



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①Número de publicación: 2 813 338

(51) Int. CI.:

H05B 33/14 (2006.01) F21K 9/27 (2006.01) H05B 33/08 (2010.01) F21K 9/64 (2006.01) H05B 33/04 (2006.01) F21Y 115/10 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01) **F21V 9/30** (2008.01) H01L 33/58 (2010.01) **F21V 3/12** (2008.01) F21S 8/06 H01J 1/63 (2006.01) H01J 1/68 (2006.01)

(2010.01)

H01L 33/50

F21K 9/232 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

05.07.2013 PCT/IB2013/055511 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:

(87) Fecha y número de publicación internacional: 09.01.2014 WO14006597

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 05.07.2013 E 13762576 (0)

17.06.2020 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 2870831

(54) Título: Una pila de capas que comprende material luminiscente, una lámpara, una luminaria y un método de fabricación de la pila de capas

(30) Prioridad:

05.07.2012 US 201261668052 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 23.03.2021

(73) Titular/es:

SIGNIFY HOLDING B.V. (100.0%) **High Tech Campus 48** 5656 AE Eindhoven, NL

(72) Inventor/es:

HIKMET, RIFAT ATA MUSTAFA; **VAN BOMMEL, TIES;** WEGH, RENÉ THEODORUS y **VAN HAL, PAULUS ALBERTUS**

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

DESCRIPCIÓN

Una pila de capas que comprende material luminiscente, una lámpara, una luminaria y un método de fabricación de la pila de capas

5

Una pila de capas que comprende material luminiscente, una lámpara, una luminaria y un método de fabricación de la pila de capas.

Campo de la invención

10

La invención se refiere a una pila de capas que comprende una capa con un material luminiscente.

Antecedentes de la invención

En muchas aplicaciones de iluminación se sugiere el uso de material luminiscente en una configuración remota. Muchos materiales luminiscentes, y más en concreto los fósforos orgánicos, tienen un problema asociado con la estabilidad fotoquímica. Especialmente los fósforos orgánicos se deterioran cuando se iluminan y cuando se exponen al oxígeno. Para evitar el rápido deterioro del material, se requiere una protección contra el oxígeno. Por tanto, para garantizar una vida útil razonable de una fuente luminosa en la que se usan dichos materiales luminiscentes, el material luminiscente debe protegerse contra el oxígeno.

Otros materiales luminiscentes, como los puntos cuánticos, también son sensibles al oxígeno y se distorsionan bajo la influencia del oxígeno incluso sin estar iluminados. El documento US2011/037926 divulga una pila de capas que comprende una capa de fósforo. El documento WO 2012/085780 divulga materiales poliméricos de baja transmisión de oxígeno y un dispositivo emisor de luz que utiliza los mismos.

25

30

En la patente US7839072 se propone una solución para proteger los fósforos orgánicos contra el aire ambiental. El documento divulga una lámina laminada translúcida que incluye al menos un tipo de fósforo orgánico que está configurado para convertir la luz a otro color y dos miembros transmisores de luz para sellar el fósforo orgánico. Los miembros transmisores de luz son dos placas dispuestas en paralelo y el fósforo orgánico está dispuesto para mantenerse entre las mismas. En la circunferencia de las dos placas, la abertura entre las dos placas está sellada herméticamente para evitar el deterioro del fósforo orgánico bajo la influencia del aire ambiental. Las dos placas están hechas de vidrio.

35

La lámina laminada translúcida de la patente citada es una solución relativamente cara para proteger los fósforos orgánicos. El uso de vidrio y el requisito de sellar herméticamente la abertura entre las placas de vidrio en la circunferencia de las dos placas dan como resultado un proceso de fabricación relativamente costoso y el uso de materiales relativamente caros. Además, el uso de vidrio da como resultado una configuración no flexible y la lámina laminada translúcida tiene una forma plana.

40

Resumen de la invención

Es un objeto de la invención proporcionar una solución rentable para proteger una capa con material luminiscente contra la influencia del oxígeno ambiental.

45

Un primer aspecto de la invención proporciona una pila de capas. Un segundo aspecto de la invención proporciona una lámpara, un tercer aspecto de la invención proporciona una luminaria y un cuarto aspecto de la invención proporciona un método para fabricar una pila de capas. Modos de realización ventajosos se definen en las reivindicaciones dependientes.

50

Una pila de capas conforme al primer aspecto de la invención comprende una primera capa externa, una segunda capa externa y una capa luminiscente. La primera capa externa y la segunda capa externa son de un material polimérico transmisor de luz y tienen una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30 cm³/(m²-día) medida bajo temperatura y presión estándar (STP). La capa luminiscente está intercalada entre la primera capa externa y la segunda capa externa y comprende un polímero matriz transmisor de luz y un material luminiscente que está configurado para absorber luz de acuerdo con un espectro de absorción y convertir una porción de la luz absorbida en luz de un espectro de emisión de luz.

55

60

El suministro de material luminiscente en un polímero matriz en la capa luminiscente es una primera medida para proteger el material luminiscente contra la influencia del aire ambiental y, más específicamente, el oxígeno en el aire. Sin embargo, el material luminiscente, que está presente cerca de la superficie del material polimérico matriz, aún recibirá demasiado oxígeno y se deteriorará. Una segunda medida es el uso de dos capas transmisoras de luz con propiedades de barrera. Al intercalar la capa luminiscente entre esas dos capas, el material luminiscente dentro de la capa luminiscente queda expuesto a menos oxígeno. Las dos capas con propiedades de barrera forman la primera capa externa y la segunda capa externa de la pila de capas y las dos capas externas están hechas de un material polimérico transmisor de luz. Por tanto, la luz puede transmitirse a través de las capas externas. Las propiedades de

barrera de las capas externas se relacionan principalmente con la permeabilidad de la capa para el oxígeno. La tasa de transmisión de oxígeno de la primera capa externa y de la segunda capa externa es inferior a 30 cm³/(m²·día) en condiciones estándar de temperatura y presión (STP, definido por la IUPAC como T=273,15K 0° C) y p=1 bar) y si la tasa de transmisión de oxígeno es inferior a este valor, la cantidad de oxígeno que puede penetrar a través de una o más capas de la pila hacia el material luminiscente se reduce considerablemente. Por tanto, la capa luminiscente tendrá una vida útil relativamente larga.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Cabe señalar que la tasa de transmisión de oxígeno es la tasa de transmisión de oxígeno de la capa, lo que significa que, independientemente del grosor de la capa, la tasa de transmisión de oxígeno debe estar por debajo del valor especificado. Por tanto, en condiciones estándar de temperatura y presión, no se pueden transferir más de 30 cm³ de oxígeno a través de 1 m² de dicha capa por día. En la bibliografía, se pueden encontrar configuraciones de medición estándar para medir la tasa de transmisión de un gas específico a través de una capa. Cada material tiene una permeabilidad de oxígeno específica que en general se específica mediante la unidad cm³·mm/(m²·día·bar). Por tanto, el grosor de la capa relaciona la tasa de transmisión de oxígeno con la permeabilidad al oxígeno del material del cual se fabrica la capa y con la diferencia de presión.

El término "intercalada entre" significa que la capa luminiscente está entre la primera capa externa y la segunda capa externa y que la capa luminiscente se aplica a estas capas externas. Puede incluir situaciones en las que las capas están en contacto directo entre sí, y puede incluir el uso de un adhesivo que acople las capas entre sí. Otros términos que describen la misma configuración son: la capa luminiscente está revestida en lados opuestos con las capas externas respectivas, o las capas externas respectivas están laminadas en lados opuestos de la capa luminiscente.

El uso de un polímero matriz y un material polimérico transmisor de luz da como resultado varias ventajas. Los materiales adecuados tienen un precio bajo y, por tanto, pueden dar como resultado una solución rentable para proteger el material luminiscente. Además, el método de fabricación para la fabricación de la pila de capas es relativamente barato, el uso de materiales poliméricos permite, por ejemplo, el uso de moldeo por coinyección y de coextrusión. El moldeo por coinyección y la coextrusión son un método de producción relativamente rentable para la fabricación de láminas que comprenden diferentes capas. Por tanto, además de la ventaja de coste en base a los materiales usados, el método de fabricación adecuado lleva a una ventaja de coste adicional.

Otras ventajas del uso de material polimérico son: la pila de capas se puede hacer flexible, lo cual es ventajoso en la aplicación en donde la pila de capas se usa, por ejemplo, en una configuración curva; la pila de capas también se puede fabricar en diferentes formas, como, por ejemplo, la forma de la superficie de un tubo, la forma de la superficie de una esfera o la forma de una lente. Por tanto, además de las propiedades de conversión de luz del material luminiscente, la pila de capas puede configurarse para tener características específicas de refracción de luz.

Además, el polímero matriz y el material polimérico transmisor de luz permiten un corte fácil de la pila de capas y se pueden cortar formas específicas relativamente eficientes de una lámina grande de la pila de capas de acuerdo con la invención. Por ejemplo, se pueden cortar formas circulares de la lámina grande para usarlas en una lámpara o luminaria. Las técnicas alternativas para sellar (herméticamente) una capa con un material luminiscente generan costes de fabricación mucho más altos cuando se deben fabricar dichas formas. Además, cuando el corte se realiza por calor, el material de la primera capa externa y la segunda capa externa se sueldan entre sí y automáticamente forma un sellado en los bordes de corte.

En este contexto, cabe señalar que los términos usados "pila" y "capa(s)" no implican que la pila de capas reivindicada sea plana (sigue un plano plano). El uso del término capa implica que la capa es relativamente delgada en comparación con su anchura y longitud. El término pila implica que dos o más capas (en este caso específico, tres o más capas) están dispuestas una encima de la otra. "Capas que están dispuestas una encima de la otra" implica que la dimensión más delgada de las capas (el grosor) está, localmente, dispuesta en la misma dirección. En la pila, las capas no son por definición del mismo tamaño. En la pila de capas de la invención, la capa luminiscente está intercalada al menos entre la primera capa externa y la segunda capa externa, lo que implica que las capas luminiscentes tienen el mismo tamaño (anchura/longitud) que las capas externas respectivas, o es menor que una o más de las capas externas. El grosor de las capas en la pila de capas puede ser diferente.

En este contexto, el espectro de absorción y el espectro de emisión de luz pueden, por ejemplo, comprender un color primario que tiene un ancho de banda específico alrededor de una longitud de onda predefinida, o pueden, por ejemplo, comprender una pluralidad de colores primarios. En este contexto, los espectros también pueden incluir luz no visible, como la luz ultravioleta. La luz de un color primario, por ejemplo, incluye luz Roja, Verde, Azul, Amarilla y Ámbar. La luz de los espectros también puede comprender mezclas de colores primarios, como Azul y Ámbar, o Azul, Amarillo y Rojo.

El material polimérico de la primera capa externa y la segunda capa externa y del polímero matriz son al menos transmisores de luz, lo que significa que al menos una porción de la luz, que incide en el material, se transmite a través del material y se emite al ambiente. Por tanto, la pila de capas puede ser total o parcialmente transparente, o

puede ser translúcida. En un modo de realización, los materiales de transmisión de luz transmiten al menos el 80% de la luz que penetra en el material, y solo una cantidad limitada de luz es absorbida en la pila de capas.

- Opcionalmente, el material de la primera capa externa y el material de la segunda capa externa tienen una permeabilidad al oxígeno inferior a 3 cm³·mm/(m²·día·bar). Con materiales que tienen una permeabilidad al oxígeno tan baja es relativamente fácil de fabricar pilas de capas de las cuales la primera capa externa y la segunda capa externa tienen una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30 cm³/(m²·día) bajo temperatura y presión estándar (STP).
- Opcionalmente, el material luminiscente comprende al menos uno de un fósforo orgánico, un punto cuántico, una barra cuántica o un tetrápodo cuántico. Los fósforos orgánicos se deterioran relativamente rápido bajo la influencia del oxígeno y la luz. En la pila de capas, los fósforos orgánicos están bien protegidos contra el oxígeno contra costes relativamente bajos. Los puntos cuánticos, las barras cuánticas y los tetrápodos cuánticos se deterioran bajo la influencia del oxígeno y, por tanto, la primera capa externa y la segunda capa externa proporcionan una capa de protección ventajosa para estos materiales luminiscentes. Los puntos cuánticos, las barras cuánticas y los tetrápodos cuánticos son partículas que muestran confinamiento cuántico y tienen al menos en una dimensión un tamaño en el rango de nanómetros. El confinamiento cuántico significa que las partículas tienen propiedades ópticas que dependen del tamaño de las partículas.
- Los fósforos orgánicos tienen una alta eficiencia cuántica y, a menudo, son transparentes, lo que evita la dispersión no deseada y aumenta la eficiencia. Los materiales luminiscentes orgánicos tienen más ventajas. La posición y el ancho de banda del espectro de luminiscencia se pueden diseñar con facilidad para que estén en cualquier lugar del rango visible. Por ello, es relativamente fácil fabricar una fuente luminosa que emita luz blanca con alta eficacia.
- Opcionalmente, la capa luminiscente comprende un material luminiscente adicional que está configurado para absorber luz de acuerdo con un espectro de absorción adicional y convertir una porción de la luz absorbida en luz de un nuevo espectro de emisión de luz. Por tanto, se proporciona más de un material luminiscente en la capa luminiscente y la pila de capas también proporciona una protección eficiente y rentable contra el oxígeno para el material luminiscente adicional. Además, el uso de más de un material luminiscente permite la generación de más colores de luz y, por tanto, de emisiones de luz con un índice de reproducción cromática más alto.
 - Opcionalmente, el material luminiscente y el material luminiscente adicional se proporcionan como una mezcla de materiales en una sola capa. Como alternativa, el material luminiscente se proporciona en una primera subcapa y el material luminiscente adicional se proporciona en una segunda subcapa. Las subcapas forman la capa luminiscente. Además, en la capa luminiscente, dos o más materiales luminiscentes diferentes pueden separarse en el espacio dentro de la capa luminiscente, por ejemplo, en forma de píxeles de un color específico.

35

60

- Opcionalmente, el material polimérico transmisor de luz comprende al menos uno de: tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN), cloruro de polivinilideno (PVDC), fluoruro de polivinilideno (PVDF), alcohol etileno vinílico (EVOH), tereftalato de polibutileno (PBT), poli acrilo nitrilo (PAN) y nylon6 (PA6). Los materiales de este modo de realización opcional transmiten luz y, en la mayoría de los casos, son transparentes. Además, tienen una permeabilidad al oxígeno relativamente baja que es inferior a 3 cm³·mm/(m²·día·bar). Por tanto, los materiales son una barrera efectiva para proteger el material luminiscente de la capa luminiscente contra el oxígeno. Cabe señalar que en lugar del término nylon6 también se puede usar el término policaprolactama.
 - Opcionalmente, el polímero matriz comprende al menos uno de: tereftalato de polietileno (PET), polimetacrilato de metilo (PMMA), policarbonato (PC). Estos materiales transmiten luz y es relativamente fácil fabricar una capa de estos materiales que contiene material luminiscente. El precio de coste de estos materiales es relativamente bajo.
- 50 Opcionalmente, el material polimérico transmisor de luz y el polímero matriz comprenden el mismo material polimérico
- Opcionalmente, el material polimérico transmisor de luz y el polímero matriz comprende tereftalato de polietileno (PET). El PET es un material relativamente barato que forma una barrera suficiente para el oxígeno en la pila de capas de acuerdo con el primer aspecto de la invención. Además, si todas las capas tienen el mismo material polimérico, es aún más eficiente fabricar la pila de capas en comparación con una situación en donde el material de las capas externas respectivas es diferente del polímero matriz de la capa luminiscente. Además, la interfaz entre las diferentes capas será una interfaz entre capas con un índice de refracción igual y, por consiguiente, no se produce refracción o reflexión no deseada en la interfaz entre las diferentes capas.
 - Opcionalmente, la primera capa externa y/o la capa luminiscente comprende además partículas de al menos uno de los grupos de partículas de dispersión, partículas de mejora de la vida útil y fósforos inorgánicos. En aplicaciones específicas, para obtener efectos específicos, es deseable tener partículas de dispersión en la pila de capas para obtener una emisión de luz difusa por la pila de capas. Además, el uso de fósforos inorgánicos da como resultado la generación de un color de luz adicional y un índice de reproducción cromática potencialmente mayor. Ejemplos de partículas de mejora de la vida útil son los captadores que absorben, por ejemplo, el oxígeno que penetra a través

de una o más capas de la pila de capas, y, por tanto, aumenta la vida útil del material luminiscente en la capa luminiscente. Los captadores son un material reactivo que absorbe otros materiales (como gases) a través de una reacción química.

- De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona una lámpara que comprende un emisor de luz y una pila de capas de acuerdo con el primer aspecto de la invención. La pila de capas está dispuesta para recibir luz del emisor de luz.
- De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona una luminaria que comprende una pila de capas de acuerdo con el primer aspecto de la invención o comprende una lámpara de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.
 - La lámpara y la luminaria, respectivamente de acuerdo con el segundo aspecto y el tercer aspecto de la invención, proporcionan los mismos beneficios que la pila de capas de acuerdo con el primer aspecto de la invención y tienen modos de realización similares con efectos similares a los modos de realización correspondientes de la pila.
- De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un método para fabricar una pila de capas. El método comprende las etapas de i) fabricar una capa luminiscente de un polímero matriz que comprende material luminiscente, el material luminiscente está configurado para absorber luz de acuerdo con un espectro de absorción y convertir una porción de la luz absorbida en luz de un espectro de emisión de luz; ii) aplicar una primera capa externa y aplicar una segunda capa externa en ambos lados de la capa luminiscente, la primera capa externa y la segunda capa externa son de un material polimérico transmisor de luz y tienen una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30 cm³/(m²·día) (STP).
- La fabricación de la capa luminiscente puede comprender las subetapas de mezclar material luminiscente con el polímero matriz y fabricar una capa de la mezcla. La creación de una capa se puede realizar mediante un proceso de extrusión, mediante moldeo por inyección o extendiendo la mezcla a lo largo de una superficie y curando la mezcla. La etapa de aplicar la primera capa externa y aplicar la segunda capa externa en ambos lados de la capa luminiscente puede realizarse usando técnicas de laminación, moldeo por coinyección o coextrusión.
 - Las técnicas expuestas para realizar las etapas del método de fabricación de la pila de capas son tecnologías de producción relativamente baratas y, por tanto, pueden dar como resultado una pila de capas relativamente barata.
- Estos y otros aspectos de la invención son evidentes a partir de y se aclararán haciendo referencia a los modos de realización descritos de aquí en adelante.
 - Los expertos en la técnica reconocerán que dos o más de las opciones, implementaciones y/o aspectos de la invención mencionados anteriormente pueden combinarse de cualquier manera que se considere útil.
- Las modificaciones y variaciones de la pila y/o el método, que corresponden a las modificaciones y variaciones descritas de la pila, pueden ser llevadas a cabo por un experto en la técnica basándose en la presente descripción.
 - Breve descripción de los dibujos
- 45 En los dibujos:

15

- La figura 1 muestra esquemáticamente en una vista en sección transversal un modo de realización de una pila de capas.
- La figura 2 muestra esquemáticamente el deterioro reducido como resultado del uso de la primera capa externa y la segunda capa externa.
 - La figura 3 muestra esquemáticamente diferentes ejemplos de pilas de capas que entran dentro del alcance de la invención.
 - Las figuras 4a y 4b presentan ejemplos de una lámpara que comprende una pila de capas.
- La figura 5a presenta en una vista en sección transversal una unidad de iluminación que comprende una pila de capas de acuerdo con la invención.
 - La figura 5b presenta una luminaria de acuerdo con el tercer aspecto de la invención, y La figura 6 presenta un método de fabricación de una pila de capas.
- Cabe señalar que los elementos indicados por los mismos números de referencia en diferentes figuras tienen las mismas características estructurales y las mismas funciones, o son las mismas señales. Cuando se ha explicado la función y/o estructura de dicho elemento, no hay necesidad de una explicación repetida del mismo en la descripción detallada.
- Las figuras son exclusivamente esquemáticas y no están dibujadas a escala. Concretamente para mayor claridad, algunas dimensiones son fuertemente exageradas.

Descripción detallada

posiblemente absorban demasiada luz.

La figura 1 muestra esquemáticamente en una vista en sección transversal un modo de realización de una pila 100 de capas 102 .. 106. La vista presentada es solo una porción de una sección transversal grande de, por ejemplo, una lámina grande que está formada por la pila 100 de capas 102 .. 106. La pila 100 de capas comprende una capa 104 luminiscente que comprende partículas o moléculas 108 de un material luminiscente. Las partículas o moléculas 108 de un material luminiscente están integradas en un polímero matriz transmisor de luz que forma la capa 104 luminiscente. Las partículas o moléculas 108 de un material luminiscente están configuradas para absorber la luz de acuerdo con un espectro de absorción cuando la luz incide sobre ellas y están configuradas para convertir una porción de la luz absorbida en luz de un espectro de emisión de luz. El espectro de emisión de luz es diferente del espectro de absorción de luz y, por tanto, el material luminiscente convierte la luz de un color específico en luz de otro color específico. La pila 100 de capas comprende además una primera capa 102 externa y una segunda capa 106 externa. La primera capa 102 externa y la segunda capa 106 externa están ambas fabricadas de un material polimérico transmisor de luz que tiene una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30 cm³/(m²·día) bajo temperatura y presión estándar (STP). Por tanto, el oxígeno en el aire ambiental puede penetrar a través de la capa 102, 106 externa, pero solo de forma limitada. Una cantidad limitada de oxígeno puede penetrar en las partículas o moléculas 108 de material luminiscente, y, por tanto, el deterioro del material luminiscente de las partículas o moléculas 108 se reduce y la vida útil de los productos que utilizan el material luminiscente para la conversión del color de la luz se incrementa.

20

25

50

55

60

10

15

Cuando el material luminiscente es un fósforo orgánico, como por ejemplo un derivado de perileno, el material luminiscente está presente en forma de moléculas 108. BASF vende materiales luminiscentes basados en derivados de perileno bajo el nombre de Lumogen. El material luminiscente también puede ser partículas 108 como puntos cuánticos, barras cuánticas y tetrápodos cuánticos. Los puntos cuánticos, las barras cuánticas y los tetrápodos cuánticos son partículas que muestran confinamiento cuántico y tienen al menos en una dimensión un tamaño en el rango de nanómetros. El confinamiento cuántico significa que las partículas tienen propiedades ópticas que dependen del tamaño de las partículas.

La tasa de transmisión de oxígeno (OTR) es el volumen de gas oxígeno que pasa a través de una unidad de área 30 (m²) de las superficies paralelas de una película/capa/lámina por unidad de tiempo (día) cuando la diferencia de presión entre los dos lados de la película es de 1 bar. La OTR está relacionada con el coeficiente P de permeabilidad al oxígeno de un polímero mediante ORT d=P, en donde d es el espesor de la película. Los materiales ventajosos que se utilizarán como el polímero matriz de la capa 104 luminiscente son: tereftalato de polietileno (PET), polimetacrilato de metilo (PMMA), policarbonato (PC). Los materiales ventajosos que se utilizarán para la primera capa externa 102 y la segunda capa externa 106 son: tereftalato de polietileno (PET, permeabilidad 35 al oxígeno: 3cm³·mm/(m²·día bar), y por tanto la tasa de transmisión de oxígeno de PET amorfo de 0,1mm de espesor es a temperatura ambiente 30cm³/(m²·día)), naftalato de polietileno (PEN, permeabilidad al oxígeno: 0,6cm³·mm/(m²·día·bar)), cloruro de polivinilideno (PVDC, permeabilidad al oxígeno: 0,2cm³·mm/(m²·día·bar)), fluoruro de polivinilideno, (PVDF, permeabilidad al oxígeno: 0,2cm³·mm/(m²·día·bar)), alcohol etileno vinílico (EVOH 40 32%, permeabilidad al oxígeno: 0,004cm³ mm/(m² día bar)), poli acrilo nitrilo (PAN, permeabilidad al oxígeno: 0,2cm³·mm/(m²·día·bar)) y nylon6 (policaprolactama, permeabilidad al oxígeno: 1,5cm³·mm/(m²·día·bar)). Para PET, un grosor mínimo de capa de 100 micrómetros es suficiente para proporcionar la protección deseada. Én el caso de materiales con una permeabilidad menor, el espesor mínimo de la capa puede ser, por consiguiente, menor. También es posible usar otros materiales con una mayor permeabilidad y solo aumentar el grosor de la capa. Sin embargo, por razones prácticas, no siempre hay que tener capas relativamente gruesas que limitan la flexibilidad y 45

De acuerdo con un modo de realización específico, se usa el mismo material para el polímero matriz de la capa 104 luminiscente que para la primera capa 102 externa y la segunda capa 106 externa. En un modo de realización ventajoso, el polímero matriz y el material de la primera capa 102 externa y la segunda capa 106 externa son PET.

El efecto del deterioro reducido del material luminiscente se presenta en la figura 2, que muestra esquemáticamente, en el gráfico 200, una comparación entre una capa 104 luminiscente con y sin capas 102, 106 externas. El eje x del gráfico 200 representa el tiempo. El eje y representa la intensidad normalizada. Se prueban dos situaciones diferentes. Una primera línea 204 representa la situación en la que se proporciona un fósforo orgánico en una capa matriz de PMMA. Esta capa fue expuesta mediante luz azul con una densidad de flujo de 2W/cm² a 60 grados Celsius. Se mide una reducción del 10% después de un período de tiempo t1. La segunda línea 202 representa la situación en la que la capa de PMMA con el fósforo orgánico está intercalada entre, lo que significa, laminada con dos capas de hojas de tereftalato de polietileno (PET) transparentes de 100 micrómetros. Después del período de tiempo t1, se mide una reducción de la intensidad de solo el 2%, lo cual es una mejora importante.

La figura 3 muestra esquemáticamente diferentes ejemplos de pilas de capas que entran dentro del alcance de la invención.

Un primer ejemplo es la pila 300 de capas. La pila 300 de capas es similar a la pila 100 de capas de la figura 1. La diferencia es que en lugar de la capa 104 luminiscente con un solo material luminiscente, la pila 300 de capas

comprende una capa 304 luminiscente en la que al menos dos diferentes partículas o moléculas 108, 308 de material luminiscente están integradas. Un ejemplo es una combinación de moléculas 108 de un fósforo orgánico y partículas 308 de un fósforo inorgánico. En otro modo de realización, dos tipos diferentes de moléculas 108, 308 orgánicas están presentes en la capa 304 luminiscente.

5

10

15

35

40

45

60

65

Un segundo ejemplo es la pila 320 de capas. La pila 320 de capas es similar a la pila 300 de capas de la figura 3. En lugar de una mezcla de moléculas 108 de un fósforo orgánico y partículas 308 de un fósforo inorgánico, las diferentes moléculas/partículas 108, 308 están dispuestas en capas 104, 324 luminiscentes separadas. La capa 104 luminiscente es de un polímero matriz en el que se dispensan las moléculas 108 de un material luminiscente orgánico. Una capa 324 luminiscente adicional es del mismo, u otro, polímero matriz en el que se dispensan partículas 308 de un material luminiscente inorgánico. En otro modo de realización, la capa 324 luminiscente adicional comprende moléculas 308 de otro material luminiscente orgánico. La capa 104 luminiscente y la capa 324 luminiscente adicional están dispuestas una encima de la otra, y la combinación de las dos capas 104, 324 luminiscentes está intercalada entre la primera capa 102 externa y la segunda capa 106 externa. La primera capa 102 externa y la segunda capa 106 externa.

Un tercer ejemplo es la pila 340 de capas que comprende la capa 104 luminiscente como se expone en el contexto de la figura 1, y que comprende cuatro capas 341, 342, 346, 346. En un lado de la capa 104 luminiscente, se aplica una primera capa 341 y encima de esta primera capa 341 se aplica una segunda capa 342. En otro lado de la capa 20 104 luminiscente, se aplica una tercera capa 343 que posteriormente se lamina con una cuarta capa 344. Por tanto, observadas en una dirección perpendicular a la pila, las capas posteriores se aplican una encima de la otra: la segunda capa 342, la primera capa 341, la capa 104 luminiscente, la tercera capa 343 y la cuarta capa 344. Al menos la primera capa 341 y la segunda capa 342 están hechas de un material polimérico transmisor de luz y tienen una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30cm³/(m²·día) (STP). En un modo de realización, la segunda capa 25 342 y la cuarta capa 344 también están hechas de un material polimérico transmisor de luz y tienen una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30cm3/(m2 día) (STP). En este último modo de realización, la capa 104 luminiscente está protegida en ambos lados, con dos capas que evitan la transmisión de grandes cantidades de oxígeno hacia la capa 104 luminiscente y, por consiguiente, la capa 104 luminiscente está mejor protegida contra la influencia del oxígeno. Sin embargo, en otro modo de realización, la segunda capa 342 y la cuarta capa 344 son de 30 otro material transmisor de luz (y no necesariamente tienen una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30cm³/(m²·día) (STP). La segunda capa 342 y la cuarta capa 344 son, por ejemplo, un filtro de color (polimérico).

Un cuarto ejemplo es la pila 360 de capas que es similar a la pila 100 de capas de la figura 1, sin embargo, en lugar de la primera capa externa, la pila 360 de capas tiene una primera capa 366 externa que comprende partículas 362 Además, la primera capa 366 externa también está hecha de un material polimérico transmisor de luz y tiene una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30cm³/(m²·día) (STP). Las partículas 362 que están encapsuladas en el material polimérico transmisor de luz son al menos una de: partículas de al menos uno de los grupos de partículas de dispersión, partículas de mejora de la vida útil y fósforos inorgánicos. En aplicaciones específicas, para obtener efectos específicos, es deseable tener partículas de dispersión en la pila 360 de capas para obtener una emisión de luz difusa por la pila 360 de capas y transmisión de luz difusa a través de la pila 360 de capas. Ejemplos de materiales de dispersión son dióxido de titanio, óxido de circonio o partículas de óxido de aluminio o una mezcla de los mismos. El uso de fósforos inorgánicos da como resultado la generación de colores de luz adicionales y un índice de reproducción cromática potencialmente mayor. Ejemplos de partículas de mejora de la vida útil son los captadores que absorben, por ejemplo, el oxígeno que penetró a través de una o más capas de la pila 360 de capas, y, por tanto, la vida útil de las moléculas o partículas 108 de material luminiscente en la capa 104 luminiscente se aumenta. Los captadores son un material reactivo que absorbe otros materiales (como gases) a través de una reacción química.

Los ejemplos de pilas 100, 300, 320, 340, 360 de capas ilustran la pila de capas de acuerdo con el primer aspecto de la invención. La invención no se limita solo a estos modos de realización individuales y el experto en la técnica también puede hacer otras combinaciones de características de las pilas 100, 300, 320, 340, 360 y todavía caer dentro del alcance de la invención.

Cabe señalar que, en los ejemplos de las pilas 100, 300, 320, 340, 360 de capas, en lugar de un material luminiscente orgánico o un material luminiscente inorgánico, también pueden usarse otros materiales luminiscentes, como puntos cuánticos, barras cuánticas o tetrápodos cuánticos.

Hay una variedad casi ilimitada de colorantes o materiales luminiscentes orgánicos adecuados. Ejemplos relevantes son los perilenos (como los colorantes conocidos con su nombre comercial Lumogen de la compañía BASF, Ludwigshafen, Alemania: Lumogen F240 Naranja, Lumogen F300 Rojo, Lumogen F305 Rojo, Lumogen F083 Amarillo, Lumogen F170 Amarillo, Lumogen F850 Verde), Amarillo 172 de la empresa Neelikon Food Dyes & Chemical Ltd., Mumbai, India, y colorantes como cumarinas (por ejemplo, Cumarina 6, Cumarina 7, Cumarina 30, Cumarina 153, Amarillo Básico 51), naftalimidas (por ejemplo, Solvent Yellow 11, Solvent Yellow 116), Fluorol 7GA, piridinas (por ejemplo, piridina 1), pirrometenos (como Pirrometeno 546, Pirrometeno 567), uranina, rodaminas (por ejemplo, Rodamina 110, Rodamina B, Rodamina 6G, Rodamina 3B, Rodamina 101, Sulforodamina 101, Sulforodamina 640, Violeta Básico 11, Rojo Básico 2), cianinas (por ejemplo, ftalocianina, DCM), estilbenos (por

ejemplo Bis-MSB, DPS), disponibles de muchos comerciantes. Se pueden usar otros tintes varios, como tintes ácidos, tintes básicos, tintes directos y tintes de dispersión, siempre que muestren un rendimiento cuántico de fluorescencia suficientemente alto para el uso previsto. Por lo tanto, una o más de las fracciones luminiscentes pueden comprender grupos de perileno. Especialmente, una o más fracciones luminiscentes están configuradas para generar luminiscencia roja tras la excitación por luz azul y/o UV.

Dependiendo del tipo de luz de la fuente luminosa (véase más arriba), las fracciones luminiscentes pueden comprender, por ejemplo, una combinación de materiales emisores verdes y rojos, o una combinación de materiales luminiscentes emisores amarillos y rojos, etc. En caso de que se aplique una fuente luminosa que (predominantemente) genera luz UV, se puede aplicar una combinación de fracciones luminiscentes emisoras azules, verdes y rojas, o una combinación de fracciones luminiscentes emisoras azules, amarillas y rojas, etc.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

El material luminiscente inorgánico puede comprender un amarillo emisor en fósforo orgánico, como YAG y/o LuAG, o un fósforo inorgánico rojo como ECAS y/o BSSN. Otros ejemplos de materiales luminiscentes inorgánicos pueden incluir, pero no estar limitados a, granate de aluminio de itrio dopado con cerio (Y3Al5O12:Ce3+, también denominado YAG:Ce o YAG dopado con Ce) o granate de aluminio de lutecio (LuAG, Lu3Al5O12), •, SiAlON:Eu2+ (amarillo) y M2Si5N8:Eu2+ (rojo) en donde M es al menos un elemento seleccionado de calcio Ca, Sr y Ba. Otro ejemplo de un fósforo inorgánico que puede usarse en modos de realización de la invención, habitualmente en combinación con una fuente luminosa emisora de luz azul, es YAG:Ce. Además, una parte del aluminio puede ser sustituida con gadolinio (Gd) o galio (Ga), en donde más Gd da como resultado un desplazamiento al rojo de la emisión amarilla. Otros materiales adecuados pueden incluir (Sr1 x yBaxCay)2 zSi5 aAlaN8 aOa:Euz2+ en donde 0 • a<5,0 • x • 1,0 • y • 1y0<z • 1, y(x+y) • 1, como Sr2Si5N8:Eu2+ que emite luz en el rango rojo.

En los modos de realización de la invención, los materiales luminiscentes pueden comprender puntos cuánticos. Los puntos cuánticos son pequeños cristales de material semiconductor que generalmente tienen un ancho o diámetro de solo unos pocos nanómetros. Cuando la luz incidente lo excita, un punto cuántico emite luz de un color determinado por el tamaño y el material del cristal. La luz de un color concreto puede, por lo tanto, producirse adaptando el tamaño de los puntos. Los puntos cuánticos más conocidos con emisión en el rango visible se basan en seleniuro de cadmio (CdSe) con cubierta como sulfuro de cadmio (CdS) y sulfuro de zinc (ZnS). También se pueden usar puntos cuánticos libres de cadmio, como el fosfato de indio (InP) y el sulfuro de indio de cobre (CuInS2) y/o el sulfuro de indio de plata (AgInS2). Los puntos cuánticos muestran una banda de emisión muy estrecha y, por tanto, muestran colores saturados. Además, el color de emisión se puede ajustar fácilmente adaptando el tamaño de los puntos cuánticos. Se puede usar cualquier tipo de punto cuántico conocido en la técnica en la presente invención, siempre que tenga las características de conversión de longitud de onda apropiadas.

La figura 4a y la figura 4b presentan ejemplos de una lámpara 400, 450 que comprende una pila de capas. En la figura 4a se presenta una vista en sección transversal de la lámpara 400. La lámpara 400 es una lámpara LED y tiene la misma envoltura que una bombilla tradicional. La lámpara 400 comprende un Diodo 410 Emisor de Luz (LED) que emite luz hacia una pila de capas 402, 404, 406. La pila de capas 402, 404, 406 es similar a la pila 100 de capas de la figura 1, sin embargo, la forma de la pila de capas 402, 404, 406 no es plana, sino curva y sigue la forma de la ventana de salida de luz de la lámpara 400. La primera capa 402 externa y la segunda capa 406 externa están hechas de un material polimérico transmisor de luz y tienen una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30cm³/(m²·día) (STP). La capa 404 luminiscente, que está intercalada entre la primera capa 402 externa y la segunda capa 406 externa, está hecha de un polímero matriz transmisor de luz y comprende un material luminiscente que está configurado para absorber luz de acuerdo con un espectro de absorción y para convertir una porción de la luz absorbida en luz de un espectro de emisión de luz.

La figura 4b muestra en el extremo derecho una vista tridimensional del tubo 450 de luz y en los extremos izquierdos una vista en sección transversal del tubo 450 de luz a lo largo de las líneas A-A'. En la vista en sección transversal, se muestra una capa 456 de vidrio externo del tubo 450 de luz. Una gran porción de la capa 456 de vidrio está configurada como una ventana de salida de luz. En una posición específica dentro de la capa 456 de vidrio se proporciona un reflector 454 sobre el cual está dispuesta una fuente 460 luminosa que comprende un diodo emisor de luz (LED). La fuente 460 luminosa emite luz hacia la ventana de salida de luz. Dentro del tubo 450 de luz, una pila 452 de capas de acuerdo con el primer aspecto de la invención está dispuesta en la ventana de salida de luz formada por la capa 456 de vidrio. La pila 452 de capa tiene una forma curva y la capa de la pila 452 sigue la curvatura de la capa 456 de vidrio. Las capas individuales de la pila 452 no se muestran. Las capas de la pila 452 son, por ejemplo, similares a las capas de la pila 100 de capa de la figura 1; la pila 452 está formada por una primera capa externa, una segunda capa externa y una capa luminiscente intercalada entre la primera capa externa y la segunda capa externa. La luz que es emitida por la fuente 460 luminosa alcanza primero la segunda capa externa, que la capa luminiscente y finalmente se transfiere a través de la segunda capa externa a la ventana de salida de luz formada por la capa de la capa 456. La primera capa externa y la segunda capa externa son de un material polimérico transmisor de luz y tienen una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30cm³/(m² día) (STP). La capa luminiscente comprende un polímero matriz y un material luminiscente que está configurado para absorber luz de acuerdo con un espectro de absorción y para convertir una porción de la luz absorbida en luz de un espectro de emisión de luz.

Como se mencionó anteriormente, el emisor de luz puede ser un diodo emisor de luz (LED). También se pueden utilizar otras fuentes luminosas de estado sólido, como diodo(s) Emisor(es) de Luz Orgánico(s) OLED, o un diodo láser. En algunos modos de realización, la fuente luminosa de estado sólido puede ser un LED emisor de luz azul, como un LED basado en GaN o InGaN, por ejemplo, emitiendo luz primaria del rango de longitud de onda de 440 a 460nm. Como alternativa, la fuente luminosa de estado sólido puede emitir luz UV o violeta que posteriormente se convierte en luz de longitud(es) de onda más larga(s) mediante uno o más materiales de conversión de longitud de onda. Sin embargo, el LED también puede ser un LED convertido de fósforo directo. Por ejemplo, se puede usar un pc-LED que tenga un CCT de 5.000 hasta 20.000K.

La figura 5a presenta en una vista en sección transversal una unidad 500 de iluminación que comprende una pila 100 de capas de acuerdo con la invención. La unidad 500 de iluminación comprende una carcasa 502 que contiene una cavidad 504 de mezcla de luz. Dentro de la cavidad 504 de mezcla de luz está dispuesto un emisor 506 de luz, que es, por ejemplo, un emisor de luz de estado sólido. Ejemplos de emisores de luz de estado sólido son los Diodos Emisores de Luz (LED), diodo(s) Orgánico(s) de Emisión de Luz OLED o, por ejemplo, diodos láser. El emisor 506 de luz emite luz hacia una ventana de salida de luz de la cavidad 504 de mezcla de luz. En la ventana de salida de luz está dispuesta la pila 100 de capas que corresponde a la pila 100 de capas de la figura 1. Cabe señalar que otros modos de realización de la pila de capas de, por ejemplo, la figura 3 también pueden usarse en la unidad 500 de iluminación. En un modo de realización, la superficie de la carcasa 502, que está orientada hacia la cámara 504 de mezcla de luz, es reflectante de la luz. La superficie puede ser reflectora de luz difusa o especular. En otro modo de realización más, la reflectividad de la superficie es al menos del 80%. En otro modo de realización, la reflectividad de la superficie es al menos del 80%.

La figura 5b presenta una luminaria 550 de acuerdo con el tercer aspecto de la invención. La luminaria comprende una pila de capas de acuerdo con el primer aspecto de la invención (no mostrada), una lámpara de acuerdo con el segundo aspecto de la invención (no mostrada) o una o más unidades 500 de iluminación de la figura 5a.

La figura 6 presenta un método 600 de fabricación de una pila de capas. El método 600 comprende las etapas de i) fabricar 610 una capa luminiscente de un polímero matriz que comprende material luminiscente, el material luminiscente está configurado para absorber luz de acuerdo con un espectro de absorción y para convertir una porción de la luz absorbida en luz de un espectro de emisión de luz ii) aplicar 620 una primera capa externa y aplicar una segunda capa externa en lados opuestos de la capa luminiscente, la primera capa externa y la segunda capa externa son de un material polimérico transmisor de luz y tienen una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30cm³/(m²·día) (STP).

La fabricación 610 de la capa luminiscente puede comprender las subetapas de a) mezclar 612 material luminiscente con el polímero matriz y b) crear 614 una capa de la mezcla. Se puede crear 614 una capa usando un proceso de extrusión, moldeado por inyección o extrusión o extendiendo la mezcla a lo largo de una superficie y curando la mezcla. La etapa de aplicar 620 una primera capa externa y aplicar una segunda capa externa en ambos lados de la capa luminiscente comprende c) aplicar 622 la primera capa externa a una superficie de la capa luminiscente y d) aplicar 624 la segunda capa externa a una superficie opuesta de la capa luminiscente. La aplicación 620 de las capas puede realizarse usando técnicas de laminación, moldeo por coinyección o coextrusión.

Cabe señalar que los modos de realización mencionados anteriormente ilustran en lugar de limitar la invención, y que los expertos en la técnica serán capaces de diseñar muchos modos de realización alternativos sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

En las reivindicaciones, los signos de referencia colocados entre paréntesis no se interpretarán como limitativos de la reivindicación. El uso del verbo "comprender" y sus conjugaciones no excluye la presencia de elementos o etapas distintas de las establecidas en una reivindicación. El artículo "un/uno/una" que precede a un elemento no excluye la presencia de una pluralidad de dichos elementos. La invención puede implementarse por medios de hardware que comprendan varios elementos distintos. En la reivindicación del dispositivo que enumera varios medios, varios de estos medios pueden estar realizados por uno y el mismo artículo de hardware. Solo por el hecho de que ciertas medidas se mencionen en reivindicaciones dependientes diferentes entre sí no indica que una combinación de estas medidas no se pueda utilizar como ventaja.

55

45

50

5

25

REIVINDICACIONES

- 1. Una pila (100, 300, 320, 340, 360, 452) de capas que comprende
- 5 una primera capa (102, 341, 366, 402) externa,

20

25

30

35

45

55

- una segunda capa (106, 343, 406) externa, la primera capa (102, 341, 366, 402) externa y la segunda capa (106, 343, 406) externa son de un material polimérico transmisor de luz y tienen una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30cm³/(m²·día) bajo temperatura y presión estándar (STP), y
- una capa (104, 304, 324, 404) luminiscente qué está intercalada entre la primera capa (102, 341, 366, 402) externa
 10 y la segunda capa (106, 343, 406) externa, la capa luminiscente comprende un polímero matriz transmisor de luz y un material (108) luminiscente que está configurado para absorber luz de acuerdo con un espectro de absorción y convertir una porción de la luz absorbida en luz de un espectro de emisión de luz.
- 2. Una pila (100, 300, 320, 340, 360, 452) de capas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material de la primera capa (102, 341, 366, 402) externa y el material de la segunda capa (106, 343, 406) externa tienen una permeabilidad al oxígeno inferior a 3cm³·mm/(m²·día·bar).
 - 3. Una pila (100, 300, 320, 340, 360, 452) de capas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material (108) luminiscente comprende al menos uno de un fósforo orgánico, un punto cuántico, una barra cuántica o un tetrápodo cuántico.
 - 4. Una pila (100, 300, 320, 340, 360, 452) de capas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa (104, 304, 324, 404) luminiscente comprende un material (308) luminiscente adicional que está configurado para absorber luz de acuerdo con un espectro de absorción adicional y convertir una porción de la luz absorbida en luz de un nuevo espectro de emisión de luz.
 - 5. Una pila (100, 300, 320, 340, 360, 452) de capas de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el material (108) luminiscente y el material (308) luminiscente adicional se proporcionan como una mezcla de materiales en una sola capa, o en donde el material (108) luminiscente se proporciona en una primera subcapa y el material (308) luminiscente adicional se proporciona en una segunda subcapa.
 - 6. Una pila (100, 300, 320, 340, 360, 452) de capas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material polimérico transmisor de luz comprende al menos uno de: tereftalato de polietileno, PET, naftalato de polietileno, PEN, polivinilideno cloruro, PVDC, fluoruro de polivinilideno, PVDF, alcohol etileno vinílico, EVOH, tereftalato de polibutileno, PBT, poli acrilo nitrilo, PAN y nylon6, PA6.
 - 7. Una pila (100, 300, 320, 340, 360, 452) de capas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero matriz comprende al menos uno de: poli tereftalato de etileno, PET, poli metacrilato de metilo, PMMA, policarbonato, PC.
- 40 8. Una pila (100, 300, 320, 340, 360, 452) de capas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material polimérico transmisor de luz y el polímero matriz comprenden el mismo material polimérico.
 - 9. Una pila (100, 300, 320, 340, 360, 452) de capas de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el material polimérico transmisor de luz y el polímero matriz comprenden tereftalato de polietileno, PET.
 - 10. Una pila (100, 300, 320, 340, 360, 452) de capas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la primera capa (102, 341, 366, 402) externa y/o la capa (104, 304, 324, 404) luminiscente comprende además partículas (362) de al menos uno de los grupos de partículas de dispersión, partículas de mejora de la vida útil y fósforos inorgánicos.
- 50 11. Una lámpara (400, 450, 500) que comprende un emisor (410, 460, 506) de luz y una pila (100, 300, 320, 340, 360, 452) de capas de acuerdo con la reivindicación 1 dispuesta para recibir luz del emisor (410, 460, 506) de luz.
 - 12. Una luminaria (550) que comprende una pila (100, 300, 320, 340, 360, 452) de capas de acuerdo con la reivindicación 1 o que comprende una lámpara (400, 450, 500) de acuerdo con la reivindicación 11.
 - 13. Un método (600) de fabricación de una pila de capas,
 - fabricar (610) una capa luminiscente de un polímero matriz que comprende material luminiscente, el material luminiscente está configurado para absorber luz de acuerdo con un espectro de absorción y para convertir una porción de la luz absorbida en luz de un espectro de emisión de luz,
 - aplicar (620) una primera capa externa y aplicar una segunda capa externa en lados opuestos de la capa luminiscente, la primera capa externa y la segunda capa externa son de un material polimérico transmisor de luz y tienen una tasa de transmisión de oxígeno inferior a 30cm³/(m²·día) bajo temperatura y presión estándar (STP).

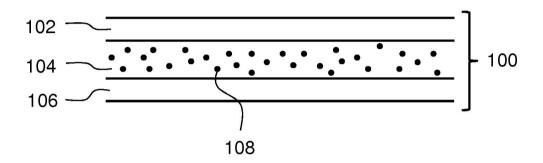


Fig. 1

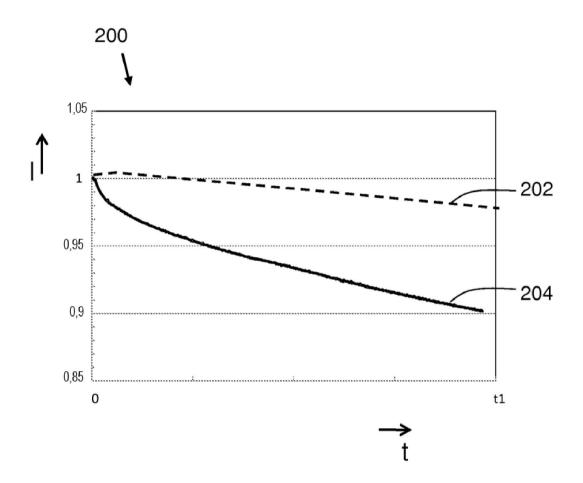


Fig. 2

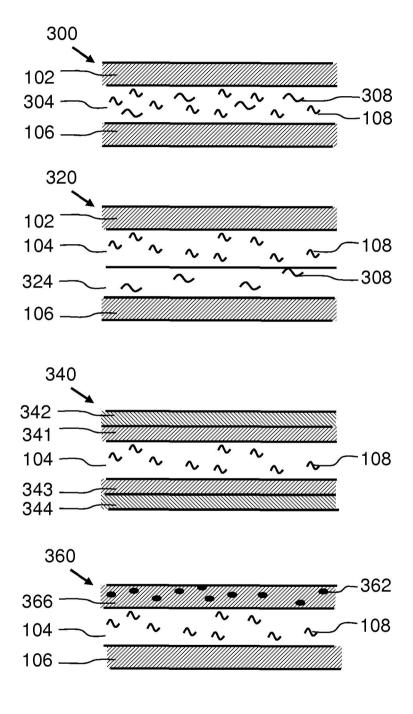


Fig. 3

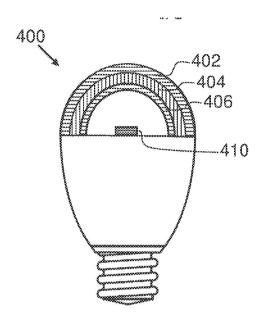


Fig. 4a

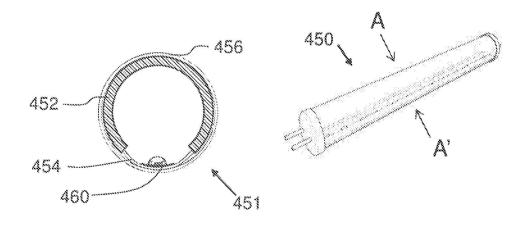


Fig. 4b

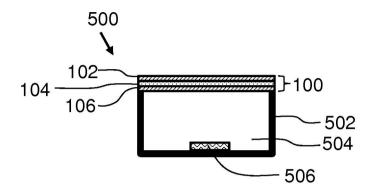


Fig. 5a

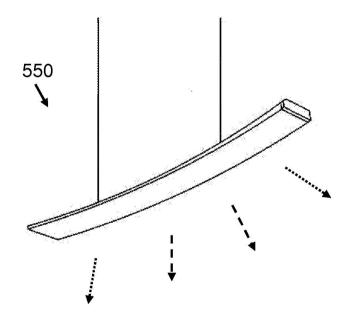


Fig. 5b

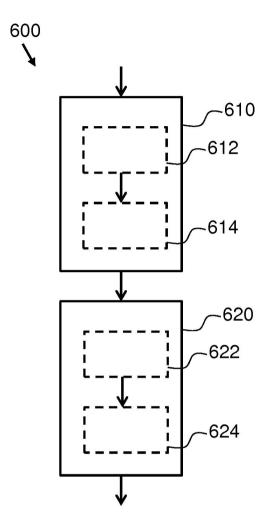


Fig. 6