producir tales mezclas tienen al mismo tiempo propiedades hidrófobas como hidrófilas, donde las partes hidrófobas del agente dispersante interactúan con la superficie de una estructura SWCNT, y las partes hidrófilas interactúan con las moléculas del disolvente acuoso. La interacción entre las estructuras SWCNT y los agentes dispersantes se ilustra conceptualmente en las Fig. 1a-1c, representándose en la Fig. 1a las estructuras de haces de SWCNT 10, representándose en la Fig. 1b las moléculas de agente dispersante 12 en solución acuosa, y representando en la Fig. 1c una dispersión acuosa de estructuras SWCNT individuales recubiertas de agente dispersante. Las zonas hidrófilas e hidrófobas de cada molécula de cada agente dispersante están representadas de forma general como zona 14 y zona 16 respectivamente. Al hallar haces de estructuras SWCNT en solución, las moléculas de agente dispersante efectúan una separación de las estructuras SWCNT individuales, al recubrir las estructuras tal como está representado en la Fig. 1c, donde las partes

hidrófobas de las moléculas de agente dispersante interactúan con la superficie de las estructuras SWCNT, y las partes hidrófilas quedan expuestas a la solución acuosa.

Los agentes dispersantes adecuados para ser empleados para llevar a cabo la presente invención pueden ser detergentes sintéticos o naturales o cualquier otra composición capaz de encapsular y solubilizar adecuadamente compuestos hidrófobos en soluciones acuosas. Ejemplos de agentes dispersantes incluyen, sin limitación, detergentes sintéticos o naturales que tengan actividades surfactantes intensas tales como detergentes con un valor de equilibrado hidrófilo-hidrófobo no superior a 13,2 octil-fenoxipolietoxietanol (designado comúnmente como Nonidet P-40 ó NP-40), ésteres de sorbitato de polioxietileno (p.e. detergentes de la serie TWEEN® y EMASOL™, poloxámeros (p.e. la serie de detergentes Pluronic™ y Poloxamer 188, que se define como  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a\text{H}$ , siendo la relación entre a y b de 80 a 27, estando el peso molecular en la gama de 7.680 a 9.510), y bromuros y cloruros de amonio (p.e. bromuro de cetiltrimetilamonio, bromuro de tetradecilamonio y cloruro de dodecilmirimidinio), agentes emulsificantes naturales tales como deoxicolatos y detergentes tipo deoxicolato (p.e. ácido taurocólico), glucósidos de sapogenina (p.e. saponina) y ciclodextrinas (p.e.  $\alpha$ -,  $\beta$ - o  $\gamma$ - ciclodextrina), sales caotrópicas tales como urea y guanidino y agentes emparejadores de iones tales como ácidos sulfónicos (p.e. ácido 1-heptano-sulfónico y ácido 1-octano-sulfónico).

La presente invención se basa en los conceptos de dispersar estructuras SWCNT en soluciones acuosas mediante agentes dispersantes tal como se ha descrito arriba, manipulando estructuras recubiertas con un agente dispersante adecuado y utilizando técnicas de fijación química, técnicas de alineación física, o una combinación de ambas técnicas.

#### *Técnicas de fijación química*

Las técnicas de fijación química de la presente invención están basadas en el reconocimiento de que determinados grupos químicamente reactivos tienen una afinidad para reaccionar y aglutinarse con otros grupos reactivos en determinadas condiciones, y que estructuras SWCNT individuales pueden ser manipuladas al manipular las moléculas de agente dispersante que recubren las estructuras SWCNT. Un agente dispersante adecuado puede estar químicamente modificado para sustituir un compuesto químico adecuado en uno o más lugares reactivos en el agente dispersante. El compuesto químico incluye una pluralidad de grupos reactivos. Los lugares reactivos y grupos reactivos pueden ser grupos químicos que sean constituyentes de una estructura mayor y que son, o bien grupos funcionales (es decir reactivos con otros grupos químicos) o grupos no funcionales, pero capaces de ser modificados y convertirse en funcionales. Un primer grupo reactivo del compuesto químico se aglutina con un primer lugar reactivo del agente dispersante, dejando un segundo grupo reactivo expuesto para aglutinarse con un segundo lugar reactivo. Las estructuras SWCNT se alinean en una orientación seleccionada en el espacio al estar expuestas a una serie de segundos lugares reactivos. Las estructuras SWCNT quedan alineadas como consecuencia de ser manipuladas por las moléculas de agente dispersante que recubren las estructuras SWCNT individuales, mientras que los segundos grupos reactivos sustituidos en las moléculas de agente dispersante son atraídos a y se aglutinan con los segundos lugares reactivos. Los segundos lugares reactivos pueden estar alineados de cualquier modo que se elija para forzar la alineación de las estructuras SWCNT con esos lugares reactivos.

Un agente dispersante se puede derivatizar fijando químicamente un compuesto químico adecuado al agente dispersante (es decir mediante la fijación de un primer grupo reactivo del compuesto químico a un primer lugar reactivo del agente dispersante). La derivatización del agente dispersante se puede conseguir utilizando una diversidad de técnicas. En un ejemplo de técnica el proceso de derivatización se realiza mientras el agente dispersante se encuentra en forma sólida o acuosa antes de ser añadido a la materia prima que incluye las estructuras SWCNT. Después de la derivatización, el agente dispersante modificado se puede utilizar entonces para dispersar estructuras SWCNT en la solución acuosa. En otra técnica alternativa se utiliza primero un agente dispersante no modificado para dispersar estructuras SWCNT en solución acuosa, seguido de la derivatización del agente dispersante mientras está interactuando con la superficie de las estructuras SWCNT. En ambos enfoques, el agente dispersante derivatizado interactúa eficazmente con y recubre las estructuras SWCNT mientras tiene unos segundos grupos reactivos expuestos a una reacción de fijación con unos segundos lugares reactivos.

La derivatización de las moléculas de agente dispersante está ilustrada conceptualmente en la Fig. 2. Un primer grupo reactivo 18, que está conectado a una estructura base 20, se une en un primer lugar reactivo en la parte hidrófila 14 de una molécula de agente dispersante 12. La estructura base puede ser cualquier hidrocarburo alifático o aromático que tenga una configuración de cadena recta o ramificada de cualquier longitud elegida, estando dispuestos el primer y segundo grupo reactivo en cualquier lugar adecuado a lo largo de la estructura base. La distancia entre el primer y el segundo grupo reactivo se puede elegir por ejemplo disponiendo uno o más brazos distanciadores adecuados entre los grupos reactivos. Los brazos reactivos son preferentemente no funcionales y pueden ser un hidrocarburo u otro polímero de cadena que proporcione la separación deseada entre los grupos reactivos en la estructura base. En la Fig. 2, la estructura base 20 incluye un segundo grupo reactivo 22 en un extremo de la estructura base opuesto al primer grupo reactivo 18. El segundo grupo reactivo está adecuadamente alineado sobre la estructura base para permitir el libre acceso del segundo grupo reactivo con un segundo lugar reactivo. Las estructuras SWCNT 10 representadas en la Fig. 2, que están recubiertas de molécula de agente dispersante derivatizado 12, pueden de este modo ser manipuladas en el espacio exponiendo las estructuras SWCNT a unos segundos lugares reactivos a los cuales se fijarán unos segundos grupos reactivos 22. Los segundos lugares reactivos pueden estar situados y alineados sobre cualquier estructura que efectúe la deseada orientación en el espacio de las estructuras SWCNT. Por ejemplo, los segundos lugares reactivos pueden estar dispuestos a lo largo de cualquier polímero base u otro sustrato en lugares seleccionados para conseguir la alineación deseada de las estructuras SWCNT inmovilizadas en esos lugares reactivos. Alternativamente se pueden

disponer segundos lugares reactivos en las moléculas de agente dispersante que recubren las estructuras SWCNT, efectuando de este modo una aglutinación de las estructuras SWCNT entre sí en una matriz seleccionada, basada en los emplazamientos de los segundos lugares reactivos en las moléculas de agente dispersante.

La derivatización de un agente dispersante seleccionado para dotarle de las propiedades reactivas o funcionales deseadas preferentemente no alterará las propiedades generales de ese agente dispersante, en particular su solubilidad en agua y su capacidad de reaccionar con y recubrir las estructuras SWCNT. Hay que señalar que en la funcionalización y derivatización de los compuestos biológicos (p.e. proteínas), también es importante mantener las propiedades y actividades intrínsecas de un determinado compuesto biológico después de la derivatización. Al comprobar las semejanzas entre las características deseadas para la derivatización de compuestos biológicos y la derivatización de estructuras SWCNT, los autores de la presente invención han determinado que muchos de los grupos reactivos conocidos para la derivatización de compuestos biológicos son también útiles para derivatizar los agentes dispersantes antes descritos.

Los reticuladores químicos utilizados normalmente para derivatizar compuestos biológicos también son útiles para orientar en el espacio las estructuras SWCNT dispersas dándoles una configuración deseada. Un tipo de agente reticulador adecuado utiliza estructuras heterobifuncionales con grupos reactivos que derivatizan un agente dispersante bajo un conjunto de condiciones de reacción y efectúan una reticulación de las estructuras SWCNT dispersas con otros lugares reactivos bajo un conjunto diferente de condiciones de reacción. El empleo de diferentes grupos reactivos que tengan diferentes condiciones de reacción puede ser valioso, por ejemplo en situaciones en las que sea deseable impedir la reticulación directa entre las moléculas de agente dispersante que recubren estructuras SWCNT iguales o vecinas. Alternativamente se puede utilizar un agente reticulador homobifuncional, donde todos los grupos reactivos del agente reticulador tienen unas condiciones de reacción iguales o similares. Los reticuladores homobifuncionales son útiles por ejemplo si se desea una reticulación directa entre estructuras SWCNT o moléculas de agente dispersante en la misma estructura SWCNT. También puede emplearse una combinación de agentes reticulantes homobifuncionales y heterobifuncionales para lograr cualquier interconexión y distanciamiento deseado entre estructuras SWCNT vecinas o estructuras SWCNT individuales y cualquier estructura de soporte. Cualquier agente reticulante utilizado normalmente para derivatizar compuestos biológicos puede utilizarse para poner en práctica la presente invención, siempre y cuando el agente reticulante sea capaz de reaccionar con los grupos reactivos presentes en el agente dispersante sin afectar la capacidad del agente dispersante de recubrir y dispersar eficazmente las estructuras SWCNT. De este modo se pueden transmitir las propiedades químicas de una amplia gama de diferentes compuestos a las estructuras SWCNT dispersas.

La reticulación química de grupos reactivos con agentes dispersantes SWCNT se lleva a cabo preferentemente en condiciones acuosas débiles, particularmente en situaciones en las que se produce la derivatización del agente dispersante después de que el agente dispersante haya recubierto las estructuras SWCNT. Las condiciones son preferentemente similares a las utilizadas para la derivatización de compuestos biológicos tales como proteínas e hidratos de carbono. Ejemplos de grupos reactivos adecuados para ser utilizados para la puesta en práctica de la presente invención incluyen, sin limitación, grupos estéricos de *n*-hidroxisuccinimida o NHS (reactivo con grupos amina), 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida hidrocloreuro o grupos EDC (reactivos con grupos carboxilo), grupos maleinida (reactivos con grupos sulfhidrilo), grupos isocianato (reactivos con grupos hidroxilo), grupos acidofenilo (reactivos con grupos no funcionales tales como grupos metilo a través de una reacción de fotólisis) y grupos hidracida (reactivos con grupos aldehído). Existe una amplia variedad de agentes dispersantes homobifuncionales y heterobifuncionales disponibles comercialmente que utilizan uno o más de estos grupos reactivos, junto con protocolos de reacción estándar (incluyendo condiciones de trabajo, concentraciones adecuadas y tampones, etc.) para la utilización de estos agentes, que pueden ser suministrados por Pierce Chemical Company (Rockford, Illinois). Los protocolos de reacción disponibles para cualquiera de estos agentes reticulantes se pueden aprovechar para efectuar una derivatización de cualquiera de los agentes dispersantes antes descritos, con excepción de las sales caotrópicas, cuando el grupo reactivo requerido esté constitutivamente presente en el agente dispersante y esté disponible para la reacción química. Alternativamente, el agente dispersante se puede derivatizar químicamente para producir tal grupo reactivo sin perder sus propiedades dispersantes de SWCNT. La elección de un agente reticulante específico para emplearlo para alinear estructuras SWCNT de acuerdo con la presente invención dependerá en parte del agente dispersante específico utilizado para dispersar las estructuras SWCNT y por lo tanto de los lugares reactivos específicos dispuestos en ese agente dispersante. Por ejemplo, agentes dispersantes tales como ciclodextrinas o glicósidos de sapogenina tienen disponibles grupos hidroxilo (-OH) que son lugares reactivos útiles, mientras que los agentes de apareamiento de iones tienen disponibles grupos carboxilo y los oloxámeros tienen disponibles grupos metilo que son útiles como lugares reactivos. Utilizando los grupos preexistentes presentes en la superficie hidrófila de los agentes dispersantes de SWCNT, se pueden reticular las estructuras SWCNT dispersas, bien directamente entre sí o con algún otro polímero o estructura base, con el fin de alinear de modo selectivo las estructuras SWCNT dándoles una configuración deseada en el espacio.

Un agente reticulante heterobifuncional adecuado para la derivatización de un agente dispersante que contenga grupos hidroxilo es el N-(*p*-maleimidofenil) isocianato, o PMPI. El PMPI incluye un primer grupo reactivo que se combina con un grupo hidroxilo en un primer lugar reactivo en la molécula de agente dispersante, y un segundo grupo reactivo que se combina con un grupo sulfhidrilo (denominado también grupo S-H o grupo thiol) en un segundo lugar reactivo. Otro agente reticulante heterobifuncional adecuado es la *p*-ácido benzoiil hidracida o ABH. La ABH reacciona en condiciones activadas por la luz con un grupo metilo en un primer lugar reactivo en el agente dispersante. La molécula de ABH incluye además un segundo grupo reactivo, hidracida, que reacciona con grupos aldehído en segundos lugares reactivos. Otros agentes reticulantes heterobifuncionales que son útiles en combinación con agentes dispersantes del tipo polímero (p.e. Poloxamer 188 y NP-40) son derivados del ácido 4-azido-2,3,5,6-tetrafluoro-

benzoico. Estos derivados se insertan de modo covalente en los enlaces C-H de la estructura polímera del agente dispersante por medio de una reacción de mitreno activada por la luz por debajo de unos 350 nm, dejando un segundo grupo reactivo sobresaliendo de la superficie de la molécula de polímero, y que es reactiva, bien con tioles o con aminas. Los agentes dispersantes también se pueden derivatizar utilizando agentes reticulantes heterobifuncionales adicionales que sean reactivos a un grupo reactivo ya sustituido en el agente dispersante. Por ejemplo el ácido N- $\epsilon$ -maleimidocaproico, o EMCA y el sulfosuccinimidil 4-(N-maleimidometil)-ciclohexano-1-carboxilato, o sulfo SMCC, contienen cada uno grupos funcionales que son reactivos con tioles o aminas. Una estructura de SWCNT recubierta por ejemplo de moléculas de ciclodextrina ya derivatizadas con moléculas PMPI que hayan sido reaccionadas con un compuesto ditiol (p.e. dimercaptometano) se pueden seguir derivatizando p.e. con EMCA, para funcionalizar la estructura SWCNT recubierta de ciclodextrina de tal modo que ahora sea reactiva con grupos amino. En el sector biológico se conocen otros muchos compuestos reactivos heterobifuncionales que se pueden aplicar a la presente invención para derivatizar y funcionalizar los agentes dispersantes que recubren estructuras SWCNT, con la elección de un compuesto específico basado en su afinidad para la reactividad con un agente dispersante en particular.

Unos agentes dispersantes que son por ejemplo útiles para la derivatización son la clase de compuestos de ciclodextrina. Esta clase de compuestos que se puede separar en tres sub-clases (es decir la alfa, beta y gamma ciclodextrina) incluye compuestos que existen de forma natural comprendiendo unidades repetidoras de azúcar. La estructura molecular torsional de estos compuestos proporciona una región de bolsa hidrófoba que faculta su capacidad de dispersar SWCNT's en una solución acuosa. Adicionalmente se mejora de modo significativo la solubilidad de los compuestos de ciclodextrina mediante la sustitución de las regiones exteriores de la molécula de ciclodextrina con determinados grupos químicos incluyendo, sin limitación, metilo, 2-hidroxi-propilo, triacetilo y grupos hidroxietilo. La modificación química de la estructura de la ciclodextrina realizada de este modo mantiene además las propiedades físicas y químicas de las moléculas de ciclodextrina con respecto a su capacidad de dispersión de SWCNT. En particular, dos derivados ejemplares de  $\beta$ -ciclodextrina, a saber 2-hidroxi-propil beta-ciclodextrina (2-HP $\beta$ C) y metil beta ciclodextrina (M $\beta$ C) son altamente eficaces con respecto a su capacidad de dispersar estructuras SWCNT en solución acuosa y purificar las estructuras de las impurezas típicas que existen en la materia prima producida a partir de procesos convencionales de producción de nanotubos.

Los compuestos de ciclodextrina tienen una serie de propiedades físicas y químicas deseables que permiten la manipulación de las estructuras SWCNT dispersas. Por ejemplo, los compuestos de ciclodextrina presentan una afinidad a las superficies hidrófilas. Cuando las estructuras de SWCNT se dispersan en una solución acuosa que contenga una cantidad eficaz de ciclodextrina, cada estructura SWCNT individual se recubre por lo menos con suficientes moléculas de ciclodextrina para conferir a las estructuras SWCNT solubilidad en agua. El recubrimiento de ciclodextrina de las estructuras SWCNT individuales esencialmente fuerza a la estructura recubierta a comportarse en agregación con las moléculas de ciclodextrina adheridas a su superficie. Al utilizar las propiedades hidrófilas de las moléculas de ciclodextrina se tiene la posibilidad de manipular físicamente las estructuras SWCNT utilizando métodos que se aplican normalmente a la manipulación de moléculas de ciclodextrina. Ahora bien, la manipulación de las estructuras SWCNT no está limitada al empleo de moléculas de ciclodextrina derivatizadas que recubran las estructuras SWCNT. Más bien se puede derivatizar cualquiera de los agentes dispersantes descritos con grupos reactivos adecuados que faciliten la manipulación de las estructuras SWCNT de una manera que se elija.

Las moléculas de ciclodextrina pueden ser sustituidas para mejorar la capacidad de dispersar estructuras SWCNT en soluciones acuosas. Por ejemplo la  $\beta$ -ciclodextrina se puede sustituir bien con metilo, 2-hidroxil-propilo, triacetilo o grupos hidroxietilo para impartirle mayor solubilidad en agua al compuesto padre de  $\beta$ -ciclodextrina, manteniendo sin embargo la capacidad de la 3-ciclodextrina sustituida de dispersar estructuras SWCNT procedentes de materia prima. Además, la sustitución química adicional de la  $\beta$ -ciclodextrina no altera su capacidad de dispersar material SWCNT. La sustitución química de los grupos reactivos en la estructura del anillo de ciclodextrina puede producirse por medio de los grupos hidroxilo presentes en cada una de las moléculas de glucosa que componen el anillo de ciclodextrina. En el caso del anillo de  $\beta$ -ciclodextrina hay siete moléculas de glucosa por anillo de  $\beta$ -ciclodextrina y tres grupos hidroxilo por molécula de glucosa. El grado medio de sustitución del compuesto padre de  $\beta$ -ciclodextrina por grupos metilo, con el fin de producir M $\beta$ C es de 10,5-14,5 de un total de 21 posibles lugares de sustitución en la molécula precursora de metil-ciclodextrina. Esto deja un mínimo de seis lugares de sustitución restantes en la molécula de M $\beta$ C disponibles para sustitución por otros grupos reactivos. En el caso de 2-HP $\beta$ , el grado de medio de sustitución es de 4-10, dejando un mínimo de 11 lugares de sustitución adicionales en la molécula de 2-HP $\beta$  disponibles para ser sustituidos por otros grupos reactivos. Esto no tiene en cuenta potenciales sustituciones múltiples en un lugar determinado que podrían dar lugar también a un incremento en el número potencial total de lugares de sustitución útiles disponibles en la molécula de ciclodextrina. El número de lugares de sustitución por anillo de ciclodextrina dependerá de su sub-tipo, específicamente del número de moléculas de glucosa presentes por anillo (es decir 6 moléculas de glucosa en  $\alpha$ -ciclodextrina, 7 moléculas de glucosa en  $\beta$ -ciclodextrina, 8 moléculas de glucosa en  $\gamma$ -ciclodextrina).

En un ejemplo de un agente dispersante derivatizado útil para manipular estructuras SWCNT, se modifica un compuesto M $\beta$ C utilizando el compuesto reactivo heterobifuncional PMPI. Este compuesto reacciona con los grupos hidroxilo presentes en la molécula de ciclodextrina a través de un grupo isocianato para formar un enlace carbamato en condiciones acuosas, con un pH de aproximadamente 8,5 (es decir, condiciones que se logran con facilidad en dispersiones acuosas de material SWCNT). Hay que observar que el PMPI se puede utilizar también con cualquier otro agente dispersante que contenga grupos hidroxilo. Una ventaja en el empleo de PMPI es que el enlace de carbamato formado en estas condiciones suaves no rompe la estructura del anillo molecular del compuesto de ciclodextrina, que mantiene la naturaleza hidrófoba/hidrófila del compuesto. Otra ventaja de este sistema de reacción es que la

derivatización de la ciclodextrina se puede conseguir tanto antes como después de la dispersión del material SWCNT bruto en dispersiones acuosas. Otra ventaja al utilizar este sistema de reacción es que cualquier PMPI que permanezca sin reaccionar se puede eliminar de la dispersión de SWCNT mediante cromatografía de exclusión de lugar.

5 En las Fig. 43a-3b se ilustra una representación conceptual de la derivatización PMPI de M $\beta$ C. Específicamente la Fig. 3a muestra una dispersión acuosa de estructuras SWCNT 30 recubiertas de moléculas de M $\beta$ C 32. Cada molécula de M $\beta$ C contiene cuatro grupos hidroxilo (es decir representados por OH-) disponibles para ser sustituidos por moléculas PMPI 34, representadas en la Fig. 3b. Aunque las Fig. 3a-3c representan cada molécula M $\beta$ C como derivatizadas con moléculas PMPI después de dispersar las estructuras SWCNT, hay que señalar que la derivatización  
10 también puede tener lugar antes de la dispersión de las estructuras SWCNT. La parte hidrófoba 38 de cada molécula M $\beta$ C 32 reacciona con y se adhiere a una estructura SWCNT 30, mientras que la parte hidrófila 38 queda al descubierto y proporciona lugares de sustitución para un grupo isocianato 40 de las moléculas PMPI. Las moléculas PMPI incluyen también un grupo maleimida 42 que es reactivo con un grupo thiol. Después de la exposición de la estructura SWCNT dispersa en solución acuosa que contenga moléculas PMPI y con un pH de aprox. 8,5, las moléculas de M $\beta$ C se  
15 derivatizan con las moléculas de PMPI formando un enlace carbamato 44 tal como está representado en la Fig. 3c.

A continuación se describe un ejemplo de la producción de estructuras SWCNT recubiertas de ciclodextrina derivatizada PMPI. Una dispersión acuosa de estructuras SWCNT purificadas se produce tal como está descrito en la solicitud de patente US n° de serie 09/932.986 utilizando M $\beta$ C como agente dispersante. En una realización de esta  
20 técnica se dispersa material SWCNT bruto a razón de 200 microgramos de material SWCNT en agua que contiene 50 mg/ml de M $\beta$ C. El exceso de M $\beta$ C se elimina de la solución utilizando una columna de exclusión de tamaño (recorte en peso molecular dalton 5000), eluyendo el material SWCNT en el volumen vacío de la columna. Las estructuras SWCNT purificadas recubiertas de M $\beta$ C se concentran mediante centrifugado a 10.000 xg. El material SWCNT pelletizado se resuspende entonces en un tampón de borato (pH 8,5) que contiene PMPI con una concentración de 8 mg/ml  
25 (un exceso teórico 10 veces molar de PMPI respecto a la cantidad de grupos -OH presentes en los SWCNT dispersos con M $\beta$ C basado en 200 microgramos de material SWCNT pelletizado con la cantidad máxima de M $\beta$ C requerida para recubrir todo el material SWCNT que es de aproximadamente 200 microgramos, teniendo cada molécula M $\beta$ C cuatro grupos hidroxilo disponibles para la reacción), dando lugar a una dispersión de estructuras SWCNT recubiertas individualmente de M $\beta$ C donde el grupo isocianato reacciona con los grupos -OH presentes en las moléculas de M $\beta$ C. La  
30 reacción se deja continuar a temperatura ambiente hasta 12 horas con agitación constante. Al cabo de este tiempo se diluye la solución con 10 volúmenes de tampón borato (pH 8,5) y se elimina del material SWCNT cualquier PMPI que no haya reaccionado, mediante cromatografía de columna de exclusión de tamaño (recorte en peso molecular dalton 5000), eluyendo el material SWCNT derivatizado en el volumen vacío de la columna. El material SWCNT dispersado con M $\beta$ C derivatizado con PMPI se recoge finalmente por centrifugación como preparación para la reacción del grupo  
35 maleimida reactivo con thiol de la molécula PMPI que ahora está unida a la superficie de las estructuras SWCNT dispersas.

Después de la dispersión, las estructuras SWCNT recubiertas con moléculas M $\beta$ C derivatizadas con PMPI se exponen a grupos thiol dispuestos de forma selectiva en unos segundos lugares reactivos situados por ejemplo a lo  
40 largo de un polímero estructural. Las estructuras SWCNT se alinean con el polímero por reacción entre los grupos thiol dispuestos en el polímero y los grupos maleimida en las moléculas de M $\beta$ C derivatizadas con PMPI que recubren la estructura del SWCNT. La alineación y resultante conjunto ordenado de estructuras SWCNT que se forma estará basado en el polímero elegido y la disposición de los grupos thiol en dicho polímero. Por ejemplo se puede construir una matriz SWCNT/polímero en la que un conjunto ordenado de estructuras SWCNT están reticuladas entre sí a través  
45 de un polímero estructural que lo puentea. La separación intermolecular entre las estructuras SWCNT dentro de la matriz se puede controlar mediante la adición de brazos distanciadores dentro del reticulador, entre el primer y segundo grupo reactivo. Haciendo referencia a la Fig. 3c, se utiliza una molécula homobifuncional tal como dimercaptometano (CH<sub>4</sub>S<sub>2</sub>), o DMM, para reticular entre sí estructuras SWCNT dispersas individualmente mediante la reacción entre los  
50 grupos thiol en DMM y los grupos maleimida en las moléculas M $\beta$ C derivatizadas PMPI que recubren la estructura de SWCNT.

Un ejemplo de realización de una matriz de polímero SWCNT formada utilizando los reticuladores PMPI y DMM se ilustra conceptualmente en las Fig. 4a y 4b. Específicamente la Fig. 4a representa las moléculas DMM 50 en  
55 solución acuosa. Al añadir las moléculas DMM a la solución acuosa que contiene estructuras SWCNT recubiertas y dispersas de la Fig. 3c, y a un pH de aprox. 6,5, se produce una reacción maleimida-thiol formando enlaces thioléters 52 entre las estructuras SWCNT tal como está representado en la Fig. 4b. En el ejemplo antes descrito, se resuspende material SWCNT disperso con M $\beta$ C, derivativo PMPI pelletizado, recogido por centrifugación en un tampón de borato (pH 6,5) que contiene 0,2 M DMM. La reacción se deja continuar con agitación hasta 4 horas a temperatura ambiente hasta que en la solución se haya formado material SWCNT polimerizado. El material se puede entonces recoger y  
60 lavar con agua mediante filtración a través de un filtro de teflón de 0,01 micras.

Dependiendo de la estructura de la matriz del polímero SWCNT que se vaya a formar se puede modificar la separación entre estructuras SWCNT contiguas sustituyendo el DMM por compuestos dithiol similares que tengan cadenas de hidrocarburo más largas o brazos distanciadores entre los grupos thiol, tales como 1,3-dimercaptopropano (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>)  
65 ó 1,5-dipentanodithiol (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>). Adicionalmente se pueden utilizar copolímeros injertados de cadena larga tales como polímeros de polietileno o polivinilo que también están derivatizados en múltiples lugares con diferentes moléculas de polímero que contengan grupos thiol. Tales estructuras de polímeros pueden proporcionar múltiples lugares de reticulación para las estructuras SWCNT y también se pueden utilizar para controlar la distancia intermolecular entre las



estructuras individuales de SWCNT dentro de la matriz del polímero. Las matrices de polímero de estructuras SWCNT orientadas en el espacio son útiles en una diversidad de aplicaciones de investigación y comerciales, en particular para formar materiales estructurales de una resistencia deseada.

En determinadas circunstancias puede ser deseable reticular moléculas del agente dispersante con una estructura SWCNT individual con el fin de producir una capa polimerizada de agente dispersante que recubra la totalidad de la superficie del SWCNT y que no se pueda eliminar lavando en un disolvente polar o no polar. Haciendo referencia al ejemplo anterior que utilizaba DMM, esto se puede conseguir modificando las concentraciones relevantes de DMM con respecto a las estructuras de SWCNT. La estructura de DMM contiene dos grupos thiol separados por un único átomo de carbono. Esta disposición molecular proporciona una gama espacial o esfera de acoplamiento muy corta. Si uno de los grupos thiol presente en este compuesto reacciona con un grupo maleimida presente en una ciclodextrina derivatizada con PMPI, el otro grupo thiol está disponible para reaccionar con un segundo grupo maleimida. En el ejemplo anterior, el segundo grupo maleimida favorable está presente en una estructura de SWCNT dispersada con ciclodextrina derivatizada con PMPI contigua, formando de este modo la matriz de polímero SWCNT representada en la Fig. 4b. Reduciendo la concentración, tanto de las estructuras SWCNT dispersadas como del compuesto de dithiol en solución, por ejemplo a una concentración inferior a aprox. 0,1 microgramos de material SWCNT dispersado con M $\beta$ C derivatizado con PMPI en un tampón de borato (pH 6,5) que contenga 0,01 M de compuesto de dithiol, se favorece la reacción del segundo grupo thiol del compuesto dithiol con un grupo maleimida en la misma estructura de SWCNT, produciendo así una capa de ciclodextrina polimerizada sobre la superficie de una estructura SWCNT individual, en lugar de un compuesto de matriz de polímero de SWCNT. Una solución semejante se puede aplicar a cualquier agente de dispersión derivatizado presente en la superficie de una estructura SWCNT dispersada para producir una capa de agente dispersante polimerizado sobre estructuras individualizadas de SWCNT.

Otro ejemplo en el que se emplea la modificación química de una molécula de M $\beta$ C es la sustitución con ABH. ABH es también una molécula reticulante heterobifuncional utilizada típicamente en aplicaciones biológicas. El ABH no reacciona específicamente con grupos no funcionales tales como grupos metilo en moléculas de destino por medio de una reacción activada por la luz. Los compuestos de M $\beta$ C se pueden modificar por sustitución con grupos ABH manteniendo su capacidad de dispersar estructuras SWCNT en solución acuosa. Igual que con la derivatización de M $\beta$ C con PMPI, la derivatización de M $\beta$ C con ABH se puede conseguir tanto antes como después de que el M $\beta$ C recubra y disperse las estructuras SWCNT. Después de la derivatización del M $\beta$ C utilizando ABH mediante una reacción activada por la luz (p.e. longitud de onda 265-275 nm, exposición de 5-10 segundos dando lugar al acoplamiento del ABH a grupos no reactivos tales como grupos metilo presentes en el M $\beta$ C mediante una reacción de fotólisis de ácido fenilo), el exceso de ABH que no ha reaccionado se elimina de la dispersión de SWCNT mediante cromatografía de exclusión de tamaño. Las moléculas M $\beta$ C derivatizadas con ABH que están presentes en la superficie de las estructuras SWCNT dispersas están ahora disponibles para la reacción, a través del grupo hidracida de la molécula ABH que no ha reaccionado con grupos aldehído en un segundo lugar de reacción para formar uniones de hidrazona. Los segundos lugares de reacción pueden estar dispuestos por ejemplo en compuestos de matriz estructural tales como dialdehídos poliméricos, homopolímeros de polivinilpirrolidona-formaldehído y polímeros de vinilacetato, o una gran cantidad de copolímeros injertados que tengan cadenas laterales que contengan aldehído. Este esquema de reacción tiene lugar en un entorno acuoso teniendo lugar la fotólisis de ácido fenilo con un pH de aprox. 7,4 y formándose las uniones de hidrazona a un pH de aprox. 5,5. Dicho de otra manera, la reacción tiene lugar en condiciones que se consiguen fácilmente en dispersiones acuosas de material SWCNT. Este esquema de reacción es además útil para otros agentes dispersantes distintos a la ciclodextrina que tengan disponibles grupos metilo para sustitución con moléculas ABH en las condiciones arriba descritas.

A continuación se describe un ejemplo de producción de estructuras SWCNT recubiertas de ciclodextrina derivatizada con ABH. El material SWCNT dispersado con M $\beta$ C que ha sido purificado por cromatografía de exclusión de tamaño (corte en un peso molecular dalton 5000), y recogido mediante centrifugación de un modo sustancialmente similar al arriba descrito, se resuspende en un tampón de borato (pH 7,4) que contenga un mM de ABH con una concentración final de 200 microgramos/ml en un entorno oscuro. La mezcla de reacción se incuba aproximadamente a 37°C durante una hora en la oscuridad con agitación constante, seguida de exposición a la luz (longitud de onda de aprox. 265-275 nm) durante un período de unos 10-20 segundos para inducir el acoplamiento de la molécula ABH con los grupos metilo presentes en la molécula M $\beta$ C mediante una reacción de azidofenilo. La mezcla de reacción se diluye a continuación utilizando 10 volúmenes de agua. Después se elimina todo el ABH que no haya reaccionado del material SWCNT dispersado con MRC derivatizado con ABH mediante cromatografía de columna de exclusión de tamaño (corte en peso molecular dalton 5000) utilizando agua como tampón de elución, eluyendo el material SWCNT derivatizado en el volumen vacío de la columna. El material SWCNT dispersado con M6C derivatizado con ABH se recoge entonces mediante centrifugación como preparación a la reacción del grupo hidracida reactivo con aldehído de la molécula ABH que ahora está adherida a la superficie de las estructuras SWCNT dispersadas. Este material se resuspende en un tampón de acetato de sodio (pH 5,5) con una concentración de 200 microgramos de material SWCNT derivatizado con ABH por ml de tampón y se hace reaccionar con un copolímero injertado que contenga aldehído, soluble en agua, o se aplica a un sustrato estructural sólido que contenga grupos aldehído expuestos con el fin de formar uniones de hidrazona entre los grupos aldehído expuestos y los grupos de hidracida reactivos de la molécula ABH ahora adheridos a la superficie de las estructuras SWCNT dispersadas.

Si se desea una lámina polimerizada de agente dispersante en estructuras SWCNT individuales, se puede utilizar un compuesto que contenga dos grupos aldehído, que tenga una esfera de acoplamiento pequeña (p.e. naftalene-2,3-dicarboxaldehído), con una concentración reducida de SWCNT para acoplar moléculas de agente dispersante

adyacentes recubiertas en la misma estructura SWCNT, en lugar de dos estructuras SWCNT vecinas. Por ejemplo, al reducir la concentración de las estructuras SWCNT dispersadas hasta una concentración inferior a 0,1 microgramo de material SWCNT dispersado con M $\beta$ C derivatizada con ABH en un tampón de borato (pH 6,5), que contenga 0,01 M naftaleno-2,3-dicarboxaldehído, se favorece la reticulación de dos moléculas M $\beta$ C derivatizadas con ABH situadas una junto a la otra sobre la superficie de una única estructura SWCNT mediante dialdehído, respecto a una reacción de reticulación entre moléculas M $\beta$ C derivatizadas con ABH presentes en la superficie de estructuras SWCNT separadas en el espacio.

Otros tipos de grupos reactivos adecuados para alinear en el espacio estructuras SWCNT de acuerdo con la presente invención son grupos de reconocimiento molecular tales como parejas de antígeno/anticuerpo. Un ejemplo de un grupo antígeno/anticuerpo útil es la pareja biotina/avidina. La biotina es una proteína pequeña utilizada típicamente para etiquetar compuestos biológicos con el fin de localizar el compuesto etiquetado por el hecho de que la biotina tiene una alta interacción específica con la avidina. La biotina también se puede reticular fácilmente con determinados agentes dispersantes, de hecho “biotinizando” esos agentes dispersantes. Al ligar la biotina a un agente dispersante, p.e. a moléculas de ciclodextrina, el agente dispersante funcionalmente biotinizado se puede utilizar para manipular estructuras SWCNT individuales recubiertas con ese agente dispersante, al proporcionar lugares reactivos alineados selectivamente que contengan moléculas de avidina. Otros sistemas de reconocimiento de antígenos/anticuerpos utilizados típicamente para la derivatización de compuestos biológicos son capaces también de manipular físicamente estructuras de SWCNT recubiertas de un agente dispersante derivatizado.

Existe una amplia variedad de compuestos de biotinización disponibles comercialmente y solubles en agua que son útiles para la derivatización de agentes dispersantes. Algunos ejemplos de compuestos de biotinización incluyen, sin limitación, Biotin-PEO-Amina (reactiva con grupos carboxilo), PEO-yodoacetil-biotina (reactiva con grupos thiol) y sulfo-NHS-biotina (reactiva con aminas primarias). Estos compuestos así como otros pueden obtenerse comercialmente de Pierce Chemical Company (Rockford, Illinois) junto con protocolos estándar de reacción (incluyendo condiciones de trabajo, concentraciones adecuadas y tampones, etc.). Dependiendo del agente dispersante y del compuesto de biotinización que se vaya a utilizar para una situación determinada, puede ser preciso que el agente dispersante sea inicialmente derivatizado con un grupo reactivo apropiado con el fin de combinar con el compuesto de biotinización. Alternativamente un enfoque más directo para la biotinización efectiva de las estructuras SWCNT es la de enlazar primero la molécula de biotina con un grupo reactivo de un agente reticulante heterobifuncional (p.e. el grupo maleimida de PMPI, o el grupo hidracida de ABH), y a continuación hacer reaccionar la molécula de biotina derivatizada con estructuras de SWCNT dispersadas recubiertas de agente dispersante. Al producir estructuras SWCNT biotinizadas es también importante permitir que las moléculas de biotina reaccionen con moléculas de avidina sin impedimento estérico tanto del agente dispersante o de la curvatura de la superficie de la estructura de SWCNT. Los agentes de biotinización tales como biotin-PEO-Amina y PEO-yodoacetil-biotina llevan unos brazos distanciadores alargados entre la molécula de biotina y el grupo reactivo, sirviendo de este modo para situar en el espacio la molécula de biotina a una distancia adecuada de la superficie del compuesto al cual está unida y evitar obstaculización estérica.

A continuación se describe un ejemplo de estructuras SWCNT recubiertas de ciclodextrina biotinizada. El material SWCNT dispersado con M $\beta$ C que ha sido derivatizado con PMPI (p.e. tal como se ha descrito anteriormente) se resuspende con una concentración de 200 mg/ml de material SWCNT derivatizado con PMPI en un tampón de borato (pH 8,5) que contiene un 5% (peso/volumen) de biocitina. Para un pH superior a 7,5 el grupo maleimida presente en el PMPI pierde su especificidad para los grupos thiol y también se convierte reactivo frente a grupos amina. La molécula que contiene biotina, biocitina (e-N-[d-biotinil]-L-lisina) es un derivativo de biotina que consiste en una molécula de biotina unida a una molécula de lisina. La biocitina sigue siendo altamente reactiva con la avidina y se utiliza típicamente en aplicaciones biológicas para proteínas biotinizadas. En este caso el grupo maleimida del PMPI reacciona con el grupo amina que está presente en la molécula de biocitina. De este modo, la molécula de biocitina se une de forma covalente a los compuestos de M $\beta$ C derivatizados con PMPI que recubren la superficie de las estructuras SWCNT dispersas para biotinar eficazmente las estructuras SWCNT dispersas. Después de incubación con agitación constante a temperatura ambiente se elimina la biocitina que no haya reaccionado de la mezcla de reacción de SWCNT, diluyendo para ello la muestra con 10 volúmenes de agua, seguido de cromatografía de columna de exclusión de tamaño (corte en un peso molecular de 5000 dalton), utilizando agua como tampón de elución, eluyendo el material SWCNT derivatizado en el volumen vacío de la columna. Un enfoque alternativo para la biotinización de estructuras SWCNT dispersas es el de utilizar en lugar de la biocitina el reactivo biotin-PEO-amina que contiene biotina. Este reactivo soluble en agua contiene un grupo amina primario separado de un grupo biotina por un brazo distanciador de óxido de polietileno (PEO). De nuevo se pueden utilizar los mismos esquemas de reacción descritos anteriormente para unir los grupos biotina-PEO-amina a estructuras SWCNT dispersas con M $\beta$ C derivatizado con PMPI, en las que se utiliza el reactivo biotina-PEO-amina a una concentración de 5 mg/ml en un tampón de borato (pH 8,5).

Otro grupo de emparejamiento antígeno/anticuerpo que se puede utilizar para “marcar” las estructuras SWCNT dispersas y orientar en el espacio esas estructuras de una forma deseada es la combinación de una pareja 6xHis/anti-6xHis. Las etiquetas His son polipéptidos producidos sintéticamente hechos exclusivamente a partir de aminoácidos de histidina. Las etiquetas de antígeno 6xHis se unen con facilidad a la estructura SWCNT por medio de un reticulador heterobifuncional soluble en agua que reacciona y aglutina con un grupo carboxilo presente en la etiqueta 6xHis. Un ejemplo de reticulador para aglutinar una etiqueta 6xHis a por ejemplo una estructura SWCNT recubierta con M $\beta$ C, es el ABH. Entre los lugares reactivos en las etiquetas 6xHis se puede intercalar un brazo distanciador adecuado para reducir los problemas de obstaculización estérica asociados a las reacciones que se producen con anticuerpos monoclonales de etiqueta anti-6xHis que reconocen las etiquetas 6xHis. Otros ejemplos de parejas de antígeno/anticuerpo

que se podrían utilizar aquí son el empleo de moléculas de hapteno (p.e. digoxigenino o dinitrofenilo) y anticuerpos monoclonales que reconocen el hapteno específico que se vaya a utilizar. Las moléculas de hapteno pueden estar conectadas a la estructura SWCNT de modo similar a las anteriores parejas de antígeno/anticuerpo, es decir por medio de un agente reticulante apropiado que tenga un grupo reactivo que se aglutine con un grupo reactivo de la molécula de hapteno. Aquí también son útiles una amplia variedad de otras combinaciones de antígeno/anticuerpo disponibles comercialmente, pudiendo determinarse la elección de una combinación determinada por la facilidad de acoplar las etiquetas de antígeno al agente dispersante empleado en una circunstancia determinada. Pueden obtenerse ejemplos específicos de combinaciones antígeno/anticuerpo disponibles comercialmente junto con protocolos de reacción estándar (incluyendo condiciones de trabajo, concentraciones adecuadas y tampones, etc.) de Molecular Probes (Eugene, Oregón).

#### *Alineación física de material SWCNT en configuraciones seleccionadas*

Las técnicas de fijación química antes descritas son muy útiles para alinear estructuras SWCNT con el fin de formar una matriz o conjunto ordenado de material SWCNT reticulado y alineado de forma selectiva. La alineación de las estructuras SWCNT con orientaciones seleccionadas en el espacio también se puede conseguir sin derivatizar el agente dispersante que recubre las estructuras SWCNT para proporcionar un grupo reactivo adecuado en el agente dispersante. En las técnicas descritas a continuación, las estructuras SWCNT dispersas en solución acuosa se depositan sobre un sustrato que tiene canales grabados en su superficie, donde los canales efectúan la orientación física del material SWCNT a lo largo de la trayectoria de los canales. Partiendo de estructuras SWCNT se pueden fabricar una diversidad de productos útiles utilizando estas técnicas de alineación física, incluyendo, sin limitación, visualizadores de pantalla plana, componentes de circuitos electrónicos, materiales de gestión térmica y estructuras SWCNT linealizadas para uso en la hilatura de fibras. La fabricación de componentes de circuitos electrónicos mediante estructuras SWCNT alineadas resulta especialmente útil en cuanto a las dimensiones del componente del circuito se puede reducir en varios órdenes de magnitud en comparación con los componentes de circuito fabricados de forma convencional.

Las dispersiones de estructuras SWCNT individuales recubiertas con agentes dispersantes, en solución acuosa, generalmente son aleatorias y no están alineadas en la solución. Las estructuras SWCNT se alinearán y formarán material cristalino denominado como cintas o almadías al retirar el disolvente acuoso (es decir el agua) de las estructuras SWCNT dispersas. Específicamente, al retirar el agua mediante evaporación controlada o filtración rápida a través de la membrana, las estructuras SWCNT dispersas recubiertas de agente dispersante forman unas estructuras semejantes a almadías o semejantes a cintas, a base de nanotubos individuales y separados. Las cintas o almadías SWCNT que se forman como resultado de esta eliminación del agua se han caracterizado físicamente mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) como de unos miles de micras de longitud, y compuestas de estructuras SWCNT individuales alineadas que generalmente son mayores que unas 20 micras de longitud. La naturaleza alineada de estas estructuras SWCNT cristalinas hace que estas estructuras sean muy deseables para uso en aplicaciones tales como materiales de gestión térmica o emisores de campo. Ahora bien, las estructuras SWCNT cristalinas han de alinearse más a una escala mucho mayor con el fin de que las estructuras SWCNT lleguen a ser útiles para aplicaciones en electrónica y materiales.

La alineación selectiva del material SWCNT cristalino se puede conseguir utilizando microcanales grabados en un sustrato adecuado, tal como vidrio, silicio o plástico. El sustrato de preferentemente una matriz o molde físico en el cual se van a concentrar las estructuras SWCNT dispersas de modo que formen estructuras cristalinas con una configuración alineada dentro de los canales del sustrato. Los canales pueden estar grabados en el sustrato con cualquier dibujo o configuración que se elija y tienen unas dimensiones elegidas de modo que produzcan material SWCNT cristalino correspondiente al dibujo o configuración del canal y a las dimensiones del canal. Los canales pueden estar formados sobre la superficie de un sustrato a micronivel utilizando técnicas de grabado fotolitográfico. Un ejemplo de canal grabado en un sustrato para recibir estructuras SWCNT depositadas está representado en las Fig. 5a-5d. El canal tiene preferentemente una sección transversal generalmente en forma de V, tal como está representado en al Fig. 5a. Cuando se coloca en este canal (Fig. 5b) una solución acuosa que contenga estructuras SWCNT dispersas recubiertas de agente dispersante, las estructuras SWCNT se concentran en el fondo del canal en forma de V por un proceso de sedimentación (Fig. 5c). Según se sedimentan las estructuras SWCNT en combinación con la evaporación del disolvente acuoso se forma un material SWCNT cristalino que se extiende a lo largo de la longitud del canal. Alternativamente se puede aumentar las dimensiones del canal en forma de V hasta un nivel de macroescala para recibir un volumen mucho mayor de material SWCNT disperso en solución acuosa, dando lugar finalmente a la producción de un producto cristalino de mayores dimensiones. Además, el tiempo de procesamiento asociado a la sedimentación del SWCNT se puede reducir notablemente centrifugando el sustrato sólido, p.e. en una centrifugadora de cubeta basculante, donde la dirección de la fuerza centrífuga  $g$  aplicada al canal está representada por medio de la flecha en la Fig. 5b. El disolvente restante se puede evaporar entonces de forma controlada desde el canal para inducir la formación de material cristalino SWCNT. Si se desea, también se puede eliminar el agente dispersante del producto cristalino dispuesto en el fondo del canal, bien por calentamiento a baja temperatura en aire o a alta temperatura en vacío o mediante recocido en atmósfera inerte para carbonizar el agente dispersante, dejando intactas las estructuras SWCNT cristalinas y alineadas.

Se puede producir una estructura espacial compleja que contenga estructuras SWCNT alineadas, utilizando una pluralidad de canales en forma de V con microseparación entre cada canal, grabados sobre un sustrato. Como sustrato se utiliza preferentemente una lámina de plástico flexible que no sea eléctricamente conductora, estando los canales grabados en el sustrato mediante técnicas de fotolitografía, preferentemente por medio de un proceso LIGA. El

material plástico utilizado como sustrato puede ser polidimetilsiloxano, o PDMS, o cualquier otro material plástico adecuado. El empleo de un proceso LIGA proporciona una relación de aspecto muy superior para los canales en forma de V de lo que se puede conseguir con métodos fotolitográficos tradicionales utilizados sobre sustratos de vidrio o silicio. Adicionalmente, en un proceso LIGA el sustrato que se va a grabar se puede fabricar con polímeros de plástico que se pueden dotar de propiedades físicas específicas tales como propiedades superficiales hidrófobas o hidrófilas. La elección relativa al empleo de un método fotolitográfico determinado dependerá en gran parte de las dimensiones deseadas de los canales para depositar en ellos el material SWCNT. Dicho de otra manera, cuanto mayor sea el volumen y la relación de profundidad-a-anchura del canal, tanto mayor espesor y mayor número de capas de material cristalino SWCNT se pueden formar en los canales. Ejemplos de dimensiones de canal capaces de ser formados utilizando un proceso LIGA están en la gama de aproximadamente 1000 a aproximadamente 10.000 micras de profundidad y entre una y 10 micras de anchura.

Un ejemplo de realización de una estructura fabricada a partir de un conjunto ordenado alineado de material SWCNT se ilustra en las Fig. 6a-6c. Específicamente, una lámina de plástico acanalado representado en la Fig. 6a contiene en su superficie una pluralidad de canales en forma de V. Una solución acuosa de material SWCNT disperso se deposita sobre la superficie de la lámina (Fig. 6b) y se centrifuga la lámina, p.e. en una centrifugadora de cubeta basculante, de modo que el vector g (representado por la flecha en la Fig. 6b) concentre las estructuras SWCNT dispersas en la base de los canales en forma de V. Después del centrifugado se saca la lámina de la centrifugadora y se elimina el disolvente restante mediante evaporación controlada para obtener material SWCNT cristalino en los canales (Fig. 6c). Después se lamina con una multitud de otras láminas similares que contengan material SWCNT cristalino para formar un bloque de material tal como está representado en la Fig. 7. El bloque contiene material SWCNT alineado empotrado en una única dirección a lo largo de los canales de cada lámina. Del bloque de material se pueden cortar láminas flexibles delgadas en dirección perpendicular a la dirección en la que están alineados los canales en forma de V (y el material SWCNT cristalino dispuesto en ellos). Una cara de la lámina flexible va pintada con una pintura metalizada para formar un conector eléctrico con el material SWCNT cristalino presente en la delgada capa flexible de sustrato plástico. El material SWCNT cristalino y alineado formado de este modo alineado es útil para una serie de aplicaciones, tales como conjuntos ordenados de emisores de campo para paneles de visualizador plano.

En determinadas condiciones se puede eliminar el sustrato dejando intacto el material SWCNT cristalino. Por ejemplo estructuras SWCNT recubiertas con moléculas de agente dispersante derivatizado y reticulado conservarán su forma cristalina después de retirarlas del sustrato que rodea estas estructuras. Los sustratos plásticos tales como PDMS y policarbonato se pueden eliminar mediante extracción por disolvente utilizando acetona u otros disolventes adecuados, dejando unas "fibras largas" de material SWCNT cristalino que se pueden utilizar para una diversidad de aplicaciones, tal como en la hilatura de longitudes continuas de fibras SWCNT hiladas para materiales.

#### *Alineación física combinada con técnicas de atracción o fijación química*

La deposición de estructuras SWCNT dispersas en canales de un sustrato para alinear físicamente estas estructuras a lo largo de los canales se puede favorecer mediante la atracción o fijación química del agente dispersante que recubre las estructuras SWCNT dentro de los canales. Las estructuras SWCNT pueden ser atraídas físicamente dentro de los canales grabados mediante una diversidad de modos. Por ejemplo, los canales del sustrato pueden ser hidrófilos para atraer las partes hidrófilas expuestas del agente dispersante que recubre las estructuras SWCNT. Alternativamente se pueden inmovilizar los lugares reactivos dentro de los canales para atraer estructuras SWCNT recubiertas con moléculas de agente dispersante derivatizadas con grupos reactivos que tengan una afinidad para fijarse en los lugares reactivos dispuestos dentro de los canales.

Un sustrato que proporcione unas características de atracción química adecuadas se puede fabricar utilizando una serie de materiales estratificados que tengan diferentes propiedades químicas. Los canales se graban en la capa de superficie exterior del sustrato utilizando una técnica de haz electrónico o microscopía de fuerza atómica (AFM). Los canales grabados dejan al descubierto una capa de superficie interior que tiene diferentes propiedades químicas que la capa de la superficie exterior, y que atrae de entre los canales las estructuras SWCNT recubiertas con moléculas de agente dispersante. De este modo, al disponer una fuerza de atracción química dentro de los canales para las estructuras SWCNT recubiertas de agente dispersante se puede conseguir una colocación específica y precisa en el espacio de las estructuras SWCNT dentro de estos canales, permitiendo la producción de componentes electrónicos útiles tales como circuitos, resistencias, condensadores, etc. las dimensiones de las estructuras SWCNT permiten además que los componentes electrónicos sean fabricados a una escala dimensional nanométrica.

Un ejemplo de realización de la formación de un componente de circuito a base de material SWCNT alineado dentro de unos canales de sustrato se ilustra en las Fig. 8a-8c y 9. Estructuras SWCNT dispersas con solución acuosa se recubren con moléculas de M $\beta$ C y se depositan en los canales del sustrato. Las superficies de los canales del sustrato están dotadas de superficie hidrófila para atraer dentro de los canales las estructuras de SWCNT recubiertas de M $\beta$ C. Sobre los canales se deposita además una superficie superpuesta hidrófoba para repeler estructuras SWCNT procedentes de la superficie del sustrato exterior y favorecer la manipulación de las estructuras SWCNT dentro de los canales.

El sustrato se prepara disponiendo una primera capa 80 de silicio tratada con ozono para producir una capa base hidrófila 82 de óxido de silicio sobre la superficie de la capa de silicio. A continuación se forma sobre la capa base una monocapa hidrófoba autoconcentrante (SAM) 84, tal como hexiltrimetoxisilano o trimetil silil yoduro sobre la base

82, y se fija a la capa de óxido de silicio mediante enlaces Si-O-Si. Sobre la capa de óxido de silicio de un sustrato de silicio tratado con ozono se puede aplicar una capa uniforme de compuesto SAM (es decir de una molécula de espesor), después de lavar al superficie con etanol y después con agua destilada, seguida de secado con aire comprimido filtrado mientras se gira el sustrato de silicio en una recubridora centrífuga a 5000 rpm. Sobre la capa de óxido de silicio  
5 limpiada se puede aplicar un compuesto SAM hidrófobo, por ejemplo hexiltrimetoxisilano, mediante revestimiento centrífugo a 5000 rpm, secando a continuación con aire comprimido filtrado. Utilizando grabado por haz electrónico o AFM se graba en la capa de SAM un dibujo específico de un circuito electrónico, eliminando físicamente las moléculas SAM en la zona grabada (representada de forma general en 86 e la Fig. 8a). La eliminación de las moléculas hidrófobas SAM deja al descubierto la capa base hidrófila de óxido de silicio en el dibujo grabado. A continuación  
10 se deposita sobre la capa de superficie SAM 84 una solución acuosa 88 que contiene estructuras SWCNT dispersas recubiertas de ciclodextrina, tal como está representado en la Fig. 8b. Las zonas de la capa base hidrófila que quedan al descubierto atraen y capturan estructuras SWCNT dispersas recubiertas de ciclodextrina dentro de la solución. Con el fin de mejorar el contacto potencial entre las estructuras SWCNT dispersas y la capa base hidrófila que queda al descubierto se centrífuga la dispersión de SWCNT sobre la superficie de la capa base dibujada (p.e. utilizando una  
15 centrifugadora de cubeta basculante), estando indicada la dirección del vector  $g$  mediante la flecha  $e$  la Fig. 8b. Una vez que la centrifugación haya sedimentado suficiente material SWCNT en la superficie del fondo de los canales, las restantes estructuras SWCNT que no han quedado fijadas se eliminan por lavado del sustrato, dejando inmovilizadas las estructuras de SWCNT recubiertas de ciclodextrina 90 en las regiones hidrófilas del dibujo grabado tal como se indica en la Fig. 8c. La solución acuosa se puede eliminar por evaporación o por cualquiera de los otros métodos  
20 antes descritos para dejar material SWCNT altamente alineado dentro de los canales. El sustrato ilustrado en la Fig. 9 proporciona un ejemplo de un componente de circuito (es decir una resistencia) que se puede formar con material SWCNT de acuerdo con esta técnica.

Otros sustratos útiles que proporcionan al mismo tiempo superficies de canal hidrófilas y superficies de capa superpuesta hidrófobas pueden emplear polímeros en lugar de silicio para la fase del sustrato. Ejemplos de superficies de capa base hidrófila incluyen, sin limitación, PDMS, policarbonato, poliamidas y copolímeros injertados plásticos basados en formulaciones químicas de polietileno o poliestireno diseñadas específicamente para contener grupos superficiales de hidroxilo u otros grupos superficiales que se puedan convertir en grupos hidroxilo mediante tratamientos químicos específicos (p.e. haciendo reaccionar grupos estéricos de superficie con  $LiAlH_4$  para producir grupos hidroxilo de superficie, la oxidación por hidroboración de grupos vinilo de la superficie en grupos hidroxilo de superficie, o convirtiendo grupos bromilo de superficie en grupos hidroxilo de superficie utilizando química de plata). Estos polímeros tienen propiedades ventajosas además de ser hidrófilas, tales como ser no eléctricamente conductores y flexibles. Estos compuestos se pueden utilizar además directamente como soporte sólido hidrófilo o alternativamente se pueden aplicar (p.e. por revestimiento centrífugo del material disuelto en un disolvente orgánico tal como acetona) sobre un sustrato sólido inerte como capa hidrófila uniforme. La capa base de polímero se puede recubrir entonces con un SAM hidrófobo o con una delgada capa uniforme de polímero hidrófobo polimerizado, y el mismo proceso de formación del dibujo (es decir o bien grabado por haz electrónico o grabado AFM) para eliminar la capa hidrófoba de la capa base hidrófila con un dibujo específico. Además del centrifugado se pueden emplear otros controles medioambientales (p.e. controlando la temperatura o el pH de la dispersión de SWCNT) para mejorar la interacción hidrófila entre el  
30 agente dispersante que recubre las estructuras de SWCNT y la superficie hidrófila del dibujo, intensificando al mismo tiempo las fuerzas hidrofóbicas repulsoras entre el agente dispersante y la capa superior hidrófoba.

En otra realización se prepara un sustrato sólido de un modo sustancialmente similar al antes descrito, utilizando una primera capa (p.e. vidrio, silicio o plástico) recubierto de una capa base de captura biológica (p.e. avidina), que se ha unido con el haz covalente a la superficie del soporte. La fijación covalente de una capa base de captura biológica a la primera capa se consigue utilizando un agente reticulante heterobifuncional adecuado. Por ejemplo, la avidina contiene al mismo tiempo aminas primarias y grupos carboxilo, y tal como se ha señalado antes se pueden utilizar una amplia gama de agentes reticulantes conocidos y disponibles comercialmente que son reactivos frente a por lo menos uno de estos dos grupos reactivos. Un agente reticulante adecuado fija la avidina a la superficie del soporte de la primera capa, reaccionando el grupo reactivo del agente reticulante que no es reactivo frente a la avidina, con un grupo funcional presente en la superficie del soporte. Por ejemplo, una superficie de soporte que tenga grupos hidroxilo dispuestos sobre ella (bien de forma constitutiva o como consecuencia de un tratamiento químico), puede reaccionar en condiciones acuosas y a un pH de aprox. 8,5 con el agente reticulante heterobifuncional PMPI para producir una superficie reactiva a grupos thiol a un pH inferior a aproximadamente 7,5. Ahora bien, por encima de un  
45 pH de aproximadamente 7,5 el grupo reactivo de maleimida del PMPI es también reactivo a las aminas, permitiendo de este modo que la avidina se una con enlace covalente a la superficie del soporte cuando se aplica a la superficie derivatizada de PMPI en un tampón acuoso, a un pH de aprox. 7,5. En otro ejemplo, el éster de succinimidilo del ácido 6-((acrilil)amino) hexanoide puede hacerse reaccionar con avidina para producir acrilamidas que se pueden copolimerizar en una matriz de poli(acrilamida) y aplicar a continuación como capa sustancialmente uniforme sobre la  
50 superficie del soporte mediante revestimiento centrífugo.

Ejemplos de compuestos específicos de avidina disponibles comercialmente y útiles para ser polimerizados como una capa uniforme sobre un sustrato son la agarosa de estreptavidina, la acrilamida de estreptavidina, cada una de las cuales se suministra como polvo sólido liofilizado. Un tercer ejemplo de compuesto que tiene la ventaja de reducir las interacciones no específicas es la CapAvidin<sup>(TM)</sup> biotina acrilamida, una forma de avidina en la cual los residuos de tirosina están nitrados y la interacción avidina-biotina es sensible al pH. La acrilamida de biotina CaptAvidin<sup>(TM)</sup> se puede polimerizar utilizando bis-acrilamida como compuesto reticulante (a razón de 30:1 de CaptAvidin<sup>(TM)</sup> biotina acrilamida a bis-acrilamida) utilizando como catalizador TEMED/persulfato de amonio. La mezcla se prepara en un

tampón tris 0,5 M (pH 6,5) desgasificado durante 10 minutos, al cabo de cuyo tiempo se añade el catalizador (es decir TEMED) y el persulfato de amonio (es decir barredor de oxígeno) a la mezcla de acrilamida y se mezcla rápidamente. Esta mezcla se aplica entonces sobre un sustrato sólido limpiado con etanol, tal como una oblea de silicio o una placa de vidrio, girando en una revestidora centrífuga a 5000 rpm. El sustrato se elimina y se deja que la capa de la matriz de avidina-acrilamida polimerice a temperatura ambiente durante aproximadamente una hora en un entorno oscuro.

Después de la formación de una capa base adecuada de avidina sobre la superficie de la primera capa, se aplica entonces una capa superpuesta hidrófoba (p.e. un SAM hidrófobo o una capa uniforme de polímero hidrófobo) sobre la capa base mediante revestimiento centrífugo del compuesto hidrófobo SAM directamente encima de la matriz de avidina-acrilamida. Utilizando técnicas de procesamiento bien de haz electrónico o AFM se graba un dibujo específico sobre la superficie de la capa superpuesta, dejando así al descubierto la superficie de la capa base. Una dispersión acuosa de estructuras SWCNT recubiertas de agente dispersante se biotinizan de forma sustancialmente similar a la antes descrita para atraer y fijar las estructuras SWCNT a las superficies de los canales recubiertas de avidina. Las estructuras SWCNT biotinizadas en solución se depositan sobre la superficie dibujada y se centrifuga el sustrato (p.e. en una centrifugadora de cubeta basculante) para mejorar la probabilidad de contacto entre las estructuras SWCNT y los lugares de captación presentes e los canales del sustrato. El carácter específico de la reacción de reconocimiento avidina-biotina en los canales del sustrato se puede mejorar más utilizando tampones acuosos que contengan altos niveles de iones calcio y magnesio y/o bajos niveles de surfactantes tales como 0,01% (peso/volumen) de Tween 20 para evitar la fijación de biotina sobre la capa superior hidrófoba. La restante solución acuosa se elimina de la superficie dibujada dejando las estructuras SWCNT alineadas inmovilizadas formando un dibujo elegido tridimensional sobre el sustrato.

Pueden emplearse esquemas de reacción similares utilizando agentes reticulantes heterobifuncionales o matrices de poli(acrilamida) para conseguir la fijación de otros anticuerpos monoclonales específicos para producir una capa base de captura biológica reactiva a otras moléculas antígenas “marcadoras” fijadas a las estructuras SWCNT dispersas. Adicionalmente hay que señalar que también pueden utilizarse cualesquiera otros esquemas de reacción a los antes descritos para atraer y fijar las estructuras SWCNT en los canales del sustrato, estando las estructuras SWCNT recubiertas de moléculas de agente dispersante derivatizadas con grupos reactivos adecuados, y conteniendo el sustrato lugares reactivos adecuados inmovilizados en los canales.

En otra realización se forma un dibujo de lugares reactivos sobre la superficie de un sustrato sin utilizar técnicas de grabado para dejar al descubierto una capa base reactiva, eliminando para ello partes de una capa superior inerte o repulsiva. Básicamente, se funcionaliza la superficie de un sustrato con un dibujo seleccionado con lugares reactivos, seguido de inmovilización de las estructuras SWCNT a lo largo del dibujo seleccionado, mediante la fijación de los grupos reactivos conectados a la estructura SWCNT a esos lugares reactivos. Los grupos reactivos utilizados pueden ser cualquiera de los grupos reactivos antes descritos, incluidos grupos de reconocimiento molecular tales como parejas de antígeno/anticuerpo.

Un ejemplo de compuesto químico que es útil para proporcionar un lugar reactivo en el sustrato es una arilacida fluorada. La arilacida fluorada, ácido 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzoico se ha venido utilizando en aplicaciones biológicas para funcionalizar por vía fotoquímica las superficies de soporte de polímero con el fin de atrapar biomoléculas sobre la superficie del polímero. En esas aplicaciones se introduce un derivativo amino-reactivo del ácido 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzoico de modo covalente en los enlaces C-H de una estructura de polímero, a través de la reacción de nitreno con una iluminación inferior a unos 350 nm, dejando un éster de succinimidilo que sobresalga de la superficie del polímero. El éster de succinimidilo que es reactivo a las aminas proporciona un lugar de fijación adecuado para moléculas que contengan grupos amino.

Este esquema de reacción se modifica aquí para hacer uso de los grupos fotorreactivos del derivativo del ácido tetrafluorobenzoico con el fin de generar un dibujo tridimensional deseado de lugares de fijación en un sustrato. Específicamente se hace reaccionar de modo covalente un éster STP reactivo con aminas solubles en agua, del ácido 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzoico con una superficie soporte sólido que contiene grupos amino (p.e. una oblea de silicio aminada o una oblea de vidrio revestida por centrifugado con una capa uniforme de poli(acrilamida) que contenga residuos de amina), para fijar una pluralidad de las moléculas derivativas del ácido tetrafluorobenzoico a la superficie del sustrato. A continuación se expone la superficie a fotolitografía UV para inducir la formación de arilnitrenos (es decir lugares reactivos) formando dibujos específicos tridimensionales.

Un ejemplo de la forma de preparar tal sustrato con un dibujo de lugares reactivos se describe a continuación. Una acrilamida conteniendo aminas, disponible comercialmente, tal como CaptAvidin<sup>TM</sup> biotin acrilamida se polimeriza utilizando bis-acrilamida como compuesto reticulante en una proporción de 30:1 de CaptAvidin<sup>TM</sup> biotin acrilamida a bis-acrilamida, utilizando como catalizador TEMED/persulfato de amonio. La mezcla se prepara en un tampón Tris 0,5M (pH 6,5), y se desgasifica durante 10 minutos, después de lo cual se añade el TEMED (es decir el catalizador) a la mezcla de acrilamida y se mezcla rápidamente. Esta mezcla se aplica entonces sobre un sustrato sólido limpiado con etanol, tal como una oblea de silicio o placa de cristal, girando en una revestidora centrífuga a 5000 rpm. El sustrato se elimina y se deja que la capa matriz de acrilamina que contiene amina se polimerice a temperatura ambiente durante 1 hora en un entorno oscuro. Después se aplica a la matriz que contiene amina un tampón de borato (pH 7,5) que contiene 10 mM de ácido 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzoico, y se hace reaccionar a temperatura ambiente durante aproximadamente 4 horas en oscuridad para permitir el acoplamiento del ácido 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzoico con los grupos amina situados sobre la superficie templada con aminas, lavando para ello el exceso de ácido 4-azido-2,3,5,6-

tetrafluorobenzoico de la superficie, utilizando agua. El sustrato tratado con ácido 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzoico está ahora listo para ser utilizado como sustrato utilizando técnicas fotolitográficas estándar para producir circuitos electrónicos, con la excepción de que al fuente de luz utilizada es una fuente de luz láser UV de 350 nm. En lugar de la producción de una capa de máscara resistente a los ácidos, tal como se emplea en las técnicas fotolitográficas estándar para el silicio, se produce sobre la superficie del sustrato tratado con ácido 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzoico un dibujo en la superficie consistente en arilnitrenos reactivos, mediante exposición a la luz UV. Sobre la superficie se deposita entonces una solución acuosa de estructuras SWCNT recubiertas de moléculas de agente dispersante que contienen enlaces C-H (p.e. moléculas de ciclodextrina), para permitir que los arilnitrenos reactivos de las zonas de superficie expuestas a la luz UV reaccionen con esos enlaces C-H e inmovilicen las estructuras SWCNT a lo largo de los dibujos tridimensionales seleccionados. Con el fin de asegurar un contacto eficaz entre los grupos reactivos de arilnitrenos producidos por fotolitografía UV y los SWCNT recubiertos de agente dispersante en solución, se centrifuga la solución de SWCNT sobre la superficie del sustrato o se elimina el disolvente (es decir agua) mediante evaporación controlada. Después de la reacción de los grupos reactivos arilnitreno con los enlaces C-H situados en la superficie de los SWCNT dispersos, durante un período de aproximadamente 4 horas a temperatura ambiente, se eliminan los SWCNT que no hayan quedado unidos, lavando con agua y dejando los SWCNT localizados en el espacio en aquellas zonas del sustrato sólido que había sido expuesto a la luz UV.

Para llevar a cabo la invención con el fin de producir grupos reactivos en dibujos específicos sobre un sustrato después de la activación por fotolitografía se pueden utilizar también otros compuestos fotorreactivos, produciendo de este modo un dibujo reactivo sobre la superficie del sustrato para localizar en el espacio las estructuras SWCNT con grupos reactivos que se fijen al dibujo reactivo.

Los nuevos métodos y estructuras descritas anteriormente para alinear las estructuras SWCNT en orientaciones seleccionadas en el espacio utilizando una o una combinación de técnicas de fijación química y alineación física, son útiles para manipular con facilidad estructuras de SWCNT en cualquier configuración para una diversidad de usos comerciales y experimentales. Mediante la presente invención también se consigue la producción rápida de prototipos de productos formados por la alineación de estructuras de SWCNT.

La invención se puede resumir en la forma siguiente:

1. Un método para alinear en el espacio un nanotubo de carbono de pared simple dándole una orientación seleccionada, comprendiendo:

La fijación de un grupo reactivo al nanotubo; y la fijación del grupo reactivo fijado al nanotubo a un lugar reactivo fijado a una estructuras para conectar el nanotubo con la estructuras.

2. El método de la pos. 1 comprendiendo además:

Adherir un agente dispersante al nanotubo para dispersar eficazmente el nanotubo respecto a otros nanotubos de carbono de pared simple en una solución acuosa, donde la fijación de un grupo reactivo al nanotubo incluye la fijación del grupo reactivo al agente dispersante.

3. El método de la pos. 2, donde el grupo reactivo va conectado a un compuesto base, incluyendo el compuesto base un segundo grupo reactivo separado una distancia seleccionada respecto al grupo reactivo, y la fijación del grupo reactivo al agente dispersante incluye:

la fijación del segundo grupo reactivo a un segundo lugar reactivo dispuesto en el agente dispersante.

4. El método de cualquiera de las pos. 1 a 3, en el que por lo menos el grupo reactivo y/o el lugar reactivo incluyen un grupo químico seleccionado del grupo consistente en alquilo, carboxilo, amina, sulfhidrilo, hidroxilo, aldehído, maleimida, isocianato e hidracida.

5. El método de cualquiera de las pos. 1 a 4, en el que por lo menos el grupo reactivo y/o el lugar reactivo están dispuestos en un agente reticulante homobifuncional y un agente reticulante heterobifuncional.

6. El método de la pos. 5, en el que el agente reticulante está elegido del grupo consistente en dithiol, PMPI y ABH.

7. El método cualquiera de las pos. 1 a 6, en el que tanto el grupo reactivo como el lugar reactivo incluyen uno de entre un antígeno y un anticuerpo.

8. El método de la pos. 7, en el que el grupo reactivo incluye biotina y el lugar reactivo incluye avidina.

9. El método de la pos. 7 u 8, en el que el grupo reactivo está dispuesto en un compuesto biotinizado seleccionado del grupo consistente en biocitina, biotin-PEO-amina, PEO-yodoacetil-Biotina y sulfo-NHS-biotina.

## ES 2 298 436 T3

10. El método de cualquiera de las pos. 1 a 9, en el que la estructura a la cual va fijado el lugar reactivo es otro nanotubo de carbono de pared simple.
11. El método de cualquiera de las pos. 1 a 10, en el que la estructura a la cual va fijado el lugar reactivo es un sustrato.
12. Un método para modificar nanotubos de carbono de pared simple, comprendiendo:  
la adherencia de un agente dispersante a un nanotubo de carbono de pared simple, en el que el agente dispersante es eficaz para dispersar el nanotubo de otros nanotubos en una solución acuosa; y  
la fijación del agente dispersante a un compuesto químico que comprende un grupo reactivo, donde el grupo reactivo es capaz de fijarse con un lugar reactivo sujeto a una estructura, después de exponer el grupo reactivo al lugar reactivo.
13. El método de la pos. 12, comprendiendo además:  
la provisión de una pluralidad de nanotubos de carbono de pared simple dispersos en solución acuosa con el agente dispersante adherido a los nanotubos, donde cada nanotubo incluye por lo menos un grupo reactivo sujeto a mismo a través del agente dispersante.
14. El método de la pos. 12 ó 13, en el que el grupo reactivo incluye un grupo químico seleccionado del grupo consistente en alquilo, carboxilo, amina, sulfhidrilo, hidroxilo, aldehído, isocianato, maleimida e hidracida.
15. El método de cualquiera de las pos. 12 a 14, en el que el compuesto químico está seleccionado del grupo consistente en un dithiol, PMPI y ABH.
16. El método de cualquiera de las pos. 12 a 15, en el que el grupo reactivo comprende uno de entre un antígeno y un anticuerpo.
17. El método de la pos. 16, en el que el grupo reactivo incluye biotina.
18. El método de la pos. 17, en el que el compuesto químico está seleccionado del grupo consistente en biocitina, biotin-PEO-amina, PEO-yodoacetil-biotina y sulfo-NHS-biotina.
19. Un método para formar una estructura de nanotubos de carbono de pared simple orientados en el espacio, comprendiendo:  
el recubrimiento de los nanotubos con moléculas de agente dispersante para dispersar los nanotubos unos de otros en una solución acuosa;  
la fijación de los grupos reactivos a las moléculas de agente dispersante; y  
la fijación de los nanotubos recubiertos de moléculas de agente dispersante incluidos los grupos reactivos fijados a los mismos a lugares reactivos orientados en el espacio, fijados por lo menos a una estructura a través de una reacción de enlace entre los lugares reactivos y los grupos reactivos.
20. El método de la pos. 19 en el que cada uno de los grupos reactivos y de los lugares reactivos incluyen un grupo químico seleccionado del grupo consistente en alquilo, carboxilo, amina, sulfhidrilo, hidroxilo, aldehído, isocianato, maleimida e hidracida.
21. El método de la pos. 19 ó 20, en el que los grupos reactivos están dispuestos en agentes reticulantes y la fijación de una pluralidad de grupos reactivos a las moléculas de agentes dispersantes incluye:  
la fijación de los agentes reticulantes a las moléculas de agente dispersante.
22. El método de la pos. 21, en el que cada agente reticulante está seleccionado del grupo consistente en PMPI, ABH y un dithiol.
23. El método de cualquiera de las pos. 19 a 22, en el que cada uno de los grupos reactivos y de los lugares reactivos comprende uno de entre un antígeno y un anticuerpo.
24. El método de la pos. 23, en el que cada uno de los grupos reactivos incluye biotina, y cada uno de los lugares reactivos incluye avidina.
25. El método de la pos. 24, en el que cada agente reticulante es un agente biotinizador seleccionado del grupo consistente en biocitina, biotin-PEO-amina, PEO-yodoacetil-biotina y sulfo-NH-biotina.



## ES 2 298 436 T3

26. El método de cualquiera de las pos. 19 a 25, en el que la por lo menos una estructura incluye moléculas de agentes dispersantes recubriendo los nanotubos, y la fijación de los nanotubos recubiertos con moléculas de agente dispersante, incluyendo los grupos reactivos fijados a los mismos a lugares reactivos orientados en el espacio fijados a por lo menos una estructura, incluyendo la fijación de cada nanotubo a un nanotubo vecino para formar una matriz de nanotubos interconectados.
27. El método de cualquiera de las pos. 19 a 26, en el que la por lo menos una estructura es un sustrato, los lugares reactivos van fijados a una superficie del sustrato formando un dibujo seleccionado tridimensional, y la fijación de los nanotubos recubiertos de moléculas de agente dispersante incluyendo grupos reactivos fijados al mismo a lugares reactivos orientados en el espacio fijados por lo menos a una estructura, incluyendo la alineación de los nanotubos a lo largo del dibujo tridimensional seleccionado.
28. El método de la pos. 27, en el que el sustrato incluye por lo menos un canal dispuesto sobre la superficie del sustrato, y los lugares reactivos están dispuestos dentro del por lo menos un canal.
29. El método de cualquiera de las pos. 19 a 28, en el que la por lo menos una estructura es un sustrato, y la fijación de los nanotubos recubiertos de moléculas de agente dispersante incluyendo grupos reactivos fijados a los mismos a lugares reactivos orientados en el espacio fijados por lo menos a una estructura, incluyendo:
- el recubrimiento de las superficies del sustrato con una pluralidad de moléculas fotorreactivas incluyendo los lugares reactivos, donde los lugares reactivos están fotoactivados y se vuelven reactivos con los grupos reactivos al exponerlos a la luz ultravioleta; y
- el sometimiento de las superficies recubiertas del sustrato a una configuración seleccionada de luz ultravioleta para fotoactivar los lugares reactivos dispuestos a lo largo de la configuración seleccionada.
30. El método de la pos. 29, en el que las moléculas fotorreactivas son derivativas del ácido 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzoico.
31. Un método para formar una estructuras de nanotubos de carbono de pared simple orientados de forma selectiva, comprendiendo:
- la formación de por lo menos un canal con un sustrato y la deposición de nanotubos de carbono de pared simple en el por lo menos un canal para formar material de nanotubos alineados a lo largo del por lo menos un canal.
32. El método de la pos. 31, en el que los nanotubos están revestidos de moléculas de agente dispersante para dispersar los nanotubos de una solución acuosa.
33. El método de la pos. 32, en el que la deposición de los nanotubos de carbono de pared simple en el canal incluye:
- depositar los nanotubos recubiertos de las moléculas de agente dispersante y dispersadas en solución acuosa en el por lo menos un canal;
- sedimentar los nanotubos en la solución dentro del por lo menos un canal; y
- eliminar la solución del por lo menos un canal para formar un material de nanotubos alineados a lo largo del canal.
34. El método de la pos. 33, en el que la eliminación de la solución del por lo menos un canal incluye por lo menos uno de entre la evaporación de la solución y el calentamiento controlado de la solución, y el material de nanotubo alineado formado a lo largo del por lo menos un canal es cristalino.
35. El método de la pos. 33, en el que las moléculas de agente dispersante incluyen una región hidrófoba que se adhiere a los nanotubos y una región hidrófila descubierta, y la formación de por lo menos un canal en un sustrato que incluye:
- disponer una capa base que incluya una superficie hidrófila que atraiga los nanotubos recubiertos de las moléculas de agente dispersante;
- disponer una capa superpuesta sobre la capa base para recubrir la superficie hidrófila; y grabar la capa superpuesta para formar por lo menos un canal en la capa superpuesta, quedando la capa base al descubierto dentro del por lo menos un canal.
36. El método de la pos. 35, en el que la capa superpuesta incluye una superficie hidrófoba para repeler de la superficie hidrófoba los nanotubos recubiertos de las moléculas de agente dispersante.

37. El método de la pos. 33, en el que cada una de las moléculas de agente dispersante incluye un grupo reactivo fijado a la misma, y el por lo menos un canal incluye una pluralidad de lugares reactivos inmovilizados a lo largo del por lo menos un canal, y la deposición de los nanotubos recubiertos de las moléculas de agentes dispersante y dispersadas en solución acuosa, incluyendo:

la fijación de los grupos reactivos a los lugares reactivos para inmovilizar los nanotubos dentro de los canales en los lugares reactivos.

38. El método de cualquiera de las pos. 31 a 37, comprendiendo además:

la disposición de una pluralidad de sustratos con una pluralidad de canales que contienen material de nanotubos alineados formados dentro de cada uno de los canales, donde los canales de cada sustrato están alineados longitudinalmente en una dirección similar; la fijación de los sustratos entre sí en una relación apilada para formar un bloque que incluya una matriz de canales alineados longitudinalmente en una dirección similar; el seccionamiento del bloque en una dirección transversal al eje longitudinal de cada uno de los canales para formar una pluralidad de bloques de dimensiones longitudinales reducidas que contienen la matriz de los canales; y

el recubrimiento con un material eléctricamente conductor de una superficie de cada uno de los bloques que es transversal al eje longitudinal de cada uno de los canales.

39. El método de cualquiera de las pos. 31 a 38, en el que el por lo menos un canal incluye una pluralidad de canales alineados en el sustrato en una configuración de un componente de circuito, así como el material de nanotubos alineados formado a lo largo de los canales, forma el componente de circuito.

40. El método de cualquiera de las pos. 31 a 39, comprendiendo además:

la eliminación del sustrato del material de nanotubos de carbón de pared simple alineados con los canales para formar fibras de material de nanotubos de carbono o de pared simple.

41. El método de la pos. 40, en el que la eliminación del material de nanotubos de carbono de pared simple alineados con los canales del sustrato incluye la disolución del sustrato del material de nanotubos de carbón de pared simple alineados.

42. El método de cualquiera de las pos. 31 a 40, en el que cada uno de los canales incluye una sección transversal en forma sustancialmente de V.

43. Una estructura que comprende un nanotubo de carbono de pared simple incluyendo un grupo reactivo fijado al mismo, donde el grupo reactivo está ligado a un lugar reactivo para conectar el nanotubo con el lugar reactivo.

44. La estructura de la pos. 43, en la que el nanotubo está recubierto de moléculas de agentes dispersantes y el grupo reactivo va fijado a una molécula de agente dispersante que recubre el nanotubo.

45. La estructura de las pos. 43 ó 44, en la que por lo menos uno de entre el grupo reactivo y el lugar reactivo incluyen un grupo químico elegido del grupo consistente en alquilo, carboxilo, amina, sulfhidrilo, hidroxilo, aldehído, maleimida, isocianato e hidracina.

46. La estructura de cualquiera de las pos. 43 a 45, en la que por lo menos uno de los grupos reactivos y el lugar reactivos están dispuestos en uno de entre un agente reticulante homobifuncional y un agente reticulante heterobifuncional.

47. La estructura de las pos. 46, en la que el agente reticulante está seleccionado del grupo consistente en un dithiol, PMPI y ABH.

48. La estructura cualquiera de las pos. 43 a 47, en la que cada uno del grupo reactivo y del lugar reactivo incluye uno de un antígeno y un anticuerpo.

49. La estructura de la pos. 48, en la que el grupo reactivo incluyen biotina y el lugar reactivo incluye avidina.

50. La estructura de la pos. 49, en la que el grupo reactivo está dispuesto en un compuesto biotinizado elegido del grupo consistente en biocitina, biotin-PEO-amina, PEO-yodoacetil- biotina y sulfo-NHS-biotina.

51. La estructura cualquiera de las pos. 43 a 50, comprendiendo además una pluralidad nanotubos que incluyen una pluralidad de grupos reactivos fijados a los mismos, donde los grupos reactivos van fijados a los lugares reactivos para conectar los nanotubos con los lugares reactivos.

## ES 2 298 436 T3

52. La estructura de la pos. 51, en la que cada nanotubo incluye por lo menos un lugar reactivo que está fijado a un grupo reactivo fijado a un nanotubo vecino de modo que forme una matriz de nanotubos interconectados.
53. La estructura de la pos. 51, en la que los lugares reactivos están dispuestos en una configuración tridimensional seleccionada sobre un sustrato.
54. La estructura de la pos. 33, en la que el sustrato incluye por lo menos un canal y los lugares reactivos están dispuestos dentro del canal.
55. La estructura de la pos. 53, en la que una superficie del sustrato está recubierta de moléculas fotorreactivas, y los lugares reactivos están formados en el sustrato después de la exposición a la luz ultravioleta sobre la superficie del sustrato en la configuración de tridimensional seleccionada.
56. La estructura de la pos. 55, en la que las moléculas fotorreactivas son derivativas del ácido 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzoico.
57. Una solución comprendiendo:  
una pluralidad de nanotubos de carbono de pared simple dispersados en la solución, estando los nanotubos recubiertos de moléculas de agente dispersante; y una pluralidad de compuestos químicos fijados a las moléculas de agente dispersante, incluyendo los compuestos químicos grupos reactivos que son capaces de fijarse con lugares reactivos después de la exposición de los grupos reactivos a los lugares reactivos.
58. La solución de la pos. 57, en la que cada uno de los grupos reactivos incluye un grupo químico seleccionado del grupo consistente en alquilo, carboxilo, amina, sulfhidrilo, hidroxilo, aldehído, isocianato, maleimida e hidracida.
59. La solución de la pos. 57, en la que el compuesto químico está seleccionado del grupo consistente en PMPI y ABH.
60. La solución de cualquiera de las pos. 57 a 59, en la que el grupo reactivo comprende uno de entre un antígeno y un anticuerpo.
61. La solución de la pos. 60, en la que el grupo reactivo incluye biotina.
62. La solución de la pos. 61, en la que el compuesto químico está seleccionado del grupo consistente en biocitina, biotin-PEO-amina, PEO-yodoacetil-biotina y sulfo-NHS-biotina.
63. Una estructura que comprende:  
un sustrato que incluye por lo menos un canal dispuesto sobre la superficie del sustrato; y  
una pluralidad de nanotubos de carbono de pared simple alineados a lo largo y dentro del por lo menos un canal.
64. La estructura de la pos. 63, en la que la pluralidad de nanotubos está recubierta de moléculas de agente dispersante.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para alinear en el espacio un nanotubo de carbono de pared simple en una orientación seleccionada, comprendiendo:

adherir un agente dispersante al nanotubo, estando seleccionado el agente dispersante del grupo consistente en detergentes que tengan un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo no superior a 13,2, de oxicolatos, ácido taurocólico, ciclodextrinas, sales caotrópicas, ésteres de sorbitol polioxietileno, poloxámeros, glucósidos de sapogenina y combinaciones de éstos;

la fijación de un grupo reactivo al agente dispersante adherido al nanotubo; y

la fijación del grupo reactivo a un lugar reactivo sujeto a una estructura para conectar el nanotubo con la estructura.

2. El método de la reivindicación 1 comprendiendo además:

Adherir un agente dispersante al nanotubo para dispersar eficazmente el nanotubo respecto a otros nanotubos de carbono de pared simple en una solución acuosa, donde la fijación de un grupo reactivo al nanotubo incluye la fijación del grupo reactivo al agente dispersante.

3. El método de cualquiera de la reivindicación 1 ó 2, en el que por lo menos el grupo reactivo y/o el lugar reactivo incluyen un grupo químico seleccionado del grupo consistente en alquilo, carboxilo, amina, sulfhidrilo, hidroxilo, aldehído, maleimida, isocianato e hidracida.

4. El método de cualquiera de las reivindicaciones a 1 3, en el que por lo menos el grupo reactivo y/o el lugar reactivo están dispuestos en un agente reticulante homobifuncional y un agente reticulante heterobifuncional.

5. El método de la reivindicación 5, en el que el agente reticulante está elegido del grupo consistente en dithiol, PMPI y ABH.

6. El método de las reivindicaciones 1 a 6, en el que tanto el grupo reactivo como el lugar reactivo incluyen uno de entre un antígeno y un anticuerpo.

7. El método de la reivindicación 7, en el que el grupo reactivo incluye biotina y el lugar reactivo incluye avidina.

8. El método de la reivindicación 7 u 8, en el que el grupo reactivo está dispuesto en un compuesto biotinizado seleccionado del grupo consistente en biocitina, biotin-PEO-amina, PEO-yodoacetil-Biotina y sulfo-NHS-biotina.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la estructura a la cual va fijado el lugar reactivo es otro nanotubo de carbono de pared simple.

10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la estructura a la cual va fijado el lugar reactivo es un sustrato.

11. Un método para modificar nanotubos de carbono de pared simple, comprendiendo:

recubrir los nanotubos con moléculas de agente dispersante para dispersar los nanotubos entre sí en una solución acuosa, estando seleccionadas las moléculas de agente dispersante del grupo consistente en detergentes que tengan un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo no superior a 13,2, de oxicolatos, ácido taurocólico, ciclodextrinas, sales caotrópicas, ésteres de sorbitol polioxietileno, poloxámeros, glicósidos de sapogenina y combinaciones de éstos;

la fijación de los grupos reactivos a las moléculas de agente dispersante,

la fijación de los nanotubos recubiertos de moléculas de agente dispersante incluyendo los grupos reactivos fijados a los mismos a lugares reactivos orientados en el espacio, fijados a un sustrato mediante una reacción de fijación entre los lugares y los grupos reactivos, donde la fijación de los nanotubos recubiertos de moléculas de agentes dispersantes incluye:

revestir la superficie del sustrato con una pluralidad de moléculas fotorreactivas incluyendo los lugares reactivos, donde los lugares reactivos son fotoactivados y se vuelven reactivos con los grupos reactivos a la exposición a la luz ultravioleta; y

someter la superficie recubierta del sustrato a una configuración seleccionada de luz ultravioleta para fotoactivar los lugares reactivos dispuestos a lo largo de la configuración seleccionada.

12. El método de la reivindicación 11 en el que las moléculas fotorreactivas son derivativas del 4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzoico.

13. Un método para formar una estructura de nanotubos de carbono de pared simple orientados selectivamente, comprendiendo:

la formación de por lo menos un canal en un sustrato; y la deposición de nanotubos de carbono de pared simple en el por lo menos un canal para formar material de nanotubos alineados a lo largo del por lo menos un canal; estando los nanotubos recubiertos de moléculas de agentes dispersantes para dispersar los nanotubos en una solución acuosa, estando seleccionadas las moléculas de agente dispersante del grupo consistente en detergentes que tengan un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo no superior a 1,3, de oxicolatos, ácido taurocólico, ciclodextrinas, sales caotrópicas, ésteres de sorbitol de polioxietileno, poloxámeros, glicósidos de sapogenina y combinaciones de éstos.

14. Una estructura que comprende un nanotubo de carbono de pared simple incluyendo una molécula de agente dispersante adherida al nanotubo y un grupo reactivo fijado a la molécula de agente dispersante, estando el grupo reactivo fijado a un lugar reactivo para conectar el nanotubo con el lugar reactivo, estando seleccionada la molécula de agente dispersante del grupo consistente en detergentes que tengan un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo no superior a 13,2, de oxicolatos, ácido taurocólico, ciclodextrinas, sales caotrópicas, ésteres de sorbitol de polioxietileno, poloxámeros, glucósidos de sapogenina y combinaciones de éstos.

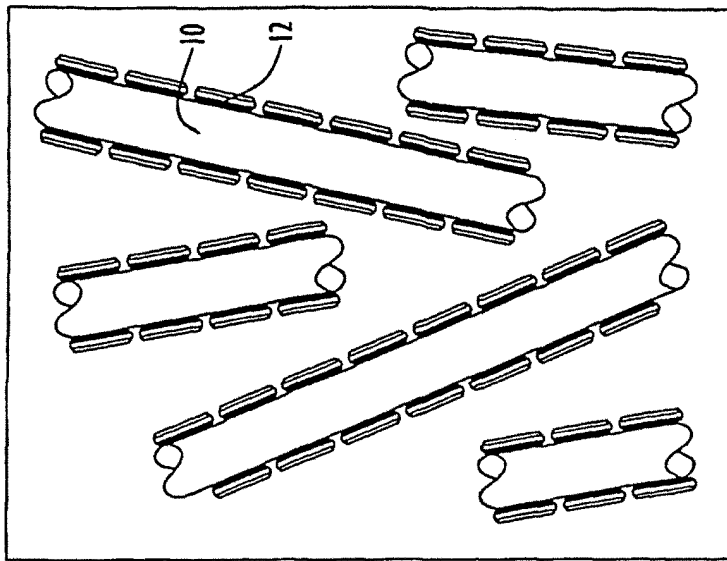


FIG. 1c

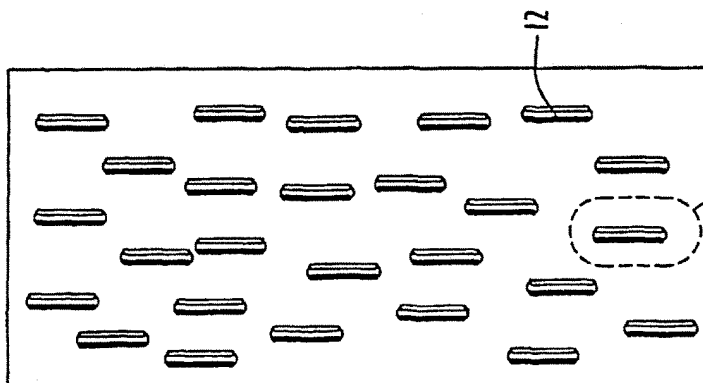


FIG. 1b

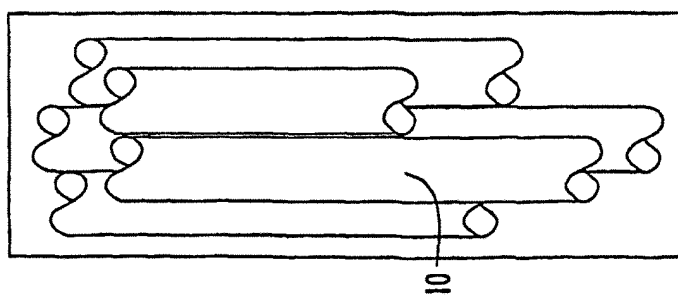
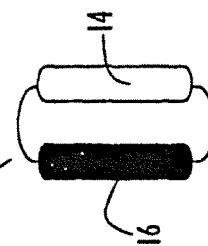


FIG. 1a

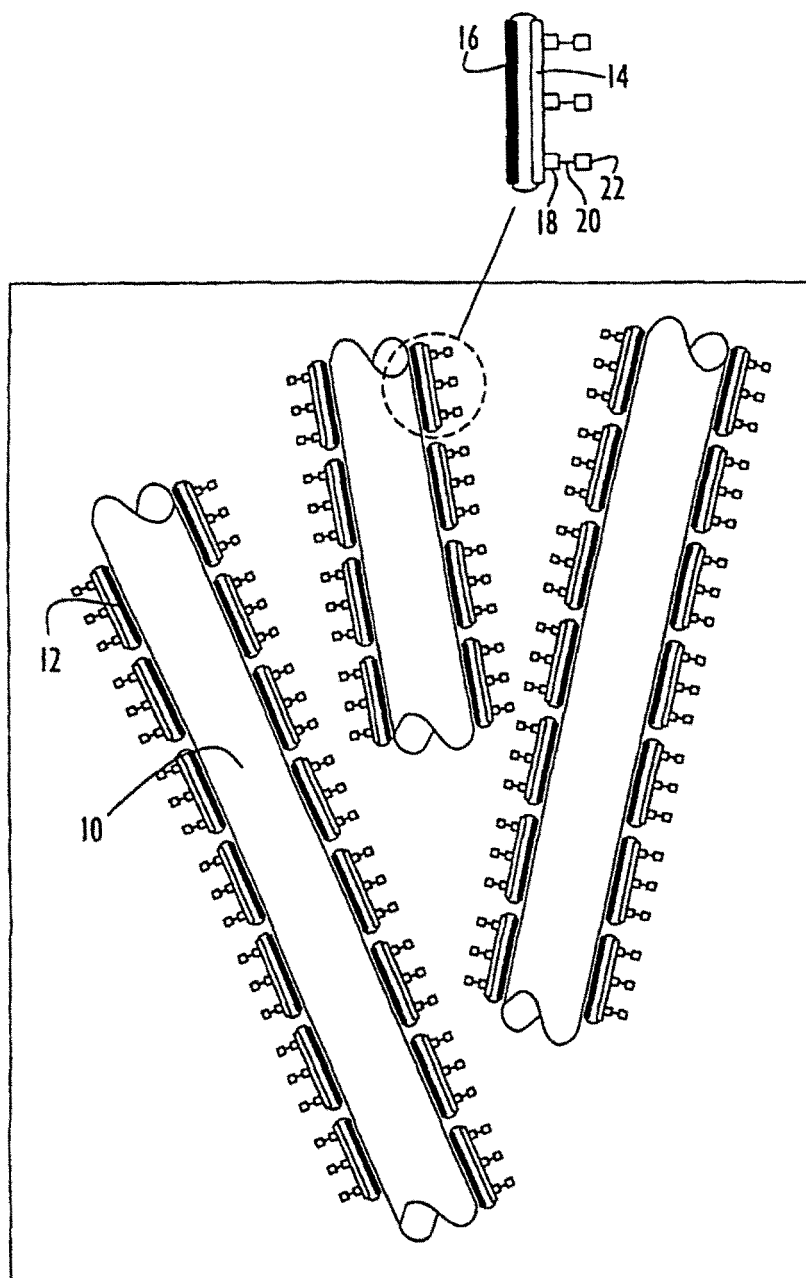
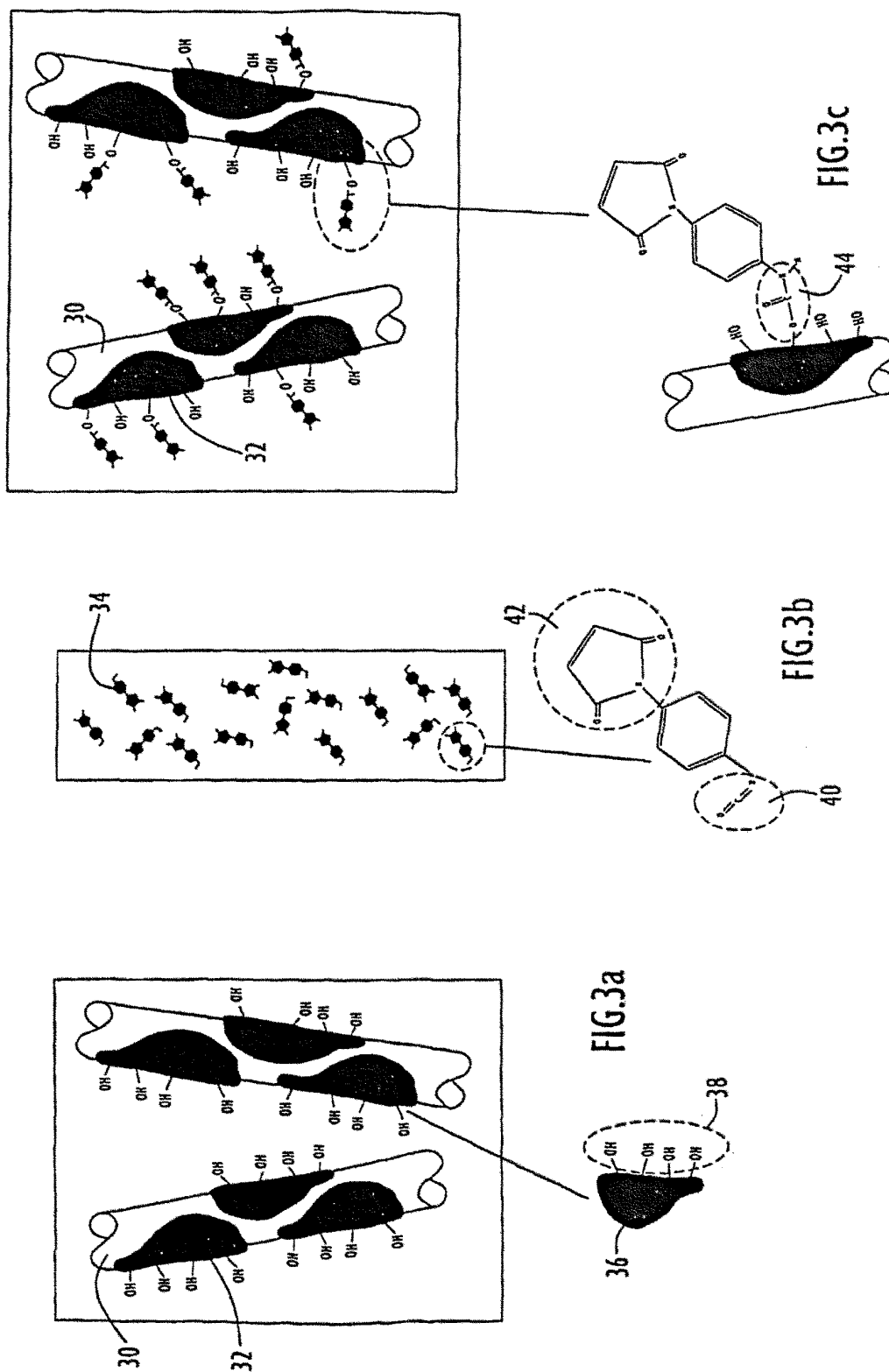


FIG.2





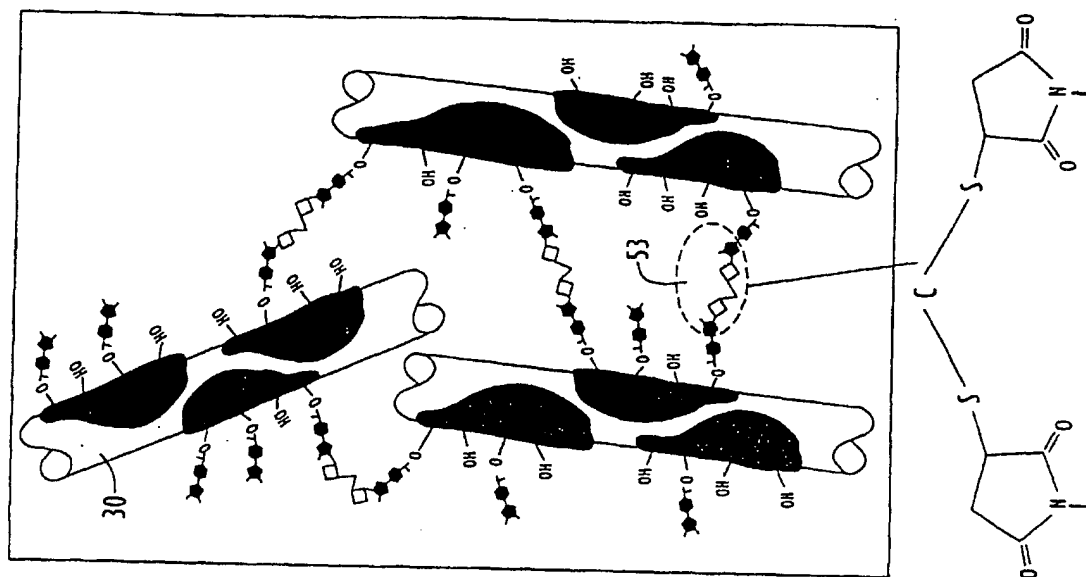


FIG.4b

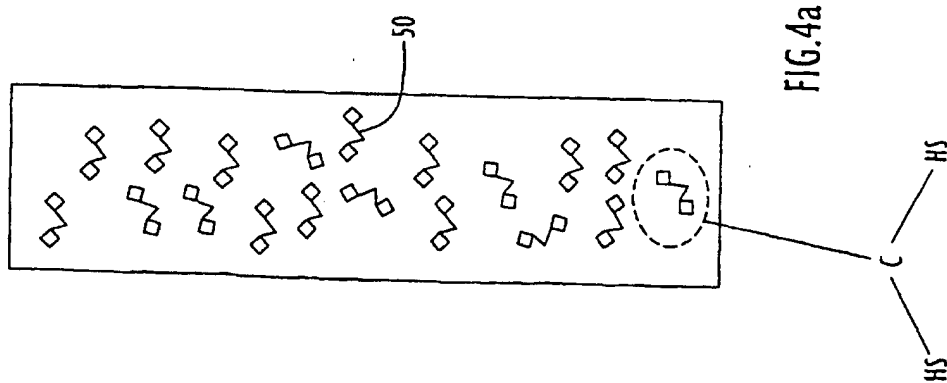


FIG.4a

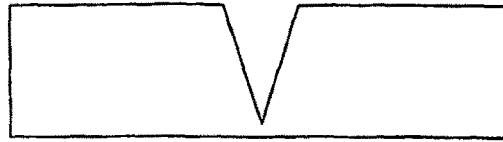


FIG. 5a

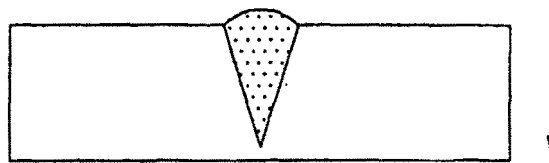


FIG. 5b

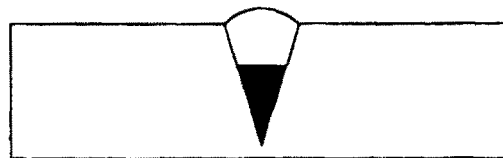


FIG. 5c

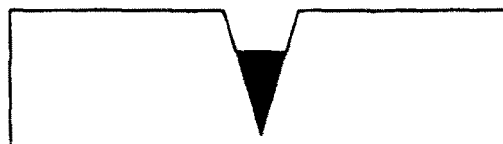


FIG. 5d



FIG. 6a

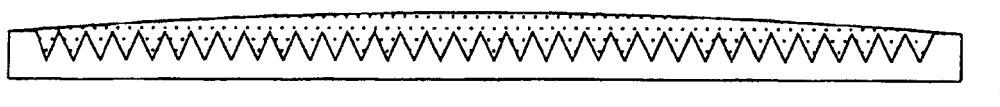


FIG. 6b



FIG. 6c

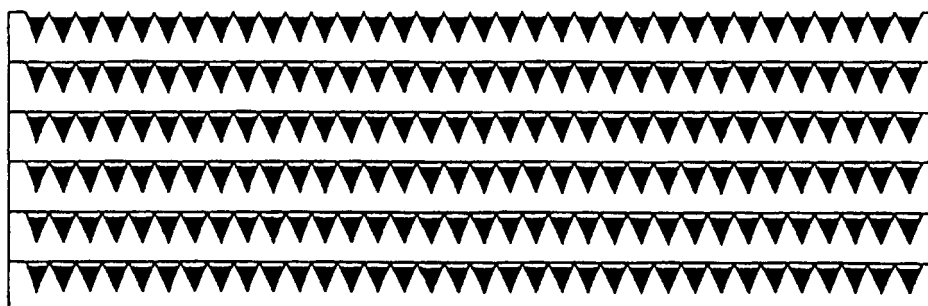


FIG. 7

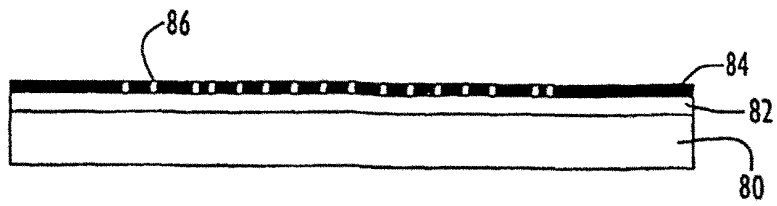


FIG.8a

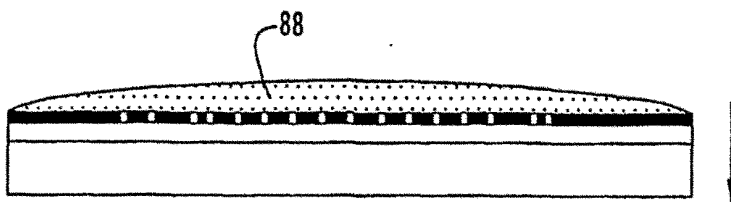


FIG.8b

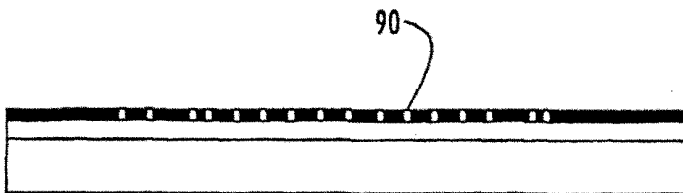


FIG.8c

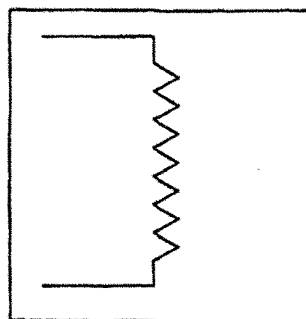


FIG.9