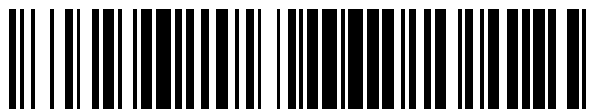


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 999**

51 Int. Cl.:

A61F 2/91	(2013.01)	B29C 70/12	(2006.01)	D01F 9/14	(2006.01)
D01F 9/12	(2006.01)	B32B 5/26	(2006.01)	B32B 5/00	(2006.01)
D01D 5/00	(2006.01)	B32B 9/04	(2006.01)	B32B 27/04	(2006.01)
A61F 2/06	(2013.01)	B32B 27/12	(2006.01)	B82Y 30/00	(2011.01)
D04H 1/00	(2006.01)	F41H 5/04	(2006.01)		
B32B 5/02	(2006.01)	A61F 2/93	(2013.01)		
B32B 5/28	(2006.01)	B32B 9/00	(2006.01)		
B32B 25/08	(2006.01)	C08K 3/04	(2006.01)		
C04B 35/524	(2006.01)	D21H 13/50	(2006.01)		
C04B 35/83	(2006.01)	C01B 32/16	(2007.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2006 E 10160098 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2202202**

54 Título: **Materiales compuestos de nanotubos de carbono**

30 Prioridad:

03.05.2005 US 677116 P
20.01.2006 US 760748 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2018

73 Titular/es:

NANOCOMP TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
10 Water Street Room 405
Lebanon, NH 03766, US

72 Inventor/es:

LASHMORE, DAVID S. y
BROWN, JOSEPH J.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 668 999 T3

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

Materiales compuestos de nanotubos de carbono

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a materiales compuestos de carbono y métodos de fabricación de los mismos y, más particularmente, a un material compuesto de carbono que tiene una carga relativamente alta de nanotubos de carbono.

Técnica anterior

- 10 Los nanotubos de carbono son conocidos por tener una extraordinaria resistencia a la tracción, incluyendo una alta deformación al fallo y un módulo de tracción relativamente alto. Los nanotubos de carbono también pueden ser altamente resistentes a la fatiga, al daño por radiación y al calor. Con este fin, la adición de nanotubos de carbono a materiales compuestos puede aumentar la resistencia a la tracción y la rigidez. Entre los ejemplos de materiales compuestos que han incorporado nanotubos se incluyen epoxi-nanotubo, Krayton-nanotube, PEEK (poliaril-éter-cetona)-nanotubo, fenil-formaldehído-nanotubo, RESOL-nanotubo, alcohol furfurílico-nanotubo, brea-nanotubo, látex-nanotubo, polietileno-nanotubo, poliamida-nanotubo, o materiales compuestos de carbono-carbono (nanotubo).

- 15 Lamentablemente, la adición de incluso una pequeña cantidad de nanotubos de carbono a, por ejemplo, una matriz de resina para generar posteriormente el material compuesto deseado puede aumentar significativamente la viscosidad de la matriz. Como resultado, se puede añadir un máximo de sólo entre 1% y 5% en peso de nanotubos de carbono a una resina usando la tecnología de mezclamiento actual.

- 20 En consecuencia, sería ventajoso proporcionar un método para fabricar un material compuesto que tenga una cantidad relativamente alta de nanotubos de carbono, de modo que se pueda crear un material compuesto con baja densidad y alto módulo y resistencia. Además, sería ventajoso obtener un material compuesto de nanotubos de carbono con tales características.

El documento de patente JP 2004 315297 describe un material compuesto de nanocarbono amasado que tiene una estructura que incluye un nanotubo de carbono y una resina.

- 25 Buckypapers, que son láminas delgadas compuestas de un agregado de nanotubos de carbono, se describen en un artículo de J.G. Gou, titulado "*Single-Walled Carbon Nanotube Bucky Paper/Epoxy Composites: Molecular Dynamics Simulation and Process Development*", Tesis Doctoral, MARBURG AN DER LAHN, 1 de enero de 2002 (01-01-2002), páginas 93-126.

Compendio de la invención

- 30 La presente invención proporciona un material compuesto que tiene una masa con un espesor que varía de 0,01 mm a más de 3 mm. El material compuesto también incluye una pluralidad de nanotubos no tejidos dispersos por toda la masa, de manera que existe una pluralidad de huecos entre los nanotubos no tejidos. La masa está formada por una pluralidad de láminas de nanotubo no tejidas unidas entre sí. El material compuesto incluye además un material de resina situado dentro de los huecos entre los nanotubos no tejidos para proporcionar a la masa integridad estructural. Los canales se pueden extender por toda la masa, los cuales proporcionan una vía para permitir que los subproductos fluidos escapen durante la fabricación del material compuesto. En una realización, la cantidad de nanotubos que existe en el material compuesto puede ser más del 5% en volumen de la masa. Los nanotubos pueden incluir uno de nanotubos de carbono, nanotubos de carbono-silicio, nanotubos de carbono-boro, nanotubos de carbono-nitrógeno o una combinación de los mismos. Además, el material de resina puede diferir en diferentes áreas de la masa con el fin de proporcionar a la masa diferentes propiedades en esas áreas. La masa se puede conformar en una forma o estructura tridimensional. La forma o estructura tridimensional puede incluir piezas moldeadas de alta resistencia, que incluyen cascos de combate, cascos de motocicletas, cascos de fútbol y similares, partes para aplicaciones a altas temperaturas, que incluyen partes hipersónicas y toberas de motor de cohete, y dispositivos y piezas biomédicas, que incluyen válvulas cardíacas y stents.

- 45 Se describe un método con fines contextuales sólo en el que se puede añadir un catalizador adecuado a una resina con un alto contenido en carbono para generar un material compuesto *in situ* que tiene una matriz de carbono vítreo reforzada por un conjunto de "crecimiento interno" de nanotubos de carbono. El método incluye proporcionar inicialmente un material de resina que contiene carbono. A continuación, se puede añadir una concentración apropiada de partículas catalíticas al material de resina que contiene carbono. En una realización, la concentración de las partículas catalíticas puede ser de 0,005 por ciento a 5 por ciento en peso de partículas catalíticas en el material de resina que contiene carbono. A continuación, la resina catalizada se puede colocar en una atmósfera inerte y someter a un intervalo de temperatura de 1.000°C a 2.000°C, en cuyo punto el carbono de la resina comienza a acoplarse a las partículas catalíticas. La unión continua de carbono a las partículas y posteriormente al carbono existente sobre las partículas puede dar lugar al crecimiento, dentro del material de resina, de un conjunto de nanotubos de carbono y a la formación del material compuesto. En una realización, se puede añadir un compuesto que contiene azufre a la resina catalizada para aumentar las actividades posteriores de las partículas

catalíticas cuando la resina catalizada se somete a alta temperatura. El material de resina puede incluir alquilfenil formaldehído. En la etapa de adición, las partículas catalíticas pueden incluir uno de ferroceno; nanopartículas de hierro; pentacarbonilo de hierro; nanopartículas de metales de transición magnéticas o sus aleaciones; óxidos, nitratos o cloruros de estos metales; cualquier combinación de los óxidos con sales reducibles; o compuestos organometálicos de estos metales. La etapa de adición puede incluir añadir uno de Nb, Mo, Cr, o una combinación de los mismos a la resina catalizada para refinar el tamaño de las partículas catalíticas, con el fin de controlar el tamaño de los nanotubos en crecimiento. La etapa de adición puede incluir la adición de diferentes partículas catalíticas en diferentes áreas del material de resina para proporcionar posteriormente diferentes propiedades en las diferentes áreas del material compuesto resultante. La etapa de exposición puede incluir colocar la resina catalizada en una atmósfera inerte que tenga argón, helio, u otros gases inertes. En algunas realizaciones, en la etapa de exposición, la temperatura es de 1.700°C. La etapa de exposición puede incluir elevar la temperatura a una velocidad de menos de 1 grado a 1 grado centígrado por minuto. La etapa de exposición puede incluir la difusión de un subproducto fluido de la resina. En la etapa de concesión, la unión de carbono a un carbono existente en la partícula catalítica se puede realizar en serie, con el fin de producir el crecimiento de un nanotubo de carbono a partir de una partícula catalítica. El método puede incluir además someter el material compuesto a una temperatura final de la rampa térmica de hasta 3.000°C.

Otra realización, que no es de acuerdo con la presente invención, proporciona un material compuesto que tiene una matriz de carbono vítreo. El material compuesto también incluye una pluralidad de partículas catalíticas dispersas por toda la matriz. El material compuesto incluye además un conjunto de nanotubos, extendiéndose cada uno desde una partícula catalítica, con el fin de proporcionar a la matriz de carbono vítreo una integridad estructural añadida. Las partículas catalíticas, en una realización, pueden actuar como un agente de contraste de rayos X, y en la medida en que las partículas catalíticas tengan propiedades magnéticas, pueden actuar para proporcionar propiedades magnéticas al material compuesto. Además, la cantidad de nanotubos que existe en el material compuesto puede ser de más del 5% en peso de la masa. Asimismo, el material de resina puede diferir en diferentes áreas de la masa con el fin de proporcionar a la masa diferentes propiedades en esas áreas. Los nanotubos pueden incluir uno de nanotubos de carbono, carbono-silicio, nanotubos de carbono-boro, nanotubos de carbono-nitrógeno o una combinación de los mismos. La pluralidad de partículas catalíticas puede ser diferente en composición o concentración en diferentes áreas de la matriz, con el fin de proporcionar al material compuesto diferentes propiedades en esas áreas. La pluralidad de partículas catalíticas puede actuar como un agente de contraste. La matriz de carbono vítreo se puede conformar en una forma o estructura tridimensional que tiene el conjunto de nanotubos en ella. La matriz de carbono vítreo se puede conformar como una película delgada o revestimiento que tiene el conjunto de nanotubos en su interior. La matriz de carbono vítreo se puede extruir conformando una fibra filamentososa que tiene el conjunto de nanotubos en ella. La fibra filamentososa puede tener un diámetro que varía de 0,5 micrómetros a 500 micrómetros. La matriz de carbono vítreo se puede conformar en piezas moldeadas de alta resistencia, que incluyen cascos de combate, cascos de motocicletas, cascos de fútbol y similares; partes para aplicaciones de alta temperatura, que incluyen partes hipersónicas y toberas de motor de cohete; dispositivos y piezas biomédicas, que incluyen válvulas cardíacas y stents; y artículos deportivos, como raquetas y palos de golf.

Un stent para su colocación dentro de un vaso puede utilizar el material compuesto. El stent, en una realización, incluye una matriz expansible tubular que tiene una pluralidad de filamentos que se interceptan. El stent también incluye una pluralidad de nanotubos situados dentro de un núcleo de cada filamento. En una realización, un material de carbono vítreo puede estar situado en los nanotubos. El stent incluye además una vía que se extiende desde un extremo de la matriz tubular hasta un extremo opuesto para permitir que el fluido dentro del vaso fluya por el mismo, y que tenga una superficie definida por el material de carbono vítreo. En una realización, se puede proporcionar una superficie con relieve a la matriz tubular para permitir que la matriz se acople contra una superficie del vaso, con el fin de minimizar su movimiento dentro del vaso. El stent puede incluir además una partícula catalítica en un extremo de cada nanotubo, de manera que las partículas pueden actuar como un agente de contraste. La partícula catalítica al final de cada nanotubo puede proporcionar al stent propiedades magnéticas.

También para fines contextuales, se describe un método para fabricar una fibra de material compuesto, comprendiendo el método: proporcionar un material de resina que contiene carbono; añadir una concentración apropiada de partículas catalíticas al material de resina que contiene carbono; extruir el material de resina catalizado para conformar una fibra filamentososa a una temperatura que permita la polimerización del filamento; someter la fibra filamentososa extruida a un intervalo de temperatura de 1.000°C a 2.000°C; permitir que el carbono en la resina se acople a las partículas catalíticas; y permitir el crecimiento posterior, dentro del material de resina, de un conjunto de nanotubos de carbono a partir de las partículas catalíticas, para dar como resultado la formación de la fibra compuesta. En la etapa de extrusión, la temperatura puede estar en un intervalo de 50°C a 150°C. En la etapa de extrusión, la fibra puede tener un diámetro que varía de 0,5 micrómetros a 500 micrómetros.

En otro método para fabricar un material compuesto, mediante el cual se puede infiltrar una resina apropiada en al menos una lámina de nanotubos de carbono o nanofibras de carbono no tejida. El método puede comprender proporcionar una lámina de nanotubos no tejida que tiene huecos entre los nanotubos; infiltrar un material de resina en los huecos entre los nanotubos; colocar la lámina infiltrada en una atmósfera inerte; y exponer la lámina infiltrada a un intervalo de temperatura de 1.000°C a 2.000°C para transformar la lámina infiltrada en el material compuesto. En la etapa de proporcionar, los nanotubos pueden ser nanotubos de carbono. La etapa de infiltración puede incluir revestir la lámina con un material de resina fluido. En la etapa de revestimiento, el material de resina fluido puede ser

alcohol furfúrico. La etapa de infiltración puede incluir fundir una lámina de un material de resina polimérica sobre la lámina no tejida. En la etapa de fusión, la lámina de material de resina puede incluir una de resina RESOL, resina de poliamida, resina epoxi, resina de Krayton, resina de polietileno, resina de poliariletercetona, o una combinación de las mismas. En la etapa de colocación, la atmósfera inerte puede incluir argón, helio u otros gases inertes. En la etapa de exposición, la temperatura puede ser de 1700°C. La etapa de exposición puede incluir elevar la temperatura a una velocidad de menos de 1 grado a 1 grado centígrado por minuto. La etapa de exposición puede incluir la difusión de un subproducto fluido desde la lámina. La etapa de proporcionar puede incluir estratificar una pluralidad de láminas no tejidas entre sí. La etapa de infiltración puede incluir aplicar cada lámina no tejida sobre un sustrato calentado, de modo que se pueda producir el curado de la resina antes de que la siguiente lámina no tejida se pueda adherir sobre la anterior. La etapa de infiltración puede incluir posicionar una lámina de una resina polimérica entre láminas no tejidas adyacentes. En la etapa de posicionamiento, la lámina de resina polimérica situada entre un par de láminas no tejidas adyacentes puede ser diferente de la lámina de resina polimérica situada entre otro par de láminas no tejidas adyacentes para proporcionar diferentes propiedades en diferentes áreas del material compuesto resultante. El método puede incluir además unir la pluralidad de láminas no tejidas entre sí para proporcionar una masa conformada. La etapa de unión puede incluir aplicar calor a la capa de láminas a una temperatura que varía de 125°C a 350°C. El método puede incluir además someter la masa conformada a una temperatura final de la rampa térmica de hasta 3.000°C.

En un ejemplo, el método incluye inicialmente estratificar una pluralidad de láminas no tejidas de nanotubos de carbono. A continuación, se puede aplicar un material de resina a las láminas no tejidas para infiltrar material de resina en los huecos entre los nanotubos de carbono. En una realización, cada lámina no tejida puede estar revestida con un material de resina. Alternativamente, una lámina de resina polimérica puede estar situada entre láminas no tejidas adyacentes y fundirse dentro de los huecos. En la medida necesaria, antes de infiltrar un material de resina en los huecos, se puede aplicar un procedimiento de tratamiento de superficie a los nanotubos de carbono para facilitar la unión del material de resina a los nanotubos. Las láminas infiltradas pueden a continuación unirse entre sí para proporcionar una masa o estructura conformada. Las láminas infiltradas pueden luego exponerse a un intervalo de temperatura de 1.000°C a 2.000°C para transformar las láminas infiltradas en el material compuesto.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra láminas de nanotubos de carbono no tejidas para su uso en la fabricación de un material compuesto de carbono-carbono de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 2 ilustra láminas de nanotubos de carbono no tejidas para su uso en la fabricación de un material compuesto de carbono-carbono de acuerdo con otra realización de la presente invención.

La Figura 3 ilustra un material compuesto de matriz de carbono vítreo fabricado de acuerdo con otra realización de la presente invención.

Las figuras 4A-B ilustran un stent elaborado a partir de un material compuesto de la presente invención.

Las figuras 5A-B ilustran varios diseños de matriz o filamento para uso con el stent del stent ilustrado en las figuras 4A-B.

La Figura 6 es una vista en sección transversal de un filamento del stent ilustrado en la Figura 4.

Las figuras 7A-B ilustran un diseño de relieve para una superficie exterior del stent mostrado en la Figura 4 para permitir el anclaje del stent dentro de un vaso.

La Figura 8 ilustra otros diseños de relieve para uso en relación con el stent en la Figura 4.

Descripción de las realizaciones específicas

Los nanotubos de carbono para su uso en relación con la presente invención se pueden fabricar usando una variedad de enfoques. En la actualidad, existen múltiples procedimientos y variaciones de los mismos para el crecimiento de nanotubos de carbono. Estos incluyen: (1) deposición química desde la fase de vapor (CVD), un procedimiento común que se puede producir a alta presión o cercana a la presión ambiental o, (2) arco de descarga, un procedimiento de alta temperatura que puede dar lugar a tubos que tienen un alto grado de perfección, y (3) ablación láser.

En la actualidad, la CVD parece ser uno de los enfoques más atractivos desde el punto de vista comercial para la fabricación de nanotubos de carbono. Sin embargo, dado que las temperaturas de crecimiento para la CVD pueden ser comparativamente bajas, por ejemplo, de 600°C a 1.300°C, se pueden producir nanotubos de carbono, tanto de pared única (SWNT) como de pared múltiple (MWNT), en una realización, a partir de partículas catalíticas nanoestructurales suministradas por gases que contienen carbono reactivo (es decir, fuente de carbono gaseoso).

Los ejemplos de partículas catalíticas que se pueden usar en relación con la CVD incluyen metales de transición ferromagnéticos, tales como hierro, cobalto, níquel, óxidos, nitratos o cloruros de estos metales. En ciertos casos,

estas partículas catalíticas se pueden combinar con molibdeno o soportes de cerámica o entre sí. En el caso de los óxidos, los óxidos se pueden reducir a una forma metálica, como resultado del exceso de hidrógeno presente en estas reacciones.

5 Los gases adecuados que contienen carbono para el procedimiento de CVD, en una realización, pueden incluir acetileno, metano, etileno, vapor de etanol, vapor de metanol y similares.

Aunque existe una variedad de procedimientos de CVD, un ejemplo de un procedimiento de CVD que se puede usar en relación con la presente invención se describe en la solicitud de patente de EE.UU. publicada 2005/0170089, la cual se incorpora en la presente memoria como referencia.

10 Los nanotubos de carbono generados para su uso en relación con la presente invención se pueden proporcionar con ciertas características. De acuerdo con una realización, los diámetros de los nanotubos de carbono generados pueden estar relacionados con el tamaño de las partículas catalíticas. En particular, los diámetros para nanotubos de una sola pared pueden variar típicamente de 0,5 nanómetros (nm) a 2 nm o más para nanotubos de pared única, y de 2 nm hasta 50 nm o más para nanotubos de pared múltiple. Además, cabe señalar que la naturaleza de estos nanotubos de carbono, por ejemplo, su carácter metálico o semiconductor, puede corresponder a su diámetro, su quiralidad y/o sus defectos, si los hubiera. En consecuencia, con el fin de controlar la naturaleza o característica de estos nanotubos, puede ser necesario controlar sus dimensiones con suficiente precisión.

15 Además, la resistencia de los SWNT y los MWNT generados para su uso en relación con la presente invención puede ser de 30 GPa como máximo. La resistencia, como debe señalarse, puede ser sensible a los defectos. Sin embargo, el módulo elástico de los SWNT y los MWNT fabricados para su uso con la presente invención no es sensible típicamente a defectos y puede variar de 1 a 1,5 Tpa. Asimismo, la deformación hasta el fallo, que generalmente puede ser un parámetro sensible a la estructura, puede variar desde un pequeño porcentaje hasta un máximo del 10% en la presente invención.

20 Estos parámetros y características, cuando se consideran en conjunto, sugieren que los nanotubos de carbono producidos por los métodos de la presente invención pueden ser un material suficientemente fuerte para su uso en la posterior producción de un material compuesto de carbono.

Material compuesto de carbono-carbono

La presente invención proporciona, en una realización, un procedimiento para fabricar un material compuesto de carbono-carbono a partir de al menos una lámina de nanotubos o nanofibras de carbono no tejida (es decir, papel de nanotubos de carbono).

30 Las láminas de fibras no tejidas, en una realización, se pueden fabricar recogiendo inicialmente nanotubos de carbono fabricados de acuerdo con un procedimiento de CVD como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. publicada 2005/0170089, la cual se incorpora aquí como referencia.

35 Observando ahora la Figura 1, los nanotubos de carbono recogidos 11 se pueden a continuación estratificar de una manera no tejida superpuesta, en presencia de un material aglutinante para formar una lámina 10, similar al procedimiento para fabricar papel. Alternativamente, los nanotubos 11 se pueden enrollar para formar fibras y las fibras se pueden estratificar de una manera no tejida superpuesta, en presencia de un material aglutinante para formar la lámina 10. Los ejemplos de un material aglutinante adecuado incluyen cualquier material termoplástico que incluye, por ejemplo, poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, polibuteno-1 y poli-4-metil-penteno-1; polivinilos tales como cloruro de polivinilo, fluoruro de polivinilo y cloruro de polivinilideno; ésteres de polivinilo tales como acetato de polivinilo, propionato de polivinilo y polivinilpirrolidona; éteres polivinílicos; sulfatos de polivinilo; fosfatos de polivinilo; polivinil aminas; polioxidiazoles; politriazoles; policarbodiimidas; copolímeros e interpolímeros de bloques tales como copolímeros de etileno-acetato de vinilo; polisulfonas; policarbonatos; poliésteres tales como óxido de polietileno, óxido de polimetileno, y óxido de polipropileno; óxidos de poliarileno; poliésteres, que incluyen poliarilatos tales como terftalato de polietileno, poliimidas y variaciones en estos y otros polímeros que tienen grupos sustituidos tales como hidroxilo, halógeno, grupos alquilo inferior, grupos alcoxi inferior, grupos arilo monocíclicos, y similares, y otros materiales sólidos termoplásticos fundibles.

Alternativamente, las láminas de nanotubos de carbono no tejidas se pueden obtener de cualquier fuente comercialmente disponible.

40 A continuación, una pluralidad de láminas no tejidas 10 se puede colocar luego una sobre otra y, en una realización, aplicar al menos un revestimiento de un material de resina, tal como alcohol furfurílico ($C_5H_6O_2$). El revestimiento de material de resina se puede infiltrar en los huecos 12 situados entre los nanotubos de carbono superpuestos 11, y de este modo proporcionar integridad estructural al material compuesto resultante. La cantidad de alcohol furfurílico usado se puede determinar de acuerdo con la cantidad de nanotubos de carbono 11 en la lámina no tejida 10. En particular, la relación de carbono del alcohol furfurílico con respecto al carbono en los nanotubos 11 puede variar, en una realización, de 1:1 a 10:1. En una realización en la que se puede generar un material compuesto sustancialmente no poroso, una relación de carbono del alcohol furfurílico con respecto al carbono en el nanotubo 11 puede ser de 3:1.

- Debe observarse que el revestimiento de las láminas no tejidas 10 se puede realizar en cada lámina individual 10 antes de que las láminas 10 se superpongan entre sí. Además, si se desea, antes de infiltrar un material de resina en los huecos, se puede aplicar un procedimiento de tratamiento de superficie a los nanotubos de carbono para facilitar la humectación (es decir, la unión) del material de resina a los nanotubos. Dicho tratamiento de superficie se puede implementar mediante métodos bien conocidos en la técnica.
- El revestimiento de alcohol furfúrico sobre las láminas 10 de los nanotubos de carbono no tejidos 11 se puede luego dejar evaporar y polimerizar con los nanotubos 11 a una temperatura que varía de 50°C a 150°C. En la medida en que el material de resina pueda estar disponible en forma polimerizada, la exposición al calor para la polimerización puede no ser necesaria.
- A continuación, las láminas revestidas 10 se pueden prensar en caliente para unir las láminas de nanotubos de carbono no tejidas entre sí en una masa o estructura conformada 13. El prensado, en una realización, se puede realizar a un intervalo de temperatura de 125°C a 350°C, y a una presión de al menos 20,68 mPa (3.000 psi) durante aproximadamente 10 minutos o hasta que las láminas 10 estén unidas entre sí. Debe apreciarse que la temperatura, presión y duración pueden depender del tipo de resina seleccionada.
- En una realización alternativa, con referencia ahora a la Figura 2, una lámina delgada de una resina polimérica, tal como resina RESOL, poliamida, epoxi, Krayton, polietileno o resina PEEK (poliariletercetona), otras resinas disponibles comercialmente, o una combinación de las mismas, se puede colocar entre las láminas adyacentes 10 de los nanotubos de carbono no tejidos 11.
- Esta estructura en sándwich 21 de láminas no tejidas 10 y resina 20 se puede luego prensar en caliente para unir las láminas 10 de nanotubos de carbono no tejidos 11 entre sí en una forma. El prensado, en una realización, se puede realizar en un intervalo de temperatura de 125°C a 350°C, y a una presión de al menos 20,68 mPa (3.000 psi) durante aproximadamente 10 minutos o hasta que se produzca la unión de las láminas. Al presionar de esta manera, las láminas 20 de resina polimérica se pueden reblandecer y fluir para infiltrarse en los huecos 12 situados entre los nanotubos de carbono superpuestos 11 dentro de cada lámina no tejida 10, y permitir que las láminas no tejidas 10 se unan entre sí para obtener una masa o estructura conformada 13. De nuevo, la temperatura, presión e intervalo de tiempo pueden depender del tipo de resina seleccionado.
- Se debe apreciar que, de manera similar al enfoque de revestimiento, si se desea, antes de infiltrar un material de resina en los huecos, se puede aplicar un procedimiento de tratamiento de superficie a los nanotubos de carbono para facilitar la unión del material de resina a los nanotubos. Dicho tratamiento de superficie, de nuevo, se puede implementar mediante métodos bien conocidos en la técnica.
- Una vez unidas, las láminas 10 de nanotubos de carbono no tejidos 11 en la masa conformada 13 se pueden someter a pirólisis para el curado. En particular, la estructura conformada 13 se puede someter a una temperatura que aumenta lentamente, por ejemplo, de menos de 1 grado centígrado por minuto. En una realización, la temperatura de curado se puede elevar a al menos entre 1.000°C y 2.000°C, y más preferiblemente a 1.700°C para conformar un material compuesto de carbono-carbono. Esta velocidad de calentamiento lenta, en una realización, permite que el agua, un subproducto fluido primario de la reacción, se difunda fuera de la estructura conformada 13 y permite que la estructura 13 se cure para formar el material compuesto de carbono-carbono.
- En la medida deseada, este material compuesto de carbono-carbono curado o paralizado se puede prensar en caliente sobre o dentro de un molde que tiene una forma de un producto o estructura final, y se puede luego pirolizar para el curado final. Específicamente, el material compuesto se puede someter a una temperatura final de la rampa térmica de hasta 3.000°C para templar (es decir, eliminar cualquier defecto) el material compuesto en la forma del producto o estructura deseada.
- Aunque se hace referencia al uso de múltiples láminas 10 de nanotubos de carbono no tejidos 11, se debe apreciar que la única lámina no tejida 10 se puede usar en la fabricación de un material compuesto de carbono-carbono. El número de láminas 10 empleadas puede depender del peso porcentual deseado de nanotubos de carbono por unidad de área del material compuesto a fabricar. En otras palabras, para obtener un peso porcentual relativamente alto de nanotubos de carbono por unidad de área, se usan láminas adicionales 10 de nanotubos de carbono no tejidos 11.
- Además, el espesor de cada lámina no tejida 10, en una realización, puede variar desde 0,01 mm hasta más de 1 cm. Debe apreciarse que el curado puede necesitar tener en cuenta el tiempo para que los productos de reacción se difundan fuera de la estructura 13. Dado que el producto de reacción primario durante este procedimiento es un fluido, tal como agua, el intervalo de tiempo necesario para el curado puede ser significativo para espesores de más de 3 mm.
- Un método para aumentar el espesor de cada lámina no tejida 10 más allá de 3 mm puede ser revestir cada capa (es decir, lámina) con una resina diluida sobre un sustrato calentado, de modo que se pueda producir el curado de la resina antes de que se pueda aplicar la siguiente capa 10. Otro método para fabricar láminas más gruesas y, por lo tanto, materiales compuestos puede ser proporcionar canales dentro de las láminas no tejidas 10 para permitir que los productos de reacción (por ejemplo, agua) escapen más fácilmente.

Debe observarse que en la realización en la que se pueden usar láminas delgadas 20 de resina polimérica, se pueden colocar láminas de resina de diferentes polímeros entre diferentes láminas no tejidas 10 adyacentes para crear una estructura o dispositivo, tal como un casco protector, con diferentes propiedades en la superficie externa que en el interior. Por ejemplo, se puede colocar una capa de resina polimérica pigmentada en la superficie externa del material compuesto para eliminar la pintura.

Alternativamente, una capa de resina polimérica que contiene un elemento de rugosidad, tal como fragmentos de cáscara de nuez usados actualmente en cascos militares, se puede incorporar en una etapa de moldeo. Otros tipos de gradientes en propiedades también pueden ser ventajosos para ayudar a distribuir la energía de impacto procedente de un proyectil sobre un elemento de mayor volumen. Esto se puede hacer estratificando las láminas de nanotubos de carbono no tejidas 10 estrechamente entre sí hacia las capas externas y extendiéndolas hacia las capas interiores, y/o cambiando el tipo de aglutinante utilizado en función del espesor.

Además, las estructuras o los dispositivos fabricados a partir del material compuesto fabricado de acuerdo con este procedimiento de la presente invención pueden mantener sus propiedades a temperaturas elevadas. Por ejemplo, con la resina PEEK, se puede esperar que el material compuesto mantenga sus resistencias y propiedades a temperaturas de 160°C y se pueda utilizar a temperaturas de hasta 260°C.

Material compuesto con matriz de carbono vítreo

De acuerdo con otra realización que no es de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para generar un material compuesto que tiene una matriz de carbono vítreo reforzada por un conjunto de "crecimiento interno" de nanotubos de carbono. En otras palabras, el procedimiento proporciona un enfoque en el que se puede permitir que un conjunto de nanotubos se forme y crezca mediante transporte en estado sólido dentro de un material de resina que contiene carbono, el cual se puede transformar posteriormente en un material compuesto con matriz de carbono vítreo.

En particular, el procedimiento incluye añadir inicialmente un catalizador adecuado a una resina que contiene carbono. Los ejemplos de un catalizador adecuado incluyen, ferroceno, nanopartículas de hierro, pentacarbonilo de hierro, nanopartículas de metales de transición magnéticas, tales como cobalto, hexacarbonilo de cobalto, níquel, hexacarbonilo de níquel, molibdeno o sus aleaciones, u óxidos, nitratos o cloruros de estos metales o cualquier combinación de los óxidos u otras sales reducibles (por ejemplo, sulfato de hierro y amonio o cloruro de hierro) o compuestos organometálicos de estos metales. Los ejemplos de resinas que contienen carbono adecuadas para su uso en el presente procedimiento incluyen una resina con un alto contenido en carbono, tal como resina RESOL (es decir, alquilfenil formaldehído catalizado), que se puede obtener de Georgia Pacific, alcohol furfúrico, o brea.

Las partículas catalíticas, en una realización, se pueden añadir en una concentración apropiada a la resina que contiene carbono, con el fin de proporcionar propiedades óptimas al material compuesto resultante. Para ese fin, la concentración de las partículas catalíticas usada en relación con la presente invención puede estar en función de la concentración de carbono en la resina. En un ejemplo en el que se añade ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) a fenil formaldehído RESOL con alto contenido en carbono, la concentración de ferroceno puede oscilar entre 0,005 por ciento y 5 por ciento en peso. Más particularmente, la relación de ferroceno puede ser del 2 por ciento en peso (hierro a carbono). Alternativamente, las partículas catalíticas se pueden dispersar de manera sustancialmente uniforme por toda la resina para proporcionar una concentración apropiada.

A continuación, la resina con un alto contenido en carbono que tiene las partículas catalíticas dispersadas en ella se puede someter a pirólisis para el curado. En particular, la resina con las partículas catalíticas incrustadas puede sufrir un aumento lento de la temperatura, por ejemplo, menos de 1 grado centígrado por minuto, en una atmósfera inerte, tal como argón o helio. En una realización, la temperatura se puede elevar hasta al menos entre 1.000°C y 2.000°C, y más preferiblemente hasta 1.700°C. Este lento aumento de la temperatura, en una realización, permite que el agua, el subproducto primario de la reacción, se difunda fuera del material de resina. Además, el material catalítico, tal como ferroceno, en presencia de alta temperatura, se descompone y forma, por ejemplo, partículas de hierro que pueden actuar como una plantilla a la que se puede unir carbono de dentro de la resina con un alto contenido de carbono. La unión del carbono con las partículas de la plantilla y la posterior unión con el carbono existente en las partículas de plantilla se producen en serie, con el fin de producir el crecimiento de un nanotubo a partir de una partícula, y a la formación de un conjunto de nanotubos de carbono dentro de la resina. El resultado puede ser la formación de un material compuesto que tiene una matriz de carbono vítreo reforzada por un conjunto de "crecimiento interno" de nanotubos de carbono. Como se ilustra en la Figura 3, las micrografías electrónicas de barrido de la superficie de un material compuesto fabricado de acuerdo con esta realización de la invención muestran la presencia de un conjunto de nanotubos de carbono de pared múltiple 31. En una realización, el procedimiento puede generar nanotubos sustancialmente alineados (véase la Figura 6).

En la medida necesaria, puede ser necesario aumentar la actividad de las partículas catalíticas (por ejemplo, partículas de hierro). En una realización de la invención, se puede añadir tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) u otro material compuesto que contiene azufre, por ejemplo, a la resina antes o durante la pirólisis para aumentar la actividad de las partículas catalíticas. Además, puede ser deseable añadir una cantidad traza de, por ejemplo, Nb, Mo, Cr, o una combinación

de los mismos a la resina antes o durante la pirólisis para refinar el tamaño de las partículas catalíticas, con el fin de controlar el tamaño de los nanotubos que crecen.

Asimismo, si se desea, el material compuesto con matriz de carbono vítreo se puede exponer a una temperatura final de la rampa térmica de hasta 3.000°C para templar el material compuesto y eliminar cualquier posible defecto dentro del material compuesto.

Se debe de observar que aunque los nanotubos de carbono se describen en esta invención, el presente procedimiento se puede implementar de una manera que incluya modificar químicamente el carbono en su totalidad o en parte, o reemplazar el carbono con, por ejemplo, silicio, boro o nitrógeno, de modo que se puedan generar nanotubos que contengan elementos distintos o además del carbono. Por ejemplo, los nanotubos pueden ser nanotubos de carbono-silicio, nanotubos de carbono-boro, nanotubos de carbono-nitrógeno, o una combinación de los mismos.

El material compuesto *in situ* que tiene una matriz de carbono vítreo reforzada con un conjunto de "crecimiento interno" de nanotubos de carbono creado de acuerdo con el procedimiento anterior, puede tener una amplia variedad de aplicaciones basadas no sólo en propiedades mecánicas, sino también en propiedades químicas y eléctricas. A diferencia de otros tipos de materiales compuestos de fibra, este tipo de material compuesto *in situ*, por ejemplo, puede moldearse en formas o estructuras tridimensionales complejas, aplicarse como revestimiento sobre un sustrato, proporcionarse como una película delgada, o extruirse para formar una fibra filamentososa, y posteriormente paralizarse para formar la estructura deseada o fibra de revestimiento. Cabe señalar que la viscosidad del líquido no se modifica sustancialmente, ya que los nanotubos crecen dentro de la estructura después de la polimerización, seguida de la pirolización.

Para la extrusión en forma de fibra filamentososa, en una realización, la resina catalizada se puede extruir a través de una boquilla que tiene una abertura a una temperatura que varía de 50°C a 150°C para polimerizar un monofilamento o fibra que sale. De acuerdo con una realización, se puede proporcionar a la boquilla o abertura un diámetro de 0,5 micrómetros a 500 micrómetros para extruir un monofilamento de tamaño similar. Después de la pirolización a una temperatura que oscila entre 1.000°C y 2.000°C, seguida de una temperatura en aumento de hasta 3.000°C, el monofilamento extruido se puede convertir en un filamento de carbono vítreo con una cantidad sustancial de nanotubos de carbono a lo largo de su longitud.

Además, las propiedades de la estructura, revestimiento o extrusión formados a partir de este material compuesto *in situ* se pueden adaptar cambiando la concentración de catalizador o material dentro del material compuesto, película delgada de revestimiento, o filamento. Por ejemplo, se puede añadir silicio a las partes externas de una estructura, para formar un revestimiento resistente a la oxidación de carburo de silicio tras la pirolización. Estas capacidades pueden dar lugar a la creación de dispositivos, tales como válvulas cardíacas o stents de vasos sanguíneos, así como componentes (es decir, partes) de un dispositivo, que incluye dispositivos médicos y quirúrgicos. Estos dispositivos o componentes, en una realización, pueden estar provistos de nanotubos en el área de alta resistencia, ya que se sabe que los nanotubos tienen una resistencia relativamente alta, y de una matriz de carbono vítreo puro en áreas sometidas a entornos químicos agresivos o en áreas donde la biocompatibilidad puede ser importante, ya que la matriz de carbono vítreo puede soportar tales entornos.

Por ejemplo, una resina RESOL, catalizada como se describió anteriormente, se puede colocar inicialmente en un molde reutilizable diseñado para producir un patrón en relieve del stent 40 ilustrado en la Figura 4. Este molde, en una realización, puede estar formado por dos partes y puede estar realizado en goma de silicona. Una parte, el molde interior, puede contener el patrón, mientras que la otra parte, el molde exterior, puede contener la resina. El molde se puede colocar luego en una cámara de vacío, y evacuarse a un vacío bajo. A continuación, la resina se puede colocar en el molde, de una manera bien conocida en la técnica de moldeo por colada. El molde y la resina se pueden luego calentar muy lentamente a la temperatura de 150°C, a la que la resina se polimeriza, y posteriormente se deja enfriar para formar un precursor de carbono vítreo. El precursor de carbono vítreo ahora polimerizado se puede a continuación retirar cuidadosamente del molde, y recalentarse a un intervalo de temperatura de 1.000°C a 2.000°C a una velocidad de menos de 1 grado centígrado por minuto para formar la estructura deseada. Debería apreciarse que puede ser posible un aumento más rápido de la temperatura ya que este tipo de estructura puede ser delgada y el agua se puede difundir rápidamente fuera de la estructura. Otras partes o dispositivos se pueden moldear de una manera similar.

En una realización alternativa en la que puede ser necesaria una estructura relativamente más gruesa, la resina con un alto contenido en carbono se puede proporcionar como un aerosol. El aerosol de resina con un alto contenido en carbono se puede pulverizar, por ejemplo, en presencia de un catalizador, sobre un sustrato caliente. En presencia del calor procedente del sustrato, se puede iniciar la formación y el crecimiento de nanotubos de carbono, de la manera anteriormente indicada. Este enfoque permitiría desarrollar componentes o dispositivos más gruesos y sustancialmente más uniformes, especialmente cuando el sustrato puede estar girando y el componente que se está fabricando necesita ser centro-simétrico.

Aplicaciones

El material compuesto generado a partir de cualquiera de los procedimientos anteriores, de acuerdo con una realización de la presente invención, se puede producir con más del 5% en peso de nanotubos de carbono y se puede utilizar en una variedad de aplicaciones.

5 Haciendo referencia ahora a las figuras 4A-B, se muestra una stent 40 fabricado con los materiales compuestos descritos anteriormente. El stent 40, en una realización, incluye un cuerpo sustancialmente tubular 41 que tiene una trayectoria 413 que se extiende entre los extremos 411 y 412. El cuerpo tubular 41, en una realización, se puede fabricar para incluir una matriz expansible 42 que tiene filamentos intersectantes 43 para permitir al stent 40 una transición entre un estado alargado o colapsado (Figura 4A) antes de la inserción en una arteria o vaso (por ejemplo, un vaso sanguíneo) y un estado expandido (Figura 4B) posterior a la inserción en la arteria o vaso. Debería apreciarse que la matriz 42 se puede modelar con patrones de varias maneras, siempre que permita que el cuerpo tubular 41 se mueva entre un estado colapsado y un estado expandido tras la inserción. Los ejemplos de patrones de matriz que se pueden emplear se ilustran en las figuras 5A y 5B.

15 Puesto que el stent 40 puede estar realizado a partir de los materiales compuestos descritos anteriormente, mirando ahora a la Figura 6, cada filamento 43, en una realización, puede estar provisto de nanotubos de carbono 60 hacia el interior del filamento 43, con el fin de proporcionar suficiente fuerza al stent 40. Además, cada filamento 43 puede estar provisto con material de carbono vítreo 61 los nanotubos 60 hacia el exterior del filamento 43 para permitir la interacción con el fluido dentro del vaso. Como la ruta 42 del cuerpo tubular 41 puede definirse por el exterior de los filamentos 43, la presencia del material de carbono vítreo biocompatible permite que la ruta 42 interactúe con el fluido dentro del vaso de una manera biocompatible.

Además, dado que cada uno de los nanotubos 60 proporcionados puede crecer a partir de una partícula catalítica, tal como un catalizador de hierro, cada nanotubo 60 puede incluir una partícula catalítica 63 en un extremo, es decir, el extremo desde el cual se inició el crecimiento. La presencia de las partículas catalíticas 63 en el interior de los filamentos 43 puede permitir que el stent 40 sea visible, por ejemplo, en un rayo X para permitir un alto grado de precisión al ubicar o colocar el stent 40 dentro del vaso. Para mejorar aún más la visibilidad del stent 40, se pueden añadir fácilmente agentes de contraste adicionales en el interior de los filamentos 43. Entre los ejemplos de agentes de contraste que se pueden usar se incluyen nano o micropolvos de BaO, TaO₂, WO₃, HfO, WC, Au, o una combinación de los mismos. En esta aplicación, la presencia de catalizadores de hierro también puede servir para proporcionar propiedades magnéticas al stent 40. Las propiedades magnéticas, obviamente, se pueden impartir cuando se usan catalizadores con propiedades magnéticas.

El cuerpo tubular 41, en una realización, puede incluir además una superficie exterior 44 que puede tener un patrón en relieve. Al proporcionar una superficie exterior con relieve 44 al cuerpo tubular 41, el movimiento del stent 40 a lo largo o dentro de un vaso puede minimizarse, ya que la superficie con relieve 44 puede actuar para anclar el cuerpo tubular 41 contra una superficie del vaso. Cabe señalar que se puede emplear una variedad de patrones en la superficie exterior 44 en relación con el cuerpo tubular 41, siempre que dichos patrones puedan minimizar o evitar el movimiento del stent 40 dentro del vaso. Las figuras 7-8 ilustran varios diseños de patrones que se pueden emplear en relación con la superficie exterior 44, que incluyen un patrón de trinquete (figuras 7A-B), u otros patrones, por ejemplo, líneas grabadas, remolinos o cualquier otra forma geométrica, tal como las ilustradas en la Figura 8.

La expansión del cuerpo tubular 41 del stent 40 se puede lograr mediante cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, un dispositivo de balón, o mediante el uso de una tecnología de memoria de forma que puede permitir que el cuerpo tubular 41 se expanda automáticamente después de la inserción en el vaso. Además, la expansión del stent 40 puede permitir además que la superficie exterior con patrón en relieve 44 del stent 40 encaje mejor en las paredes interiores del vaso dentro del cual se puede colocar el stent 40 para sostener y mantener el stent 40 en su sitio. En una realización, la presión radialmente ejercida por la geometría del stent 40 puede estar regida por la potencia de retención de la superficie exterior con relieve 44 así como por las propiedades elásticas del material compuesto.

Debe observarse que aunque se hace referencia a un stent, se pueden fabricar otros dispositivos biomédicos biocompatibles e implantables usando los materiales compuestos descritos en la presente invención. Por ejemplo, tornillos de anclaje para su uso en la reconstrucción de ACL y PCL y otros implantes ortopédicos.

50 Los procedimientos anteriormente ilustrados, junto con el material compuesto generado a partir de los mismos, se pueden utilizar para otras aplicaciones o para la fabricación de otros dispositivos. Por ejemplo, el procedimiento se puede usar para formar un chaleco antibalas. En una realización, el chaleco antibalas se puede formar acoplado o estratificando inicialmente tejido textil de chaleco antibalas o tejido fabricado comercialmente a partir de nanotubos de carbono, hilos creados a partir de nanotubos de carbono, o bandas o cintas de nanotubos de carbono. A continuación, una resina catalizada, como se describió anteriormente, se puede usar para revestir o acoplar una pluralidad de láminas de tejido de chaleco antibalas y sujetar las láminas entre sí, para contribuir a la resistencia del chaleco, así como para ayudar a minimizar o prevenir grietas en el chaleco. Las láminas recubiertas se pueden pirolizar para generar el producto final.

Otras aplicaciones pueden incluir: (1) piezas moldeadas de alta resistencia, como cascos de combate, cascos de motocicleta, cascos de fútbol y similares, (2) piezas aeroespaciales utilizadas para aplicaciones a altas temperaturas, tales como bordes delanteros para uso hipersónico, toberas de motor de cohete, etc., (3) partes del motor, tales como pastillas de freno y cojinetes, (4) artículos deportivos, como raquetas, palos de golf, marcos de bicicletas, (5) partes para uso a temperatura sustancialmente alta, que incluyen conductores térmicos, conductores eléctricos, paneles livianos estructurales, y revestimientos para grafito, con el fin de reducir costes, manteniendo al mismo tiempo una superficie resistente de alta resistencia al desgaste, (6) placas de grabado fabricadas a partir de carbono vítreo que pueden ser altamente resistentes al desgaste y a los efectos corrosivos de las tintas utilizadas en huecogrado u otras formas de impresión, y (7) partes o componentes implantables biocompatibles, tales como válvulas cardíacas y stents, graduadas de modo que la matriz de carbono vítreo entre sustancialmente en contacto con los fluidos corporales, mientras que las porciones de nanotubos pueden estar situadas en las partes o áreas centrales del material compuesto y en áreas de alta tracción.

Aunque la invención se ha descrito en relación con las realizaciones específicas de la misma, se entenderá que son posibles modificaciones adicionales.

15

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto que comprende:
 - 5 una masa que tiene un espesor que varía de 0,01 mm a más de 3 mm, estando formada la masa por una pluralidad de láminas de nanotubos no tejidos unidas entre sí;
 - una pluralidad de huecos situados entre los nanotubos no tejidos; y
 - un material de resina situado dentro de los huecos entre los nanotubos no tejidos para proporcionar integridad estructural a la masa.
- 10 2. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye además canales que se extienden por toda la masa, proporcionando los canales una vía que permite que los subproductos fluidos escapen durante la fabricación del material compuesto.
3. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los nanotubos no tejidos existen en una cantidad que es más del 5% en volumen de la masa.
- 15 4. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los nanotubos incluyen uno de nanotubos de carbono, nanotubos de carbono-silicio, nanotubos de carbono-boro, nanotubos de carbono-nitrógeno, o una combinación de los mismos.
5. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de resina en un área de la masa es diferente del material de resina en otra área de la masa, con el fin de proporcionar diferentes propiedades en esas áreas.
- 20 6. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la masa se puede conformar en una forma o estructura tridimensional.
7. Un material compuesto de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la forma o estructura tridimensional incluye piezas moldeadas de alta resistencia, que incluyen cascos de combate, cascos de motocicleta, cascos de fútbol y similares, partes para aplicaciones a alta temperatura, que incluyen piezas hipersónicas y toberas de motor de cohete, y dispositivos y partes biomédicas, que incluyen válvulas cardíacas y stents.
- 25

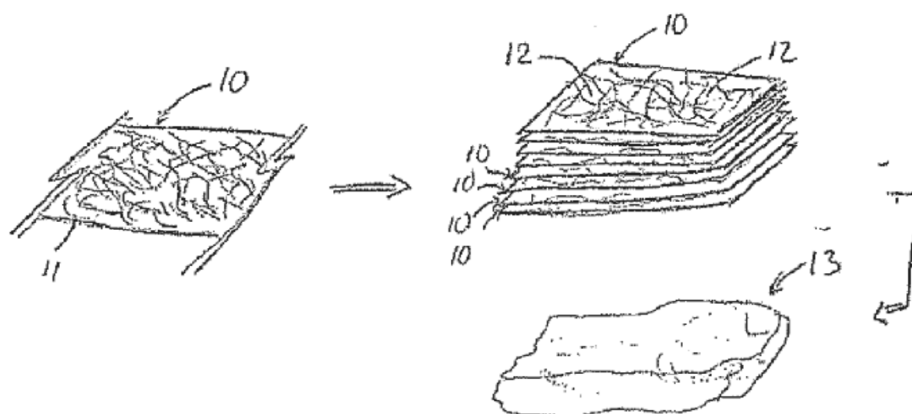


Fig. 1

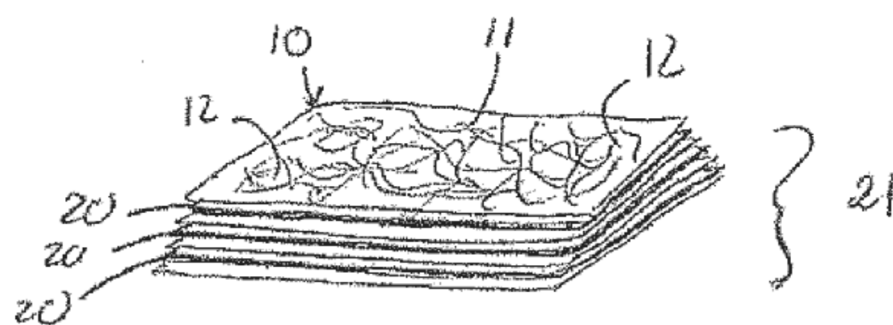


Fig. 2

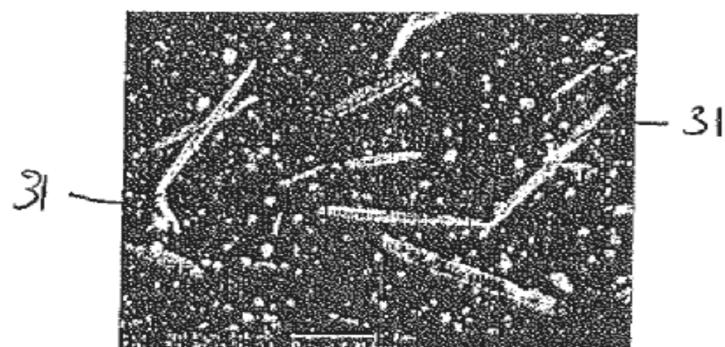


Fig. 3

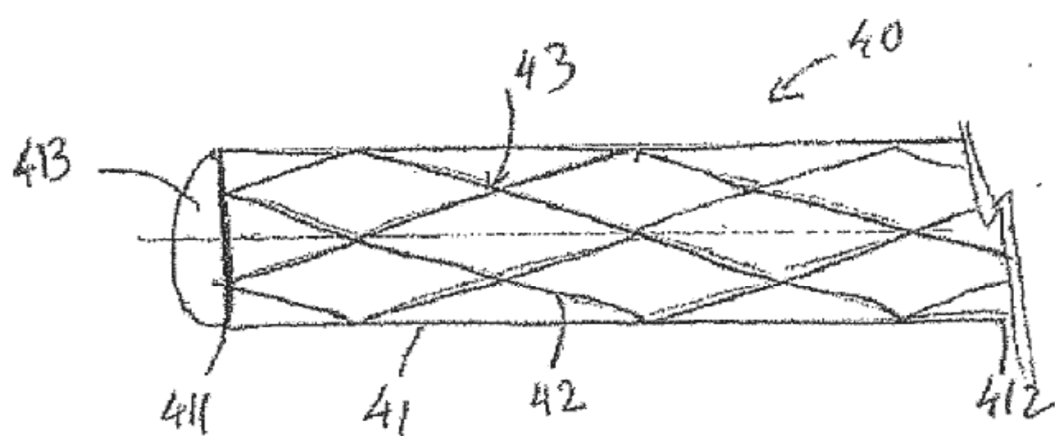


Fig. 4A

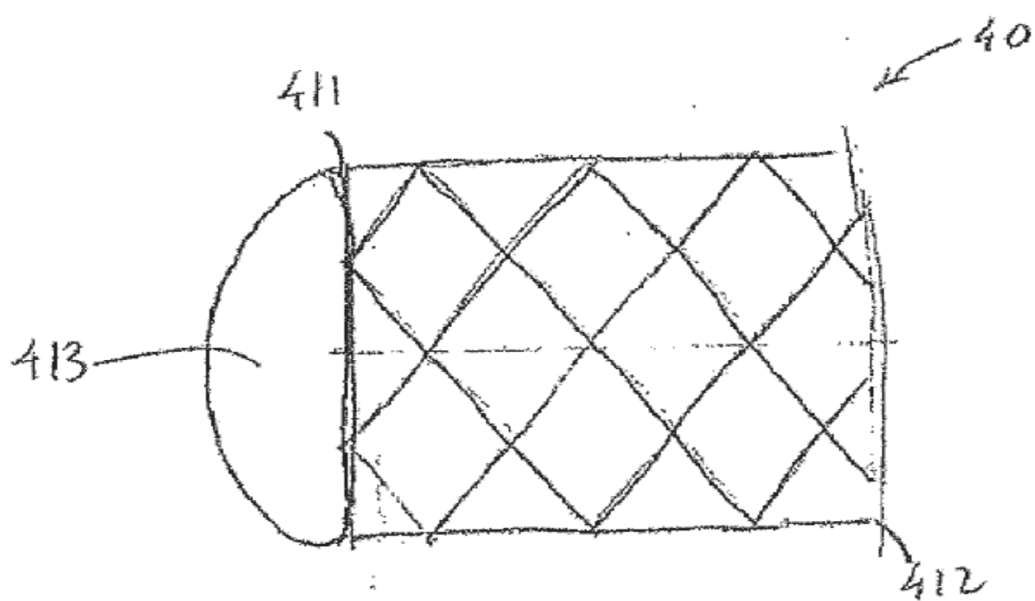
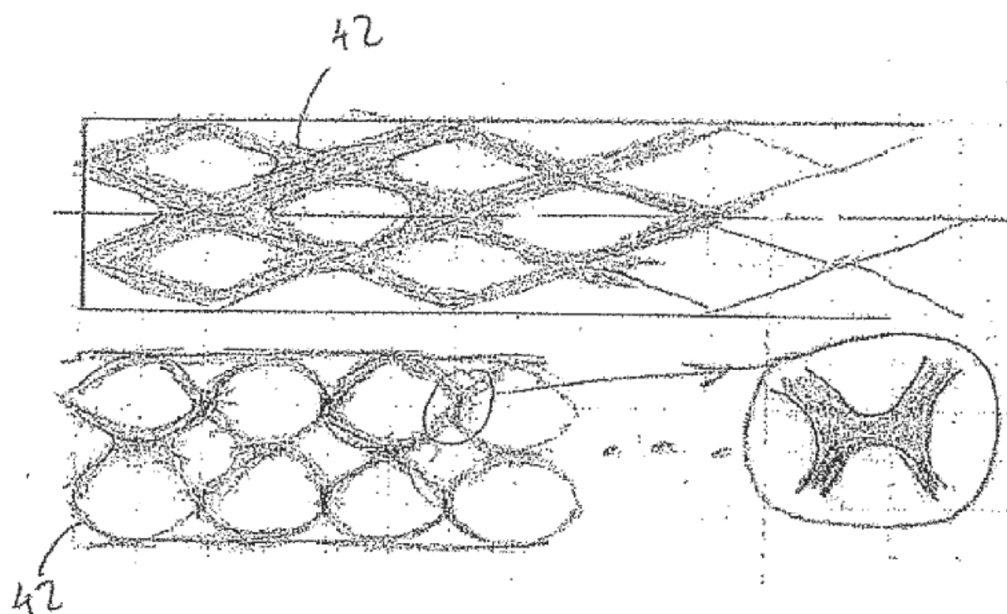


Fig. 4B



Figs. 5A-B

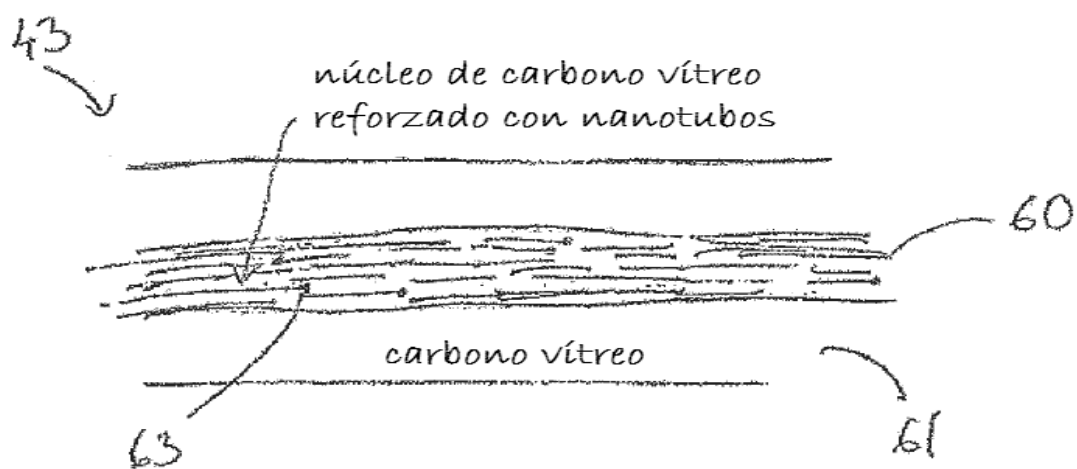
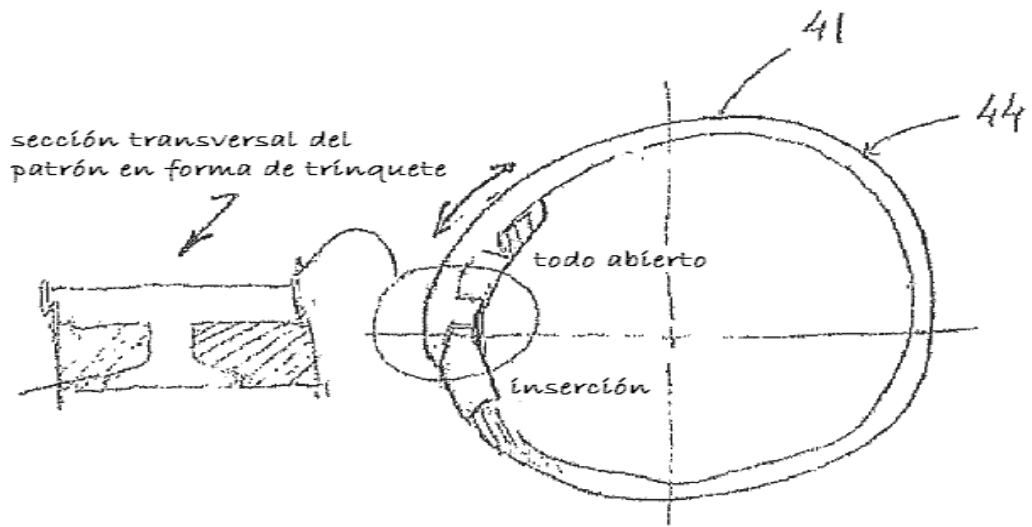


Fig. 6



Figs. 7A-B

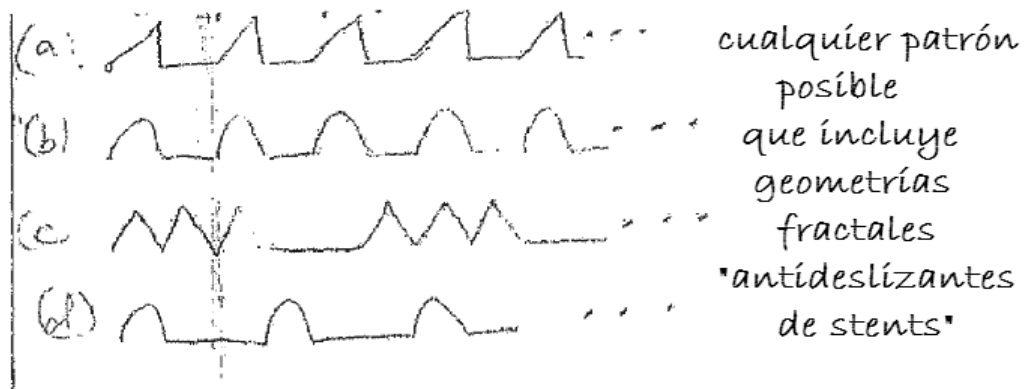


Fig. 8