

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 466**

51 Int. Cl.:

C04B 35/536 (2006.01)

F24J 2/48 (2006.01)

F28F 21/02 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

C04B 35/52 (2006.01)

H01L 23/373 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

F28F 13/00 (2006.01)

H01L 21/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2008 E 08857820 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2212262**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un sólido conductor térmico y/o eléctrico**

30 Prioridad:

22.11.2007 FR 0708192

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

07.07.2014

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ PAUL SABATIER DE TOULOUSE III
(33.3%)**

118, route de Narbonne

31062 Toulouse Cedex 9, FR;

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
TOULOUSE (33.3%) y**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (33.3%)**

72 Inventor/es:

GROS, PIERRE y

PROSDOCIMI, JACQUES

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 473 466 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).

Procedimiento de fabricación de un sólido conductor térmico y/o eléctrico

Descripción

5 La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un sólido conductor térmico y/o eléctrico.

La invención se aplica particularmente a la realización de reactores químicos, de interfaces de intercambio térmico, de revestimientos selectivos ópticos, de electrodos, de revestimientos conductores de la electricidad..., pero también a todo tipo de objetos moldeados que tengan propiedades de conducción térmica y/o eléctrica.

10 En todas sus versiones y en todas sus aplicaciones, la invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento de fabricación sumamente sencillo, poco costoso y que lleve a la obtención de un sólido que posea propiedades satisfactorias en cuanto a conducción térmica y/o eléctrica. Un objetivo de la invención es proporcionar igualmente un procedimiento de fabricación que permita controlar la conductividad térmica y eléctrica obtenida.

15 Se conocen procedimientos de fabricación de objetos o de productos que utilizan grafito expandible o expandido. El grafito expandible es un grafito tratado usando una solución de intercalación que se inserta entre las hojas de carbono del grafito. El grafito expandido se obtiene por exfoliación de un grafito expandible: por el efecto de un choque térmico, la solución de intercalación del grafito expandible se sublima, separando las hojas de carbono del grafito.

Entre los procedimientos que utilizan grafito expandible, se distinguen:

- 25 - los procedimientos en los que el grafito se conserva en su forma expandible. Estos procedimientos se utilizan exclusivamente para fabricar objetos o productos intumescientes, lo que no constituye el objetivo de la invención. Cuando estos objetos o productos se exponen al fuego, el grafito expandible que contienen se exfolia, formando una capa térmicamente aislante y estanca a los humos.
- 30 - los procedimientos durante los que el grafito expandible se transforma en grafito expandido, por exfoliación en el interior de un molde. Estos procedimientos se utilizan para fabricar objetos moldeados. El documento de los Estados Unidos US 5 288 429 describe un procedimiento en el que: se mezcla grafito expandible con un líquido con el fin de obtener una mezcla húmeda; a continuación se introduce esta mezcla húmeda en un molde que se calienta a una temperatura superior a 180 °C (preferentemente a 600 °C aproximadamente). La mezcla húmeda puede contener, asimismo, vermiculita a modo de aditivo. Al exfoliarse, el grafito llena el molde (su volumen puede multiplicarse por 800) y se estructura por compresión contra las paredes del molde. Los objetos moldeados que se obtienen de esta manera presentan un peso reducido, una gran resistencia al calor y al fuego, una buena estabilidad mecánica, una conductividad eléctrica correcta, propiedades de blindaje electromagnético. Pero el procedimiento descrito por el documento de los Estados Unidos US 5 288 429 presenta los siguientes inconvenientes: supone el uso de un molde de fábrica, específicamente fabricado para el objeto con las dimensiones y las formas deseadas; por añadidura, este molde debe ser adecuado para soportar la etapa de calentamiento a temperatura elevada, necesaria para la exfoliación del grafito en su interior. Estas limitaciones gravan considerablemente el coste de producción de los objetos moldeados de acuerdo con el documento de los Estados Unidos US 5 288 429.

45 Un objetivo de la invención es proponer un procedimiento de fabricación de objetos moldeados que sea sumamente sencillo y poco costoso. Otro objetivo de la invención es ofrecer la posibilidad de realizar un objeto moldeado *"in situ"*, es decir moldeado directamente en el dispositivo previsto para recibirlo finalmente, sin tener que fabricar previamente el objeto usando un molde de fábrica.

Entre los procedimientos que utilizan grafito expandido, se distinguen:

- 50 - los procedimientos en los que el grafito expandido se asocia con un aglutinante orgánico polimérico, tal como una resina fenólica, epóxido, celulósica o bien de estireno, cuyo endurecimiento requiere una etapa de cocción. Estos procedimientos no solo presentan los inconvenientes anteriormente citados (uso necesario de un molde de fábrica, etapa de cocción...) e utilizan productos tóxicos y/o no reciclables, sino que además y sobre todo, llevan generalmente a la obtención de objetos aislantes térmicos y eléctricos. Con este fin, el documento de los Estados Unidos US 6 384 094 preconiza añadir grafito expandido a una suspensión de polímeros de estireno expandibles en proceso de polimerización, para disminuir la conductividad térmica del poliestireno obtenido;
- 55 - los procedimientos en los que el grafito expandido se consolida por compresión, tal como el procedimiento descrito por el documento europeo FR 2 715 082, comentado a continuación. Estos procedimientos no permiten realizar objetos *"in situ"*, porque comprenden etapas de compresión. La realización de objetos de forma compleja es técnicamente imposible o económicamente poco rentable (debiéndose fabricar imprimaciones específicamente para cada forma);
- 60 - los procedimientos que combinan las dos técnicas anteriores (uso de un aglutinante orgánico y compresión). Estos procedimientos acumulan los inconvenientes de las dos técnicas.

65

Como se ha indicado anteriormente, la invención se aplica especialmente para la realización de reactores químicos y, particularmente, para la realización de un bloque compuesto para bomba de calor química. El documento europeo FR 2 715 082 anteriormente mencionado describe un procedimiento de realización de un bloque compuesto activo y poroso para bomba de calor química, constituido por un soporte y un agente activo. De acuerdo con este procedimiento conocido, se mezcla grafito expandido y un grupo laminar exfoliado como la vermiculita; se comprime la mezcla con objeto de formar un soporte sólido poroso que tenga una densidad de grafito comprendida entre 0,03 y 0,5; se impregna el soporte con agente activo. A continuación, el bloque compuesto que se obtiene de esta manera bien se introduce en el interior de un circuito intercambiador de calor, o bien se coloca en el interior de un recinto y se perfora con conductos previstos para recibir unos tubos intercambiadores que vehiculan un fluido térmico. Cuando la bomba de calor está en funcionamiento, un gas que reacciona con el agente activo (que puede ser una sal) atraviesa el bloque compuesto o el agente activo adsorbe el gas (en este caso el agente activo es, por ejemplo, una zeolita). La reacción química o la adsorción física es exotérmica y el grafito expandido y comprimido presente en el soporte conduce el calor que se desprende. El procedimiento descrito por el documento europeo FR 2 715 082 no permite realizar un bloque compuesto activo *"in situ"*, es decir por ejemplo directamente en el interior de un elemento de bomba de calor, porque comprende una etapa de compresión. El bloque activo debe fabricarse previamente, con las formas y las dimensiones del elemento previsto para recibirlo, a continuación, debe introducirse en ese elemento. Además, en el bloque compuesto solo se puede absorber una cantidad reducida de agente activo (debido a la compresión, el bloque es relativamente denso) y la cantidad de agente activo realmente absorbida resulta difícil de controlar.

Un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de fabricación de un reactor químico que sea sumamente sencillo, pueda utilizarse *"in situ"* y lleve a la obtención de un reactor que pueda integrar una cantidad de agente activo, controlada con precisión y, en caso necesario, importante.

La invención se aplica, asimismo, a la realización de una interfaz de intercambio térmico entre un elemento emisor de calor y un elemento de recuperación y/o de evacuación de este calor, en un intercambiador térmico o bien en un circuito electrónico. Las interfaces de intercambio térmico que se conocen, utilizadas en los circuitos electrónicos especialmente para evacuar hacia un elemento radiador el calor disipado por un microprocesador o por un componente electrónico de potencia, en general se realizan a partir de pastas térmicas que comprenden unas partículas de plata dispersadas en una matriz de silicona. Estas interfaces ofrecen una buena conductividad térmica, pero presentan el inconveniente de un coste muy elevado.

Un objetivo de la invención es proporcionar una interfaz de intercambio térmico poco costosa y fácil de realizar.

La invención se aplica igualmente para la realización de electrodos, especialmente para sensores electroquímicos o bio electroquímicos. Un electrodo es un sistema constituido por dos fases en contacto, es decir un conductor electrónico (e hidrófobo) y un conductor iónico (e hidrófilo), cuya interfaz es el lugar de transferencia de cargas entre los componentes de las dos fases. El documento europeo FR 2 860 512 describe un procedimiento de realización de una célula -y especialmente de un sensor- electroquímico o bio electroquímico, según el cual: se forma un grosor de vermiculita expandida entre dos grosores de grafito expandido, integrando eventualmente el grosor de vermiculita unos reactivos cristalizados o unas enzimas liofilizadas, integrando eventualmente los grosores de grafito un aditivo catalítico (por ejemplo, metal u óxido de metal); se comprimen simultáneamente los tres grosores formados de esta manera. La compresión permite consolidar y unir entre sí los tres grosores formados. Cada grosor consolidado de grafito, asociado a un contacto eléctrico, forma el conductor electrónico de un electrodo, mientras que el grosor consolidado de vermiculita forma una membrana intercambiadora de iones (conductor iónico de los dos electrodos). El procedimiento descrito en el documento europeo FR 2 860 512 presenta los inconvenientes anteriormente mencionados de los procedimientos que comprenden una etapa de consolidación de un grafito expandido por compresión, inconvenientes que la invención permite paliar. Además y sobre todo, el procedimiento del documento europeo FR 2 860 512 no permite realizar electrodos de un grosor reducido (inferior a 100 μm). Cuando las reacciones químicas o bioquímicas implicadas requieren catalizadores (enzimas, metales nobles, etc., integrados en la membrana de vermiculita), se necesitan por lo tanto unas cantidades relativamente importantes de catalizadores, lo que grava el precio de coste de esta célula. Además, cuando la célula es un sensor electroquímico o bio electroquímico, el tiempo de respuesta y la sensibilidad del sensor se ven penalizados por la distancia que debe recorrer la especie química que se va a dosificar (presente en la solución electrolítica o en el líquido fisiológico analizado) para llegar al catalizador.

La invención tiene por objeto paliar estos inconvenientes proponiendo un procedimiento sumamente sencillo que permita fabricar un electrodo de grosor muy reducido, en el que sin embargo sea posible inmovilizar catalizadores.

La invención se aplica igualmente a la realización de un revestimiento selectivo para convertidor heliotérmico u otro sensor solar. Los convertidores heliotérmicos que se conocen, cuyo objeto es convertir la radiación solar en energía térmica, comprenden habitualmente una placa de absorción realizada con cobre y cuya cara expuesta a las radiaciones solares está tratada, en las instalaciones de industrias pesadas, por anodizado con cromo negro para obtener una selectividad óptica mejorada (relación entre la absorbancia y la emisividad de las radiaciones térmicas y especialmente infrarrojas). Debido a su alta toxicidad, hoy en día el cromo negro está prohibido. Se esperan soluciones alternativas que sean respetuosas con el hombre y con el medioambiente y que sean más fáciles de

utilizar.

Un objetivo de la invención es ofrecer un procedimiento sumamente sencillo que permita realizar un revestimiento no tóxico, ecológico y que presente una selectividad óptica satisfactoria.

5 Además, la invención tiene por objeto proponer un procedimiento de fabricación de un sólido conductor de este tipo que, no obstante, presente igualmente propiedades mejoradas de resistencia a la llama y que permita su uso a modo de barrera ignífuga.

10 Además, la invención tiene por objeto proponer un procedimiento de fabricación de un sólido conductor que presente propiedades de impermeabilidad mejorada, especialmente por encolado de la superficie del sólido conductor.

15 En todas sus aplicaciones y en una versión preferida, la invención tiene igualmente por objeto proponer un procedimiento de fabricación que no utilice ningún producto peligroso o tóxico. Otro objetivo de la invención es proporcionar un sólido enteramente reciclable. Asimismo, la invención tiene por objeto proponer un procedimiento de fabricación que no utilice ningún producto orgánico –y especialmente ningún disolvente o aglutinante orgánico-. Asimismo, una versión de la invención proporciona un procedimiento que no utiliza ningún producto sintético –y especialmente ningún producto sintético polimérico-.

20 En todas sus aplicaciones, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un sólido conductor térmico y/o eléctrico, en el que:

- 25 - se prepara al menos una dispersión acuosa dopada que comprenda un polvo de mica y al menos un polvo de dopante, dispersados en un líquido acuoso no iónico, eligiéndose cada dopante de entre los grafitos, con la excepción de los grafitos expandibles no expandidos, representando la mica al menos el 5 %, concretamente entre el 5 % y el 99 %, en peso de las materias sólidas de la dispersión, representando el o los dopante(s) del 1 % al 95 % en peso de las materias sólidas de la dispersión, eligiéndose la proporción de cada dopante en función de la conductividad térmica y eléctrica que se busque;
- 30 - se conforma cada dispersión acuosa dopada, habiéndose elegido la proporción másica de materias sólidas en la dispersión con el fin de obtener, para la dispersión acuosa dopada, una viscosidad compatible con la técnica de conformación utilizada;
- 35 - se deja que cada dispersión acuosa dopada se consolide, conformándose así, por evaporación de al menos la fase acuosa del líquido de dispersión a una temperatura inferior a 80 °C, particularmente a temperatura ambiente.

40 De esta manera, es posible obtener un sólido sin que tenga que utilizarse necesariamente ninguna etapa de calentamiento a temperatura elevada (para cocer un aglutinante o para exfoliar un compuesto expandible para obtener su consolidación por compresión en un molde), ni ninguna etapa de compresión o de laminado. La consolidación de cada dispersión acuosa dopada se obtiene por evaporación del líquido de dispersión (o de su fase acuosa al menos), dicho de otra manera: por simple secado y esto, sea cual sea el grosor de dispersión que se conforme. Cabe destacar que esta evaporación puede ser natural o forzada (por ejemplo con ventilación). Preferentemente se obtiene sin calentamiento, es decir a temperatura ambiente, especialmente por secado al aire a temperatura ambiente. Pero no se excluye un ligero calentamiento de la dispersión conformada o del aire circundante para acelerar la evaporación. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones de la invención es preferible que la dispersión acuosa dopada conserve una temperatura inferior a 80 °C durante esta etapa de consolidación, para evitar cualquier ebullición de su fase acuosa (modificando tal ebullición la estructura y el aspecto del sólido que se obtiene).

50 Además, la consolidación presenta la ventaja de efectuarse esencialmente a un volumen constante. Los autores de la invención atribuyen a *posteriori* este fenómeno exclusivamente al polvo de mica que, según ellos, formaría una red cohesiva a medida que el líquido de dispersión se evapora. Han determinado que solo se podría obtener una estructuración correcta con la condición de, evitar por una parte la floculación de la dispersión utilizando un líquido de dispersión no iónico y, por otra parte, de integrar en la dispersión una cantidad de polvo de mica superior o igual al 5 % en peso de materias sólidas.

55 Esta consolidación sin compresión, sin laminado, ni cocción permite la realización de un sólido “*in situ*”, directamente en el dispositivo previsto para acogerlo finalmente. Introduciéndose en este dispositivo la materia que forma el sólido en forma de dispersión acuosa, de líquida a pastosa, es posible realizar un sólido con cualquier forma.

60 Además y sobre todo, se obtiene la consolidación de cada dispersión acuosa dopada, incluso cuando el dopante que contiene es un grafito expandido. De esta manera, la invención proporciona por primera vez un sólido a base de grafito expandido en el que el grafito expandido no está ni re-comprimido ni asociado con un aglutinante orgánico. Quedando el grafito en forma expandida, el sólido que se obtiene presenta una masa volúmica reducida, lo que es se agradece en numerosas aplicaciones.

65

La invención proporciona igualmente por primera vez un sólido conductor térmico y/o eléctrico a base de mica y de un dopante, especialmente de un dopante a base de grafito, que está exento de cualquier aglutinante o compuesto orgánico.

5 Sean los que sean el o los dopantes que se elijan, el procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente sencillo y económico. Cabe destacar que los grafitos se adaptan particularmente, debido a su reducido coste.

10 El sólido que se obtiene de acuerdo con la invención es conductor térmico y/o eléctrico de acuerdo con el o los dopantes que se utilicen. Este resultado no era previsible teniendo en cuenta el carácter aislante térmico y eléctrico de la mica. Además, los sólidos anteriormente conocidos que comprenden grafito en forma expandida no recomprimida (en este caso el grafito se asocia con un aglutinante orgánico) son generalmente aislantes térmicos y eléctricos. Por lo tanto, los autores de la invención no podían presumir el carácter conductor del sólido que se obtiene mediante el procedimiento, de acuerdo con la invención.

15 De acuerdo con la invención, la proporción –en peso de las materias sólidas- de cada dopante añadido determina la conductividad térmica y eléctrica del sólido obtenido. De esta manera, es posible ajustar las propiedades del mencionado sólido en función de la aplicación considerada.

20 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, se dispersa el polvo de mica y el (los) polvo(s) de dopante(s) en el medio acuoso no iónico, con el fin de formar la(s) dispersión(es) acuosa(s) dopada(s). Particularmente, se dispersa el polvo de mica o el (los) polvo(s) de dopante(s) en el medio acuoso no iónico, con el fin de formar una dispersión intermedia, a continuación se añade y se mezcla el (los) polvo(s) restantes con la mencionada dispersión intermedia para formar la(s) dispersión(es) acuosa(s) dopada(s). De esta manera, la preparación de cada dispersión acuosa dopada puede efectuarse alternativamente:

25 - mezclando previamente el polvo de mica y cada polvo de dopante, dispersando a continuación la mezcla pulverulenta que se obtiene en el líquido de dispersión;
 - dispersando el polvo de mica o el polvo de dopante en el líquido de dispersión con el fin de formar una dispersión intermedia, añadiendo y mezclando a continuación el polvo restante con la dispersión intermedia; en el caso de una pluralidad de dopantes, la dispersión intermedia puede formarse a partir de un polvo o de varios polvos previamente mezclados; si quedaran por añadir a esta dispersión intermedia varios polvos, estos pueden mezclarse antes de su introducción en la dispersión intermedia o pueden introducirse sucesivamente en esta.

30 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, para al menos una –y preferentemente para cada- dispersión acuosa, dopada, se utiliza agua desmineralizada y/o desionizada a modo de líquido de dispersión. De esta manera, preferentemente, el procedimiento no utiliza ningún solvente orgánico.

35 En una versión preferida, se prepara cada dispersión acuosa dopada exclusivamente a partir de agua desmineralizada, de polvo de mica y de polvo(s) de dopante. De esta manera, el procedimiento de acuerdo con la invención no utiliza ningún producto tóxico o peligroso para el hombre o el medioambiente; por añadidura, proporciona un sólido enteramente reciclable y, llegado el caso, ecológico. Particularmente, el procedimiento de acuerdo con la invención no utiliza ningún aglutinante o compuesto orgánico para la fabricación de un sólido conductor térmico y/o eléctrico.

40 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el procedimiento presenta asimismo al menos una o varias de las siguientes características:

45 - se elige cada mica de entre las vermiculitas –y especialmente las vermiculitas expandidas (por efecto de un choque térmico) y las vermiculitas químicamente deslaminadas-;
 50 - para cada dispersión acuosa dopada, se elige al menos un dopante de entre los grafitos naturales y especialmente los grafitos naturales expandidos, los grafitos sintéticos. Particularmente, se elige al menos un dopante del grupo formado por los grafitos no expandibles;
 - la proporción másica de materias sólidas en cada dispersión acuosa, dopada, está comprendida entre el 5 y el 40 % . Esta proporción másica de materias sólidas en la dispersión determina su viscosidad; por lo tanto, esta viscosidad puede ajustarse en función de la técnica de conformación que se elija;
 55 - la proporción másica de mica en las materias sólidas de la dispersión acuosa dopada está comprendida entre el 5 y el 50 %, especialmente entre el 20 % y el 50 %, particularmente cercana al 40 %;
 - cada polvo de mica utilizado está constituido por partículas de dimensiones comprendidas entre 1 y 200 µm; para facilitar la dispersión, preferentemente comprende al menos un 90 % de partículas inferiores a 90 µm y al menos un 50 % de partículas inferiores a 40 µm;
 60 - cada polvo de dopante utilizado está constituido por partículas de dimensiones comprendidas entre 1 y 200 µm. Cuando el dopante es un grafito natural expandido, se tritura el grafito con el fin de que el polvo utilizado comprenda preferentemente al menos un 90 % de partículas inferiores a 60 µm y al menos un 50 % de partículas inferiores a 30 µm.

65

De acuerdo con la invención, se pueden emplear diversas técnicas de conformación para conformar cada dispersión acuosa dopada. Si se preparan varias dispersiones acuosas dopadas para fabricar el sólido, estas pueden conformarse de acuerdo con la misma técnica o de acuerdo con técnicas diferentes.

5 De acuerdo con una primera técnica, se conforma la dispersión acuosa dopada (es decir, al menos una dispersión del procedimiento) mediante la aplicación de al menos una capa de dispersión acuosa dopada sobre el soporte. Esta aplicación puede efectuarse usando una brocha, un rodillo, un pulverizador... La proporción de materias sólidas en la dispersión acuosa dopada se ajusta con el fin de obtener una viscosidad compatible con la herramienta utilizada para la aplicación y con el grosor de capa que se desee.

10 De acuerdo con una segunda técnica, se conforma la dispersión acuosa dopada (es decir, al menos una dispersión del procedimiento) mediante la inmersión de un soporte en la dispersión acuosa dopada. En este caso, se ajusta la proporción de materias sólidas en la dispersión, con el fin de obtener una dispersión acuosa dopada relativamente líquida. Pueden preverse varias inmersiones sucesivas en la misma dispersión acuosa dopada.

15 Para estas dos primeras técnicas de conformación, puede utilizarse un soporte plano antiadherente. Entonces, el sólido que se obtiene es una hoja que puede separarse del soporte tras la consolidación de la (o de las) dispersión(es) acuosa(s) dopada(s). Para obtener una hoja que tenga un buen comportamiento mecánico, cada dispersión acuosa dopada utilizada comprende preferentemente al menos un 25 % de mica en peso de las materias sólidas.

20 Como variante, el sólido que se obtiene puede ser una película de revestimiento (conductora) que se adhiere al soporte, siempre que se utilice un soporte que no haya recibido ningún tratamiento de acabado antiadherente capaz de impedir la adhesión de la mencionada película.

25 ** Una película de revestimiento de este tipo puede obtenerse a partir de una sola dispersión acuosa dopada con la que se forma una o eventualmente varias capa(s) sobre el soporte (por aplicación o por inmersión).

30 Como variante, se prepara una pluralidad de dispersiones acuosas dopadas y se forman sucesivamente varias capas de dispersiones acuosas dopadas sobre el soporte, por aplicación (primera técnica) o por inmersión (segunda técnica). Particularmente:

- 35 - se prepara al menos una dispersión acuosa dopada, denominada dispersión de agarre, que comprenda una proporción de mica superior al 50 % -y preferentemente superior al 70 %- en peso de las materias sólidas y una dispersión acuosa dopada, denominada dispersión de acabado, que comprenda una proporción de dopante(s) superior al 50 % -y preferentemente superior al 70 %- en peso de las materias sólidas;
- se forman sucesivamente varias capas de dispersiones acuosas dopadas sobre el soporte, estando formada la primera capa con la dispersión de agarre, estando formada la última capa con la dispersión de acabado.

40 La capa de agarre presenta una estructura muy cohesiva que garantiza la adherencia de la película de revestimiento con el soporte. La capa de acabado confiere a la película las propiedades que se desean, no solo en cuanto a conductividad térmica y/o eléctrica, sino igualmente en cuanto a aspecto. Para mejorar más aún la durabilidad de la película de revestimiento, se puede formar una capa intermedia con una dispersión acuosa dopada que comprenda un 50 % de mica en peso de las materias sólidas.

45 Cabe destacar que es posible formar una capa mientras que la anterior capa formada no está todavía consolidada y/o seca; como variante, se espera a que una capa formada se consolide y/o seque antes de formar la eventual capa siguiente. Por otra parte, es posible emplear diferentes técnicas de conformación (aplicación con rodillo, aplicación con brocha..., inmersión) de una capa a otra o, al contrario, emplear la misma técnica para todas las capas.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención permite fabricar películas de revestimiento sobre soportes de cualquier naturaleza y forma.

55 El soporte puede ser una cara de absorción de un convertidor heliotérmico (u otro sensor solar). En este caso, el dopante o al menos uno de los dopantes es un grafito y, preferentemente, un grafito natural expandido. La conductividad térmica y la selectividad óptica de la película de revestimiento que se obtiene dependen de la proporción de grafito en peso de las materias sólidas. La selectividad óptica de la película puede acercarse a 2 (que es la selectividad óptica media de un grafito natural). Además, la película de revestimiento que se obtiene está libre de producto tóxico o peligroso y es enteramente reciclable. Debiendo transmitirse al soporte (cara de absorción) la energía térmica absorbida por la película de revestimiento fabricada, a continuación a un circuito de fluido (agua o fluido térmico), es preferible no prever una capa de agarre tal como se ha definido anteriormente, cuya conductividad térmica es menos buena. Sin embargo, no se excluye esta hipótesis (permaneciendo aceptables las prestaciones del convertidor heliotérmico).

65 El soporte puede ser un contacto eléctrico. La película de revestimiento que se obtiene constituye un electrodo, denominado electrodo delgado, que puede utilizarse ventajosamente en un sensor electroquímico o bio-

electroquímico (sensor de oxígeno, célula de medición de nivel de glucosa en la sangre, etc.). La mica contenida en la película forma un esqueleto hidrófilo intercambiador de iones, mientras que el dopante garantiza el transporte de los electrones entre este esqueleto y el contacto eléctrico. Estando la mica y el dopante en forma de partículas de pequeñas dimensiones, mezcladas unas con otras, la superficie de intercambio entre la mica –conductor iónico del electrodo- y el dopante –conductor electrónico del electrodo- es importante, lo que favorece los intercambios. Además, es posible fabricar un electrodo delgado muy fino y, especialmente, de grosor inferior a 100 µm, en el que la solución electrolítica (en el caso de un sensor electroquímico) o el líquido fisiológico (en el caso de un sensor bioelectroquímico) se difunda fácilmente, tanto más fácilmente cuanto que la película no haya sufrido ninguna compresión. De esta manera, un sensor que utilice un electrodo de este tipo ofrece una respuesta muy rápida y una gran sensibilidad. Además, teniendo en cuenta su reducido volumen, el electrodo delgado de acuerdo con la invención requiere, para su funcionamiento, una cantidad de catalizador (enzimas, metales nobles...) muy inferior a la de los electrodos anteriormente conocidos. Consecuentemente, es bastante menos caro que estos últimos. Cabe destacar, con objeto de favorecer los intercambios electrónicos entre la película de revestimiento fabricada (electrodo delgado) y el soporte (contacto), que es preferible no prever una capa de agarre tal como se ha definido anteriormente, cuya conductividad eléctrica es menos buena. Sin embargo, no se excluye esta hipótesis (permaneciendo aceptables las prestaciones del electrodo que se obtiene).

Asimismo, cabe destacar que el contacto que sirve de soporte puede ser macizo (en este caso, el electrodo realiza una especie de recubrimiento del contacto, que puede conformarse por ejemplo por inmersión) o delgado (contacto realizado por impresión –“screen printing”- de una capa fina de oro u otro metal conductor sobre un soporte cualquiera y, por ejemplo, sobre una hoja de poliéster o de tereftalato de polietileno). Para realizar un electrodo delgado, es posible asimismo utilizar un soporte cualquiera y, especialmente, no conductor (tal como una hoja de tereftalato de polietileno), a continuación se pone en contacto eléctrico con este soporte la película de revestimiento realizada de acuerdo con la invención, por ejemplo con un contacto de tipo pinza cocodrilo.

Como variante, el soporte puede ser un objeto de arte y, especialmente, un objeto puramente artístico tal como una escultura o un equipo mobiliario denominado equipo de arte, tal como un radiador de arte (radiador para el calentamiento de una habitación de un edificio, pero que posee una forma estética y se fija como un cuadro o una escultura...). El objeto de arte que sirve de soporte puede ser de un material cualquiera, preferentemente ligeramente poroso: madera, yeso, resina, piedra natural o reconstituida... El revestimiento que se obtiene forma una pátina no solo conductora (y especialmente conductora del calor en lo que se refiere al radiador de arte), sino asimismo y sobre todo estética, cuyo color y matiz dependen de la naturaleza y de la cantidad de dopante(s) que se elija(n). Además, cuando el dopante es un grafito expandido, la pátina, mate en ausencia de tratamiento adicional, se vuelve brillante cuando se frota; entonces el objeto de arte revestido de acuerdo con la invención presenta un aspecto lustroso. El grafito utilizado a modo de dopante confiere al objeto de arte el aspecto del bronce. Para obtener un color más oscuro, conviene utilizar una dispersión acuosa dopada que comprenda más del 70 % de grafito expandido en peso de las materias sólidas; en este caso, es preferible formar varias capas de dispersión sobre el objeto, de las cuales una capa de agarre tal como se ha definido anteriormente.

Sea cual sea el soporte utilizado, la película de revestimiento o la hoja que se obtiene de acuerdo con la invención es permeable a los líquidos en ausencia de tratamiento adicional; se vuelve mucho menos permeable a los líquidos cuando se frota, por ejemplo con el dedo o, eventualmente, usando un paño o cualquier herramienta de pulido. Esta propiedad inesperada permite realizar, incluso a partir de una única dispersión y con una sola aplicación, una película de revestimiento o una hoja que presentan zonas permeables (zonas no frotadas) y zonas mucho menos permeables (zonas frotadas). De esta manera, en el procedimiento de acuerdo con la invención, una vez consolidada, la capa de dispersión acuosa dopada formada (puede tratarse de la única capa formada o de la capa de acabado, en el caso de una pluralidad de capas) ventajosamente está enteramente (es decir en toda su superficie) o parcialmente (solamente en ciertas zonas) frotada.

De acuerdo con una tercera técnica, la etapa de conformación de la dispersión acuosa dopada comprende el depósito de una capa de dispersión acuosa dopada sobre un primer soporte y la aplicación de un segundo soporte sobre la mencionada capa. Este depósito puede efectuarse usando una jeringa.

Ventajosamente y de acuerdo con la invención, el primer soporte es una cara de un elemento emisor de calor y el segundo soporte es una cara de un elemento de recuperación y/o de evacuación de calor. Particularmente, el elemento emisor de calor y el elemento de recuperación y/o de evacuación de calor son órganos de un intercambiador térmico. En otra aplicación, el elemento emisor de calor es un microprocesador –o más generalmente un componente electrónico- y el elemento de recuperación y/o de evacuación de calor es un elemento radiador para microprocesador –o más generalmente un elemento radiador para componente electrónico-...

En este caso, el sólido que se obtiene constituye una interfaz de intercambio térmico, eficaz, poco costosa y sencilla de realizar. Aplicándose la dispersión acuosa dopada en estado viscoso, ajusta perfectamente las caras de los elementos entre los que se ha dispuesto. Por lo tanto, la superficie de intercambio térmico entre estos elementos y la interfaz sólida que se obtiene es máxima. Además, tiene como resultado que esta interfaz se adhiera a las caras de los elementos.

Con esta tercera técnica de conformación, el sólido que se obtiene de acuerdo con la invención puede ser asimismo una soldadura eléctrica, que presenta la ventaja de realizarse en frío, o una capa de adhesivo conductor térmico, por añadidura refractario, que presenta la ventaja de no contener ningún producto tóxico, peligroso o no reciclable.

5 De acuerdo con una cuarta técnica, la dispersión acuosa dopada (es decir al menos una dispersión del procedimiento) se conforma por moldeo. El moldeo puede efectuarse usando un molde de fábrica o "in situ", directamente en el dispositivo previsto para acoger el sólido finalmente, haciendo entonces una parte del dispositivo la función de molde.

10 Esta cuarta técnica permite, por ejemplo, fabricar un electrodo, denominado electrodo macizo (por oposición al electrodo delgado anteriormente definido), un reactor químico, un objeto de arte... Cabe destacar que la expresión "reactor químico" designa el lugar de una reacción, denominada reacción química, que puede ser puramente química o electroquímica o bioquímica o bio electroquímica.

15 Ventajosamente y de acuerdo con la invención, en el ámbito de la fabricación de un reactor químico o de un electrodo macizo o delgado, la dispersión acuosa dopada que se prepara puede comprender al menos un agente activo que se elige de entre: un reactivo de una reacción química y/o una reacción de óxido-reducción, un catalizador de una reacción química y/o de una reacción de óxido-reducción, un agente adsorbente de una reacción física de adsorción.

20 El catalizador es, por ejemplo, una enzima. Generalmente, las enzimas se destruyen por el efecto del calor, cuando la temperatura sobrepasa los 40 °C. Porque puede utilizarse sin etapa de calentamiento, el procedimiento de acuerdo con la invención permite incorporar enzimas en un reactor o un electrodo (macizo o delgado) durante la fabricación del reactor o del electrodo. Además, las enzimas, fijadas por la mica (hidrófila), se encuentran inmovilizadas dentro del reactor o del electrodo en una matriz tridimensional hidrófila, lo que presenta ventajas con respecto a todos los dispositivos anteriormente conocidos –y especialmente los bio sensores-:

- contrariamente a los bio sensores anteriores en los que las enzimas están encerradas en una matriz polimérica hidrófoba (y, por lo tanto, muy diferente de su medio natural), la matriz de mica hidrófila de acuerdo con la invención preserva las enzimas y favorece la difusión de la especie química que se va a dosificar. Por lo tanto, un bio sensor realizado a partir de un electrodo o de un reactor de acuerdo con la invención es más duradero y más fiable que los bio sensores con matriz polimérica que se conocen; además, ofrece un tiempo de respuesta más reducido;
- contrariamente a los bio sensores anteriores, en los que las enzimas se adsorben en la superficie de un electrodo y se degradan rápidamente, la matriz de mica tridimensional protege las enzimas, garantizando de esta manera la durabilidad y la fiabilidad del bio sensor que se obtiene; además, el bio sensor de acuerdo con la invención presenta una sensibilidad incrementada, en la medida en que una cantidad más importante de enzimas puede fijarse en él (solo una muy reducida cantidad de enzimas puede adsorberse en los bio sensores anteriores);
- contrariamente a los bio sensores en los que una membrana aprisiona las enzimas, cuya realización es muy delicada, la realización de un bio sensor de acuerdo con la invención es sumamente sencilla y puede industrializarse fácilmente.

45 Además, la cantidad de agente(s) activo(s) presente en el reactor químico o el electrodo (macizo o delgado) fabricado de acuerdo con la invención corresponde a la que se introduce en la dispersión acuosa; por lo tanto, puede controlarse con precisión (contrariamente a los procedimientos anteriores que se conocen, que prevén empapar un reactor sumergiéndolo en una solución de agente activo, o bien adsorber enzimas en la superficie de un electrodo).

50 La invención se refiere, asimismo, a un procedimiento de fabricación de un sólido conductor térmico y/o eléctrico caracterizado por la combinación de todas o una parte de las características mencionadas anteriormente y a continuación.

Otros objetivos, características y ventajas de la invención aparecerán tras la lectura de la siguiente descripción que propone algunos ejemplos, no limitativos, de realización de la invención.

55 Ejemplo 1

Se prepara una dispersión acuosa dopada a partir de 72,08 g de una dispersión de vermiculita al 7,5 %, con los que se mezclan 12,70 g de grafito natural expandido triturado. La dispersión acuosa dopada presenta las siguientes características:

- masa de agua desmineralizada: 66,67 g
- masa de vermiculita: 5,41 g
- masa de grafito natural expandido triturado: 12,70 g
- 65 - proporción en peso de vermiculita de las materias sólidas: 29,87 %
- proporción en peso de grafito de las materias sólidas: 70,13 %

- proporción másica de materias sólidas en la dispersión acuosa dopada: 21,36 %
- granulometría del polvo de vermiculita: todas las partículas están comprendidas entre 3 y 180 μm . El 15 % de las partículas son inferiores a 10 μm , el 50 % de las partículas son inferiores a 30 μm , el 70 % de las partículas son inferiores a 50 μm , el 90 % de las partículas son inferiores a 80 μm
- 5 - granulometría del polvo de grafito: 90 % de partículas inferiores a 45 μm , de las cuales 50 % de partículas inferiores a 15 μm . Ninguna partícula superior a 200 μm .

Esta dispersión acuosa dopada es bastante viscosa (casi no corre) sin ser totalmente pastosa.

10 Se realizan varias muestras de sólido a partir de esta dispersión. Cada muestra se realiza vertiendo en un molde una capa de un centímetro de dispersión que se deja secar al aire libre y a temperatura ambiente.

Se considera que las muestras que se obtienen están secas y se someten a prueba en cuanto dejan de ser maleables. Su conductividad térmica (de acuerdo con la dirección del grosor de la muestra) se mide a temperatura ambiente usando un conductímetro con disco de calor ("hot-disk thermal instrument").

15 Las muestras presentan una conductividad térmica λ media de $5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

20 Ejemplo 2

Se prepara una dispersión acuosa dopada de acuerdo con el ejemplo 1. Se forma una capa de dispersión acuosa dopada entre una cara –denominada cara de intercambio– de un microprocesador y una cara –denominada asimismo cara de intercambio– de un elemento radiador. Para hacer esto, se deposita la dispersión acuosa dopada sobre la cara de intercambio del microprocesador usando una jeringa, en cantidad suficiente para que, una vez colocado el elemento radiador, la dispersión recubra la mencionada cara de intercambio del microprocesador. Se coloca el elemento radiador sobre la dispersión, frente al microprocesador, aplicando la cara de intercambio del elemento radiador contra la dispersión (viscosa) y aplastando esta última. De acuerdo con un primer método, se deja secar la dispersión a temperatura ambiente hasta que se obtenga su consolidación y, de esta manera, se forme una interfaz de intercambio térmico. Alternativamente, de acuerdo con un segundo método, se pone en marcha el microprocesador con objeto de acelerar el secado, de obtener una consolidación denominada "in situ" y de disponer de una interfaz térmica cuyo tiempo de retención es nulo, estando inmediatamente de esta manera plenamente operativo el circuito electrónico que se realiza.

35 Los autores de la invención han podido constatar, despegando posteriormente el elemento radiador y el microprocesador de la interfaz de intercambio térmico, que esta última se adhiere fuertemente a cada cara de intercambio respectiva y esto sobre superficies máximas de contacto: cuando todavía está en estado viscoso, la dispersión acuosa dopada penetra en las rugosidades de las caras de intercambio del microprocesador y del elemento radiador; al secarse, se adhiere a las mencionadas caras de intercambio; la interfaz sólida que se obtiene ajusta de manera muy satisfactoria estas caras, llenando los micro espacios que se deben a las imperfecciones de las superficies enfrentadas, lo que mejora las transferencias de calor.

40 Ejemplo 3

Se prepara una dispersión acuosa dopada de acuerdo con el ejemplo 1. Se aplica la dispersión acuosa dopada sobre un soporte plano antiadherente por medio de una brocha, con el fin de formar una capa de aproximadamente 1 mm de grosor. Se deja secar la dispersión a temperatura ambiente hasta su consolidación. Se obtiene una hoja de 90 a 100 μm de grosor, que se separa del soporte. Se mide la conductividad eléctrica de la hoja (de acuerdo con una dirección paralela al plano de la hoja) en función de la temperatura.

50 Los resultados se recogen en el gráfico representado en la figura 1. La conductividad eléctrica media medida es de $1\cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. A la vista de estos resultados, la hoja que se realiza de acuerdo con la invención puede calificarse como "semimetal" o "semiconductor".

55 Ejemplo 4

Una pequeña banda que se recorta de la hoja fabricada de acuerdo con el ejemplo 3 se somete a prueba a modo de electrodo delgado, por voltametría cíclica en una solución electrolítica de ferri-ferro cianuro y con un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia. Se efectúa un barrido del potencial ida-vuelta a una velocidad constante de 50 mV/s entre un límite anódico de 1,25 V y un límite catódico de -1,25 V. Se mide la corriente.

60 Los resultados se reflejan en el gráfico representado en la figura 2. La presencia de picos de intensidad confirma el intercambio de electrones entre el circuito electrónico de medición y la solución iónica, vía el electrodo delgado. Por otra parte, el electrodo presenta un componente resistivo compatible con las aplicaciones consideradas de sensor químico o bio electroquímico.

65

Estos resultados son tanto más alentadores cuanto que la conexión eléctrica entre la pequeña banda (electrodo delgado) de acuerdo con la invención y el circuito de medición se realiza por medio de una simple pinza conductora (de tipo pinza cocodrilo). Por consiguiente, esta conexión es puntual y no optimizada. Deberían registrarse intercambios electrónicos más importantes al disminuir la resistencia de contacto entre el electrodo y el contacto eléctrico (en este caso concreto, el del circuito de medición), por ejemplo aplicando directamente la dispersión acuosa dopada sobre una cara, denominada cara de intercambio, del mencionado contacto, con el fin de formar un electrodo delgado que se adhiera al mencionado contacto sobre toda su cara de intercambio.

Ejemplo 5

Se prepara una dispersión acuosa de acuerdo con el ejemplo 1 con la que se forma, sobre una de las caras principales de una pieza de espuma de carbono que se utiliza en la industria de la construcción, una capa ignífuga de sólido conductor de acuerdo con la invención, con un grosor de aproximadamente 320 μm . La cara de la pieza de espuma de carbono recubierta con la capa de sólido conductor se expone a la llama de un soplete y se mide la variación de la temperatura sobre la cara opuesta de la pieza de espuma de carbono. La ganancia de protección generada por la capa ignífuga se expresa como la relación de la duración de exposición a la llama de una muestra tratada versus una muestra control no tratada, que se necesita para llevar a la perforación de la muestra.

La ganancia de protección, aportada por la protección ignífuga, para una espuma de carbono con masa volúmica de 2 kg/m^3 es 3,6. La perforación de la muestra no tratada se produce tras 315 s de exposición a la llama, mientras que la perforación de la muestra ignífuga se produce tras 1.160 s.

La ganancia de protección, aportada por la protección ignífuga, para una espuma de carbono con masa volúmica de 30 kg/m^3 es aproximadamente 2. La perforación de la muestra no tratada se produce tras 8.415 s, mientras que la perforación de la muestra ignífuga se produce tras 2 h y 20 min.

Ejemplo 6

Se realizan ensayos contra el fuego similares a los ensayos descritos en el ejemplo 5 con piezas de Placoplatre[®] de cartón (BA13) de 13 mm de grosor que se utilizan en la industria de la construcción.

La ganancia de protección, aportada por la protección ignífuga, para una placa de Placoplatre[®] BA13 es aproximadamente 5,5. La perforación de la placa no tratada se produce tras 13 min, mientras que la perforación de la placa ignífuga se produce tras 1 h y 11 min.

Reivindicaciones

1. Procedimiento de fabricación de un sólido conductor térmico y/o eléctrico, en el que:
 - 5 - se prepara al menos una dispersión acuosa dopada que comprenda un polvo de mica y al menos un polvo de dopante, dispersados en un líquido acuoso no iónico, eligiéndose cada dopante de entre los grafitos, con la excepción de los grafitos expandibles no expandidos, representando la mica al menos el 5 % en peso de las materias sólidas de la dispersión, representando el o los dopante(s) del 1 % al 95 % en peso de las materias sólidas de la dispersión, eligiéndose la proporción de cada dopante en función de la conductividad térmica y eléctrica que se busque;
 - 10 - se conforma cada dispersión acuosa dopada, habiéndose elegido la proporción másica de materias sólidas en la dispersión con el fin de obtener, para la dispersión acuosa dopada, una viscosidad compatible con la técnica de conformación utilizada;
 - 15 - se deja que la dispersión acuosa dopada se consolide, conformándose, por evaporación de al menos la fase acuosa del líquido de dispersión a una temperatura inferior a 80 °C, particularmente a temperatura ambiente.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se dispersa el polvo de mica y el (los) polvo(s) de dopante(s) en el medio acuoso no iónico, con el fin de formar la(s) dispersión(es) acuosa(s) dopada(s).
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** se dispersa el polvo de mica o el (los) polvo(s) de dopante(s) en el medio acuoso no iónico, con el fin de formar una dispersión intermedia, a continuación se añade y se mezcla el (los) polvo(s) restantes con la mencionada dispersión intermedia para formar la(s) dispersión(es) acuosa(s) dopada(s).
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** para cada dispersión acuosa dopada se utiliza agua desmineralizada y/o desionizada a modo de líquido de dispersión.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** se prepara cada dispersión acuosa dopada exclusivamente a partir de agua desmineralizada y/o desionizada, de polvo de mica y de polvo(s) de dopante.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** para cada dispersión acuosa dopada se elige al menos un dopante de entre los grafitos naturales expandidos y los grafitos sintéticos.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** para cada dispersión acuosa dopada se elige al menos un dopante del grupo formado por los grafitos no expandibles.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** cada polvo de mica utilizado está constituido por partículas de dimensiones comprendidas entre 1 y 200 µm.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** cada polvo de dopante utilizado está constituido por partículas de dimensiones comprendidas entre 1 y 200 µm.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** se conforma al menos una dispersión acuosa dopada mediante la de al menos una capa de dispersión acuosa dopada sobre un soporte.
- 45 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** se conforma al menos una dispersión acuosa dopada mediante la inmersión de un soporte en la dispersión acuosa dopada.
- 50 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado por que** el sólido que se obtiene es una película de revestimiento que se adhiere al soporte.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** la etapa de conformación comprende el depósito de una capa de dispersión acuosa dopada sobre un primer soporte y la aplicación de un segundo soporte sobre la mencionada capa.
- 55 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** se conforma al menos una dispersión acuosa dopada por moldeo.
- 60 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** el sólido que se obtiene constituye un electrodo, denominado electrodo macizo, o un reactor químico.

65

Fig. 1

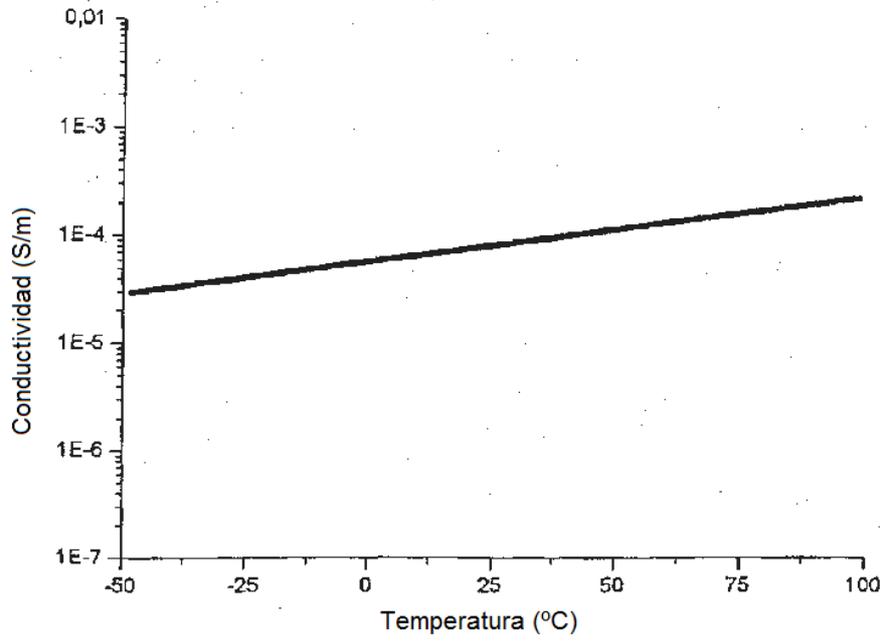


Fig. 2

