

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 611**

51 Int. Cl.:

C01G 41/02 (2006.01)

C01G 41/00 (2006.01)

C22B 34/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2005 PCT/EP2005/004550**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2005 WO05110923**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2005 E 05733951 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 1758823**

54 Título: **Polvo de ácido wolfrámico consistente en partículas de ácido wolfrámico esféricas y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

11.05.2004 DE 102004023068

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

12.04.2017

73 Titular/es:

**H.C. STARCK GMBH (100.0%)
Im Schleeke 78-91
38642 Goslar, DE**

72 Inventor/es:

**ALBRECHT, SVEN;
OLBRICH, ARMIN;
REISS, MICHAEL;
SCHRUMPF, FRANK;
MEESE-MARKTSCHIEFFEL, JULIANE y
KUTZLER, UWE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 608 611 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polvo de ácido wolfrámico consistente en partículas de ácido wolfrámico esféricas y procedimiento para su producción

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido wolfrámico H_2WO_4 , al ácido wolfrámico obtenible de esta manera con una elevada densidad aparente y a su uso para la producción de polvo de metal wolframio.

10 Polvo de metal wolframio (WMP) se prepara a gran escala mediante reducción de óxidos de wolframio que se obtienen mediante calcinación de parawolframato de amonio (APW) puro. Para ello, por norma general, una disolución de wolframato de sodio técnica, es decir, impurificada, procedente del tratamiento de chatarras o minerales, se somete primeramente a una purificación mediante procesos de precipitación, a continuación se transforma en la sal de amonio mediante extracción con disolvente (SX), y las disoluciones de wolframato de amonio resultantes se cristalizan mediante concentración para formar APW puro. En este caso, condicionados por el procedimiento, se obtienen forzosamente productos de elevada pureza. Mediante la acidificación de una dispersión del APW con ácido nítrico puede obtenerse ácido wolfrámico que, por su parte, puede reducirse en WMP. El
15 procedimiento, en virtud de la pluralidad necesaria de etapas del proceso y, en particular, debido a la extracción necesaria con disolvente, es complejo y, de manera correspondiente, costoso. Para una serie de aplicaciones de APW o bien WMP en el sector de metales duros/metales pesados, no es necesaria la pureza alcanzada de los productos.

20 Lo desventajoso del modo de proceder descrito es, además, que los ácidos wolfrámicos preparados a partir de la dispersión presentan una morfología irregularmente conformada, en forma de copos y, con ello, densidades aparentes muy bajas en torno a $0,5 \text{ g/cm}^3$. La manipulación y el tratamiento ulterior, por ejemplo para formar WMP, se dificulta con ello. Hasta ahora no se conoce ácido wolfrámico aglomerado de forma esferoidal.

25 El documento EP 0 219 787 B1 da a conocer un procedimiento para la purificación de disoluciones de wolframato y/o molibdato de metales alcalinos o de amonio mediante electrodiálisis. La acidificación de la disolución alcalina tiene lugar mediante la adición de ácido wolfrámico puro. El ácido wolfrámico que resulta en el lado del ánodo está separado de la lejía de sosa formada en el cátodo por la membrana utilizada, y la lejía de sosa puede utilizarse, por lo tanto, de nuevo para la disgregación de la materia prima de wolframio. De este modo no se pueden obtener, sin embargo, ácidos wolfrámicos aglomerados de forma esferoidal de elevada densidad aparente.

30 En el documento DD 148 522 se describe un procedimiento complejo para la preparación de ácido wolfrámico que sedimenta bien a partir de chatarras con contenido en wolframio. Para ello, según la disgregación de chatarra alcalina oxidativa en general habitual, la subsiguiente purificación de la lejía de wolframato de metal alcalino obtenida y la precipitación de esta lejía con cloruro de calcio se genera una scheelita artificial, la cual experimenta primeramente, mediante tratamiento a alta temperatura, una tosquedad del grano y luego, después de una subsiguiente molienda renovada mediante mezcladura con ácido clorhídrico, se transforma en el ácido wolfrámico bien sedimentable descrito. En particular, mediante el necesario tratamiento a alta temperatura, este modo de proceder no es económico. El ácido wolfrámico obtenible posee ciertamente un comportamiento satisfactorio en la sedimentación, pero no está aglomerado de forma esférica y sólo presenta una baja densidad aparente y, por lo tanto, no es adecuado como sustancia precursora para una producción rentable de polvo de metal wolframio.

40 En el documento DE1592472 se describe un procedimiento para la preparación de ácido wolfrámico. Para ello, a partir de disoluciones de wolframato de metales alcalinos y mediante hidrólisis con un ácido mineral, precipita el ácido wolfrámico. No obstante, no se da a conocer una relación determinada de ácido mineral a wolframio en el documento DE1592472.

45 Kumagai *et al.*, Solid State Ionics, 53-56 (1992), 324-332, describen la preparación y caracterización de ácidos wolfrámicos sobre la base de diferentes cationes. En este caso, una disolución de wolframato de sodio 0,25 M se mezcla con ácido clorhídrico 3 N y 5 N caliente a 100°C , obteniéndose después de la ebullición el ácido wolfrámico en forma de un polvo blanco.

Misión de esta invención es proporcionar ácido wolfrámico de una morfología y pureza adecuadas que pueda emplearse como materia prima económica para la reducción en polvos de metal wolframio de diferentes calidades, y un procedimiento rentable para la preparación de este ácido wolfrámico.

El problema se resuelve mediante una reacción de disoluciones de wolframato con ácidos minerales a temperatura elevada.

5 Por lo tanto, objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de un ácido wolfrámico en forma de polvo mediante acidificación de una disolución acuosa de wolframato de metal alcalino, haciendo reaccionar la disolución de wolframato de metal alcalino con un ácido mineral a una temperatura de 50 a 103°C y, con ello, la relación molar de ácido mineral a wolframio asciende a 9:1 hasta 4:1 y la disolución de metal alcalino presenta una concentración de wolframio de 150 g/l a 300 g/l.

10 Objeto de la invención es, además un polvo de ácido wolfrámico que presenta una densidad aparente conforme a la norma ASTM B 329 de al menos 1,5 g/cm³. Un ácido wolfrámico preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención se distingue por una morfología esférica y, con ello, por buenas propiedades de filtración y lavado, así como, después del secado, por densidades aparentes elevadas y un comportamiento de flujo extraordinario. En virtud de estas propiedades, este ácido wolfrámico se adecua de manera extraordinaria para la preparación de polvo de metal de wolframio.

15 Como ácidos minerales se adecuan, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico. En el caso de emplear ácido nítrico, precipitan sin embargo como producto secundario, disoluciones de nitrato (la mayoría de las veces nitrato de amonio) que deben ser eliminadas de manera compleja, de modo que preferiblemente se emplea ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, de manera particularmente preferida ácido sulfúrico.

20 Mediante el uso preferido de acuerdo con la invención de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, se evita la formación de nitratos de metales alcalinos o de amonio. Las aguas madre con ácido en exceso pueden ser alimentadas, directamente en una etapa de acidificación, a la extracción con disolvente necesaria a menudo en la química del W, y también las aguas de lavado pueden ser reunidas sin un tratamiento previo separado con el refinado de una extracción con disolvente.

Conforme a la invención, la reacción de precipitación tiene lugar a temperatura elevada, preferiblemente la temperatura asciende a 70 hasta 100°C, de manera especialmente preferida a 75 hasta 95°C.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo de forma continua o en un funcionamiento en tandas.

30 Se prefiere una realización continua del procedimiento. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en una caldera con agitador de flujo o una cascada a base de al menos dos calderas con agitador de flujo. Ácido mineral y disolución de wolframato de metal alcalino son dosificados de forma continua al espacio de reacción y el ácido wolfrámico resultante es retirado de forma continua.

La velocidad de agitación preferida depende del volumen del reactor. Como velocidad de agitación adecuada se pueden mencionar, por ejemplo, 800 a 1200 revoluciones por minuto (rpm). Preferiblemente, las calderas con agitador de flujo presentan deflectores en la pared interior. Con ello, se intensifica la mezclado a fondo de los reaccionantes y se aumenta la entrada de energía.

35 Si se trabaja en una cascada de calderas con agitador, se procede preferiblemente de modo que el ácido mineral y una parte de la disolución de wolframato de metal alcalino se aporten dosificadamente a la primera caldera con agitador, mientras que la parte restante de disolución de wolframato de metal alcalino es añadida sólo a la segunda o bien a las siguientes calderas con agitador. Preferiblemente, en este caso, la cantidad total de disolución de wolframato de metal alcalino a reaccionar se divide en partes iguales, de modo que a cada caldera con agitador se le añade la misma cantidad de disolución de wolframato de metal alcalino.

40 La disolución de wolframato de metal alcalino puede emplear cualquier disolución acuosa del wolframato de un metal alcalino arbitrario. También es posible el empleo de wolframato de amonio. Sin embargo, preferiblemente se emplea una disolución de wolframato de sodio, en particular disolución técnica de wolframato de sodio. La pureza de la disolución de wolframato de metal alcalino puede elegirse de manera correspondiente a las exigencias de pureza para el producto final.

45 La concentración de wolframio en la disolución de wolframato de metal alcalino empleada asciende a 150 hasta 300 g/l, de manera particularmente preferida a 200 hasta 250 g/l. Sin embargo, también es posible el uso de disoluciones más concentradas, por ejemplo de una lejía del autoclave con un contenido en WO₃ de aprox. 250 a 350 g/l. Con ello, la reacción de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en reactores relativamente pequeños.

El ácido mineral se emplea preferiblemente en forma concentrada. En el caso de utilizar ácido sulfúrico, éste se emplea preferiblemente en forma de ácido sulfúrico acuoso con una concentración en ácido sulfúrico de 50 a 70% en peso, preferiblemente de 55 a 60% en peso.

5 La reacción de la disolución de wolframato de metal alcalino con el ácido mineral se lleva a cabo a una relación molar de ácido mineral a wolframio de 9:1 hasta 4:1.

Las corrientes en volumen de ácido mineral y disolución de wolframato de metal alcalino se ajustan, preferiblemente de manera que la relación de corriente en volumen de ácido mineral a la corriente en volumen total en disolución de wolframato de metal alcalino ascienda a 1:0,5 hasta 1:2, preferiblemente de 1:0,9 a 1:1,2.

10 Mediante la elección adecuada de las corrientes en volumen y de las concentraciones de las disoluciones empleadas, se garantiza que se ajuste el valor del pH deseado.

15 La corriente en volumen absoluta de ácido mineral y disolución de wolframato de metal alcalino ascienden, en el caso de un volumen total del espacio de reacción de aproximadamente 4 litros, preferiblemente a 500 hasta 1000 ml/h, de modo que resulta un tiempo de permanencia de los componentes de la reacción en el espacio de reacción de 4 a 8 horas. Este tiempo de permanencia se ajusta preferiblemente de manera independiente al volumen del reactor elegido, siendo particularmente preferido un tiempo de permanencia de 4 a 6 horas.

El ácido wolfrámico que precipita de la disolución de reacción puede separarse mediante filtración y, por norma general, a continuación se lava y seca.

20 El lavado del ácido wolfrámico puede tener lugar con agua desionizada. Mediante el lavado con ácido mineral diluido puede reducirse el contenido en álcali en el ácido wolfrámico. Si se ha de obtener ácido wolfrámico con un contenido en álcali muy bajo se prefiere, por lo tanto, un lavado con ácido mineral diluido, en particular ácido sulfúrico diluido, pudiendo unirse de nuevo un proceso de lavado con agua desionizada.

El secado se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 50 a 150°C, de manera particularmente preferida de 70 a 110°C. El tiempo de secado asciende preferiblemente a 1 hasta 100 h, de manera particularmente preferida a 10 hasta 30 h.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de ácido wolfrámico con una densidad aparente elevada y una buena fluidez.

El ácido wolfrámico obtenible de acuerdo con la invención se distingue, además, por una morfología esférica, es decir, las partículas primarias son esféricas o se reúnen para formar aglomerados esféricos.

30 La morfología particular y la elevada densidad aparente permiten una manipulación sencilla de los polvos. De esta forma, muestran un buen comportamiento de filtración y, por norma general, son fluibles en estado seco. Se pueden hacer reaccionar mediante reducción para formar polvo de metal wolframio, en donde las propiedades particulares del ácido wolfrámico aumentan claramente la rentabilidad del proceso de reducción.

35 Objeto de la invención son, por lo tanto, también polvos de ácido wolfrámico que presentan una densidad aparente conforme a la norma ASTM B 329 de al menos 1,5 g/cm³, preferiblemente al menos 1,9 g/cm³, de manera particularmente preferida al menos 2,0 g/cm³.

Preferiblemente, el diámetro medio de partícula D₅₀, determinado mediante el aparato MasterSizer según la norma ASTM B 822, asciende a 3 hasta 80 µm, de manera particularmente preferida a 5 hasta 30 µm.

40 El contenido en metal alcalino que permanece en el ácido wolfrámico se puede controlar mediante el lavado del ácido wolfrámico. Preferiblemente, el ácido wolfrámico de acuerdo con la invención presenta un contenido de impurezas de metales alcalinos de < 0,5% en peso, de manera particularmente preferida de < 0,15% en peso.

Preferiblemente, las partículas de los polvos de ácido wolfrámico de acuerdo con la invención presentan una morfología esférica.

Polvos de ácido wolfrámico de este tipo se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Para la determinación de la morfología de los polvos de ácido wolfrámico se emplean procedimientos generadores de imágenes. Utilizando un microscopio de electrones de barrido a un aumento de 200 X se obtiene una imagen bidimensional de una muestra de polvo. Para ello, el polvo se aplica sobre un soporte cuadrado con superficie adherente. Se examina una zona visible en la que se pueden ver al menos 200 partículas. Las partículas de polvo visibles en esta imagen son evaluadas. Para ello, en torno a una partícula de polvo representada se dispone un círculo que contacta con los dos puntos de la periferia de la partícula, los cuales presentan la máxima distancia entre sí. Se traza un círculo adicional con un punto central idéntico que contacta ya con los dos puntos de la periferia de la partícula que presentan la distancia mínima entre sí. La relación del diámetro de estos dos círculos sirve como criterio de descripción para la morfología del polvo de ácido wolfrámico. Una partícula de polvo esférica ideal presenta una relación de 1, dado que todos los puntos de la superficie de la partícula de polvo están separados a la misma distancia del punto central de la partícula.

Por polvos de ácido wolfrámico esférico, es decir, polvos de ácido wolfrámico cuyas partículas de polvo presentan una configuración casi esférica, se entienden polvos en los que al menos el 95% de las partículas de polvo presenta una relación de diámetro del círculo mayor a diámetro del círculo menor de 1,0 a 1,4.

Si la precipitación del ácido wolfrámico tiene lugar mediante la adición de ácido sulfúrico, entonces el ácido wolfrámico de acuerdo con la invención presenta contenidos en sulfato relativamente elevados en torno a 6000 ppm. Sin embargo, éstos se manifiestan como no perturbadores en la preparación de polvo de metal wolframio. El azufre se transforma, en el caso de una reducción del ácido wolfrámico, por completo en H_2S que puede ser separado del gas de la estufa a través de un lavador en forma de sulfuro de sodio. Mediante la variación de las condiciones de reacción se pueden regular, además, el diámetro medio de los granos y la granulometría y el contenido en impurezas de metales alcalinos en el polvo de metal wolframio.

Los polvos de ácido wolfrámico de acuerdo con la invención se adecuan extraordinariamente para la preparación de polvo de metal wolframio.

Por lo tanto, objeto de la invención es, además, el uso de los polvos de ácido wolfrámico de acuerdo con la invención para la preparación de polvo de metal wolframio.

Para ello, el polvo de ácido wolfrámico se reduce de una manera habitual para el experto en la materia. Preferiblemente, la reducción se lleva a cabo en una corriente de hidrógeno.

La invención se explica con mayor detalle a continuación con ayuda de ejemplos, debiendo facilitar los ejemplos la comprensión del principio de acuerdo con la invención y no debiéndose entender como una limitación de la misma.

Ejemplos

Los ácidos wolfrámicos preparados en los siguientes Ejemplos se examinaron, tal como se indica en los Ejemplos, en relación con diferentes propiedades químicas y físicas. En la medida en que no se indique lo contrario, se procedió en este caso como sigue:

El tamaño de grano medio (valor D_{50}) se determinó utilizando un aparato MasterSizer Sp de la razón social MALVERN (norma ASTM B 822) y la densidad aparente conforme a la norma ASTM B 329. En el caso de los datos en porcentaje se trata, en la medida en que no se indique de otro modo, de porcentaje en peso.

Ejemplo 1

Para la precipitación continua de ácido wolfrámico esferoidal se trabajó en un sistema de aparatos de precipitación a base de dos reactores con agitador (reactor 1 y reactor 2), introduciéndose el rebose del reactor 1 directamente en el reactor 2 y elaborándose el rebose del reactor 2 como suspensión de producto.

La aportación de las disoluciones de precursores tuvo lugar mediante unidades controladoras de dosificación controladas en masa que garantizaban una dosificación constante y reproducible de masas iguales de las disoluciones por unidad de tiempo. En esta cascada a base de dos reactores con agitador conectados uno detrás de otro precipitó, mediante aportación continua de un ácido sulfúrico al 58% y una disolución de wolframato de sodio (contenido en W 234 g/l) bajo agitación constante y a una temperatura de 85°C ácido wolfrámico. La aportación del ácido sulfúrico tuvo lugar con una tasa de dosificación de 760 ml/h en el reactor 1, la aportación de la disolución de wolframato de sodio se dividió en dos corrientes parciales iguales con en cada caso 380 ml/h en el reactor 1 y 380 ml/h en el reactor 2. La velocidad de agitación ascendió en ambos reactores a 1000 rpm. Dado que el volumen de

los dos reactores ascendía en cada caso a 3,9 l, en el caso de las cantidades dosificadas indicadas resultó un tiempo de permanencia de aprox. 5 h. Por hora, se obtuvieron 1450 ml de suspensión de ácido wolfrámico con 240 g de contenido de ácido wolfrámico.

- 5 Después de un tiempo previo de 5 tiempos de permanencia se reunió la suspensión de producto y se elaboró una vez al día mediante filtración y lavado con 13 l de agua totalmente desionizada a una temperatura de 80°C (agua VE). Después del secado durante 24 horas a 100°C en el armario de secado por aire circulante se obtuvieron 5760 g de ácido wolfrámico con las siguientes propiedades.

W: 73,35%

Na: 0,13%

- 10 Sulfato: 6080 ppm

D₅₀: 11,84 µm

Densidad aparente: 2,1 g/cm³

Densidad picnométrica: 5,38 g/cm³

Pérdida en seco a 450°C (termogravimetría): 7,8%

- 15 Las Fig. 1 y 2 proporcionan fotografías microcópicas por electrones de barrido del ácido wolfrámico preparado de esta manera (Fig. 1: aumento de 500 X, Fig. 2: aumento de 5000 X). Se puede reconocer claramente que las partículas de polvo individuales presentan una morfología esférica.

Ejemplo Comparativo

- 20 La temperatura de precipitación se eligió en este ejemplo en 20°C, todos los demás parámetros eran idénticos al Ejemplo 1 de acuerdo con la invención. El ácido wolfrámico obtenido de esta manera era difícilmente filtrable y claramente más voluminoso que el producto obtenido según el Ejemplo 1.

Las Fig. 3 y 4 reproducen fotografías al microscopio de electrones de barrido del ácido wolfrámico preparado de esta manera (Fig. 3: aumento de 500 X, Fig. 4: aumento de 5000 X). Se puede reconocer claramente que el ácido wolfrámico no presenta una morfología esférica, sino una morfología en forma de copos.

- 25 **Ejemplo 2**

Se procedió de manera correspondiente al Ejemplo 1, pero el producto separado de las aguas madre no se lavó con agua VE caliente a 80°C, sino con ácido sulfúrico diluido, caliente a 80°C (7 ml de H₂SO₄ conc. a 1 l de agua VE). El contenido en Na del ácido wolfrámico esferoidal, obtenido de esta manera, ascendió entonces ya sólo a 233 ppm.

Ejemplo 3

- 30 Se precipitó un ácido wolfrámico bajo las condiciones mencionadas en el Ejemplo 1, llevándose a cabo la reacción no en una cascada a base de dos reactores sino en un único reactor. La división de la disolución de wolframato de sodio conforme al Ejemplo 1 debía en este caso suprimirse obligatoriamente, además, las cantidades de dosificación se ajustaron de manera que el tiempo de permanencia en el reactor fuese igual al tiempo de permanencia global en los reactores 1 y 2 del Ejemplo 1. Se obtuvo de nuevo asimismo, un producto esferoidal. El valor D₅₀ ascendió a
- 35 10,37 µm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un ácido wolfrámico en forma de polvo, haciendo reaccionar una disolución acuosa de wolfrato de metal alcalino con un ácido mineral a una temperatura de 50 a 103°C, caracterizado por que la relación molar de ácido mineral a wolframio asciende a 9:1 hasta 4:1, y la disolución de wolfrato de metal alcalino presenta una concentración de wolframio de 150 g/l a 300 g/l.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción tiene lugar a una temperatura de 70 a 100°C.
3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo de forma continua en una caldera con agitador de flujo o una cascada a base de al menos dos calderas con agitador de flujo.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que como disolución de wolfrato de metal alcalino se emplea una disolución acuosa de wolfrato de sodio.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que como ácido mineral se emplea ácido sulfúrico acuoso con un contenido en H₂SO₄ de 50 a 70% en peso.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el tiempo de permanencia en el espacio de reacción asciende a 4 hasta 6 h.
7. Polvo de ácido wolfrámico, caracterizado por que la densidad aparente conforme a la norma ASTM B 329 asciende al menos a 1,5 g/cm³.
8. Polvo de ácido wolfrámico según la reivindicación 7, caracterizado por que el diámetro medio de partícula D₅₀, determinado según la norma ASTM B 822, asciende a 3 hasta 80 µm.
9. Polvo de ácido wolfrámico según al menos una de las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado por que el contenido en impurezas de metales alcalinos asciende a < 0,5% en peso.
10. Polvo de ácido wolfrámico según al menos una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que las partículas de polvo presentan una morfología esférica.
11. Uso de un polvo de ácido wolfrámico según al menos una de las reivindicaciones 7 a 10, para la preparación de polvo de metal wolframio.

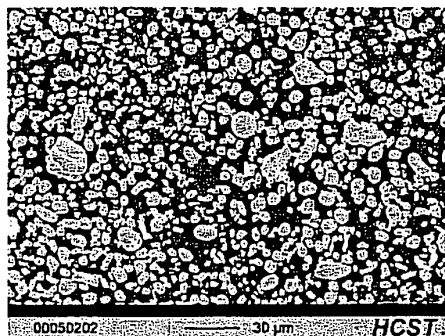


Fig. 1

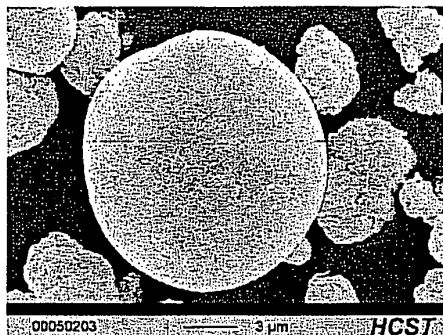


Fig. 2

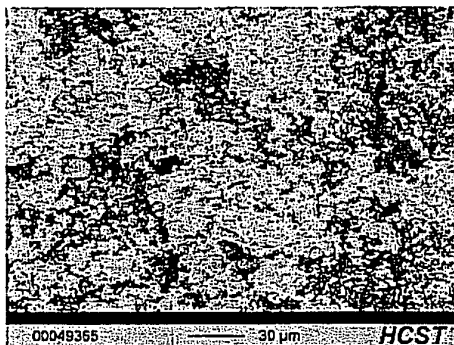


Fig. 3

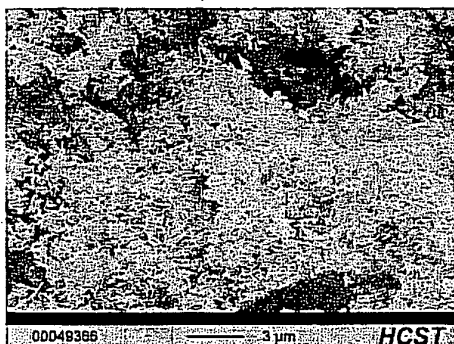


Fig. 4