

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

REGISTRO	455.868
FECHA DE PRESENTACION	11-2-77

A1

- 5 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

30) PRIORIDADES	32) FECHA	33) PAIS
31) NUMERO 76.03756	11-2-76	Francia

47) FECHA DE PUBLICIDAD	51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B05D	52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------	---	---------------------------------------

54) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO DE FORMACION SOBRE UN SUBSTRATO, DE UNA CAPA UNIMOLECULAR DE MOLECULAS ANFIFILAS"

71) SOLICITANTE(S)
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
29, Rue de la Fédération.- 75752 PARIS (Francia)

72) INVENTOR(ES)
ANDRE BARRAUD, ROGER GRAS y MICHEL VANDEVYVER, que ceden sus derechos a la empresa solicitante.

73) TITULAR(ES)

74) REPRESENTANTE
D. MIGUEL FERNANDEZ-LOAYSA PINZON

U/ij-6.236

1 La presente memoria descriptiva tiene como fin
la declaración del objeto sobre el que ha de recaer el privilegio
de explotación industrial y comercial, exclusivo en el territorio
nacional, de una Patente de Invención de acuerdo con la vigente Le
5 gislación sobre Propiedad Industrial que, como el enunciado indi-
ca, se trata de "PROCEDIMIENTO DE FORMACION, SOBRE UN SUBSTRATO,
DE UNA CAPA UNIMOLECULAR DE MOLECULAS ANFIFILAS".

10 La presente invención tiene por objeto un proce-
dimiento de formación sobre un substrato de películas superficia-
les unimoleculares de moléculas anfífilas; y ella se dirige en par-
ticular a un procedimiento y un dispositivo que permiten asegurar,
en forma continua, la fabricación y el depósito de estas películas
superficiales unimoleculares sobre substratos sólidos.

15 Las películas superficiales unimoleculares de
compuestos orgánicos encuentran numerosas aplicaciones, especial-
mente en electrónica, donde las citadas películas se utilizan, por
ejemplo, para realizar estructuras metal-aislante-metal, en las
que el espesor de la película de dieléctrico se controla con enor-
me precisión.

20 Un método conocido de formación de películas
superficiales unimoleculares (también llamadas monocapas) de
moléculas anfífilas ha sido descrito por Langmuir, y el citado
método consiste en formar la monocapa en la superficie de una
cubeta llena de líquido, como el agua. De acuerdo con este méto-
25 do se introduce sobre la superficie del líquido una solución de mo-
léculas anfífilas disueltas en un solvente no miscible con el lí-
quido de la cubeta; a continuación se evapora el solvente al obje-
to de formar la monocapa (película superficial unimolecular); pos-
30 teriormente se comprime la monocapa formada, hasta alcanzar una

1 presión superficial determinada; y, por último, se deposita esta
monocapa en la superficie de un substrato previamente inmerso en
el líquido de la cubeta, para lo que se eleva lentamente este sub-
5 trató, pero manteniendo a la monocapa a esta presión superficial
durante toda la duración del proceso de depósito o precipitación.

La práctica habitual para realizar la compresión de la película superficial unimolecular, consiste en utilizar una barrera flotante estanca y movable sobre la superficie del líquido de la cubeta. Por desplazamiento de esta barrera se disminuye el área de esparcido de la monocapa previamente formada en la superficie de la cubeta, con lo que se consigue llevarla a la presión superficial deseada.

10 Cuando se ha alcanzado este valor, se comienza a depositar la capa sobre el substrato, y se mantiene a este valor la presión superficial de la capa en curso de depósito: para lo que se desplazará la barrera flotante, con vistas a compensar continuamente el área dejada por las moléculas depositadas sobre el substrato. Al final de la operación se retorna la barrera flotante hasta la proximidad de una de las paredes de la cubeta, para que
15 toda la superficie del líquido se halle nuevamente disponible para la introducción de una nueva cantidad de solución de moléculas anfífilas.

20 En razón de esta técnica secuencial, no se puede asegurar la fabricación y el depósito en continuo de monocapas sobre sólidos en forma de bandas plásticas o metálicas, pues resulta necesario reaprovisionar el baño y comprimir la capa periódicamente.

30 Se ha descubierto ahora, y ésto es precisamente el objeto de la invención, que separando la superficie del líquido contenido en la cubeta, en al menos dos compartimientos, y de suer

1 te que dos compartimientos adyacentes se encuentren separados por
una pieza horizontal parcialmente inmersa en el líquido de la cubeta,
5 se puede formar la capa unimolecular en uno de estos compartimientos,
para posteriormente transferirla al compartimiento adyacente, haciendo
que la pieza que separa ambos compartimientos gire sobre sí misma. Se
puede disponer en serie un cierto número de compartimientos, estando
10 cada uno de ellos separado del adyacente por una pieza giratoria. Se
ha descubierto asimismo que esta transferencia permite aplicar a la
monocapa una presión superficial determinada, cuyo valor depende de una
serie de parámetros principalmente ligados a la naturaleza y a la geometría
de las piezas que aseguran la separación entre compartimientos. Por otra
15 parte, cuando se realiza una de estas piezas con un material que no
presente afinidad con el solvente, se puede asegurar simultáneamente,
gracias a esta transferencia, la eliminación del solvente.

De esta forma se accede a realizar las diferentes etapas del
procedimiento; y si se realiza el aprovisionamiento continuo de un
20 primer compartimiento se podrá depositar continuamente sobre un
substrato, colocado en otro compartimiento, la película superficial
unimolecular transferida a este compartimiento.

Una de las ventajas del procedimiento reside en el hecho de que no
es necesario mecanizar las paredes de la cubeta pues no se utiliza
ninguna barrera mecánica en traslación para realizar la compresión
de la capa.

25 El procedimiento para fabricar y depositar sobre un substrato una
capa unimolecular anffilas, de acuerdo con la presente invención,
comporta una primera etapa de formación de la citada capa a partir
de una solución de las citadas moléculas en un solvente, por
introducción de la citada solución sobre una superficie líquida y
30 posterior eliminación del solvente; una segun

1 da etapa de aplicación de una presión superficial determinada a la
citada capa así formada; y una tercera etapa de depósito de esta
5 capa sobre un substrato: estando el citado procedimiento caracteri-
zado por el hecho de que se trabaja sobre una superficie líquida
separada en al menos dos compartimientos; estando separados dos
compartimientos adyacentes, por el intermedio de una pieza horizon-
tal parcialmente inmersa en el citado líquido y susceptible de gi-
rar sobre sí misma; en que se introduce la solución de las citadas
10 moléculas en uno de los citados compartimientos; en que se asegura
la eliminación del solvente, y en que se lleva a cabo el paso de
las moléculas de la monocapa - y la aplicación de una cierta pre-
sión superficial a la capa formada de esta manera - transfiriéndola
de un compartimiento al compartimiento adyacente, por rotación
de la citada pieza separadora de los citados compartimientos.

15 De acuerdo con un primer modo de realización
práctica de la invención, dos compartimientos adyacentes se en-
cuentran separados entre sí por un cilindro de eje horizontal,
susceptible de girar alrededor de su eje.

20 Según un segundo modo de realización de la in-
vención, la separación entre dos compartimientos adyacentes la rea-
liza una superficie tórica horizontal, superficie que es suscepti-
ble de girar alrededor de su círculo medio.

25 Se sabe que una superficie tórica de revolución
es un sólido engendrado por la rotación de un círculo alrededor de
una recta situada en su plano, pero que no pasa por su centro; y
se define como "círculo medio" del toro, a la curva descrita por
el centro de este círculo al producirse la citada rotación.

30 De acuerdo con un modo particular de realiza-
ción práctica de la invención, el procedimiento permite la elimi-
nación del solvente en el curso de la transferencia de las cita-

1 das moléculas, desde el compartimiento en que han sido ellas intro-
ducidas en solución, hasta el compartimiento adyacente: realizánd
se esta eliminación, en la forma descrita, siempre que la citada
5 pieza que asegura la separación entre estos dos compartimientos es
té hecha de un material que no presenta afinidad por el citado sol-
vente.

Según un modo preferencial de realización prác-
tica de la invención, la solución de las citadas moléculas se in-
troduce, en forma continua, en uno de los citados compartimientos;
10 se asegura la eliminación del solvente; se realiza la transferen-
cia continua de las citadas moléculas de un compartimiento al otro
(por accionamiento giratorio de cada una de las piezas que asegu-
ran la separación entre compartimientos adyacentes); y se deposita
en continuo la capa unimolecular transferida al primer comparti-
15 miento sobre el substrato a recubrir, que pasa en continuo por el
interior del líquido de este último compartimiento.

De esta forma se lleva a la práctica la fabrica-
ción y el depósito en forma continua de las capas unimoleculares
de moléculas anfífilas; y ésto constituye una notable ventaja de
20 la invención, en razón de la rapidez de realización práctica del
procedimiento y de su adaptación al depósito o precipitado conti-
nuo sobre sólidos que adoptan la forma de bandas plásticas o metá-
licas.

Según una característica ventajosa de este últi-
25 mo modo de realización práctica, el procedimiento permite modifi-
car las propiedades de la capa unimolecular formada: por tratamieno
to en continuo de la misma durante su transferencia de un comparti-
miento al otro, o bien durante el paso de la capa sobre la citada
pieza, o bien en el paso de la capa al interior de uno de los cita-
30 dos compartimientos.

1 Esta posibilidad de realización de tratamientos
térnicos o similares, sobre una parte de la capa unimolecular, en
el curso de la transferencia de la misma, resulta ser muy ventajo-
sa; pues de esta forma se modifican las propiedades de toda la ca-
5 pa sin tener que poner a toda la superficie del líquido en las con-
diciones del tratamiento. Además, se puede ejecutar sucesivamente
una serie de tratamientos diferentes, tales como, por ejemplo, los
tratamientos de recocido, de polimerización, o aún de tratamientos
de desecado o de reorganización.

10 La puesta en práctica de la invención se carac-
teriza porque comprende una cubeta llena del citado líquido y, al
menos, una pieza horizontal parcialmente inmersa en el citado lí-
quido; de forma que la citada pieza asegura una separación de la
superficie del citado líquido según dos compartimientos aislados
15 adyacentes; estando la misma pieza provista de un órgano suscep-
tible de hacerla girar sobre sí misma, en la superficie del citado
líquido.

20 De acuerdo con un primer modo de realización,
la citada pieza consiste en un cilindro de eje horizontal, suscep-
tible de girar alrededor de su eje.

 Según un segundo modo de realización, la citada
pieza es un toro flexible y horizontal, parcialmente inmerso en la
superficie del líquido y susceptible de girar alrededor de su cír-
culo medio.

25 Según una característica de la invención, el
dispositivo incluye, además, un elemento susceptible de hacer pa-
sar, en forma continua, al substrato a revestir, introduciéndolo
en el líquido de uno de los citados compartimientos: sumergiéndolo
en este líquido y extrayéndolo a continuación al exterior de
30 la superficie del citado líquido.

1 menos, tres poleas de ejes horizontales, sobre las que pasa sucesi
vamente el substrato a revestir; estando una, al menos, de las ci-
tadas poleas sumergida en el líquido del citado compartimiento, y
5 posicionada de manera que ella permite que el substrato a revestir
avance, en contacto con esta polea, al menos, ahora aludida, reali-
zándose esta impulsión o arrastre del substrato a un nivel situado
por debajo del borde inferior del citado tabique.

De acuerdo con una característica preferencial
de la invención, las llantas de las poleas presentan un hueco cen-
10 tral cuyas paredes laterales han sido conformadas de manera que el
substrato se apoya sobre las poleas, pero únicamente sobre los bor-
des extremos del citado substrato.

Para comprender mejor la naturaleza del invento
en el plano adjunto representamos (a título de ejemplo meramente
15 ilustrativo y no limitativo) una forma preferente de realización
industrial, a la que nos remitimos en nuestra descripción; sobre
dicho plano:

La figura 1 es una representación esquemática,
en corte vertical, del dispositivo de la invención.

20 La figura 2 es una representación esquemática,
en corte vertical, de una variante del dispositivo de la invención
destinado a depositar una única capa unimolecular sobre el substra-
to a revestir.

25 La figura 3 es una representación esquemática,
en corte vertical, de un primer modo de realización práctica del
sistema de poleas destinado a hacer pasar en forma continua el
substrato a revestir.

La figura 4 muestra en forma esquemática un cor-
te vertical de una polea de este sistema.

30 La figura 5 es una representación esquemática,

1 en sección vertical, de un segundo modo de realización práctica del sistema de poleas destinado a hacer pasar en forma continua el substrato a revestir.

5 La figura 6 es una representación esquemática, en perspectiva, que muestra una nueva variante del dispositivo de la invención, en la que un toro asegura la separación de la superficie del líquido según dos compartimientos.

10 La figura 7 es una representación esquemática, en corte vertical, de un módulo de soporte del toro de la figura 6.

La figura 8 es una representación esquemática, en sección vertical, del bloque de arrastre del toro de la figura 6.

15 Haciendo ahora referencia a la figura 1, se observa allí una cubeta de forma paralelepédica, del tipo de las que se utilizan habitualmente para la fabricación de películas superficiales unimoleculares (o monocapas), siguiendo el método de Langmuir.

20 Esta cubeta (1) está llena de un líquido (3), por ejemplo agua, y la citada cubeta está provista de un cilindro horizontal (5), montado sobre dos paredes opuestas de la cubeta (1). Este cilindro (5) se halla sumergido a la mitad en el agua (3) de la cubeta (1), separando el citado cilindro la superficie del agua según dos compartimientos (3A) y (3B), provistos cada uno de ellos, respectivamente, de los sensores (7) y (7') de presión superficial.

30 El motor (9), situado en el exterior de la cubeta (1) está asociado al cilindro (5) con vistas al accionamiento de este último según un movimiento de rotación alrededor de su eje (10). Por encima del cilindro (5) se ha dispuesto la lámpara

1 tido de la flecha (F_1), el cilindro (5) hecho de un material que
no presenta ninguna afinidad con el solvente. El recipiente (5) se
ha llenado previamente con una solución (16) de moléculas anfífi-
5 las, tales como el ácido behénico o el ácido -hidroxi-docosanoico
disueltas en un solvente apropiado, como por ejemplo el hexano,
cloroformo o benceno. Dado que la extremidad del recipiente (15)
está abierta, se hace caer gota a gota la solución (16) de molécu-
las anfífilas sobre la superficie del agua, incluida en el compar-
10 timiento (3A). Esta solución se dispersa en la superficie del agua
y tiende a ocupar la mayor superficie posible. Como consecuencia
de la rotación del cilindro (5), la citada solución es arrastrada,
por la superficie del agua, en dirección al compartimiento (3B),
y las moléculas anfífilas presentes en solución se transfieren pro-
gresivamente del compartimiento (3A) al compartimiento (3B), pasan
15 do sobre la periferia del cilindro (5), mientras que el solvente
permanece en el compartimiento (3A), donde se evapora.

Al pasar sobre el cilindro (5) se puede even-
tualmente someter a la capa transferida a un tratamiento térmico,
haciendo funcionar la lámpara (11); o bien a un tratamiento por
20 chorro de nitrógeno, haciendo funcionar la tobera (13).

Se observa que el cilindro (5) transfiere selec-
tivamente las moléculas a partir de la solución y que el citado ci-
lindro asegura la eliminación del solvente.

Sin embargo, en determinados casos, se pone en
25 marcha un dispositivo de secado en la zona (17) y se facilita así
la eliminación del solvente.

Las moléculas transferidas al compartimiento
(3B) forman así una película superficial unimolecular, y cuando la
superficie del agua del compartimiento (3B) queda totalmente recu-
30 bierta por esta capa, se observa que las indicaciones dadas por

1 los sensores de presión (7), (7') difieren entre sí, y que como consecuencia de esta transferencia se ha modificado la presión superficial de la capa.

5 Esta modificación depende esencialmente de la naturaleza del cilindro (5), y se ha constatado que los resultados obtenidos son diferentes con cilindros de la misma dimensión, sumergidos hasta la mitad en el líquido de la cubeta (1), según que estos cilindros estén hechos de material humedecible o no humedecible por el líquido de la cubeta (1), es decir cuando este material del cilindro es, respecto al agua, un material hidrófilo o hidrófobo.

10 A continuación se exponen los resultados obtenidos utilizando cilindros de 20 mm. de diámetro, hechos con materiales diferentes y empleados sobre un baño acuoso.

15 Según un primer ejemplo de realización práctica se selecciona un cilindro (5) de material hidrófilo, por ejemplo de duraluminio, que gira a una velocidad de $1/2$ revoluciones por segundo y se halla sumergido hasta la mitad en el baño acuoso. En este caso la presión específica de la monocapa transferida se eleva progresivamente hasta 10 dinas/cm., y cuando se alcanza este valor la rotación del cilindro (5) deja de efectuar la transferencia de moléculas desde el compartimiento (A) hacia el compartimiento (B) y, por esta razón, mantiene constante la presión superficial de la capa transferida al compartimiento (B). Sin embargo, si se extrae entonces de la cuba una parte de las moléculas presentes en el compartimiento (B), la transferencia vuelve a tener lugar inmediatamente, hasta que se alcance de nuevo la presión superficial límite de 10 dinas por cm. De esta forma, el cilindro de duraluminio asegura la transferencia de las moléculas de un compartimiento a otro, y mantiene la presión superficial de la capa transferida a

20

25

30

1 un valor constante, pero se observa que la presión límite que se alcanza no tiene un valor muy elevado.

5 Según un segundo ejemplo de realización práctica, se elige un cilindro (5) asimismo de material hidrófilo, pero hecho de vidrio pyrex que gira a una velocidad de $1/2$ revolución por segundo y que se halla sumergido hasta la mitad en un baño acuoso. En este caso la presión de la capa unimolecular transferida al compartimiento (B) se eleva progresivamente hasta alcanzar el valor de 16 dinas por cm., y se constata igualmente que, cuando 10 se ha alcanzado este valor, la rotación del cilindro (5) no asegura ya ningún tipo de transferencia de moléculas del compartimiento (A) al compartimiento (B), y mantiene la presión superficial de la capa transferida en el compartimiento (B) a este valor límite. Análogamente a lo precedente, si se extrae entonces de la cubeta una 15 parte de las moléculas presentes en el compartimiento (B), la transferencia vuelve a tener lugar inmediatamente después, hasta que la presión superficial límite, de 16 dinas por cm., vuelve a ser alcanzada.

20 De esta forma el cilindro de pìrex asegura igualmente la transferencia de moléculas de un compartimiento a otro, pero además permite alcanzar una presión superficial de la monocapa transferida que es una presión superior a la obtenida con un cilindro de duraluminio. Asimismo el citado cilindro de pyrex posee la propiedad de mantener a un valor constante la presión superficial de la capa transferida. Los dos materiales utilizados, 25 a los que se acaba de hacer referencia, permiten además de la transferencia de la película superficial unimolecular, la eliminación del solvente: en razón de que ni el pyrex ni el duraluminio gozan de afinidad frente al benceno o al cloroformo, solventes 30 utilizados en esta experiencia.

1 una modificación del grado de inmersión de los cilindros hidrófo-
bos en el baño acuoso no entrañaba ninguna modificación de los re-
sultados obtenidos.

5 En todos los casos, se ha observado que la in-
versión del sentido de rotación del cilindro (5), transfiere las
moléculas del compartimiento (B) al compartimiento (A).

10 De acuerdo con lo que antecede, se ve que la na-
turaleza del cilindro empleado juega un papel muy importante. Tam-
bién, para asegurar el depósito de la monocapa sobre el substrato
(19), se elige un cilindro o una sucesión de cilindros que permi-
ten llevar la capa del compartimiento (B) hasta una presión super-
ficial suficiente para provocar su depósito. En estas condiciones
cuando la presión superficial indicada por el sensor de presión
(7') alcanza el valor deseado, apropiado para depositar la pelcu-
15 la superficial unimolecular sobre el substrato sólido (19), se po-
ne en marcha el sistema destinado a hacer desfilarse en forma conti-
nua la banda (19) del substrato a revestir; y en desfilarse en forma
continua la banda (19) del substrato a revestir; y en virtud de un
reglaje apropiado de la velocidad de avance de esta banda y de la
20 velocidad de rotación del cilindro (5) - velocidad esta última que
permite controlar la cantidad de moléculas transferidas al compar-
timiento (B) - se asegura el depósito continuo de la capa unimole-
cular formada sobre el substrato (19).

25 Estos ejemplos muestran perfectamente que las
funciones aseguradas por la rotación del cilindro (5) pueden ser
múltiples, y que los resultados obtenidos dependen en gran parte
de la naturaleza del material que constituye el cilindro.

30 Sin embargo los resultados dependen igualmente
de las dimensiones de este cilindro, de la posición de su eje de
rotación con respecto al nivel del líquido de la cubeta y de su ve

1 locidad de rotación.

5 De esta forma las posibilidades ofrecidas por la invención son muy variadas, y la selección de unas condiciones apropiadas permite utilizar la rotación de este cilindro para diversas operaciones que, eventualmente, podrán ser combinadas entre sí. Entre estas operaciones puede citarse la transferencia de moléculas de un compartimiento a otro, reglaje de la cantidad de moléculas transferidas, la eliminación del disolvente, el mantenimiento a un valor constante de la presión superficial de la capa transferida (con independencia de la velocidad de rotación del cilindro), la realización de una compresión de la capa, así como la realización de una descompresión de esta capa, utilizando la función de transferencia del cilindro y su velocidad de rotación para eliminar una parte de las moléculas transferidas y reducir a un nivel más bajo la presión superficial de la capa transferida.

15 Se puede asimismo utilizar este cilindro, giratorio al nivel de las paredes laterales de la cubeta, haciéndolo girar hacia el interior de la cubeta; de forma que cree así una pared fluida que permita evitar que las moléculas presentes sobre la superficie del agua entren en contacto con las paredes sólidas de la cubeta. En este momento el dispositivo comporta dos cilindros horizontales parcialmente sumergidos en el líquido, estando estos cilindros dispuestos a lo largo de, al menos, una parte de las paredes laterales de la cubeta.

25 En ciertos casos resulta más ventajoso dividir la superficie del líquido (3) de la cubeta (1) en varios compartimientos adyacentes sucesivos, eligiendo para asegurar la separación entre cada uno de estos compartimientos, unos cilindros hechos de materiales diferentes. De esta suerte se pueden separar las funciones de cada uno de estos cilindros y obtener una compre-

30

1 sión progresiva y continua de la capa unimolecular transferida,
del primer compartimiento al último.

5 Por otra parte, en lo que se refiere al depósito
to en continuo de la capa unimolecular sobre el substrato a reves-
tir, es posible diseñar otros modos de realización práctica del
dispositivo de la invención, para que este último permita realizar
sobre el substrato a revestir, o bien el depósito de una sólo capa
unimolecular, o bien el depósito de varias capas unimoleculares su-
perpuestas; y para que al mismo tiempo este dispositivo permita de-
10 positar una primera capa unimolecular, en la que las moléculas de
la capa tienen una orientación determinada con respecto al substrato.
Esta orientación depende de la posición de los grupos polares
de las moléculas con relación al substrato; y el contacto o no de
estos grupos polares con el substrato determina las dos orientacio-
15 nes posibles de la primera capa unimolecular depositada.

En efecto, se sabe que las moléculas anfífilas
de una capa unimolecular formada sobre la superficie de un líquido
se orientan todas de la misma forma; y que, cuando este líquido es
el agua, los grupos polares hidrófilos de las moléculas están en
20 contacto con el agua, mientras que el resto de cada una de las mo-
léculas tiende a separarse de la superficie del agua. Cuando se ex-
trae un substrato previamente sumergido en el agua, la capa unimo-
lecular se deposita sobre el substrato, y las moléculas deposita-
das se orientan en el sentido que corresponde al contacto de los
25 grupos polares de las moléculas con el substrato. Inversamente,
cuando se sumerge un substrato en el agua, la capa unimolecular se
deposita sobre el substrato, pero las moléculas de esta capa se
orientan en sentido inverso, no estando ya sus grupos polares en
contacto con el substrato.

30 En consecuencia, la orientación de los grupos

1 polares de las moléculas de una capa depositada sobre un substrato
que avanza en forma continua dentro del líquido de un compartimient
to, depende del sentido de paso del substrato a través y por el int
terior del líquido contenido en este compartimiento.

5 Si se hace referencia ahora al caso de la figu-
ra 1, se observa que el substrato (19) que pasa en continuo por el
compartimiento (3B) se reviste sucesivamente con dos capas unimolecu
culares superpuestas: depositándose la primera capa en el momento
de la introducción del substrato (19) en el agua del compartimient
10 to (3B), y la segunda, en el momento de la salida de este substrato
(19), después de haber pasado en contacto con la polea (18). De
ahí resulta que, en la primera capa depositada, los grupos polares
de las moléculas no están en contacto con el substrato.

15 Volviendo a la figura 2, se puede observar otro
modo de realización práctica del dispositivo de la invención, que
permite, precisamente, realizar el depósito de una sóla capa unimole
cular, en la que las moléculas se hallan orientadas de forma que
sus grupos polares entren en contacto con el substrato.

20 En este caso el dispositivo comporta, además,
un tabique vertical (22) parcialmente sumergido en el líquido del
compartimiento (3B). Este tabique (22) se monta apoyado sobre las
dos paredes opuestas de la cubeta (1), y se halla dispuesto paralel
lamente al cilindro (5). El citado tabique subdivide así al compart
timiento (3B) en dos compartimientos: (3B₁) y (3B₂). El sistema
25 destinado a hacer avanzar en continuo el substrato (19) a revestir
está constituido por un conjunto de cuatro poleas (23), (24), (25)
y (26) de ejes horizontales, sobre las cuales pasa sucesivamente
el substrato (19) a revestir. Las poleas (24) y (25) están sumergid
das en el agua de la cubeta (1) y situadas respectivamente en los
30 compartimientos (3B₂) y (3B₁), a un nivel inferior al del tabique

1 (22). Gracias a esta disposición constructiva, el substrato (19)
que pasa sucesivamente sobre las poleas (23), (24), (25) y (26),
se introduce en forma continua en el agua del compartimiento (3B₂)
para ser posteriormente extraído - también en forma continua - del
5 agua del compartimiento (3B₁).

En razón de la presencia del tabique (22), la
capa unimolecular arrastrada por el cilindro (5) en el comparti-
miento (3B₁) no puede pasar al compartimiento (3B₂); y haciendo
avanzar en forma continua el substrato (19) se consigue depositar
10 una capa unimolecular sobre el substrato (19) sólo en el mo-
mento de su extracción del agua del compartimiento (3B₁), pues la
superficie del agua del compartimiento (3B₂) se halla desprovista
de capa unimolecular. De ahí resulta además que, en la capa así de-
positada, las moléculas adoptan una orientación dada que correspon-
15 de al contacto de sus grupos polares con el substrato.

De esta forma este sistema permite realizar el
depósito de una sólo capa unimolecular cuyas moléculas se encuen-
tran en contacto con el substrato por sus grupos polares. En este
sistema resulta evidente que se podría sustituir el conjunto de
20 las poleas (24) y (25) por una sólo polea colocada por debajo del
tabique (22). En otros casos el sistema destinado a hacer avanzar,
en forma continua, el substrato por dentro del líquido de uno de
los compartimientos, está adaptado para conseguir depositar una
serie de varias capas unimoleculares superpuestas.

25 La figura 3 muestra, en forma muy esquemática,
un primer modo de realización práctica de un sistema de este tipo.
En este caso el sistema está asimismo formado por un conjunto de
poleas de ejes horizontales, sobre las cuales poleas pasa sucesiva-
mente el substrato a revestir. Estas poleas se hallan repartidas
30 en una primera serie, que incluye las poleas (31), (33) y (35) su-

1 mergidas en el agua del compartimiento (3B), y una segunda serie,
que incluye las poleas (30), (32), (34) y (36) situadas por encima
de la superficie del agua del compartimiento (3B). El substrato
(19) a revestir pasa alternativamente de una polea de la primera
5 serie a una polea de la segunda serie, por ejemplo de la polea
(30) a la polea (31) y así sucesivamente; y el citado substrato se
reviste con una capa unimolecular cada vez que se introduce y cada
vez que se extrae del agua del compartimiento (3B). Así, en el
ejemplo que se ha representado en esta figura 3, el avance conti-
10 nuo del substrato (19), en contacto con las poleas del sistema,
permite realizar el depósito de seis capas unimoleculares super-
puestas sobre el substrato (19); y en la primera capa depositada
las moléculas se orientan de forma que sus grupos polares no estén
en contacto con el substrato.

15 En el modo de realización práctica que se acaba
de describir, el substrato (19) a revestir establece un contacto
de apoyo contra las poleas, sucesivamente por cada una de sus ca-
ras; lo que puede ser perjudicial para la calidad de las capas de-
positadas.

20 Para paliar en parte este inconveniente se hace
uso preferentemente de poleas diseñadas de forma que la banda del
substrato a revestir no establezca un contacto de apoyo sobre las
poleas, sino por sus bordes extremos. Una polea de este tipo apare-
ce representada en sección vertical en la figura 4, sobre la que
25 se ve que la llanta de la polea (40) presenta un vaciado central
(41) cuyas paredes laterales han sido conformadas constituyendo
dos rebordes escalonados sucesivos (42) y (43). La banda (19) del
substrato a revestir se apoya contra los rebordes (42), siendo la
citada banda guiada por los rebordes (43). De esta forma la parte
30 central de la banda está protegida de todo contacto con la llanta

1 de la polea (40).

Otra disposición diferente, que puede adoptarse para evitar este inconveniente, consiste en modificar la configuración de las poleas para que el substrato no establezca más apoyo sobre ella que por una de las caras del citado substrato; de suerte que en la otra cara de este último, las capas unimoleculares depositadas están preservadas de cualquier contacto con las poleas.

La figura 5 representa un sistema de poleas dispuestas con este fin. A este objeto, una primera serie de poleas (53), (55), (57) de ejes horizontales se encuentra sumergida en el agua del compartimiento (3B), y las poleas de esta serie se han dispuesto de forma que sus ejes geométricos sean coincidentes. Una segunda serie de poleas (50), (52), (54), (56) y (58), de ejes horizontales se encuentra dispuesta por encima de la superficie del agua del compartimiento (3B). Entre estas últimas las poleas extremas (50) y (58) están dispuestas de forma que sus ejes sean paralelos entre sí, mientras que las poleas (52), (54) y (56) están dispuestas de manera que sus ejes se confundan; siendo el eje común a las poleas (52), (54) y (56) paralelo al eje común de las poleas (53), (55) y (57). El substrato (19), impulsado por la primera polea (50), pasa sucesivamente sobre las poleas (52), (53), (54), (55), (56), (57) y se evacúa por la polea (58). De esta forma, el substrato (19) no establece contacto con las poleas sino sobre una de las caras del substrato, y en la otra cara de este último las capas unimoleculares depositadas están así salvaguardadas de todo contacto con las llantas de las poleas.

En estos últimos ejemplos de realización práctica las moléculas de la primera capa depositada se hallan orientadas de forma que sus grupos polares no estén en contacto con el substrato. Si, por el contrario, se desea efectuar el depósito de

1 Varias capas superpuestas, la primera de las cuales esté orientada
en sentido inverso, se hace uso del dispositivo ilustrado en la fi-
gura 2, completándolo en el compartimiento (3B₁) con un sistema de
5 poleas del tipo de los representados en la figura 3 ó en la figura
5. De esta manera tras una primera extracción del agua del compar-
timiento (3B₁), el substrato (19) puede pasar varias veces a tra-
vés de la superficie del agua del compartimiento (3B₁) y ser así
revestido con varias capas unimoleculares superpuestas.

10 En todos los modos de realización práctica a
los que se acaba de hacer referencia, las poleas sumergidas están
hechas preferentemente de un material inerte, tal como el polite-
trafluoretileno.

15 Haciendo ahora referencia a las figuras 6, 7 y
8, se observa en ellas una variante del dispositivo de la inven-
ción, en la que se ha reemplazado por un cuerpo tórico el cilindro
que asegura la separación de la superficie de la cubeta en dos com-
partimientos. Este dispositivo incluye una cubeta (1) llena de un
líquido (3), por ejemplo el agua, cuya superficie está dividida en
dos compartimientos (3A) y (3B), por un cuerpo tórico (5') parcial-
20 mente sumergido en el líquido (3).

Este cuerpo tórico (5') está constituido por un
fuelle flexible, del tipo de un tubo cilíndrico, en acordeón delga-
do elástico que transmite los pares de giro, revestido de una vai-
na hecha de material plástico hidrófobo (vaina de elastómero de si-
25 licona, de plástico o de caucho, eventualmente tratada superficial-
mente para modificar en ella el carácter hidrófobo o hidrófilo).
Se regula la profundidad de inmersión para que el citado cuerpo tó-
rico tenga un peso nulo en las condiciones de funcionamiento. De
esta forma se pueden espaciar al máximo los módulos de sostenimien-
30 to (14) de este cuerpo tórico. Así, por ejemplo, con un cuerpo tó-

1 rico que presenta una sección circular de 2 cm. de diámetro y un círculo medio de 80 cm. de diámetro, basta con 3 módulos de sostenimiento.

5 En una variante económica del procedimiento, el alma del cuerpo tórico (5'a) está constituida por un cable flexible a cordones múltiples en espiral, de un tipo clásico (de acero) o bien de poliamida del género nylon, capaz de transmitir los pares de giro.

10 El cuerpo tórico está así pues constituido por secciones desmontables separadas entre sí por módulos de sostenimiento rígidos (14). Estos módulos de sostenimiento, solidarios de las paredes de la cubeta, están constituidos por un rodamiento (14a), protegido por bridas de estanqueidad (14b), en la jaula interior del cual está fijado un eje (14c) sobre el que viene a fijarse el casquillo (5'a₁) del tubo interior del cuerpo tórico (ver figura 7). El cuerpo tórico recibe su rotación de un grupo de arrastre (6), solidario de las paredes de la cubeta y constituido por una carcasa metálica estanca y hueca (12), en las paredes de la cual están colocados dos rodamientos alineados (6a), protegidos por bridas de estanqueidad (6b). En la jaula interior de los rodamientos se ha fijado un eje común (6c), sobre el que se calan, con ajuste de fijación, los casquillos (5'a₂) del tubo interior (5'a) del cuerpo tórico. Sobre la parte libre del eje (6c), en el interior de la carcasa (12), se fija una polea (8a) arrastrada en su movimiento de giro por un motorreductor (9) montado sobre un soporte (1a) (figura 8), por el intermedio de una rueda (8b), estando un elemento tórico (8c) montado sobre la polea (8a) e intercalado entre esta última y la rueda (8b).

25 El funcionamiento del dispositivo es el siguiente:
30 te:

1 Se derrama gota a gota la solución (16) de molé-
culas anfífilas sobre la superficie del agua del compartimiento
(3A), y se pone en marcha el motorreductor (9), haciendo girar el
cuerpo tórico (5') sobre sí mismo en el sentido indicado por la
5 flecha (F_1), por ejemplo a una velocidad de 1 revolución por segun-
do, para el caso de un cuerpo tórico de polietileno. La solución
se esparce sobre la superficie del agua, y el solvente puede evapo-
rarse en la zona de secado (17). Bajo la influencia de la rotación
del cuerpo tórico (5') la capa unimolecular formada por la elimina-
10 ción del solvente resulta arrastrada al compartimiento (3B) y, en
forma análoga al caso precedente, con cilindros de material hidró-
fobo, la presión superficial de la capa existente en el comparti-
miento (3B) se incrementa rápidamente. Cuando esta presión alcanza
el valor deseado, se produce el depósito de esta capa sobre un
15 substrato (no representado) que pasa continuamente por el comparti-
miento (3B).

De acuerdo con este último tipo de realización
práctica, se observa que la capa unimolecular comprimida en el com-
partimiento (3B) no se encuentra en contacto con una pared fija de
20 la cubeta (1) y, por esta razón, la citada capa no sufre ningún de-
terioro, susceptible de producirse por rozamiento con una pared fi-
ja de la cubeta.

En los ejemplos descritos hasta ahora el líqui-
do de la cubeta es el agua. Sin embargo se puede utilizar otros lí-
25 quidos, tales como líquidos polares o no polares, un metal o una
aleación fundidos, según sea la naturaleza de las moléculas desti-
nadas a formar la capa.

Asimismo es posible prever el empleo de otros
solventes, a condición de que ellos no sean miscibles con el líqui-
30 do de la cubeta y que no ataquen el material de que están hechos

1 el cilindro o el cuerpo tórico.

5 Descrita suficientemente la naturaleza del presente invento, así como su realización industrial, sólo cabe añadir que en su conjunto y partes constitutivas es posible introducir cambios de forma, materia y disposición, sin salirse del cuadro del invento, en cuanto tales alteraciones no desvirtúen su fundamento.

10 El solicitante, al amparo de los Convenios Internacionales sobre Propiedad Industrial, se reserva el derecho de extender la presente demanda a los países extranjeros, si fuera posible, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud.

15 Igualmente el solicitante se reserva el derecho de solicitar los adecuados Certificados de Adición, en la forma señalada por la Ley, al introducir en el presente invento cuantos perfeccionamientos se deriven del mismo.

N O T A

20 La Patente de Invención que se solicita por veinte años como nuevo en España de acuerdo con la vigente Legislación sobre Propiedad Industrial, deberá recaer sobre "PROCEDIMIENTO DE FORMACION, SOBRE UN SUBSTRATO, DE UNA CAPA UNIMOLECULAR DE MOLECULAS ANFIFILAS", en todo de acuerdo con las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S :

25 1.- Procedimiento de formación, sobre un substrato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, del tipo que comporta una primera fase de formación de la citada capa a partir de una solución de las citadas moléculas en un solvente apropiado, por esparcido de la citada solución sobre una superficie líquida y por eliminación del solvente; una segunda fase de aplicación de una presión superficial determinada a la citada capa así formada, y una tercera fase de depositado de la citada ca-

30

6

1 pa sobre un substrato, caracterizado porque se opera sobre una su-
perficie líquida separada en, al menos, dos compartimientos, estan-
do dos compartimientos adyacentes separados entre sí por una pieza
5 horizontal parcialmente sumergida en el citado líquido y suscepti-
ble de girar sobre sí misma; porque se introduce la solución de
las citadas moléculas en el interior de uno de los citados compari-
timientos; porque se lleva a cabo la eliminación del solvente; y
porque se realiza el paso de las moléculas de la capa unimolecular
10 así formada, transfiriéndola de un compartimiento al compartimien-
to adyacente, por puesta en rotación de la citada pieza separadora
de los citados compartimientos.

2.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo
15 de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque dos
compartimientos adyacentes están separados por un cilindro horizon-
tal, susceptible de girar alrededor de su eje.

3.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo
20 de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque dos
compartimientos adyacentes están separados por un cuerpo tórico
horizontal, susceptible de girar alrededor de su círculo medio.

4.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
25 acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, carac-
terizado porque se asegura la eliminación del solvente al producir-
se la transferencia de las citadas moléculas desde el compartimien-
to en el que se hallan introducidas hasta el compartimiento adya-
cente, estando la citada pieza que asegura la separación entre es-
30 tos dos compartimientos hecha de un material que no presenta afini-

1 dad por el citado solvente.

5 5.- Procedimiento de formación, sobre un sub-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracte-
rizado porque se introduce en continuo la solución de las cita-
das moléculas en uno de los citados compartimientos; porque se
transfiere en continuo las citadas moléculas de un compartimiento
al otro, por puesta en rotación de cada una de las piezas que ase-
guran la separación entre compartimientos adyacentes; y porque se
10 deposita en continuo la citada capa unimolecular, transferida en
el último compartimiento, sobre el substrato a revestir que pasa
en continuo en el interior del líquido de este último compartimen-
to.

15 6.- Procedimiento de formación, sobre un sub-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo
de acuerdo con la quinta reivindicación, caracterizado porque se
modifican las propiedades de la capa unimolecular formada, tratán-
dola en continuo durante su transferencia de un compartimiento al
otro, bien en el momento de su paso sobre la citada pieza, o bien
20 en el momento de su paso a uno de los citados compartimientos.

25 7.- Procedimiento de formación, sobre un sub-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque él in-
cluye una cubeta llena del citado líquido y al menos una pieza ho-
rizontal, parcialmente sumergida en el citado líquido, de forma
que la, o las piezas citadas y que aseguran una separación de la
superficie del citado líquido en compartimientos aislados adyacen-
tes, están provistas de medios susceptibles de hacerlas girar so-
bre sí mismas en la superficie del citado líquido.

30 8.- Procedimiento de formación, sobre un sub-

1 trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con la séptima reivindicación, caracterizado porque una,
al menos, de las citadas piezas es un cilindro de eje horizontal,
susceptible de girar alrededor de su eje.

5 9.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con la séptima reivindicación, caracterizado porque una,
al menos, de las citadas piezas es una pieza tórica flexible y ho-
rizontal, parcialmente sumergida en el líquido y susceptible de gi-
10 rar alrededor de su círculo medio.

 10.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con la octava reivindicación, caracterizado porque el ci-
lindro está hecho de un material que resulta mojado por el líqui-
15 do de la cubeta.

 11.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con la octava reivindicación, caracterizado porque el ci-
lindro está hecho de un material que no resulta mojado por el lí-
20 quido de la cubeta.

 12.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo
de acuerdo con la décima reivindicación, caracterizado porque el
material del cilindro está hecho de vidrio o de aluminio y sus
25 aleaciones; y porque la cubeta está llena de un baño acuoso.

 13.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con la undécima reivindicación, caracterizado porque el
material del cilindro está constituido por el polietileno o por el
30 politetrafluoretileno; y porque la cubeta está llena de un baño



1 acuoso.

5 14.- Procedimiento de formación, sobre un sub-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con la novena reivindicación, caracterizado porque la pie-
za tórica está constituida por un tubo acordeón o un cable flexi-
ble dispuesto según su círculo medio y revestido con una vaina de
material deformable o plástico, siendo la citada pieza tórica mo-
vida en rotación sobre sí misma por medio de un grupo de arrastre
o accionamiento, solidario del citado tubo o cable y accionado por
10 un motor exterior.

15 15.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones séptima a décimo-
cuarta, caracterizado porque la citada pieza se halla sumergida
hasta su mitad en el líquido de la citada cubeta.

20 16.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo
de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones séptima a décimo-
quinta, caracterizado porque comporta, además, un órgano suscepti-
ble de hacer pasar en continuo al substrato a revestir, al inte-
rior del líquido de uno de los citados compartimientos, sumergién-
dolo, en primer lugar y extrayéndolo después a través de la super-
ficie del líquido del citado compartimiento.

25 17.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo
de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones séptima a décimo-
quinta, caracterizado porque comporta, además, un tabique vertical
que subdivide uno de los citados compartimientos, estando el cita-
do tabique sumergido parcialmente en el líquido del citado compar-
timiento; y un órgano destinado a hacer pasar en continuo el subs-
30



1 trato a revestir al interior del líquido que ocupa el citado com-
partimiento, sumergiéndolo y extrayéndolo posteriormente, a un la-
do y a otro del citado tabique.

5 18.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo
de acuerdo con la décimo-sexta reivindicación, caracterizado por-
que el citado órgano está constituido por un sistema que incluye
tres poleas, al menos, de ejes horizontales, y sobre las cuales
10 poleas pasa sucesivamente el substrato a revestir, estando una po-
lea intermedia, al menos, sumergida en el líquido del citado com-
partimiento.

15 19.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con la décimo-octava reivindicación, caracterizado porque
las citadas poleas se hallan dispuestas según ejes paralelos entre
sí; porque estas poleas se distribuyen según una primera serie, su-
mergida en el líquido del citado compartimiento, y una segunda se-
rie, situada por encima de la superficie del citado líquido; y por
20 que el substrato a revestir pasa alternativamente de una polea de
la primera serie a una polea de la segunda serie.

25 20.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con la décimo-novena reivindicación, caracterizado porque
las citadas poleas están distribuidas en una primera serie, sumer-
gida en el líquido del citado compartimiento, y una segunda serie,
situada por encima de la superficie del citado líquido, estando
las poleas respectivas de cada una de las series alineadas entre
sí y con sus ejes respectivos coincidentes, y pasando el substrato
a revestir alternativamente sobre una polea de la primera serie y
30 sobre una polea de la segunda serie, de suerte que el contacto del

1 substrato con las poleas de una serie y de la otra se efectúa siem
pre según una y la misma cara del citado sustrato a revestir.

5 21.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con la décimo-séptima reivindicación, caracterizado porque
el órgano destinado a hacer pasar en continuo el substrato a reves-
tir por el líquido del citado compartimiento está constituido por
un sistema de al menos tres poleas de ejes horizontales, sobre las
que pasa sucesivamente el substrato a revestir, estando una al me-
10 nos de las citadas poleas sumergida en el líquido del citado com-
partimiento y posicionada de manera que ella permite al substrato
a revestir el paso por el intermedio de la citada última polea, ba-
jo el citado tabique.

15 22.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con las reivindicaciones décimo-octava a vigésimo-primera,
caracterizado porque las llantas de las poleas presentan un vacia-
do central cuyas paredes laterales están conformadas de manera que
el substrato se apoya únicamente por sus bordes extremos sobre la
20 citada polea.

25 23.- Procedimiento de formación, sobre un subs-
trato, de una capa unimolecular de moléculas anfífilas, en todo de
acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones séptima, octava y
décima a vigésimo-segunda, caracterizado porque comporta una serie
de cilindros horizontales, parcialmente sumergidos en el citado
líquido, estando los citados cilindros dispuestos a lo largo de,
al menos, una parte de las paredes de la citada cubeta y siendo
susceptibles de girar alrededor de su eje.

30 24.- "PROCEDIMIENTO DE FORMACION, SOBRE UN SUBS-
TRATO, DE UNA CAPA UNIMOLECULAR DE MOLECULAS ANFIFILAS".



1

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y tres hojas, mecanografiadas por una sola cara, acompañadas de sus correspondientes dibujos.

5

Madrid,
El Agente Oficial

MIGUEL FERNANDEZ-LOAISA PINZON
P. P,



10

Fdo. J. Viches Barrientos

15

20

25

30



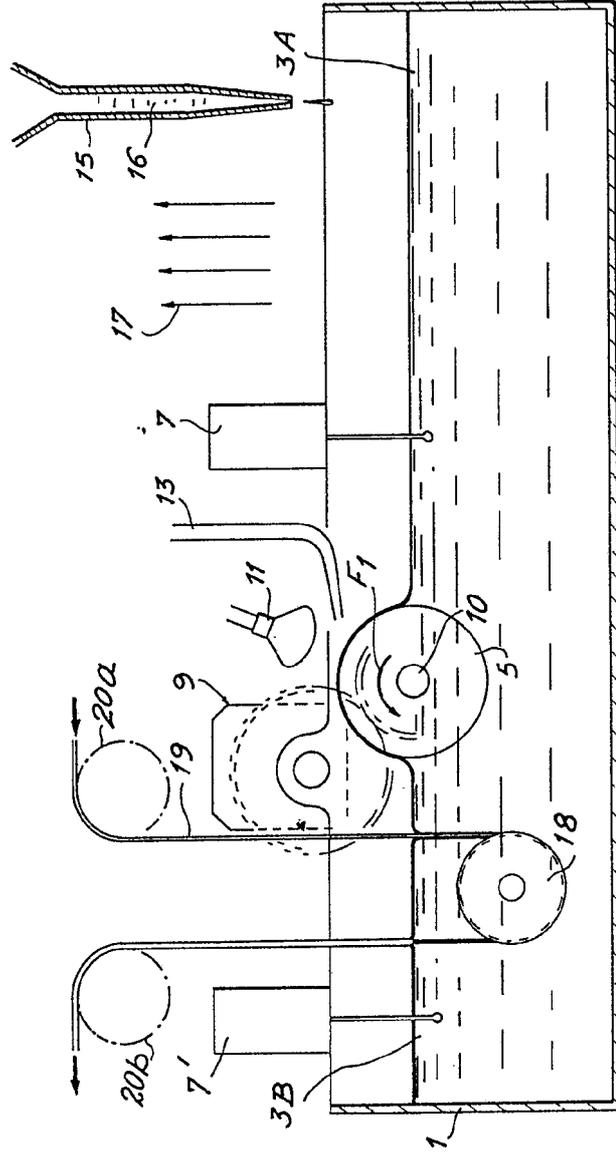


FIG.1

Escala variable

Madrid 14 FEB. 1977

El Agente Oficial

MISUEL FERRELLA PIZAM
P. P.

JOSE VILCHES BARRIENTOS

6236
C

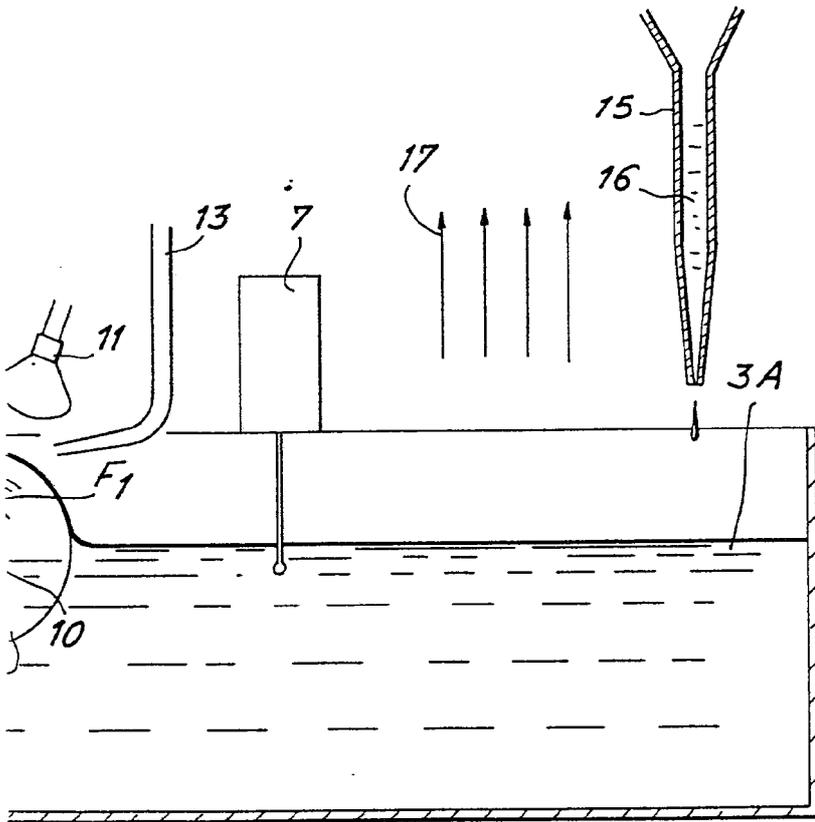


FIG. 1

Escala variable

Madrid 11 FEB. 1977

El Agente Oficial

MIQUEL FERNANDEZ-LANZA PINZON
P. P.

JOSE VILCHES BARRIENTOS

FIG. 2

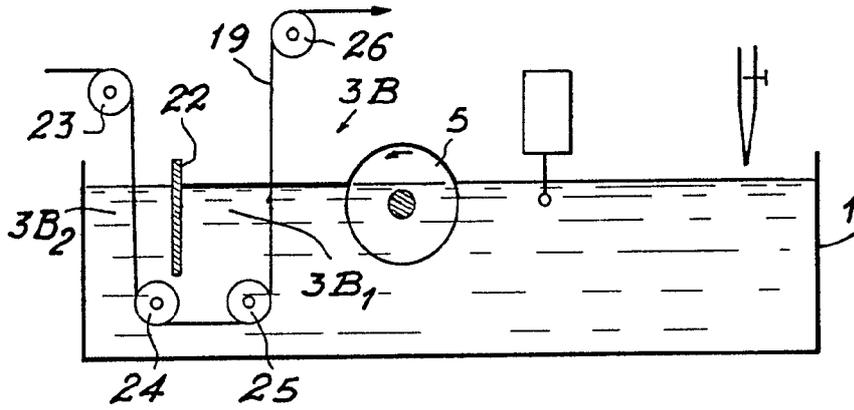


FIG. 3

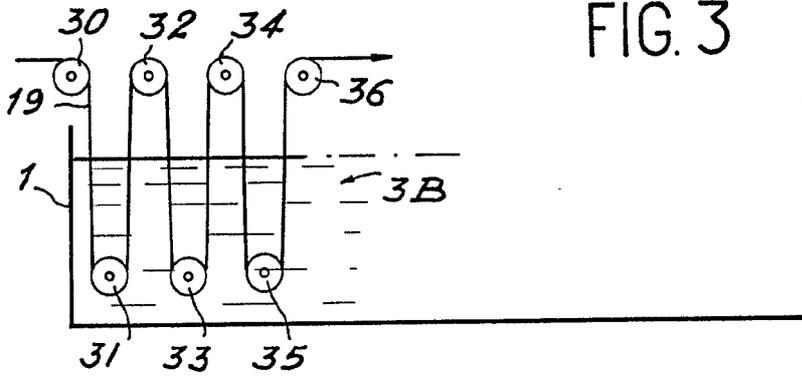


FIG. 5

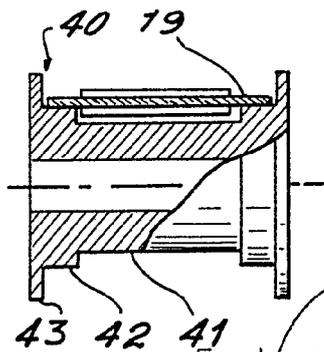
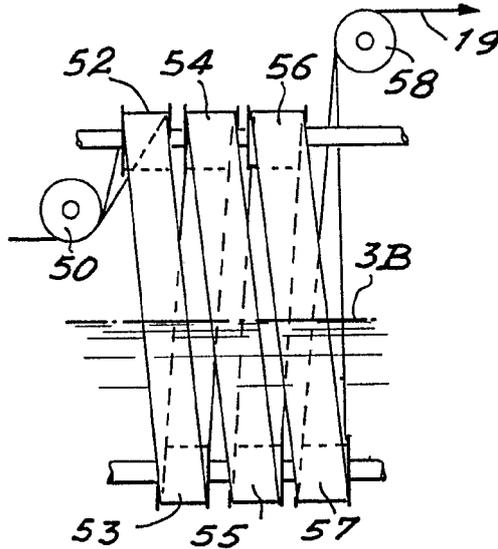


FIG. 4

Escala variable

Madrid 11 FEB. 1977

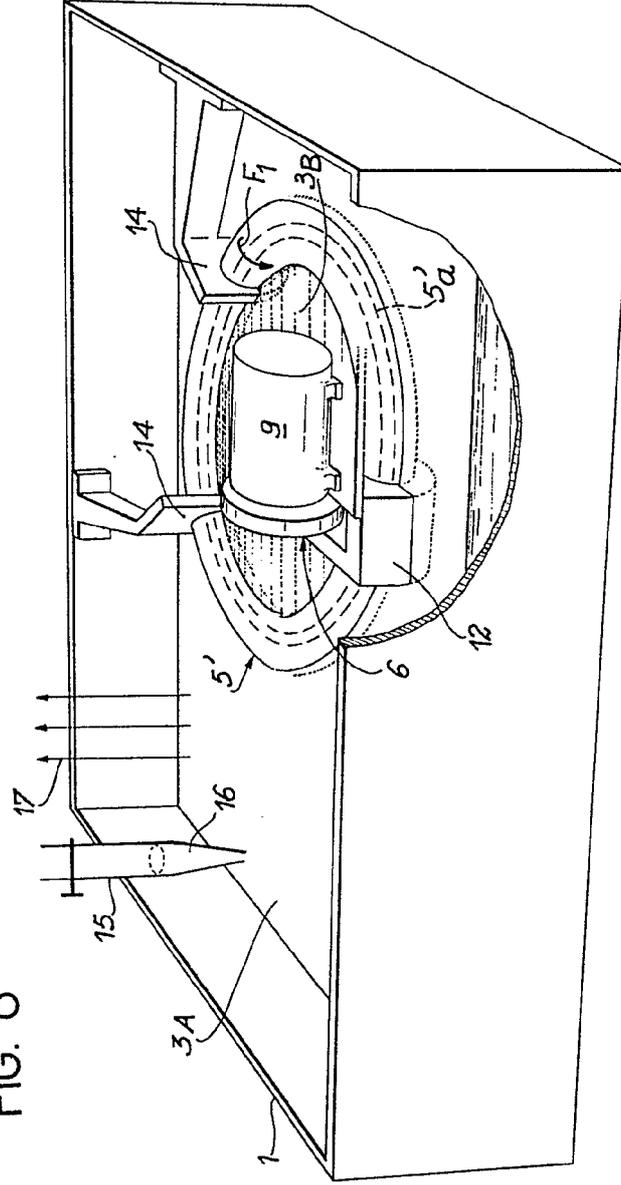
El Agente Oficial

MIGUEL FERNANDEZ PINZON

P. P.

JOSE VILCHES BARRIENTOS

FIG. 6



Escala variable

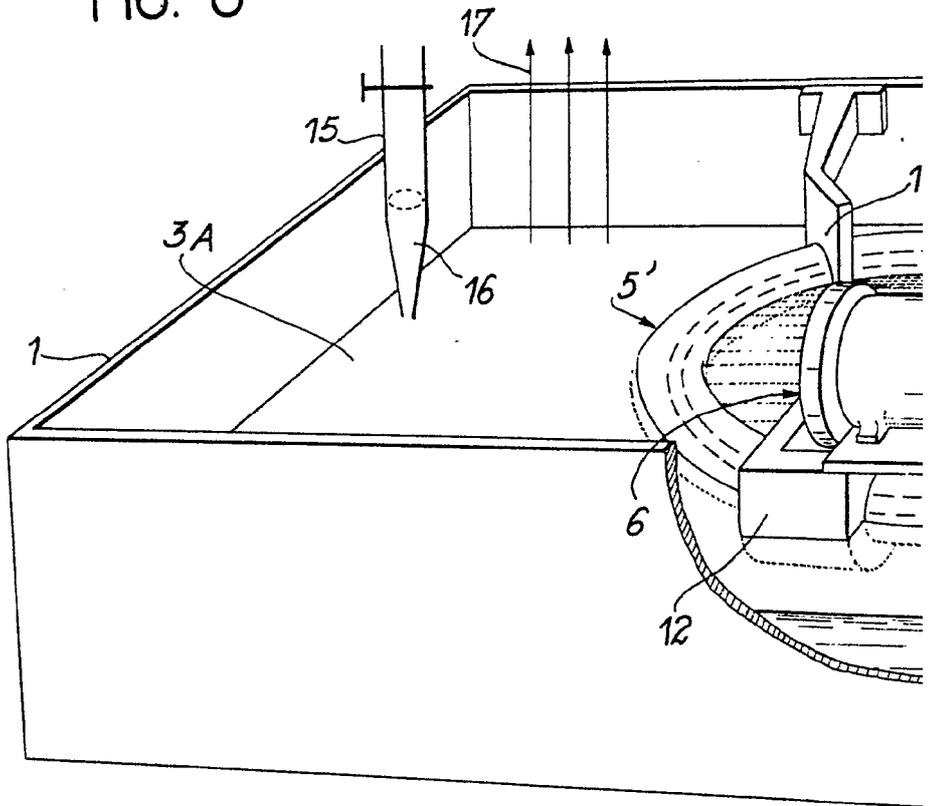
Madrid 11 FEB. 1977

El Agente Oficial

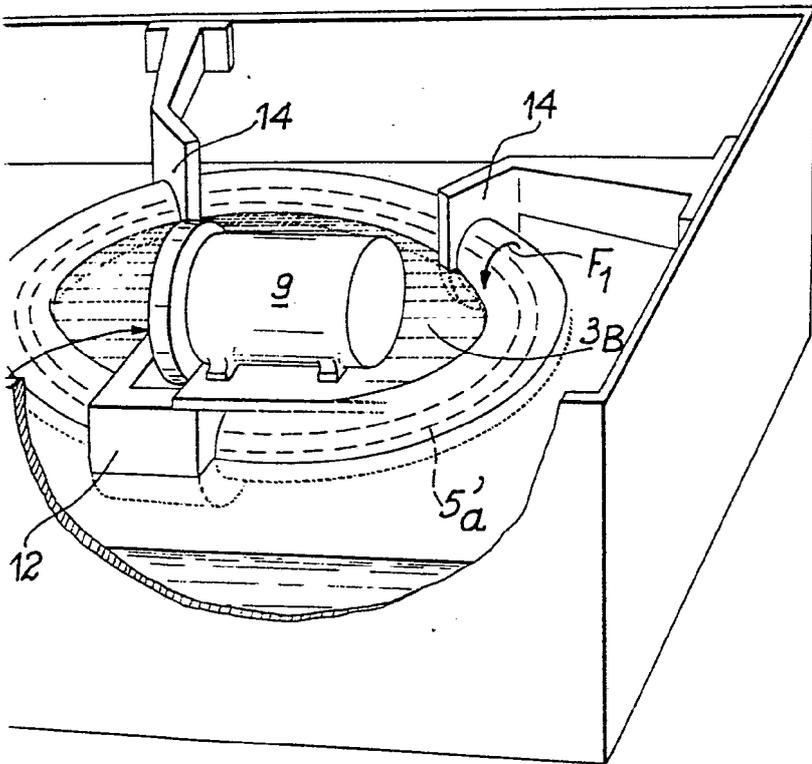
MARCEL FERRE
P. P.

JOSE VICHEZ BARRIENTOS

FIG. 6



C



Escala variable

Madrid

El Agente Oficial

11 FEB. 1977

MICHEL FERNANDEZ ZANJA FINEZ
P. P.

JOSE VILCHES BARRIENTOS

