

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 243**

51 Int. Cl.:  
**C03C 17/23** (2006.01)  
**C03C 17/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05748639 .1**  
96 Fecha de presentación: **07.04.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1748965**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.02.2007**

54 Título: **SUSTRATO, PARTICULARMENTE SUSTRATO DE VIDRIO, QUE LLEVA UNA CAPA CON PROPIEDAD FOTOCATALÍTICA MODIFICADA PARA PODER ABSORBER FOTONES DEL VISIBLE.**

30 Prioridad:  
**09.04.2004 FR 0450728**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**12.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**12.03.2012**

73 Titular/es:  
**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE  
18, AVENUE D'ALSACE  
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:  
**NADAUD, Nicolas;  
LABROUSSE, Laurent y  
GUENEAU, Laeticia**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 376 243 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

Sustrato, particularmente sustrato de vidrio, que lleva una capa con propiedad fotocatalítica modificada para poder absorber fotones del visible

5 La presente invención se refiere a sustratos tales como los sustratos de vidrio que fueron provistos de un revestimiento con propiedad fotocatalítica para conferirles una función denominada de antisuciedad o autolimpiante.

Una aplicación importante de estos sustratos se refiere a acristalamientos, las cuales pueden tener aplicaciones muy diversas, desde acristalamientos utilitarios hasta ventanas utilizadas en la industria de los electrodomésticos, desde cristales para vehículos hasta ventanas para edificios y mobiliario urbano y elementos para dispositivos de iluminación..

10 Se aplica también a los vidrios reflectantes de tipo espejo (espejos para habitaciones o para retrovisores de vehículo) y para los acristalamientos opacificados de tipo ligero. Se aplica igualmente a cristales oftálmicos inorgánicos u orgánicos.

La invención se aplica preferentemente, cualquiera que sea la naturaleza del sustrato, a sustratos sensiblemente planos o curvados.

15 Los revestimientos fotocatalíticos ya han sido estudiados, especialmente aquellos a base de óxido de titanio al menos parcialmente cristalizado en forma de anatasa. Su capacidad de degradar la suciedad de origen orgánico o los microorganismos bajo el efecto de los rayos UV, en particular UVA (longitud de onda: 315-400 nm) es muy interesante. Frecuentemente tienen también un carácter hidrófilo, lo que permite la evacuación de las impurezas minerales por proyección de agua o, para los acristalamientos exteriores, por la lluvia.

20 La actividad del  $TiO_2$ , eventualmente dopado, bajo el efecto de la radiación UV que inicia reacciones por radicales que provocan la oxidación de compuestos orgánicos es, por tanto, del todo satisfactoria para degradar la suciedad orgánica, pero esta actividad está ligada a su exposición a la radiación UV. Es por ello, que la actividad autolimpiante en el interior de un edificio en el que penetra muy poca radiación UVA, o con luz artificial, es prácticamente inexistente.

25 Igualmente conocidas del estado anterior de la técnica por el documento US 2003/0003304 son las capas fotocatalíticas de  $TiO_2$  que se someten a un tratamiento térmico a  $150^\circ C$  en atmósfera de nitrógeno e hidrógeno y bajo radiación UV con el fin de obtener una cristalización de la capa.

30 La presente invención aporta una solución a este inconveniente y propone para este fin medios sencillos, eficaces, sin peligros y no polucionantes para modificar la capa a base de  $TiO_2$  con el fin de permitir que ésta absorba igualmente fotones del espectro visible (intervalo de 400 – 800 nm). Por tanto, resulta posible que se gane actividad, por una parte porque ésta no está ya limitada a la degradación de la suciedad bajo UV sino que se extiende a la degradación de la suciedad en el espectro visible y, por otra parte, porque esta actividad se puede incrementar tanto bajo UV como en el espectro visible.

35 La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la fabricación de un sustrato de vidrio que, sobre al menos una parte de al menos una de sus caras, porta una capa con propiedad fotocatalítica, antisuciedad, a base de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), la cual ha sido aplicada sobre el sustrato o bien directamente, o bien con interposición de al menos una subcapa funcional, caracterizado por el hecho de que se lleva a cabo un tratamiento térmico del sustrato portador de dicha capa a base de  $TiO_2$  bajo una atmósfera de nitrógeno, o de nitrógeno y al menos un gas reductor, durante un lapso de tiempo suficiente para hacer que la capa a base de  $TiO_2$ , la cual de forma natural es capaz de absorber los fotones en la región de los UV, sea igualmente capaz de absorber los fotones del espectro visible, y por el hecho de que el tratamiento térmico corresponde a un tratamiento de recocido o a un tratamiento de temple de dicho sustrato de vidrio.

40 Así, se puede tratar de una capa a base de  $TiO_2$  aplicada sobre un sustrato seleccionado entre los sustratos de vidrio, los sustratos de vidrio desalcalinizados en superficie, pudiendo presentarse dichos sustratos en forma de placas planas o con caras curvadas o dobladas, monolíticas o laminadas.

45 Se puede tratar especialmente de una capa a base de  $TiO_2$  aplicada sobre el sustrato con interposición de al menos una subcapa funcional, elegida entre:

- las subcapas de crecimiento heteroepitaxial de dicha capa a base de  $TiO_2$  tales como las descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente francesa FR 03/50729;
- 50 - las subcapas que hacen de barrera a la migración de las sustancias alcalinas y que se utilizan en el caso de sustratos de vidrio;
- las subcapas con funcionalidad óptica;
- las subcapas de control térmico; y

- las subcapas conductoras.

- 5 La migración de las sustancias alcalinas, mencionada anteriormente, es capaz de resultar de la aplicación de temperaturas que exceden de 600°C. Estas capas que forman barrera a las sustancias alcalinas durante los tratamientos térmicos posteriores son conocidas, y se pueden citar las capas de SiO<sub>2</sub>, SiOC, SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con espesor, por ejemplo, de al menos 5 ó 10 nm, en numerosos casos de al menos 50 nm, como se describe en la solicitud internacional PCT WO 02/24971.
- 10 Las capas con funcionalidad óptica son especialmente capas antirreflejantes, de filtración de la radiación luminosa, de coloración, difusoras, etc.. Se pueden citar las capas de SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO.
- Las capas de control térmico son especialmente las capas de control solar o las capas denominadas de baja emisividad.
- Las capas conductoras son especialmente las capas calefactoras, fotovoltaicas, de antena o antiestáticas, entre estas capas se pueden contar las redes de hilos conductores.
- 15 Conforme a la presente invención, se puede tratar de una capa a base de dióxido de titanio que esté constituida por TiO<sub>2</sub> solo; o por TiO<sub>2</sub> en asociación con un aglomerante tal como, por ejemplo, un aglomerante esencialmente mineral que comprende al menos un óxido metálico semiconductor (óxido de titanio, de estaño, de antimonio, de cinc, de tungsteno, de cobalto, de níquel, óxido mixto de cobalto y níquel, eventualmente dopados, óxido mixto seleccionado entre las manganitas y las cobaltitas, los óxidos de circonio, de aluminio, eventualmente dopados, (documento WO 02/92879); o por TiO<sub>2</sub> aleado, por ejemplo con los mismos óxidos que los citados anteriormente; o
- 20 TiO<sub>2</sub> dopado, por ejemplo con al menos un dopante seleccionado especialmente entre N; niobio, tantalio, hierro, bismuto, cobalto, níquel, cobre, rutenio, cerio, molibdeno, vanadio y circonio (documento EP850204).
- Los dopantes o elementos de aleación se pueden encontrar en la misma red cristalina que el TiO<sub>2</sub> como elementos intersticiales o como elementos de sustitución.
- 25 La capa a base de TiO<sub>2</sub> pudo ser depositada por un procedimiento sol-gel o por un procedimiento de pirólisis especialmente en fase gaseosa de tipo CVD, o por pulverización catódica, a temperatura ambiente, en vacío, en caso necesario asistida por un campo magnético y/o haz de iones, con utilización de una diana metálica (Ti) o (TiO<sub>x</sub> con x<2) y una atmósfera oxidante, o con utilización de una diana de TiO<sub>2</sub> y una atmósfera inerte.
- 30 La deposición de la capa de TiO<sub>2</sub> se puede efectuar especialmente por pulverización catódica en vacío, en caso necesario asistida por un campo magnético y/o haz de iones en las condiciones de una alimentación en forma de corriente continua o corriente alterna bajo una presión de 1-3 mbar y bajo atmósfera de oxígeno + gas inerte tal como argón, a partir de una diana de Ti ó TiO<sub>x</sub>, x = 1,5 a 2.
- El TiO<sub>2</sub> producido por la pulverización catódica, por el hecho de que se somete al tratamiento térmico según la invención, se presenta en estado cristalizado bajo una forma catalíticamente activa (al menos parcialmente anatasa) incluso si al comienzo no estaba bajo esta forma. En efecto, al comienzo el TiO<sub>2</sub> puede estar en forma amorfa o parcialmente cristalizada o totalmente en forma de anatasa o rutilo o anatasa-rutilo.
- 35 Conforme a la presente invención, se puede tratar de una capa a base de TiO<sub>2</sub> que tenga un espesor especialmente a lo sumo igual a 1 µm, especialmente de 5 nm a 1 µm, en particular de 5 nm a 800 nm. En el caso de una capa a base de TiO<sub>2</sub> depositada por una técnica sol-gel, el espesor puede ser de 5 a 800 nm; en el caso de una capa de TiO<sub>2</sub> depositada por pirólisis, el espesor puede ser de 5 a 200 nm; y en el caso de una capa depositada por pulverización catódica, el espesor puede ser de 5 a 200 nm.
- 40 El tratamiento térmico según la invención se puede llevar a cabo ventajosamente a una temperatura que alcance hasta 700°C. El tratamiento térmico puede corresponder a un tratamiento de curvatura-endurecimiento de un sustrato de vidrio que comprende una capa fotocatalítica en la cara 4 y una capa de control solar o de baja emisividad (control térmico) en la cara 3, en un doble vitrificado cuyas caras se indican con 1-2-3-4, estando girada la cara 4 hacia el interior del edificio.
- 45 El tratamiento térmico según la invención se puede llevar a cabo a una presión de 1 atmósfera (1,013 x 10<sup>5</sup> Pa).
- Según la invención, el tratamiento térmico se lleva a cabo ventajosamente durante un lapso de tiempo que va desde fracciones de segundos (recocido flash) hasta algunas horas. El experto en la materia sabrá regular la duración del tratamiento en función de parámetros tales como el espesor de la capa a base de TiO<sub>2</sub>, la temperatura de tratamiento, el espesor del vidrio...
- 50 También se puede mencionar, como ejemplo, una duración del tratamiento de 4 a 8 minutos a 500°C, con un incremento de temperatura de 4°C/min para alcanzar la cima y descenso natural después de la cima para volver a la temperatura ambiente, en el caso de una capa a base de TiO<sub>2</sub> depositada por magnetron. Se puede mencionar igualmente una duración del tratamiento de 2 horas a 450°C con un incremento de temperatura de 100°C/30 min para alcanzar la cima, en el caso de una capa a base de TiO<sub>2</sub> depositada por el procedimiento sol-gel.

5 Como ya se ha indicado, se puede efectuar un tratamiento térmico a una temperatura que alcanza hasta 700°C, lo que corresponde a un temple en cuyo caso se efectúa un enfriamiento rápido del sustrato. El experto en la materia sabrá adaptar los parámetros del procedimiento para evitar, por un calentamiento demasiado fuerte o demasiado largo, que el TiO<sub>2</sub> cristalice bajo la forma mala (rutilo), y por un calentamiento demasiado débil o demasiado corto no produzcan entonces el efecto requerido.

Conforme a la presente invención, como gas reductor se utiliza preferentemente al menos un gas entre el hidrógeno y los hidrocarburos tales como el metano, estando comprendida especialmente la relación en volumen de nitrógeno : gas(es) reductor(es) entre 100 : 0 y 50 : 50. En el caso de mezclas, se pueden mencionar relaciones en volumen de nitrógeno : gas reductor(es) de 99 : 1 hasta 50 : 50, en particular de 95 : 5 hasta 90 : 10, especialmente para N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>.

10 La presente invención se refiere igualmente a un sustrato de vidrio, el cual al menos en una parte de al menos una de sus caras porta una capa con propiedad fotocatalítica, antisuciedad, a base de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), la cual fue aplicada sobre el sustrato o bien directamente, o bien con interposición de al menos una subcapa funcionalizada, habiendo sido fabricado dicho sustrato por el procedimiento tal como el definido anteriormente.

15 Dicho sustrato puede comprender al menos una subcapa funcionalizada o de protección, tal como una capa de SiO<sub>2</sub>, SiOC, SiO<sub>2</sub> : Al, islotes metálicos de Pd, Pt, Ag.

La presente invención se refiere igualmente a las aplicaciones siguientes:

20 Aplicación del sustrato esencialmente transparente para la fabricación de acristalamientos autolimpiantes, especialmente antivapor, antisuciedad y anticondensación, especialmente para ventanas para edificios de tipo de doble cristal, ventanas para vehículos de tipo parabrisas, luna posterior, ventanas laterales de automóviles, ventanas para trenes, aviones, barcos, acristalamientos utilitarios tales como cristales para acuarios, vitrinas, invernaderos, amueblamiento interior, mobiliario urbano, espejos, pantallas de sistemas de visualización de tipo ordenador, televisión, teléfono, vidrios controlables eléctricamente tales como los vidrios electrocrómicos, con cristales líquidos, electroluminiscentes, vidrios fotovoltaicos, elementos tales como cubiertas de instalaciones de iluminación.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención, no obstante sin limitar su alcance.

#### 25 EJEMPLO 1: APILAMIENTO VIDRIO/SiO<sub>2</sub> : Al/TiO<sub>2</sub>

Sobre planchas de vidrio con un espesor de 4 mm se efectúa la deposición de una capa de SiO<sub>2</sub> : Al de 150 nm y una capa de TiO<sub>2</sub> de 100 nm de espesor por pulverización catódica asistida por un campo magnético (magnetron) en las condiciones siguientes:

- 30
- capa de SiO<sub>2</sub> : Al a partir de una diana de Si : Al con una alimentación en forma pulsada (frecuencia de cambio de polaridad de 40 kHz) bajo una presión de  $2 \times 10^{-3}$  mbar (0,2 Pa), una potencia de 2000 W y 14 sccm de Ar y 16 sccm de O<sub>2</sub>;
  - capa de TiO<sub>2</sub> a partir de una diana de TiO<sub>x</sub>, con una alimentación polarizada en corriente continua, bajo una presión de  $24 \times 10^{-3}$  mbar (2,4 Pa), una potencia de 2000 W, 200 sccm de Ar y 2 sccm de O<sub>2</sub>;

#### EJEMPLO 2: RECOCIDO DEL APILAMIENTO BAJO DIFERENTES ATMÓSFERAS

35 Las planchas preparadas en el Ejemplo 1 se colocaron en un recinto con atmósfera controlada o bien de aire, o bien de nitrógeno, o bien de nitrógeno hidrogenado (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 95/5 v/v) y el tratamiento térmico se llevó a cabo con diferente duración (hasta de 16 minutos), a la presión atmosférica y a 500°C, con un incremento de temperatura de 4°C/min, y un enfriamiento natural.

A continuación se examinaron las diferentes placas.

#### 40 EJEMPLO 3: RESULTADOS

##### EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Se evaluó la actividad fotocatalítica de la capa de TiO<sub>2</sub> de diferentes placas del Ejemplo 2, según el ensayo de la fotodegradación del ácido esteárico (TAS) seguida por transmisión infrarroja, como se describe en la solicitud internacional PCT WO 00/75087.

Los resultados se muestran en la Figura 1 que indica el porcentaje de ácido esteárico degradado después de 10 minutos de exposición a lámparas UV ( $50 \text{ W/m}^2$  en el UVA) para diferentes tiempos de recocido bajo las atmósferas de recocido en aire (referencia), en  $\text{N}_2$  y en  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ .

- 5 Se evaluó esta misma actividad por el TAS después de 1 h ó 2 horas de exposición a tubos que emiten esencialmente en el espectro visible (lámparas de iluminación clásicas (tubo neón) de  $1,4 \text{ W/m}^2$  en el UVA), mostrándose los resultados en las Figuras 2 (1 hora) y 3 (2 horas).

#### COMPARACIÓN DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN

La comparación de los espectros de absorción para los diferentes tipos de recocido: en aire, en  $\text{N}_2$  o en  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  muestra las diferencias de absorción en función de la atmósfera de tratamiento.

- 10 Figura 4: comparación de las absorciones antes y después de un recocido de 8 minutos en aire para un apilamiento que contiene 100 nm de  $\text{TiO}_2$ .

Figura 5: comparación de las absorciones antes y después de un recocido de 8 minutos en nitrógeno para un apilamiento que contiene 100 nm de  $\text{TiO}_2$

- 15 Figura 6: comparación de las absorciones antes y después de un recocido de 8 minutos en nitrógeno hidrogenado para un apilamiento que contiene 100 nm de  $\text{TiO}_2$

Para el recocido en aire, las absorciones antes y después del tratamiento térmico son idénticas. Por el contrario, después del recocido en nitrógeno o nitrógeno hidrogenado, la absorción aumenta después del tratamiento térmico al comienzo del espectro visible.

- 20 Estos resultados muestran que es posible obtener una fotoactividad en el espectro visible a niveles interesantes para las aplicaciones autolimpiantes en interiores para apilamientos que contienen simplemente 100 nm de  $\text{TiO}_2$ , a condición de realizar el tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno o de nitrógeno + gas(es) reductor(es).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un sustrato de vidrio que, sobre al menos una parte de al menos una de sus caras, porta una capa con propiedad fotocatalítica, antisuciedad, a base de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), la cual fue aplicada sobre el sustrato o bien directamente, o bien con interposición de al menos una subcapa funcional, **caracterizado por el hecho de que** se lleva a cabo un tratamiento térmico del sustrato portador de dicha capa a base de TiO<sub>2</sub> bajo una atmósfera de nitrógeno o de nitrógeno y al menos un gas reductor durante un lapso de tiempo suficiente para hacer que la capa a base de TiO<sub>2</sub>, la cual es naturalmente capaz de absorber los fotones en la región de los UV, sea igualmente capaz de absorber los fotones del espectro visible, **y por el hecho de que** el tratamiento térmico corresponde a un tratamiento de recocido o a un tratamiento de temple de dicho sustrato de vidrio.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** se trata de una capa a base de TiO<sub>2</sub> aplicada sobre un sustrato seleccionado entre los sustratos de vidrio, los sustratos de vidrios desalcalinizados en superficie, pudiendo presentarse dichos sustratos en forma de placas planas o con caras curvas o dobladas, monolíticas o laminadas.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por el hecho de que** se trata de una capa a base de TiO<sub>2</sub> aplicada sobre el sustrato con interposición de al menos una subcapa funcional, elegida entre:
- las subcapas de crecimiento heteroepitaxial de dicha capa a base de TiO<sub>2</sub>;
  - las subcapas que hacen de barrera a la migración de sustancias alcalinas;
  - las subcapas con funcionalidad óptica;
  - las subcapas de control térmico; y
  - las subcapas conductoras.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por el hecho de que** se trata de una capa a base de dióxido de titanio que está constituida por TiO<sub>2</sub> solo; o por TiO<sub>2</sub> en asociación con un aglomerante o por TiO<sub>2</sub> aleado o dopado.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por el hecho de que** se trata de una capa a base de TiO<sub>2</sub> que tiene un espesor especialmente a lo sumo igual a 1 μm, especialmente de 5 nm a 1 μm, en particular de 5 nm a 800 nm.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por el hecho de que** el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura que alcanza hasta 700°C.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por el hecho de que** el tratamiento térmico se lleva a cabo durante un lapso de tiempo que va desde algunas fracciones de segundos hasta algunas horas.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por el hecho de que**, como gas reductor se utiliza al menos uno entre el hidrógeno y los hidrocarburos tales como el metano, estando comprendida la relación en volumen de nitrógeno : gas(es) reductor(es) especialmente entre 100 : 0 y 50 : 50.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por el hecho de que** la deposición de la capa de TiO<sub>2</sub> se efectúa por pulverización catódica a temperatura ambiente, en vacío, en caso necesario asistida por un campo magnético y/o haz de iones, con utilización de una diana metálica (Ti) o TiO<sub>x</sub> con x<2 y una atmósfera oxidante, o con utilización de una diana de TiO<sub>2</sub> y una atmósfera inerte.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por el hecho de que** la deposición de la capa de TiO<sub>2</sub> se efectúa por un procedimiento de pirólisis en fase gaseosa de tipo CVD.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por el hecho de que** la deposición de la capa de TiO<sub>2</sub> se efectúa por un procedimiento de sol-gel.
12. Sustrato de vidrio, el cual al menos en una parte de al menos una de sus caras porta una capa con propiedad fotocatalítica, antisuciedad, a base de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), la cual se aplicó sobre el sustrato o bien directamente, o bien con interposición de al menos una subcapa funcionalizada, habiendo sido fabricado dicho sustrato por el procedimiento tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11.

- 5
13. Aplicación del sustrato esencialmente transparente según la reivindicación 12, para la fabricación de acristalamientos autolimpiantes, especialmente antivapor, antisuciedad y anticondensación, especialmente de ventanas para edificios de tipo de doble cristal, ventanas para vehículos de tipo parabrisas, luna posterior, ventanas laterales de automóviles, ventanas para trenes, aviones, barcos, acristalamientos utilitarios como cristales para acuarios, vitrinas, invernaderos, amueblamiento interior, mobiliario urbano, espejos, pantallas de sistemas de visualización de tipo ordenador, televisión, teléfono, vidrios controlables eléctricamente tales como los vidrios electrocrómicos con cristales líquidos, electroluminiscentes, vidrios fotovoltaicos, elementos de dispositivos de iluminación.

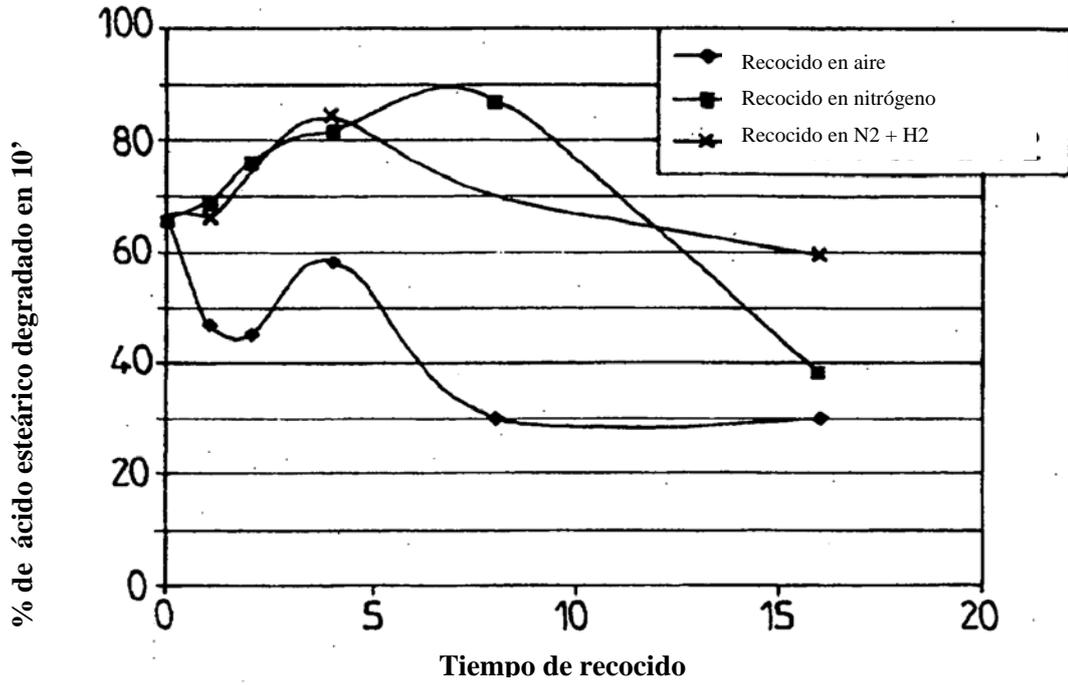


FIG.1

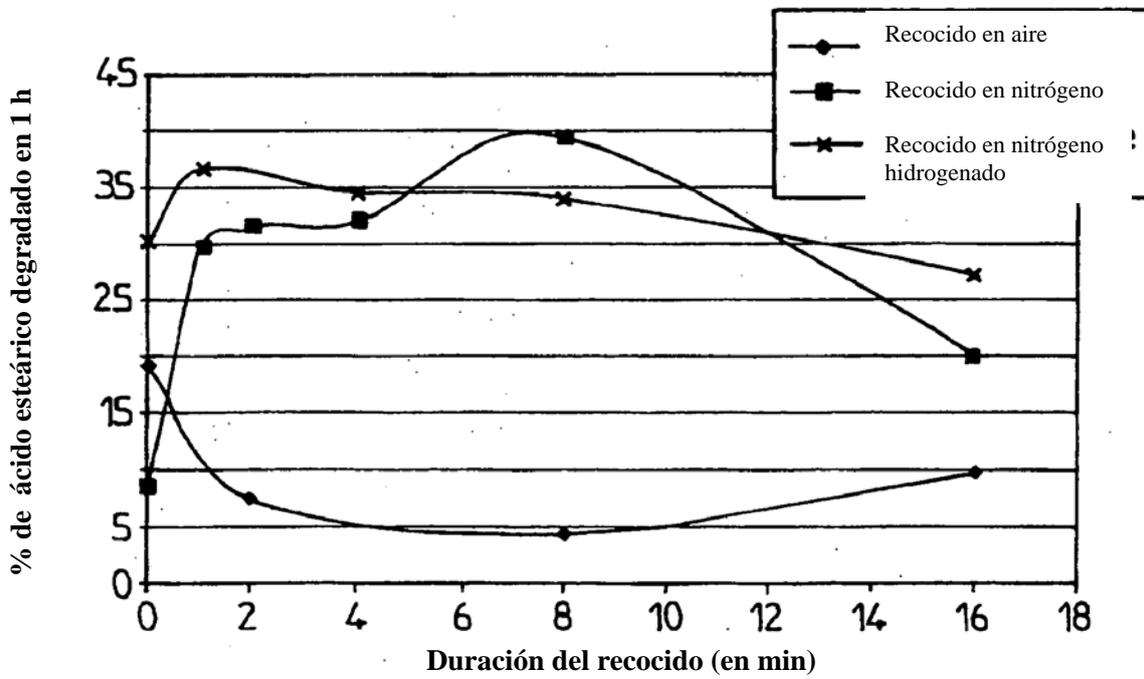


FIG.2

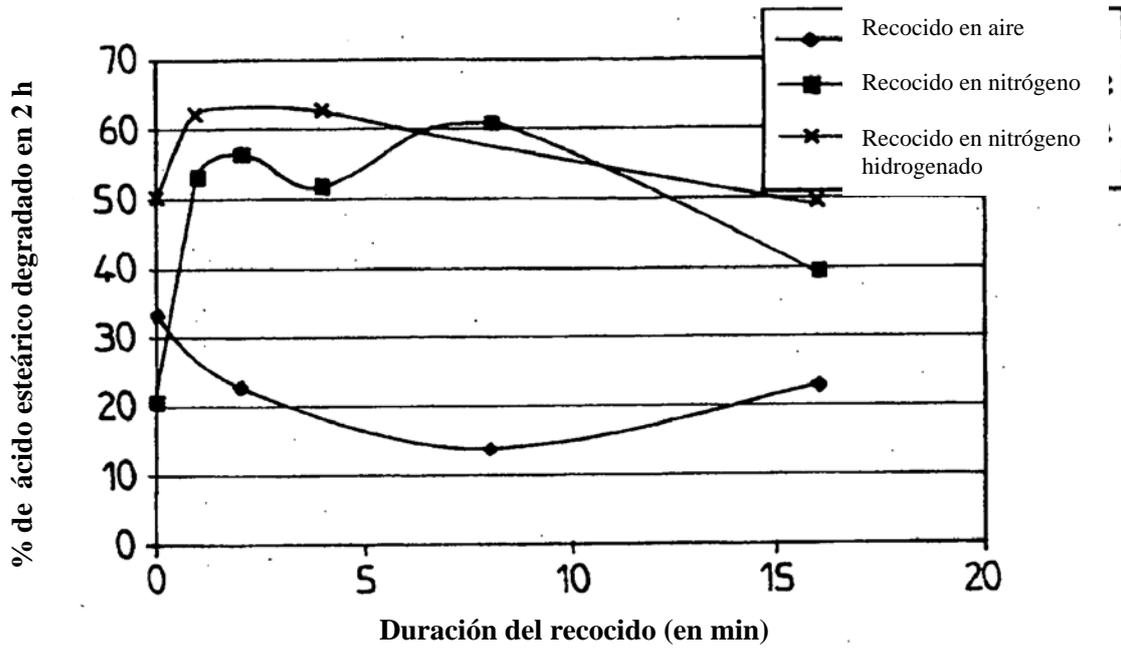


FIG.3

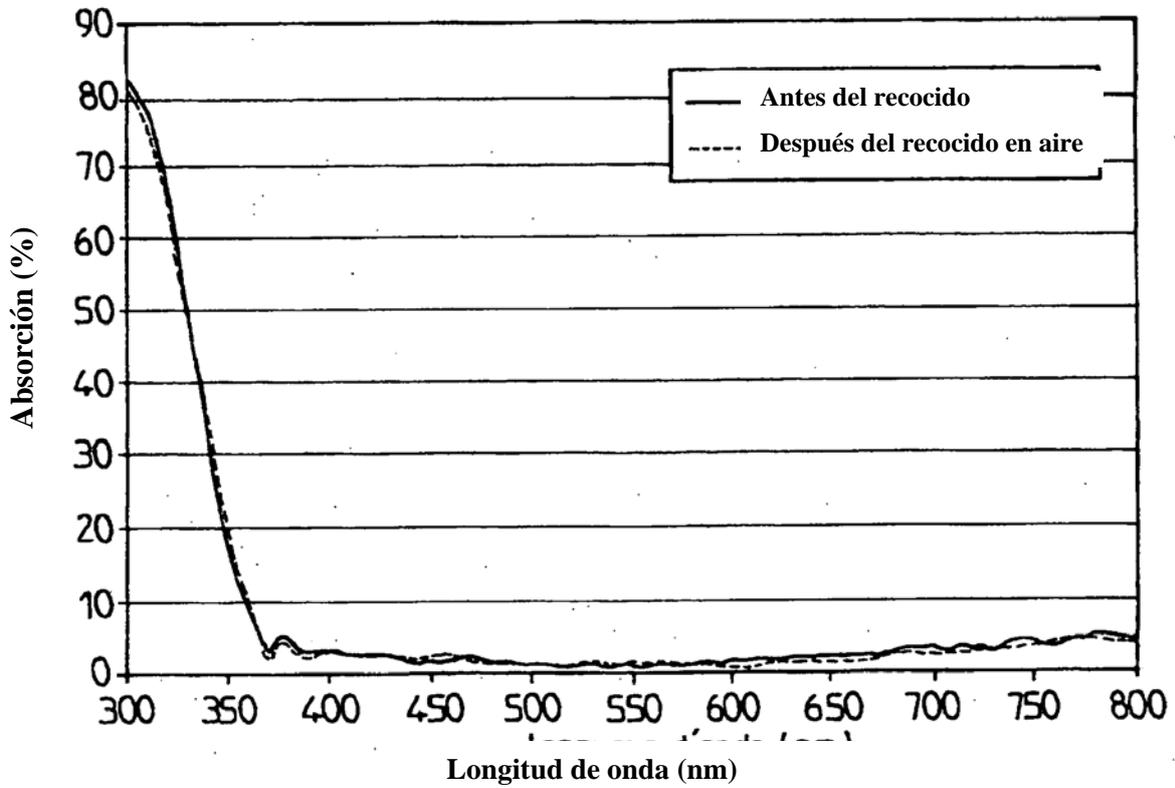


FIG.4

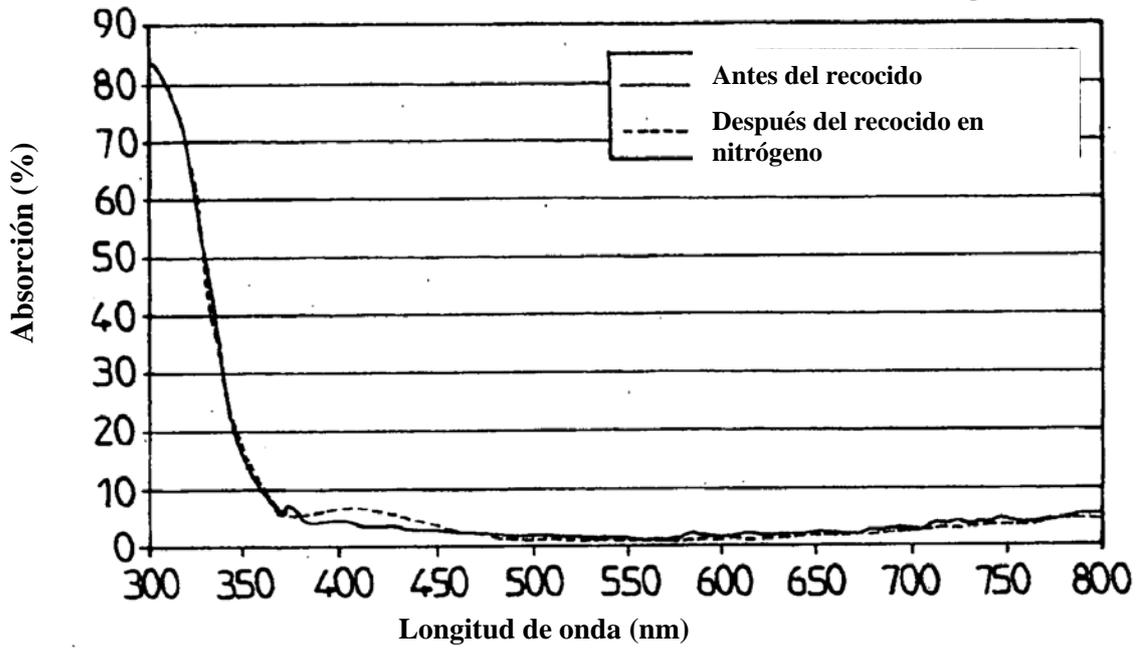


FIG. 5

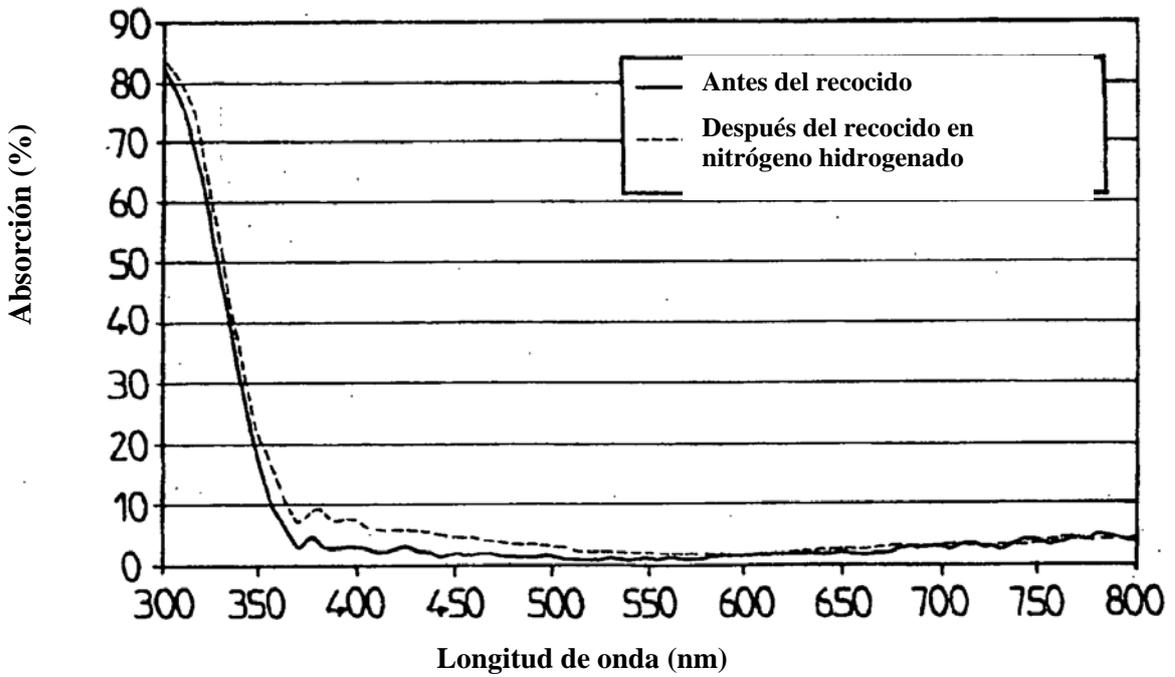


FIG. 6