

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 737**

51 Int. Cl.:

**G01N 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2015 PCT/EP2015/071474**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16046085**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2015 E 15777886 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 3111191**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para determinar un efecto de barrera de un recubrimiento sobre un sustrato**

30 Prioridad:  
**26.09.2014 DE 102014219496**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.11.2017**

73 Titular/es:  
**CARL ZEISS VISION INTERNATIONAL GMBH  
(100.0%)  
Turnstrasse 27  
73430 Aalen, DE**

72 Inventor/es:  
**NEUFFER, ANDREAS**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 643 737 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**

Procedimiento y dispositivo para determinar un efecto de barrera de un recubrimiento sobre un sustrato

5 La invención se refiere a un procedimiento para determinar un efecto de barrera de un recubrimiento sobre un sustrato según el preámbulo de la reivindicación 1 así como a un dispositivo para determinar un efecto de barrera de un recubrimiento sobre un sustrato según el preámbulo de la reivindicación 14.

10 En la ciencia de materiales, por un sustrato se entiende un material que va a tratarse. Frecuentemente, se refina o recubre la superficie del sustrato. En el marco de la presente solicitud de patente, el sustrato comprende el cuerpo, que porta un recubrimiento, cuyo efecto de barrera debe determinarse. Por tanto, el sustrato puede constar especialmente de un cuerpo básico de un material uniforme sobre el que ya está aplicado un recubrimiento, pero que en sí no debe ser objeto de la investigación sobre su efecto de barrera.

15 Por recubrimiento ("coating", en inglés) se entiende en la tecnología de fabricación un grupo principal de los procedimientos de fabricación según la norma DIN 8580 que se aprovechan para aplicar una capa muy adherente de sustancia amorfa sobre la superficie de una pieza de trabajo. El proceso correspondiente así como la capa aplicada en sí se denominan recubrimiento. En el caso de un recubrimiento, puede tratarse de una capa fina o de una capa gruesa así como de varias capas que están unidas en sí. Los procedimientos de recubrimiento se diferencian por el tipo de aplicación de capa en procedimientos químicos, mecánicos, térmicos y termomecánicos.

En el marco de la presente solicitud de patente, por barrera se entiende un obstáculo. Por tanto, un efecto de barrera de un recubrimiento es una medida para el efecto del recubrimiento como obstáculo para un medio. Un medio de este tipo puede ser un fluido, así, un gas o un líquido.

20 La invención se refiere a un procedimiento con cuya ayuda pueden medirse y evaluarse cuantitativamente las propiedades de barrera de capas, especialmente capas metalizadas por vaporización (por ejemplo, capas aplicadas mediante deposición de vapor físico o "physical vapor deposition", PVD), capas depositadas de manera químicamente reactiva (por ejemplo, mediante deposición de vapor químico mejorado con plasma ("plasma-enhanced chemical vapor deposition", PECVD) o deposición de vapor químico inducido con plasma ("plasma-induced chemical vapor deposition", PICVD)), capas aplicadas por pulverización catódica o "sputtering", capas electrodepositadas o capas de barniz sobre un sustrato adecuado.

25 Por el documento DE 100 12 446 A1 se conoce un procedimiento para medir la permeabilidad al gas de un recubrimiento sobre una pared de plástico. En el documento US 8.266.944 B2 está descrito un procedimiento para evaluar la resistencia al rayado de una resina de plástico.

30 Específicamente en el área de los recubrimientos de plástico, especialmente en el ámbito del recubrimiento de cristales para gafas de plástico con capas antirreflectante, se conoce que, bajo la influencia de la humedad, los plásticos pueden absorber esta humedad del ambiente y, por lo tanto, aumentar su volumen. Esto da como resultado, siempre y cuando sobre el plástico esté presente un recubrimiento no transparente a la humedad, hinchamientos locales que, como las denominadas deformaciones, distorsionan la superficie del plástico (templado y revenido) provisto del recubrimiento de manera que este puede percibirse como interferencia óptica.

35 Para medir las propiedades de barrera en tales sistemas de plástico/recubrimiento en comparación con la humedad, en el estado de la técnica interna y por el documento DE 10 2013 104 846 B3 se conoce un procedimiento que mediante absorción de infrarrojos mide el contenido de agua en el sustrato de plástico para posibilitar entonces de manera aritmética el grado de transmisión de agua por el sistema de capa que se encuentra sobre el plástico. Sin embargo, esta técnica de medición de infrarrojos, con respecto a las deformaciones producidas por el agua que penetra, solo es un método indirecto que no puede formular ninguna afirmación sobre el comportamiento de hinchamiento del plástico.

40 Por eso, el objetivo de la invención consiste en facilitar un procedimiento y un dispositivo con cuya ayuda pueden realizarse afirmaciones cuantitativamente junto con el recubrimiento sobre las propiedades de barrera de un recubrimiento aplicado sobre un sustrato, especialmente un plástico, y el comportamiento de hinchamiento del sustrato, especialmente plástico.

Este objetivo se resuelve por un procedimiento con las características de la reivindicación 1 así como un dispositivo con las características de la reivindicación 14. Realizaciones y perfeccionamientos ventajosos de la invención están indicados en las reivindicaciones dependientes.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención para determinar un efecto de barrera de un recubrimiento para un medio requiere que el recubrimiento se encuentre sobre una superficie de un sustrato que modifica su volumen, especialmente lo aumenta o, dado el caso, incluso lo disminuye cuando se pone en contacto con el medio. El procedimiento para determinar un efecto de barrera de un recubrimiento para un medio comprende las siguientes etapas:

en una etapa a) se realiza primero la facilitación del recubrimiento sobre una superficie de un sustrato que, con el contacto con el medio, modifica su volumen, especialmente lo aumenta. Como alternativa, en la etapa a) también puede facilitarse un sustrato con el recubrimiento sobre su superficie que modifique su volumen con el contacto con el medio.

5 El sustrato puede ser, por ejemplo, una pieza bruta de cristal para gafas de un material de plástico. Para la producción de cristales para gafas se usan, por ejemplo, materiales de plástico con los nombres comerciales MR 7, MR 8, MR 10 así como CR 39, CR 607, CR 630. En el caso de materiales de plástico con los nombres comerciales MR 7, MR 8 y MR 10, se trata de poliuretanos que se comercializan por la empresa Mitsui Chemicals. A este respecto, la abreviatura "MR" significa "Mitsui Resin" (resina Mitsui). CR 39 o Columbia Resin 39 es la marca  
10 seleccionada por la empresa Pittsburgh Plate Glass Industries (PPG Industries) con la que se comercializa el material polidietilenglicolbisisocianato o poli(alildiglicolcarbonato) (abreviatura: PADC). En este caso, se trata de un material polimérico termoestable de alto índice de refracción. CR 607 y CR 630 proceden asimismo de la empresa PPG. Los materiales CR 607 y CR 630 se usan, por ejemplo, para aplicaciones fotocromáticas.

15 El sustrato no puede existir solo en forma de un material de volumen. Tampoco debe estar conformado de un único material. Más bien es posible que el sustrato conste de un material básico que porta un recubrimiento. Como continuación del ejemplo descrito anteriormente, el sustrato puede ser una pieza bruta de cristal para gafas que consta de un cuerpo básico de plástico y de un recubrimiento de barniz duro.

20 El medio puede ser, por ejemplo, agua en forma líquida o como vapor de agua, así, gaseosa. Especialmente en el caso descrito anteriormente de la investigación de una pieza bruta de cristal para gafas como sustrato también puede ser importante la investigación del efecto de barrera frente a grasas, aceites así como líquidos o vapores corrosivos.

25 La aplicación principal del procedimiento de acuerdo con la invención es la investigación del comportamiento de penetración del medio tras la transmisión anterior a través el recubrimiento en el sustrato. Sin embargo, también sirve para investigar el comportamiento de transmisión inducido a través del medio de componentes del sustrato (en la dirección opuesta) a través del recubrimiento.

30 En el caso de la pieza bruta de cristal para gafas, el recubrimiento puede ser un recubrimiento antirreflectante o antirreflejo. Como alternativa o dado el caso, de manera espectralmente selectiva, el recubrimiento también puede ser adicionalmente un recubrimiento de azogue. De manera adicional o alternativa, el recubrimiento puede ser adicionalmente un recubrimiento antiestático. El recubrimiento puede ser un recubrimiento de protección al rayado o duro. El recubrimiento puede ser un recubrimiento que evita el empañado con vapor de agua o que al menos lo reduce. El recubrimiento puede presentar una funcionalidad fotocromática, fototrópica o electrocromática.

En otra etapa b) se realiza un acondicionamiento del sustrato con el recubrimiento. En el contexto de la presente invención, acondicionamiento es el tratamiento del sustrato con el recubrimiento con el propósito de crear o facilitar un estado inicial definido y/o reproducible para las siguientes etapas.

35 Por acondicionamiento se entiende especialmente en la técnica de plásticos el almacenamiento hasta la compensación de peso (constancia de peso) a través de la absorción de agua en clima normal (23 °C y el 50 % de humedad ambiental). En este caso, el proceso de acondicionamiento es reversible.

40 En el caso del ejemplo descrito anteriormente de la investigación de un cristal para gafas de plástico en ambiente húmedo, el almacenamiento habitual en la técnica de plásticos no debe usarse necesariamente en clima normal. Se consideran asimismo otras condiciones climáticas adaptadas al propósito de aplicación.

45 En una etapa c) siguiente se realiza la eliminación del recubrimiento por una primera superficie parcial del sustrato. A este respecto, el recubrimiento permanece sin cambios sobre una segunda superficie parcial del sustrato. La eliminación del recubrimiento no debe realizarse necesariamente por completo hasta la superficie del sustrato. En la dirección normal hacia la superficie del sustrato puede mantenerse de todas formas una parte del recubrimiento. A este respecto, la extensión de la primera superficie parcial está limitada en una primera dirección por el recubrimiento restante sobre la segunda superficie parcial. La función de la eliminación del recubrimiento consiste en crear un paso completo o facilitado para el medio, especialmente humedad o agua, con el que se investigue el sistema, por ejemplo, pieza bruta de cristal para gafas de plástico y recubrimiento, sobre propiedades de barrera y comportamientos de hinchamiento.

50 En una etapa d) se realiza una determinación de un primer perfil de altura de una superficie del recubrimiento sobre la segunda superficie parcial y la primera superficie parcial del sustrato en una trayectoria a lo largo de la primera dirección.

55 Después, en una etapa e), se expone la superficie del recubrimiento restante y la primera superficie parcial del sustrato al medio. En el ejemplo anteriormente descrito, el sistema sustrato de plástico/recubrimiento puede introducirse en una atmósfera correspondientemente húmeda, por ejemplo, en una cámara climatizada en la que predomina una temperatura de 40 °C y una humedad ambiental relativa del 90 %, de manera que puede tener lugar un hinchamiento. A este respecto, la duración de exposición a la que que el sustrato preparado con el recubrimiento

está expuesto al medio está preferentemente predeterminada para crear condiciones lo más definidas posible y, por lo tanto, comparables.

5 En otra etapa f) se realiza una determinación de un segundo perfil de altura de la superficie del recubrimiento sobre la segunda superficie parcial y la primera superficie parcial del sustrato en la trayectoria a lo largo de la primera dirección y/o una determinación de una primera diferencia de perfil de altura de la superficie del recubrimiento sobre la segunda superficie parcial y la primera superficie parcial del sustrato en la trayectoria a lo largo de la primera dirección en comparación con el perfil de altura anteriormente determinado. Por lo tanto, se detecta una modificación de la superficie y se obtiene una medida para el comportamiento de hinchamiento del sustrato y, por lo tanto, el efecto de barrera del recubrimiento.

10 Por tanto, el objetivo indicado anteriormente se resuelve por completo por el procedimiento de acuerdo con la invención.

15 Se ha comprobado que la eliminación del recubrimiento de acuerdo con la etapa c) se puede llevar a cabo de manera muy rápida con una herramienta ranuradora, especialmente una herramienta ranuradora de diamante que se guía con remoción de material a lo largo de la primera dirección. Un diamante tiene un radio de punta definido y la carga se puede ajustar de manera definida. Por lo tanto, está garantizada la reproducibilidad del procedimiento de acuerdo con la invención y la comparabilidad de los resultados en términos cuantitativos.

20 La eliminación del recubrimiento se realiza especialmente en el caso de la investigación descrita anteriormente de una pieza bruta de cristal para gafas de plástico, dado el caso, recubierto con un barniz duro, preferentemente con ayuda de una herramienta ranuradora con un diámetro de corte en el intervalo nanométrico, un denominado nanorrayador. Con ello, incluso en el caso de una comparación capas de distinta dureza y/o capas de diferente porosidad está garantizado que no se diferencien las dimensiones o extensiones de las áreas en las que se elimina el recubrimiento.

25 Los experimentos han demostrado que pueden lograrse resultados reproducibles si la primera superficie parcial en la que se ha eliminado el recubrimiento presenta una forma alargada. Por tanto, la primera superficie parcial presenta la extensión descrita anteriormente en la primera dirección y una extensión en una segunda dirección. La extensión de la primera superficie parcial en la primera dirección es preferentemente al menos diez veces mayor que la extensión de la primera superficie parcial en la segunda dirección. Dicho de otro modo, la longitud de la ranura es al menos diez veces tan grande como la anchura de la ranura. Resulta aún más favorable si la longitud de ranura es entre diez veces y 100 veces tan grande como la anchura de ranura.

30 En el caso de la pieza bruta de cristal para gafas con el recubrimiento, la carga aplicada con la herramienta de diamante debería ser tan alta que el recubrimiento que va a investigarse se aplique de manera segura y el rastro sobre el recubrimiento también pueda verse ópticamente.

35 Para evitar que el medio pueda penetrar en el sustrato por otras áreas distintas de la primera superficie parcial o la superficie provista del recubrimiento, estas otras áreas, denominadas en lo sucesivo tercera superficie parcial, pueden proveerse de antemano de una barrera impermeable para el medio. En otras palabras, antes de determinar el primer perfil de altura de acuerdo con la etapa d), la tercera superficie parcial no provista de la primera superficie parcial del sustrato idéntica pero no provista del recubrimiento se provee de una barrera impermeable para el medio.

40 En el caso del ejemplo anteriormente descrito de la pieza bruta de cristal para gafas de plástico con recubrimiento, se pega de manera estanca al agua, por ejemplo, tras la aplicación de la ranura con la herramienta ranuradora de diamante, el lado posterior no recubierto de la pieza bruta de cristal para gafas, por ejemplo, con una lámina de aluminio.

El aparato de medición que puede usarse para determinar un perfil de altura o una diferencia de perfil de altura en el procedimiento de acuerdo con la invención está determinado por el grado del comportamiento de hinchamiento que se espera del sustrato y la extensión del área en la que se ha eliminado el recubrimiento.

45 En el ejemplo del sistema de pieza bruta de cristal para gafas/recubrimiento, la longitud de ranura asciende en general a pocos milímetros y la altura de deformación que se espera se encuentra en el intervalo nanométrico de dos a cuatro dígitos. En un caso de este tipo, la determinación del primer perfil de altura de acuerdo con la etapa d) y/o la determinación del segundo perfil de altura y/o de la primera diferencia de perfil de altura de acuerdo con la etapa f) se lleva a cabo preferentemente con ayuda de un interferómetro. El interferómetro preferente posee una resolución con la que puede medirse la altura a través de toda la longitud de ranura, a saber, al menos con una resolución de menos de 10 nm.

55 En principio, es posible obtener una primera de las afirmaciones cuantitativas anteriormente mencionadas ya tras una sola realización de todas las etapas de procedimiento descritas al principio. Sin embargo, ha resultado favorable que la secuencia de las etapas e) y f) se lleve a cabo repetidamente. Por lo tanto, se obtiene una afirmación cuantitativa del comportamiento de hinchamiento que transcurre temporalmente.

Resulta más preferente si la secuencia de las etapas e) y f) se lleva a cabo repetidamente hasta que se cumple un criterio de terminación. En este caso, un criterio de terminación puede cumplirse, por ejemplo, cuando la serie de mediciones se lleva a cabo hasta el momento en el que casi ya no puede comprobarse ninguna modificación en el comportamiento de hinchamiento del sustrato.

- 5 Por ejemplo, la última condición puede expresarse por que el criterio de terminación consiste en que la primera diferencia de perfil de altura se encuentra por debajo de un valor umbral predeterminado.

Como ya se ha indicado anteriormente, el grado de eliminación del recubrimiento no es decisivo para la aplicabilidad del procedimiento. Sin embargo, como era de esperar, ha resultado favorable que la eliminación del recubrimiento en la etapa c) se lleva a cabo por completo hasta la superficie del sustrato, porque, por lo tanto, con un coste relativamente bajo puede crearse una condición reproducible y comparable.

10 Sin embargo, como alternativa, el inventor ha comprobado que resulta ventajoso un procedimiento en el que la secuencia de las etapas c) a f) se lleva a cabo reiteradamente de manera local y yuxtapuesta y la eliminación del recubrimiento se lleva a cabo en distintos grados en las respectivas etapas c) en las secuencias llevadas a cabo de manera local y yuxtapuesta. Con este procedimiento, a saber, puede formularse una afirmación del comportamiento de carga de rotura del recubrimiento.

15 En el caso del último procedimiento, resulta especialmente favorable que la eliminación del recubrimiento en las respectivas etapas c) se lleve a cabo con diferente carga en las secuencias llevadas a cabo de manera local y yuxtapuesta. Por lo tanto, se puede variar la profundidad de ranura.

20 Cuando la eliminación del recubrimiento en al menos una de las respectivas etapas c) se lleva a cabo completamente hasta la superficie del sustrato en las secuencias llevadas a cabo de manera local y yuxtapuesta, está garantizado que el medio puede penetrar en el sustrato y/o entrar en contacto con el sustrato y puede tener lugar un hinchamiento (o, dado el caso, encogimiento).

25 Si la eliminación del recubrimiento en al menos una de las respectivas etapas c) no se lleva a cabo completamente hasta la superficie del sustrato en las secuencias llevadas a cabo de manera local y yuxtapuesta, entonces por curvado del sustrato con la carga en al menos una de las ranuras que inicialmente no llegan hasta la superficie del sustrato, puede causarse un desgarro de capa completo que posibilita un contacto directo entre sustrato y medio.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención puede estar implementado de manera controlada por ordenador. Especialmente, la invención comprende un programa informático con código de programación para llevar a cabo todas las etapas de procedimiento según una de las variantes descritas anteriormente si el programa informático se carga en un ordenador y/o se ejecuta en un ordenador.

La invención también se refiere a un dispositivo para determinar un efecto de barrera de un recubrimiento. El dispositivo comprende los siguientes componentes:

35 está presente un equipo de facilitación para facilitar el recubrimiento sobre una superficie de un sustrato o para facilitar un sustrato con el recubrimiento sobre su superficie que aumenta su volumen en el caso del contacto con el medio. El equipo de facilitación puede comprender una superficie de contacto sobre la que un operario ha depositado el sustrato con el recubrimiento. También puede estar presente un equipo de retención para retener de forma separable el sustrato con el recubrimiento en una posición definida para poder llevar a cabo las siguientes etapas del trabajo.

40 El dispositivo de acuerdo con la invención comprende un equipo de acondicionamiento para acondicionar el sustrato con el recubrimiento del modo anteriormente descrito. El equipo de acondicionamiento puede constar de una cámara climatizada o comprender una en la que, por ejemplo, pueda predeterminarse la humedad ambiental relativa, la temperatura y la duración de exposición.

45 Está presente un equipo de eliminación para eliminar el recubrimiento de una primera superficie parcial del sustrato, de manera que el recubrimiento permanece sobre una segunda superficie parcial del sustrato y de manera que la primera superficie parcial presenta en una primera dirección una extensión limitada por el recubrimiento restante sobre la segunda superficie parcial. Como se ha descrito anteriormente, el equipo de eliminación puede estar conformado como herramienta ranuradora, especialmente una herramienta ranuradora de diamante.

50 Además, está previsto un equipo de determinación para determinar un primer perfil de altura de una superficie del recubrimiento sobre la segunda superficie parcial y la primera superficie parcial del sustrato en una trayectoria a lo largo de la primera dirección. Preferentemente, este equipo de determinación comprende un interferómetro. Resulta favorable si el interferómetro posee una resolución de menos de 10 nm.

55 Aparte de eso, está previsto un equipo de exposición para exponer la superficie del recubrimiento restante y la primera superficie parcial del sustrato al medio. Este equipo de exposición puede ser idéntico al equipo de acondicionamiento descrito anteriormente y estar conformado especialmente como cámara climatizada con las posibilidades de ajuste descritas anteriormente.

Finalmente, está presente un equipo de determinación para determinar un segundo perfil de altura de la superficie del recubrimiento sobre la segunda superficie parcial y la primera superficie parcial del sustrato en la trayectoria a lo largo de la primera dirección y/o para determinar una primera diferencia de perfil de altura de la superficie del recubrimiento sobre la segunda superficie parcial y la primera superficie parcial del sustrato en la trayectoria a lo largo de la primera dirección en comparación con el perfil de altura anteriormente determinado. Este puede ser idéntico al equipo de determinación para determinar el primer perfil de altura. Especialmente, puede estar conformado como un interferómetro con una resolución por debajo de 10 nm.

Puede estar presente un equipo de transporte que esté configurado para transportar el sustrato con el recubrimiento sobre el equipo de facilitación (por ejemplo, superficie de contacto), para el equipo de acondicionamiento (por ejemplo, cámara climatizada), para el equipo de eliminación (por ejemplo, herramienta ranuradora), para el equipo de determinación (por ejemplo, interferómetro), para el equipo de exposición (por ejemplo, cámara climatizada), para el equipo de determinación (por ejemplo, interferómetro) correspondientemente a al menos uno de los procedimientos descritos anteriormente. El dispositivo comprende, por ejemplo, un equipo de control para controlar el equipo de transporte y, dado el caso, la funcionalidad de los componentes restantes.

El dispositivo puede controlarse con ayuda de un ordenador. Para este propósito, según la invención está previsto un programa informático con código de programación para llevar a cabo todas las etapas de procedimiento del tipo descrito al principio en un dispositivo descrito anteriormente si el programa informático se carga en el ordenador y/o se ejecuta en el ordenador que controla el dispositivo.

La invención se describe con más detalle a continuación mediante el dibujo. Muestra:

Figura 1 una sección de un sustrato que consta de un cuerpo básico de plástico provisto de un barniz duro y un recubrimiento antirreflectante situado sobre el sustrato en el corte transversal,

Figura 2 una eliminación del recubrimiento antirreflectante de una primera superficie parcial del sustrato con ayuda de una herramienta ranuradora de diamante en representación a modo de esbozo usando la sección según la Figura 1,

Figura 3 la sección según la Figura 1 después de que se ha guiado la herramienta ranuradora de diamante perpendicularmente al plano de dibujo para eliminar el recubrimiento antirreflectante de la primera superficie parcial del sustrato,

Figura 4 una vista en planta de una sección de una pieza bruta de cristal para gafas de un cuerpo básico de plástico que consta de CR 39 con barniz duro y recubrimiento antirreflectante que está provista de una ranura correspondientemente a la etapa c) según el procedimiento de acuerdo con la invención,

Figura 5 un perfil de altura bidimensional registrado con un interferómetro de la sección según la Figura 4 tras realizarse el hinchamiento del sustrato,

Figura 6 un corte por el perfil de altura según la Figura 5 en la mitad de la ranura,

Figura 7a) una exposición climática de calor húmedo de la pieza bruta de cristal para gafas según la Figura 5 en una representación a modo de esbozo correspondientemente a la Figura 1, no representando el recubrimiento ninguna barrera para la humedad,

Figura 7b) un perfil de altura de la superficie de la pieza bruta de cristal para gafas perpendicularmente a la ranura, medido tras la exposición representada en la Figura 7a),

Figura 8a) una exposición climática de calor húmedo de la pieza bruta de cristal para gafas según la Figura 5 en una representación a modo de esbozo correspondientemente a la Figura 1, representando el recubrimiento un cierto efecto de barrera para la humedad,

Figura 8b) un perfil de altura de la superficie de la pieza bruta de cristal para gafas perpendicularmente a la ranura, medido tras la exposición representada en la Figura 8a) tras alcanzar la saturación,

Figura 9 una dependencia temporal de la altura de deformación H dependiendo del tiempo de almacenamiento t en clima de calor húmedo a 40 °C y el 95 % de humedad ambiental relativa (K1: el recubrimiento representa una barrera total para el agua; K2: el recubrimiento representa una barrera media para el agua; K3: el recubrimiento no representa ninguna barrera para el agua),

Figura 10 una matriz de ranuras correspondientemente a la Figura 4 que se han introducido a diferentes cargas en la superficie de una pieza bruta de cristal para gafas,

Figura 11 un perfil de altura bidimensional registrado con un interferómetro de la sección según la Figura 10 tras realizar la exposición del sustrato a un clima de calor húmedo a 40 °C y el 95 % de humedad ambiental relativa,

Figura 12 un ejemplo de realización de un dispositivo de acuerdo con la invención para determinar un efecto de barrera de un recubrimiento.

La Figura 1 muestra una sección de un sustrato 1 que consta de un cuerpo básico de plástico 2 provisto de un barniz duro 3 y un recubrimiento antirreflectante 4 situado sobre el sustrato 1 en el corte transversal. La sección en el presente ejemplo de realización es componente de una pieza bruta de cristal para gafas según el estado de la técnica actual. En principio, también podría tratarse de la sección de una ventana de vidrio arquitectónico.

En el presente ejemplo de realización, el cuerpo básico de plástico 2 es un plástico orgánico como poli(alildiglicolcarbonato). En general, el barniz duro 3 consta de un plástico no orgánico como, por ejemplo, polisiloxanos con, dado el caso, componentes altamente refractivos, y el recubrimiento antirreflectante o antirreflejo puede constar, por ejemplo, de una de las secuencias de capa descritas en el documento DE 10 2010 048 088 A1. Esta pieza bruta de cristal para gafas se facilita correspondientemente a la etapa a) descrita anteriormente.

La determinación del comportamiento de barrera de este recubrimiento 4 aplicado sobre el sustrato de plástico 1 que consta de cuerpo básico de plástico 2 orgánico y recubrimiento de barniz duro 3 requiere, en primer lugar, unos días antes de llevar a cabo mediciones, una exposición o almacenamiento en un clima definido, por ejemplo, a temperatura ambiente y humedad ambiental media de, por ejemplo, el 50 %, para obtener un punto de inicio definido constantemente para las siguientes mediciones. La duración de la exposición se selecciona de manera que una modificación del estado del sistema sustrato de plástico 1/recubrimiento 4 en el caso de la continuación de la exposición no se espera o es insignificamente pequeña. Esta etapa también se denomina acondicionamiento (cf. etapa b) anterior).

A continuación, se genera una ranura 6 con una herramienta ranuradora de diamante 5, un denominado nanorayador 5, como está esbozado en la Figura 2. La punta 8 del diamante 7 presenta un radio de punta conocido. La ranura 6 o "raya 6" se aplica con una carga F definida (cf. etapa c) anterior). Habitualmente, la carga F asciende, en el caso del sistema descrito, a 50 mN en un radio de punta de 2  $\mu$ m.

La Figura 3 muestra la sección según la Figura 1 después de que se ha guiado la herramienta ranuradora de diamante 5 perpendicularmente al plano de dibujo para eliminar el recubrimiento antirreflectante 4 de la superficie 11 del sustrato 1. El contorno de corte transversal 10 de la ranura 6 corresponde idealmente al contorno de corte transversal 9 de la herramienta ranuradora de diamante 5.

La Figura 4 muestra una vista en planta de una sección de una pieza bruta de cristal para gafas 12 de un cuerpo básico de plástico 2 que consta de CR 39 con barniz duro 3 y recubrimiento antirreflectante 4 que se ha provisto de una ranura 6 según la etapa de procedimiento c) descrita anteriormente.

La longitud L de la "raya 6" debería ser al menos diez veces tan larga como la anchura B de la "raya 6", pero debería ascender preferentemente entre diez veces y 100 veces a la anchura de ranura B. En el presente ejemplo de realización, la longitud de ranura L asciende a 2,5 mm. La anchura de ranura B asciende a 0,2 mm. La carga F representada en la Figura 2 debe ser tan alta que se aplique de manera segura al recubrimiento 4 que va a investigarse y el rastro o el transcurso de la ranura 6 también pueda verse ópticamente sobre el recubrimiento 4 (Fig. 3 y 4).

La función de la "raya 6" consiste en crear un paso para el medio (preferentemente humedad o agua) con el que el sistema que consta de sustrato 1 y recubrimiento 4 se investigue sobre propiedades de barrera y comportamientos de hinchamiento.

Tras la aplicación de la "raya 6", el lado posterior del sustrato de plástico 2 se pega de manera estanca al agua, por ejemplo, con una lámina de aluminio autoadhesiva. Esta etapa es opcional y precede a la etapa d). En el caso del recubrimiento de superficie completo, puede suprimirse por sí. En principio, también puede realizarse antes de la etapa c) o, dado el caso, incluso antes de la etapa b).

En la etapa f) se realiza la medición de la altura de hinchamiento o de deformación con ayuda de un interferómetro con el que puede detectarse toda la ranura 6. El interferómetro debe poseer una resolución con la que pueda medirse la altura H a través de toda la longitud de ranura L, a saber, en el presente ejemplo, al menos con una resolución de menos de 10 nm. La Figura 5 muestra un perfil de altura bidimensional de la superficie de la sección de la pieza bruta de cristal para gafas 12 mostrada en la Figura 4. Están marcadas líneas de altura 13 en 20 nm en etapas. La Figura 6 muestra el perfil de altura 14 perpendicularmente a la línea de corte A – A' por el perfil de altura según la Figura 5. La abscisa indica la distancia en milímetros. La ordenada deduce la altura en nanómetros respecto a la línea de base descrita a continuación.

Para poder determinar la altura de hinchamiento o de deformación H, así, la distancia de altura entre el material de sustrato con hinchamiento mínimo y el material de sustrato con el hinchamiento máximo (el lugar del hinchamiento máximo está caracterizado con la referencia 15 en la Figura 6), el sistema de sustrato de plástico-recubrimiento 1, 4, 12 se coloca tras la aplicación de la ranura 6 en una atmósfera correspondientemente húmeda, por ejemplo, en un clima con temperatura aumentada, por ejemplo, a 40 °C, y humedad relativa aumentada, por ejemplo, al 90 %, de manera que puede tener lugar un hinchamiento (etapa e)). Antes de la exposición del sistema de sustrato de

plástico-recubrimiento 1, 4, 12 del clima de calor húmedo tiene lugar una primera medición, la denominada línea de base, con el interferómetro a partir de la que pueden detectarse entonces las modificaciones de la superficie. Esta etapa está caracterizada con la letra d) en la descripción general de la invención.

5 La pieza bruta de cristal para gafas 12 se coloca ahora en el clima de calor húmedo durante un tiempo determinado que está adaptado al comportamiento de hinchamiento del plástico 2 e inmediatamente después se mide con el interferómetro. La exposición climática de calor húmedo 16 de la pieza bruta de cristal para gafas 12 con la ranura 6 está representada a modo de esbozo en la Figura 7a). La Figura 7b) muestra el perfil de altura 14a de la superficie de la pieza bruta de cristal para gafas 12 tras la exposición en el caso de que el recubrimiento 4 no muestre prácticamente ningún efecto de barrera para la penetración de humedad, lo cual está indicado en la Figura 7a) por flechas 16 de la misma longitud en el área de la ranura 6 y la superficie 18 no destruida del recubrimiento 4.

10 Una exposición climática de calor húmedo 17 de una pieza bruta de cristal para gafas 12 con ranura 6 en su recubrimiento 4 que presenta un cierto efecto de barrera está representada a modo de esbozo en la Figura 8a). El efecto de barrera del recubrimiento 4 está realizado por flechas 17 acortadas en el área del recubrimiento 4 virgen. La Figura 8b) muestra el perfil de altura 14b de la superficie de la pieza bruta de cristal para gafas 12 tras la exposición a la humedad.

15 Tras la primera medición, la pieza bruta de cristal para gafas 12 se vuelve a colocar opcionalmente durante un tiempo definido en el clima de calor húmedo y después se inicia otra medición. La serie de mediciones se continúa preferentemente hasta el momento en el que casi ya no se comprueba ninguna modificación en el comportamiento de hinchamiento. Así, se detecta el comportamiento de hinchamiento que transcurre temporalmente con el que puede deducirse el comportamiento de barrera del recubrimiento 4.

20 La Figura 9 muestra la dependencia temporal de la altura de deformación H dependiendo del tiempo de almacenamiento en clima de calor húmedo a 40 °C y el 95 % de humedad ambiental relativa. La curva K1 muestra el transcurso para un recubrimiento 4 impermeable al agua. La curva K2 muestra el transcurso para un recubrimiento 4 que deja pasar libremente agua y la curva K3 muestra el transcurso temporal para un recubrimiento con efecto de barrera medio. En el caso del recubrimiento 4 que representa una barrera completa frente al agua, la altura de deformación H aumenta exponencialmente durante las primeras horas y alcanza después de alrededor de 100 horas un valor de saturación de aproximadamente 740 nm. En el caso del recubrimiento 4 que no representa ninguna barrera frente al agua, no puede medirse ninguna deformación. El tercer recubrimiento 4 correspondientemente a K3 presenta un recubrimiento 4 que representa una barrera completa similar al comportamiento de deformación temporal. Sin embargo, el valor de saturación de la altura de deformación H se encuentra en aproximadamente 120 nm.

25 En otra etapa opcional, se aplican sobre el sistema de sustrato-capa 1, 4, 12 una serie o una matriz de ranuras 6a, 6b, 6c ... (Figura 10) con diferentes cargas  $F_{6a}$ ,  $F_{6b}$ ,  $F_{6c}$  ... Las cargas  $F_{6a}$ ,  $F_{6b}$ ,  $F_{6c}$  ... de las ranuras 6a, 6b, 6c ... individuales empiezan con una carga  $F_{6a}$  en la que no se destruye el recubrimiento 4 y finalizan en la carga  $F_{6i}$  con la que se destruye de manera segura el recubrimiento 4. Las cargas  $F_{6b}$ ,  $F_{6c}$ ,  $F_{6d}$  ...  $F_{6h}$  intermedias se seleccionan de manera que desde una carga  $F_{6e}$  determinada del recubrimiento se añade un desgarró 6e. En otras palabras, el recubrimiento 4 se aplica con una carga  $F_{6e}$  de manera que la deformación permanente da lugar a un desgarró de capa. A continuación, como se ha descrito anteriormente, el sistema de sustrato-recubrimiento 1, 4, 12 se vuelve a colocar en el clima de calor húmedo mencionado y se mide mediante el interferómetro tras un tiempo definido. La Figura 11 muestra un perfil de altura bidimensional registrado con un interferómetro de la sección según la Figura 10 tras realizar la exposición del sustrato a un clima de calor húmedo a 40 °C y el 95 % de humedad ambiental relativa.

30 A partir de una cierta carga  $F_{6e}$  en la que el recubrimiento 4 se rompe por primera vez, entonces puede tener lugar un hinchamiento. La ranura 6e que se ha introducido con carga de rotura está marcada con la referencia X en la Figura 11. Con este método puede formularse una afirmación del comportamiento de carga de rotura del recubrimiento.

35 Los resultados encontrados se pueden explicar como sigue:

40 la ranura que se aplica sobre el sistema de sustrato-recubrimiento 1, 4, 12 sirve como puerto de entrada para la humedad que puede absorber el sustrato 1 (Figuras 3 y 4). La posibilidad de que el sustrato 1 pueda absorber humedad se crea por que, antes de la carga con humedad, el sustrato 1 se almacena un tiempo suficiente en un clima definitivamente seco (etapa de acondicionamiento b)).

Ahora, si el sustrato 1 se carga con humedad a través de la ranura y el recubrimiento 4 presenta una barrera para la humedad, se hincha en los alrededores de la ranura 6 del plástico 2 a un cierto nivel, lo cual puede medirse entonces con el interferómetro como perfil de líneas de altura (Fig. 5) o como corte a través de este perfil de líneas de altura (Fig. 6).

55 Ahora, si el recubrimiento 4 que se encuentra sobre el sustrato 1 está exento de barreras frente a la humedad, es decir, la humedad puede pasar libremente a través de este, el sustrato 1 se hincha de manera uniforme en todos los puntos (Fig. 7b)). Como resultado, no puede medirse con el interferómetro ninguna diferencia de altura entre la ranura 6 y el entorno.

Si el recubrimiento 4 representa una barrera para la humedad, en el lugar de la ranura 6 penetra más humedad en el sustrato 1 con el resultado de que en el lugar de la ranura 6 puede medirse un aumento considerable (Fig. 8b)).

Por lo tanto, hay tres posibilidades distintas:

5 En el caso de una barrera total del recubrimiento frente al medio (agua), se produce una altura de deformación H máxima (curva K1 en la Fig. 9). Sin barrera, es decir, el recubrimiento 4 permite pasar libremente al medio, no puede medirse ninguna deformación (curva K2 en la Fig. 9). En el caso de una barrera media, se produce una curva K3 que se encuentra entre estas dos curvas K1 y K2.

10 La medición del comportamiento de hinchamiento a través del tiempo t correspondientemente a la Fig. 9 y la sensibilidad de carga, como está representado, por ejemplo, en la Fig. 11, proporcionan información sobre la velocidad de hinchamiento, sobre la fuerza del efecto de barrera del recubrimiento 4 para el medio humedad, sobre la sensibilidad del sistema de sustrato-recubrimiento 1, 4, 12 frente al medio humedad y permiten, con ello, formular afirmaciones que corresponden a un comportamiento real en la aplicación diaria (como, por ejemplo, en cristales para gafas).

15 Por último, la Figura 12 muestra un ejemplo de realización de un dispositivo 20 de acuerdo con la invención para determinar un efecto de barrera de un recubrimiento 4 sobre una pieza bruta de cristal para gafas 12. El dispositivo 20 comprende un equipo de facilitación de sustrato en forma de un carro 21 con una superficie de contacto 22. El carro 21 se encuentra sobre un equipo de transporte 23 en forma de una cinta transportadora 24 con una pluralidad de pasadores 25, 26, 27 para poder conducir el carro 21 desde la cinta transportadora 24 a diferentes equipos de tratamiento y de medición y desde ahí volver a moverlo de vuelta a la cinta transportadora 24. Entre los  
20 diferentes equipos de tratamiento y de medición figuran un equipo de acondicionamiento en forma de una cámara climatizada 28, una herramienta ranuradora de diamante 29 así como un interferómetro 30.

Aparte de eso, el dispositivo 20 comprende un equipo de control electrónico no representado en la Figura 12 para controlar el equipo de transporte 24 y la funcionalidad de los componentes restantes, o sea, la cámara climatizada 28, la herramienta ranuradora de diamante 29 así como el interferómetro 30.

25 El dispositivo 20 puede accionarse de la manera descrita a continuación:

en una etapa a), se facilita una pieza bruta de cristal para gafas 12 sobre la superficie de contacto 22 del carro 21. La pieza bruta de cristal para gafas 12 comprende un sustrato 1 provisto de un recubrimiento 4, que modifica su volumen en el caso del contacto con agua o vapor de agua.

30 El pasador 25 arrastra la pieza bruta de cristal para gafas 12 a la cámara climatizada 28. En la cámara climatizada 28 se realiza correspondientemente a la etapa de procedimiento b) de acuerdo con la invención un acondicionamiento de la pieza bruta de cristal para gafas 12 de la manera descrita al principio a través de la exposición a un clima normal de 23 °C y el 50 % de humedad ambiental relativa durante 72 horas.

35 Tras este tiempo, se vuelve a transportar la pieza bruta de cristal para gafas 12 mediante el pasador 25 de vuelta al equipo de transporte 23. El carro 21 se mueve entonces hasta el pasador 27. El pasador 27 desplaza el carro 21 por debajo de la herramienta ranuradora de diamante 29. La pieza bruta de cristal para gafas 12 se fija en este borde lateral mediante una pinza de tres dedos 31. Entonces, correspondientemente a la etapa c) de acuerdo con la invención, se realiza una eliminación del recubrimiento 4 de una primera superficie parcial del sustrato 1.

Acto seguido, la pinza de tres dedos 31 vuelve a depositar la pieza bruta de cristal para gafas 12 sobre la superficie de contacto 22 del carro 21 y el pasador 27 vuelve a pasar el carro 21 a la cinta transportadora 24.

40 La cinta transportadora 24 transporta el carro 21 con la pieza bruta de cristal para gafas 12 hasta el pasador 26 que pasa el carro 21 para determinar un primer perfil de altura en el interferómetro 30 (etapa d)).

A continuación, la pieza bruta de cristal para gafas 12 se vuelve a transportar a la cámara climatizada 28 de la manera descrita anteriormente. La pieza bruta de cristal para gafas 12 se expone durante 10 minutos a un clima de calor húmedo de 40 °C y el 90 % de humedad ambiental relativa (etapa e)).

45 Acto seguido, se realiza un transporte hacia el interferómetro 30 con cuya ayuda correspondientemente a la etapa f) se registra un segundo perfil de altura de la superficie de la pieza bruta de cristal para gafas 12 en el entorno de la ranura 6 (etapa f)).

Las últimas etapas e) y f) se llevan a cabo reiteradamente hasta que ya no puede comprobarse ninguna modificación significativa del perfil de altura medido.

50 Por lo tanto, está demostrado que el procedimiento descrito anteriormente también puede llevarse a cabo de manera automatizada.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para determinar un efecto de barrera de un recubrimiento (4) para un medio (16, 17) con las siguientes etapas:
- 5 a) facilitar el recubrimiento sobre una superficie de un sustrato (1) que modifica su volumen en el caso del contacto con el medio (16, 17),
- b) acondicionar el sustrato (1) con el recubrimiento (4),
- 10 c) eliminar el recubrimiento (4) de una primera superficie parcial (6) del sustrato (1), permaneciendo el recubrimiento (4) sobre una segunda superficie parcial del sustrato (1), presentando la primera superficie parcial (6) una extensión (L) limitada en una primera dirección por el recubrimiento (4) restante sobre la segunda superficie parcial,
- d) determinar un primer perfil de altura de una superficie del recubrimiento (4) sobre la segunda superficie parcial y la primera superficie parcial (6) del sustrato (1) en una trayectoria a lo largo de la primera dirección,
- e) exponer la superficie del recubrimiento (4) restante y la primera superficie parcial (6) del sustrato (1) al medio (16, 17),
- 15 f) determinar un segundo perfil de altura de la superficie del recubrimiento (4) sobre la segunda superficie parcial y la primera superficie parcial (6) del sustrato (1) en la trayectoria a lo largo de la primera dirección y/o determinar una primera diferencia de perfil de altura (H) de la superficie del recubrimiento (4) sobre la segunda superficie parcial y la primera superficie parcial (6) del sustrato (1) en la trayectoria a lo largo de la primera dirección en comparación con el perfil de altura anteriormente determinado.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la eliminación del recubrimiento (4) de acuerdo con la etapa c) se lleva a cabo con una herramienta ranuradora, especialmente una herramienta ranuradora de diamante (7, 29) que se guía con remoción de material a lo largo de la primera dirección.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la primera superficie parcial (6) presenta una extensión (B) en una segunda dirección y por que la extensión (L) de la primera superficie parcial (6) en la primera dirección es al menos diez veces mayor que la extensión (B) de la primera superficie parcial (6) en la segunda dirección.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, antes de determinar el primer perfil de altura de acuerdo con la etapa d), una tercera superficie parcial no provista de la primera superficie parcial (6) del sustrato (1) idéntica pero no provista del recubrimiento se provee de una barrera impermeable para el medio (16, 17).
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la determinación del primer perfil de altura de acuerdo con la etapa d) y/o la determinación del segundo perfil de altura y/o de la primera diferencia de perfil de altura de acuerdo con la etapa f) se lleva a cabo con ayuda de un interferómetro (30).
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la secuencia de las etapas e) y f) se lleva a cabo repetidamente.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la secuencia de las etapas e) y f) se lleva a cabo repetidamente hasta que se cumple un criterio de terminación.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el criterio de terminación, en el caso en el que en la etapa f) se determine una primera diferencia de perfil de altura (H), consiste en que la primera diferencia de perfil de altura (H) se encuentra por debajo de un valor umbral predeterminado.
- 40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la eliminación del recubrimiento en la etapa c) se lleva a cabo completamente hasta la superficie del sustrato (1).
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la secuencia de las etapas c) a f) se lleva a cabo reiteradamente de manera local y yuxtapuesta, llevándose a cabo en distintos grados la eliminación del recubrimiento (4) en las respectivas etapas c) en las secuencias llevadas a cabo de manera local y yuxtapuesta.
- 45 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la eliminación del recubrimiento en las respectivas etapas c) se lleva a cabo con diferente carga en las secuencias llevadas a cabo de manera local y yuxtapuesta.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por que la eliminación del recubrimiento (4) en una de las respectivas etapas c) en las secuencias llevadas a cabo de manera local y yuxtapuesta se lleva a cabo completamente hasta la superficie del sustrato (1).
- 50

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que la eliminación del recubrimiento (4) en al menos una de las respectivas etapas c) en las secuencias llevadas a cabo de manera local y yuxtapuesta no se lleva a cabo completamente hasta la superficie del sustrato (1).
- 5 14. Dispositivo (20) para determinar un efecto de barrera de un recubrimiento (4) para un medio (16, 17) con los siguientes componentes:
- a) un equipo de facilitación (21) para facilitar el recubrimiento (4) sobre un sustrato (1) que modifica su volumen en el caso del contacto con el medio (16, 17),
- b) un equipo de acondicionamiento (28) para acondicionar el sustrato (1) con el recubrimiento (4),
- 10 c) un equipo de eliminación (7, 29) para eliminar el recubrimiento (4) de una primera superficie parcial (6) del sustrato (1), de manera que el recubrimiento permanece sobre una segunda superficie parcial del sustrato (1) y de manera que la primera superficie parcial (6) presenta en una primera dirección una extensión (L) limitada por el recubrimiento (4) restante sobre la segunda superficie parcial,
- d) un equipo de determinación (30) para determinar un primer perfil de altura de una superficie del recubrimiento (4) sobre la segunda superficie parcial y la primera superficie parcial (6) del sustrato (1) en una trayectoria a lo largo de la primera dirección,
- 15 e) un equipo de exposición (28) para exponer la superficie del recubrimiento (4) restante y la primera superficie parcial (6) del sustrato (1) al medio (16, 17),
- f) un equipo de determinación (30) para determinar un segundo perfil de altura de la superficie del recubrimiento (4) sobre la segunda superficie parcial y la primera superficie parcial (6) del sustrato (1) en la trayectoria a lo largo de la primera dirección y/o para determinar una primera diferencia de perfil de altura (H) de la superficie del recubrimiento (4) sobre la segunda superficie parcial y la primera superficie parcial (6) del sustrato (1) en la trayectoria a lo largo de la primera dirección en comparación con el perfil de altura anteriormente determinado.
- 20
15. Programa informático con código de programación para llevar a cabo todas las etapas de procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13 en un dispositivo según la reivindicación 14 si el programa informático se carga en un ordenador y/o se ejecuta en un ordenador que controla el dispositivo.
- 25

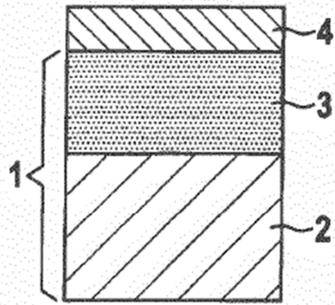


Fig. 1

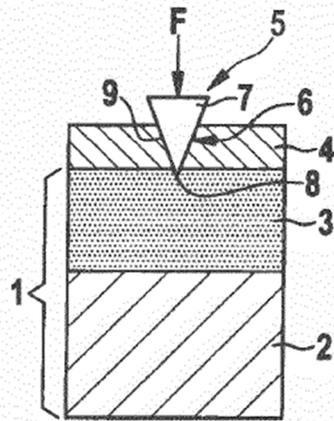


Fig. 2

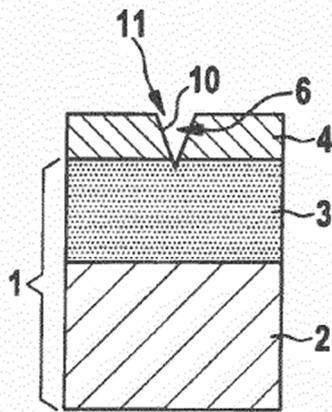


Fig. 3

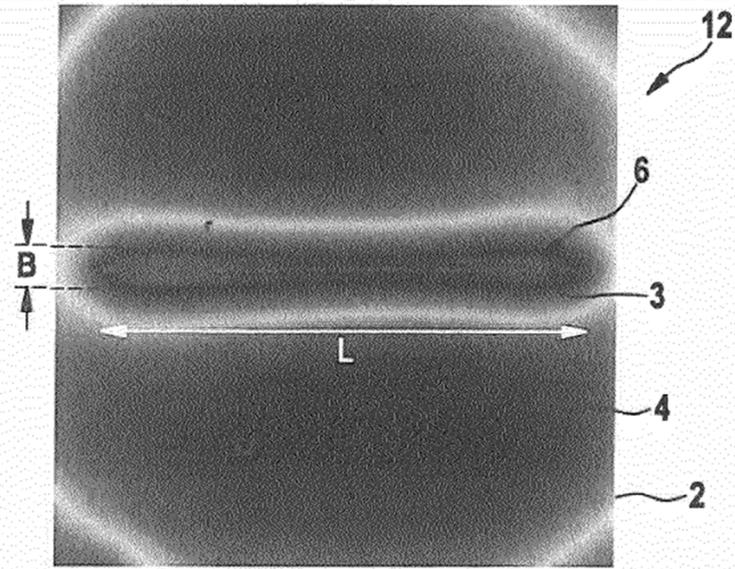


Fig. 4

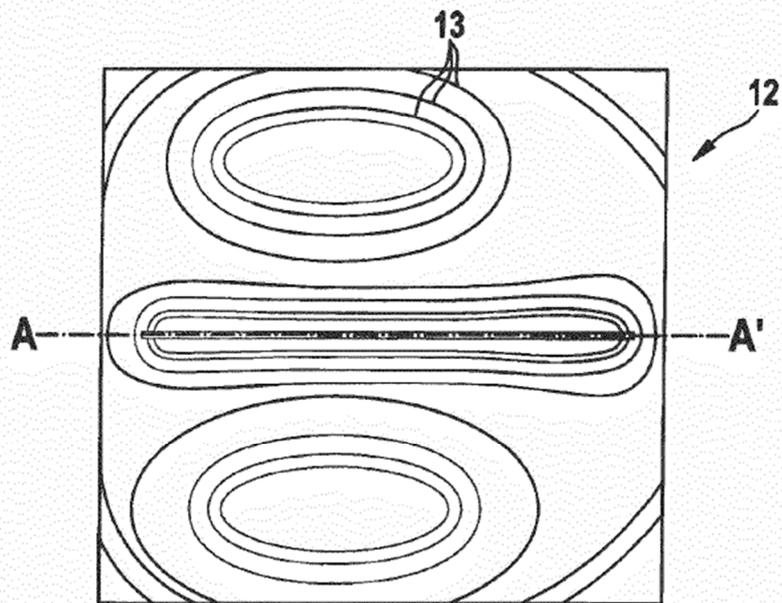


Fig. 5

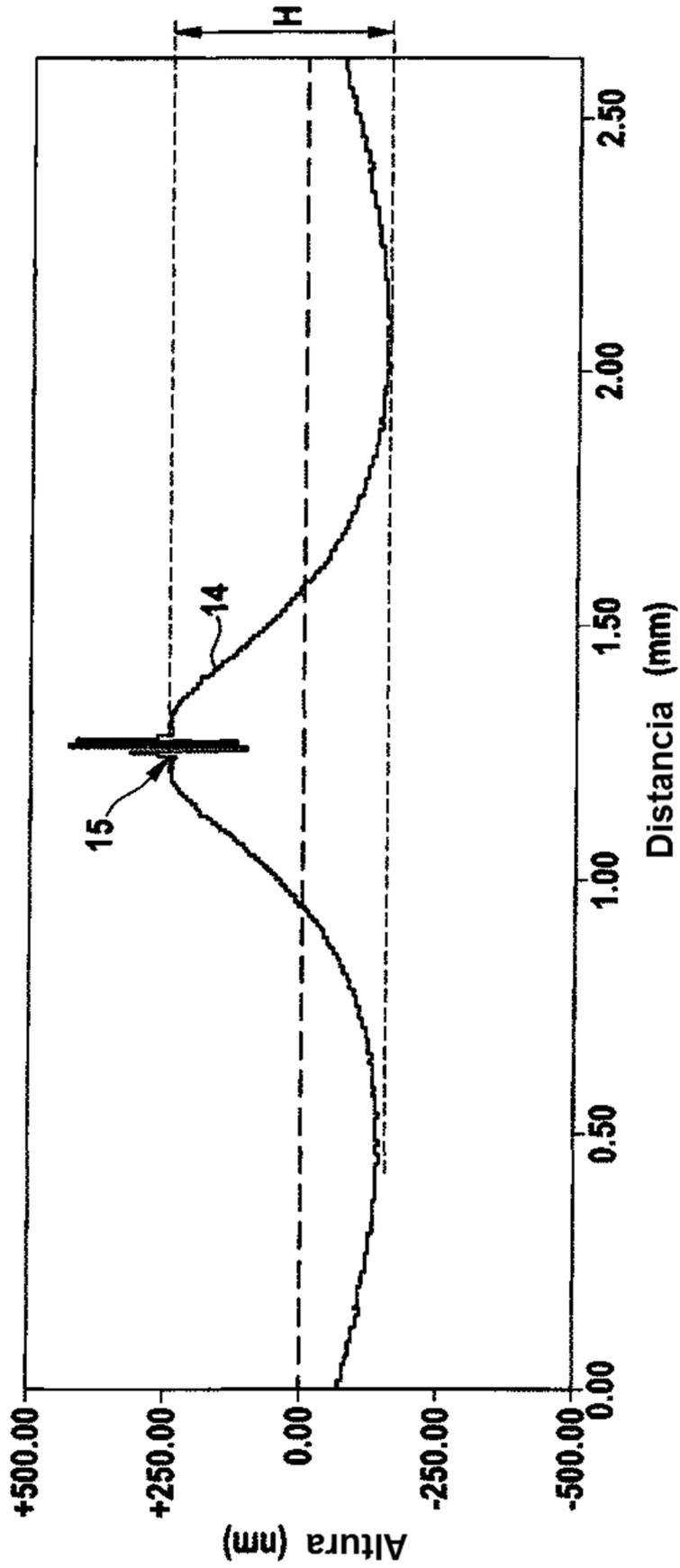


Fig. 6

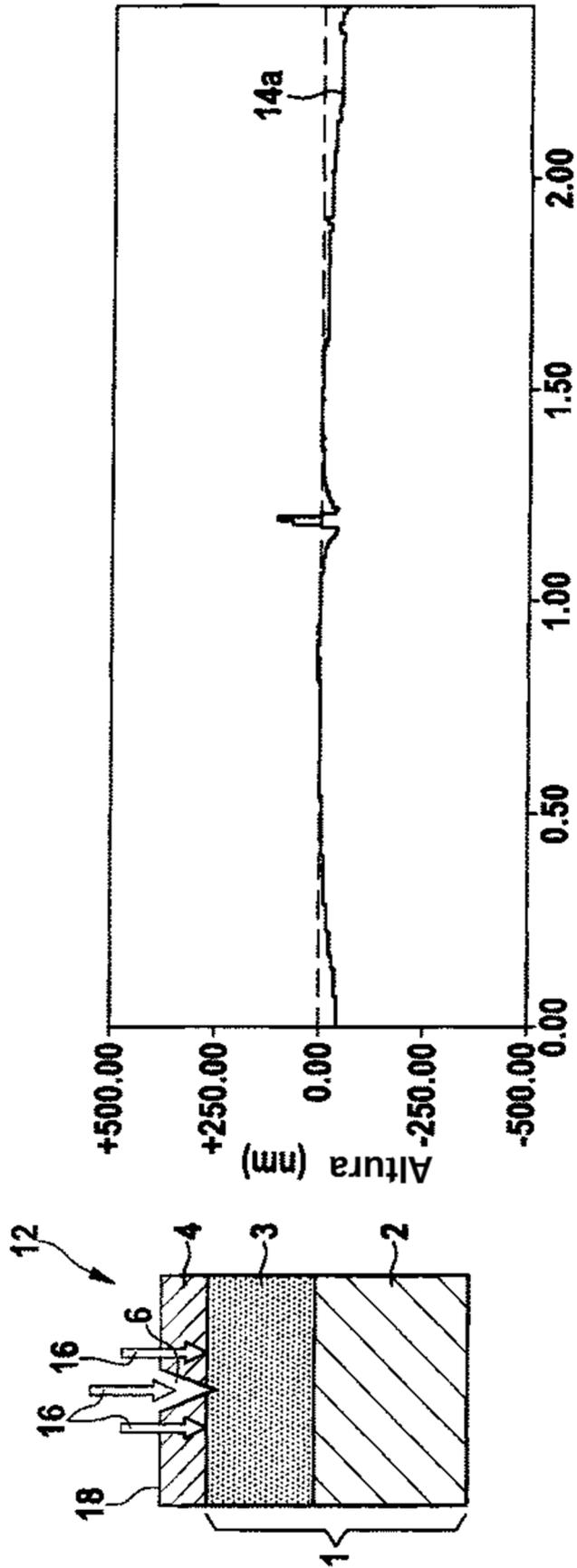


Fig. 7a

Fig. 7b

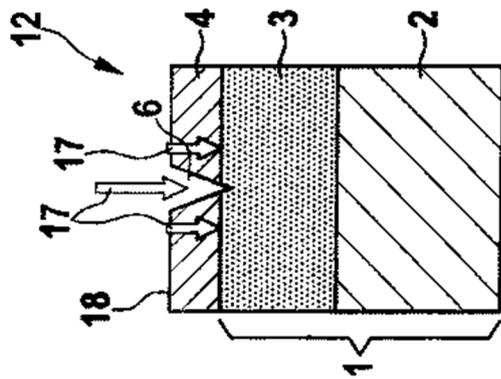


Fig. 8a

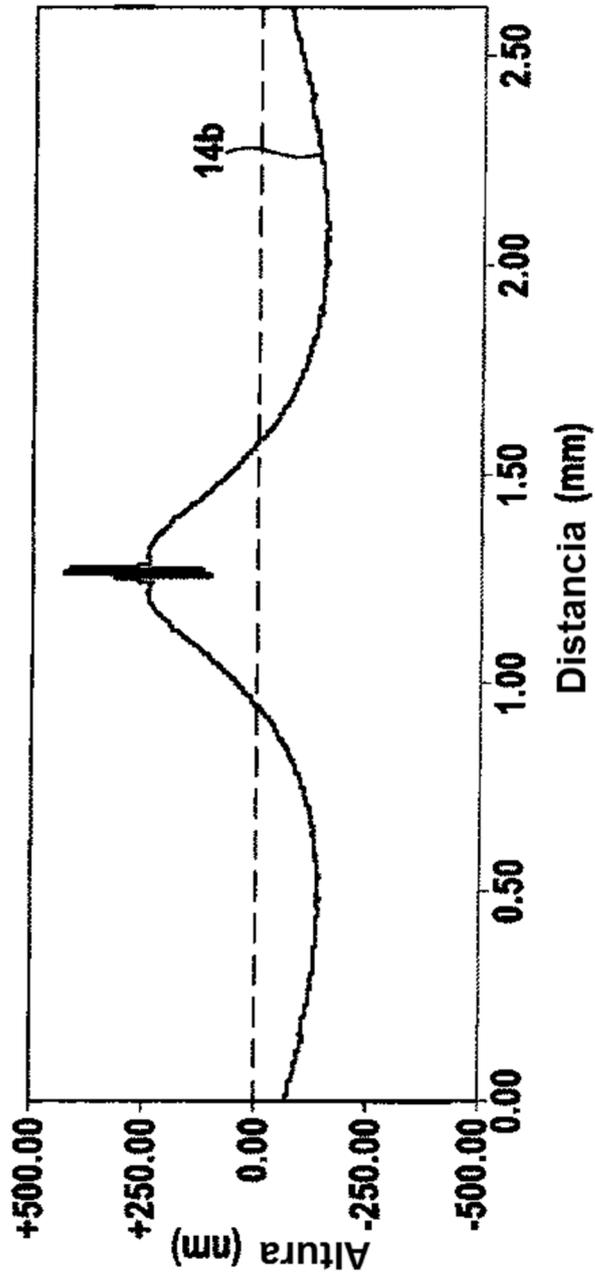


Fig. 8b

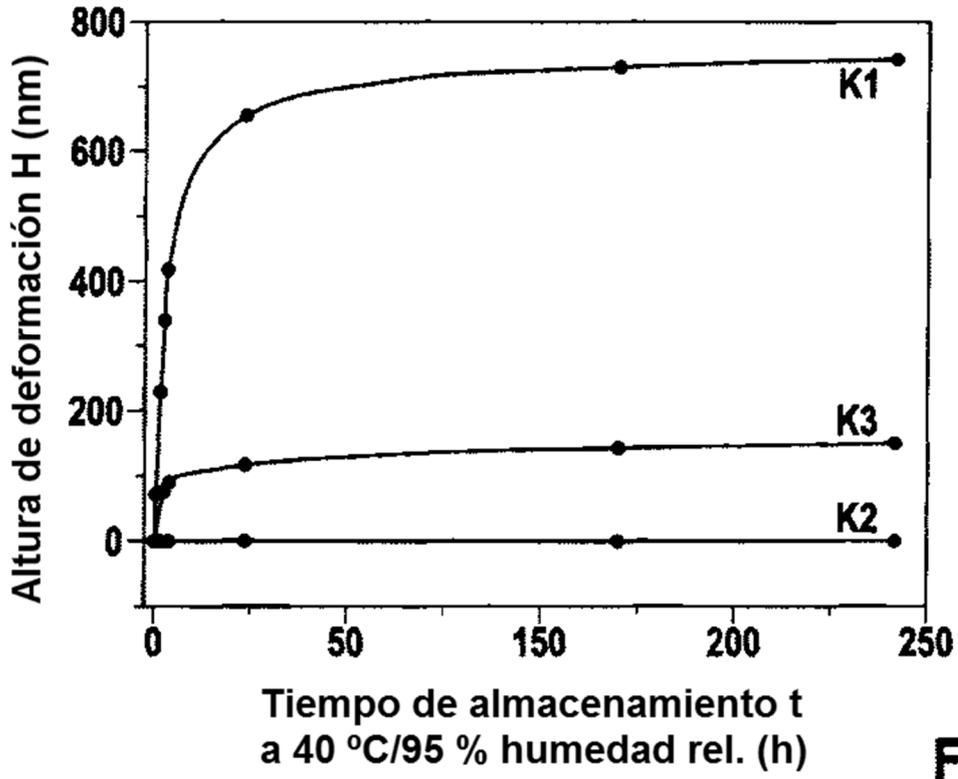


Fig. 9

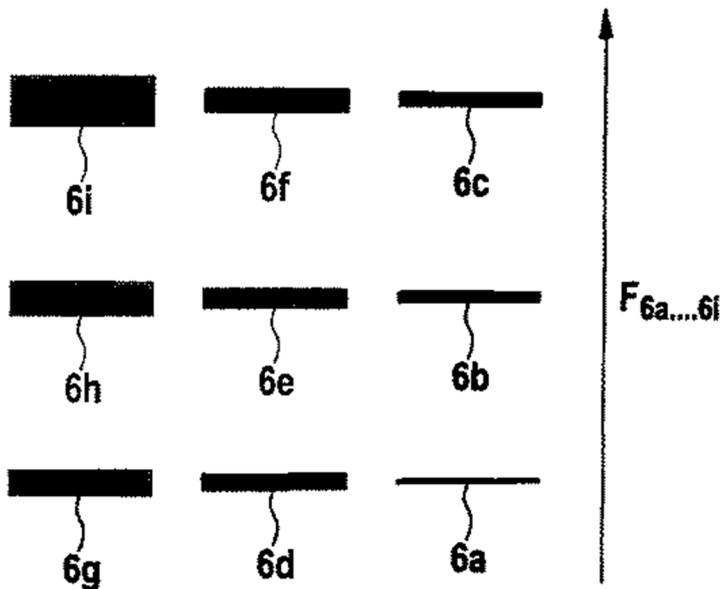


Fig. 10

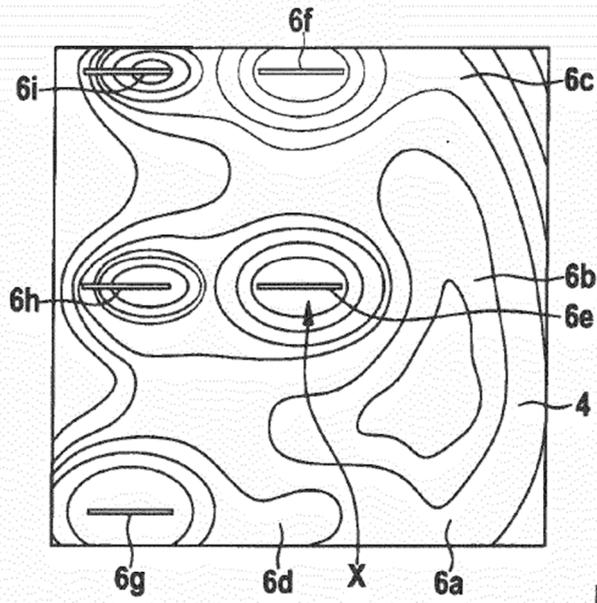


Fig. 11

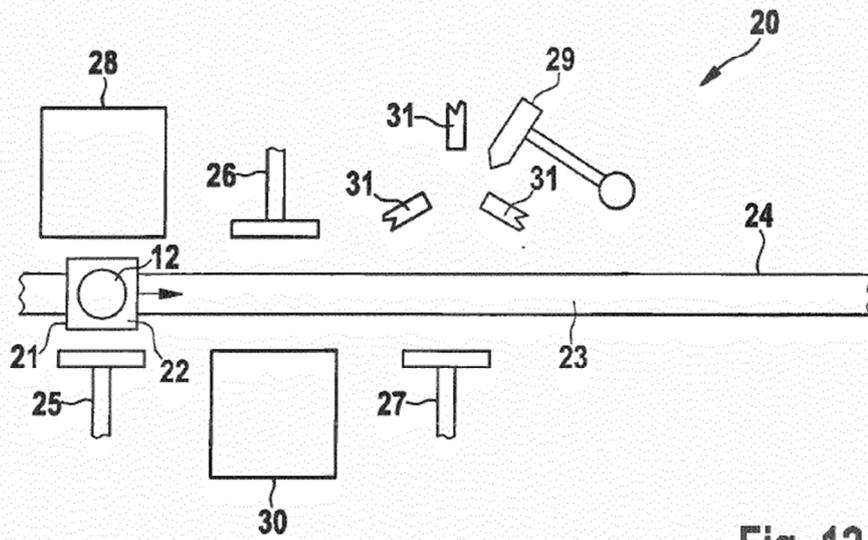


Fig. 12