

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 504**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)

C25D 5/48 (2006.01)

C25D 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2015 PCT/US2015/018848**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015 WO15134690**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2015 E 15757833 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3114258**

54 Título: **Pasivación de cromo micro-discontinuo depositado a partir de un electrolito trivalente**

30 Prioridad:

07.03.2014 US 201414200546

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

17.02.2021

73 Titular/es:

**MACDERMID ACUMEN, INC. (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**MERTENS, MARC;
TOOTH, RICHARD;
HERDMAN, RODERICK, D.;
CLARKE, TERENCE y
PEARSON, TREVOR**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 806 504 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

Pasivación de cromo micro-discontinuo depositado a partir de un electrolito trivalente

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere, generalmente, a un método para conferir una protección mejorada contra la corrosión en sustratos cromados que hayan sido cromados en un baño de chapado de Cr^{+3} .

10 **Antecedentes de la invención**

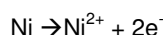
Se han utilizado o sugerido diversas composiciones y procesos para conferir una mejor resistencia a la corrosión a los sustratos cromados para evitar la formación de manchas de óxido cuando se expongan a un entorno corrosivo. También es muy conocido el uso de electrodepositos de níquel/cromo sobre un sustrato metálico o plástico para proporcionar un acabado decorativo y resistente a la corrosión.

Tradicionalmente, la capa subyacente de níquel se deposita electrolíticamente a partir de un electrolito que se basa en sulfato de níquel o cloruro de níquel, y ácido bórico. Este electrolito también contiene, de forma típica, aditivos orgánicos para hacer que el depósito sea más brillante y duro, y también le confiera propiedades de nivelación (es decir, para ocultar arañazos). Los aditivos orgánicos también controlan la actividad electroquímica del depósito y, a menudo, se aplican depósitos de níquel por duplicado donde la capa más cercana al sustrato sea más noble que el níquel brillante que se deposita sobre la parte superior de este. Esto mejora el rendimiento general anticorrosión, ya que retrasa el tiempo necesario para que el entorno corrosivo penetre el sustrato. De forma típica, el grosor total de la capa de electrodeposición de níquel es de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 30 micrómetros de grosor.

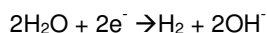
Tras la aplicación de la capa subyacente de níquel, se aplica un depósito fino de cromo (de forma típica, aproximadamente 300 nm de grosor) a partir de una solución de ácido crómico que contiene diferentes aniones catalíticos, tales como sulfato, fluoruro y disulfonato de metano. El metal de cromo que se deposita mediante este método es muy duro y resistente al desgaste, y es electroquímicamente muy pasivo debido a la formación de una capa de óxido sobre la superficie. Debido a que el depósito de cromo es muy fino, tiende a tener discontinuidades a través de las cuales se expone el níquel subyacente. Esto hace que se forme una celda electroquímica en la cual el depósito de cromo es el cátodo y la capa subyacente de níquel es el ánodo y, por lo tanto, se corroe. Con el fin de asegurar una corrosión uniforme del níquel subyacente, con frecuencia se aplica un depósito de níquel microporoso o microfisurado antes del cromado. Por lo tanto, en presencia de un entorno corrosivo, el níquel se corroe de manera preferente al cromo. Dicho proceso se describe, por ejemplo, en la patente US-4.617.095, de Tomaszewski y col.

Las semiecuaciones de la reacción de corrosión pueden resumirse de la siguiente manera:

En el ánodo:



En el cátodo:



El resultado neto es que los poros, a través de los cuales se produce la corrosión, tienden a acumular depósitos de hidróxido de níquel, lo que perjudica el aspecto del depósito. También puede verse a partir de la reacción catódica que se libera hidrógeno. El cromo electrodepositado, tal como se produce a partir de un electrolito de ácido crómico, es un sustrato muy pobre para la liberación de hidrógeno y, por tanto, la reacción catódica se inhibe cinéticamente, y es muy lenta. Esto significa que la reacción de corrosión es también muy lenta, lo que conduce a un excelente rendimiento anticorrosión.

Una ventaja adicional de utilizar electrolitos basados en ácido crómico es que el metal de sustrato expuesto, que no lo cubre el cromo en el proceso de chapado (tal como el acero en el interior de los tubos y el acero expuesto a través de los poros en el depósito de níquel, o incluso poros de níquel expuestos bajo la capa de cromo discontinua), se pasiva por la naturaleza fuertemente oxidante del ácido crómico. Esto reduce más la velocidad de corrosión.

Sin embargo, el ácido crómico es extremadamente corrosivo y tóxico. Es también un carcinógeno, un mutágeno y se clasifica como reprotóxico. Debido a esto, el uso de ácido crómico está siendo cada vez más y más problemático. La cada vez más estricta legislación hace que sea muy difícil justificar el uso del ácido crómico en un entorno comercial.

Los procesos de cromado basados en el uso de sales de cromo trivalentes están disponibles desde la mitad de los años 70, y estos procesos han mejorado a lo largo de los años para ser fiables y producir depósitos de cromo decorativos. Sin embargo, estos depósitos de cromo no se comportan de la misma manera, en términos de sus propiedades electroquímicas, que los que se depositan partiendo de una solución de ácido crómico.

El cromo depositado partiendo de un electrolito trivalente es menos puro que el que se deposita partiendo de una solución de ácido crómico y, por lo tanto, es de manera efectiva una aleación de cromo. Dependiendo del electrolito a partir del que se produzca el cromo, los materiales que se codepositan pueden incluir carbono, nitrógeno, hierro y azufre. Estos materiales que se codepositan tienen el efecto de despolarizar la reacción del cátodo, aumentando así la velocidad de la reacción de corrosión electroquímica, y reduciendo la resistencia del revestimiento a la corrosión. Además, debido a que los electrolitos de cromo trivalentes no se oxidan en la naturaleza tan fuertemente como las soluciones de cromo hexavalente, no pasivan ningún material de sustrato expuesto, lo que tiene un efecto más perjudicial sobre el rendimiento anticorrosión. Por lo tanto, persiste en la técnica la necesidad de un método para la pasivación de sustratos expuestos que, además, sea capaz de disminuir la velocidad de la reacción catódica durante la corrosión galvánica del depósito de níquel-cromo.

Se han realizado varios intentos para intentar resolver este problema. Por ejemplo, la patente US-2011/0117380, de Sugawara y col., describe el uso de una solución ácida que contiene iones dicromato que se utilizan de manera catódica para depositar una capa pasiva sobre los depósitos de cromo a partir de un electrolito trivalente. Sin embargo, este proceso no evita el uso de cromo hexavalente tóxico y, en realidad, introduce una pequeña cantidad de cromo hexavalente sobre la superficie de los componentes tratados. El documento de patente JP 2009 235456 A describe un método de electrolisis para una película de cromado que se forma a partir de una solución de cromado trivalente, comprendiendo el método las etapas de la electrolización catódica de un artículo que tenga una película de cromado que se forme a partir de una solución de cromado trivalente en un líquido de tratamiento electrolítico que comprenda una solución acuosa que contenga compuestos de cromo trivalentes solubles en agua, y un compuesto de tampón de pH.

Resumen de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar a los sustratos chapados en cromo (III) una protección mejorada contra la corrosión.

Otro objeto de la presente invención es mejorar la resistencia anticorrosión de un artículo chapado en cromo (III) que tenga una capa de níquel subyacente.

A ese fin, en una realización, la presente invención se refiere, generalmente, a un método para tratar un sustrato, en donde el sustrato comprende una capa chapada depositada a partir de un electrolito de cromo trivalente, comprendiendo el método las etapas de:

(a) proporcionar un ánodo y el sustrato chapado como un cátodo, en un electrolito que comprenda (i) una sal de cromo trivalente que comprenda sulfato básico de cromo; y (ii) gluconato sódico;

(b) pasar una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo para depositar una película de pasivación sobre el sustrato chapado en cromo (III).

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa un diagrama de Nyquist que se obtiene a partir de los resultados del Ejemplo comparativo 1.

La Figura 2 representa un diagrama de Bode que se obtiene a partir de los resultados del Ejemplo comparativo 1.

La Figura 3 representa un diagrama de Nyquist que se obtiene a partir de los resultados del Ejemplo 1.

La Figura 4 representa un diagrama de Bode que se obtiene a partir de los resultados del Ejemplo 1.

La Figura 5 representa una comparativa de la corrosión de un panel no pasivado, un panel pasivado con cromo hexavalente y un panel pasivado con el electrolito de cromo trivalente de esta invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención se refiere, generalmente, a un método para proporcionar a sustratos cromados trivalentes protección mejorada contra la corrosión. En una realización, la presente invención se utiliza para mejorar la resistencia anticorrosión de artículos cromados trivalentes que tengan una capa niquelada subyacente de la capa cromada. Así pues, la presente invención se puede usar para mejorar la resistencia anticorrosión de los sustratos niquelados que tengan una capa de cromo depositada a partir de un electrolito trivalente de cromo sobre el mismo.

Los inventores de la presente invención han descubierto una sinergia notable e inesperada entre los revestimientos en aleación de cromo que se producen a partir de electrolitos trivalentes, y los revestimientos que se producen al tratar dichos artículos chapados en aleación de cromo catódicamente en una solución que contiene sales de cromo trivalentes y un agente complejante adecuado.

La presente invención comprende un método para procesar componentes chapados con un depósito de aleación de cromo en una solución que comprende una sal de cromo trivalente que comprende sulfato básico de cromo y un gluconato sódico.

5 Más específicamente, en una realización, la presente invención se refiere, generalmente, a un método para tratar un sustrato, en donde el sustrato comprende una capa chapada que se deposita a partir de un electrolito de cromo trivalente, comprendiendo el método las etapas de:

10 (a) proporcionar un ánodo y el sustrato como un cátodo, en un electrolito que comprenda (i) una sal de cromo trivalente que comprenda sulfato básico de cromo; y (ii) gluconato sódico;

(b) hacer pasar una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo para depositar una película de pasivación sobre el sustrato.

15 Como se describe en la presente memoria, en una realización preferida, el sustrato se chapa primero con una capa de niquelado, y la capa chapada se deposita utilizando un electrolito de cromo trivalente sobre la capa niquelada.

20 La solución electrolítica, de forma típica, comprende entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,5 M, más preferiblemente entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,2 M de la sal de cromo (III). La sal de cromo trivalente comprende sulfato básico de cromo (crometan), aunque también se pueden usar otras sales de cromo similares en realizaciones que no se reivindican. El agente complejante es gluconato sódico. En las realizaciones que no se reivindican, el agente complejante es, preferiblemente, un ácido hidroxilo orgánico que incluye, por ejemplo, ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido glucónico y sales de cualquiera de los anteriores. Más preferiblemente, el ácido hidroxilo orgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido málico, ácido tartárico, ácido láctico y ácido glucónico y sales de los mismos.

25 La sal de cromo y el agente complejante se encuentran, preferiblemente, presentes en la solución en una relación molar de entre aproximadamente 0,3:1 y aproximadamente 0,7:1.

30 La solución también puede incluir, opcionalmente, sales de conductividad que incluyen, por ejemplo, cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio y sulfato de potasio, a modo de ejemplo y sin limitación.

35 Los sustratos que se van a procesar se sumergen en la solución pasiva, preferiblemente, a una temperatura de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 40 °C, y en un pH de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5, y con máxima preferencia de aproximadamente 3,5. Los sustratos se hacen catódicos a una densidad de corriente de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2 A/dm² durante un período de tiempo de entre aproximadamente 20 segundos y aproximadamente 5 minutos, más preferiblemente durante aproximadamente 40 a aproximadamente 240 segundos. Tras esto, los componentes se enjuagan y secan. Este tratamiento produce una mejora notable en el rendimiento anticorrosión de los componentes chapados.

40 El proceso que se describe en la presente memoria funciona al depositar una capa fina de compuestos de cromo hidratado sobre la superficie de los componentes. Al hacer catódicos a los componentes en un electrolito de pH moderado, se liberan iones de hidrógeno en la superficie, lo que conduce rápidamente a un aumento local de pH. Esto, a su vez, conduce a la precipitación de compuestos básicos de cromo en la superficie.

45 En otra realización, la presente invención se refiere, de forma general, a un sustrato que comprende una capa chapada que se deposita a partir de un electrolito de cromo trivalente pasivado, según el proceso que se describe en la presente memoria, en donde la capa chapada en cromo (III) pasivado presenta una resistencia de polarización de al menos aproximadamente 4,0 x 10⁵ Ω/cm², más preferiblemente una resistencia de polarización de al menos aproximadamente 8,0 x 10⁵ Ω/cm², y con máxima preferencia una resistencia de polarización de al menos aproximadamente 9,0 x 10⁵ Ω/cm².

50 No se conoce la naturaleza exacta del revestimiento, pero el examen mediante X-ray photo-electron spectroscopy (espectroscopia de fotoelectrones de rayos X - XPS) revela la presencia de cromo trivalente y oxígeno. Se sabe bien que los iones de cromo (III) pueden formar especies poliméricas a un pH alto (mediante un proceso que se conoce como "olación"), y es probable que sean estos compuestos los que forman la capa de pasivación, debido a que el hidróxido de cromo (III) forma un precipitado floculento que se adhiere a las superficies.

55 Los inventores descubrieron que los mejores resultados se obtienen mediante el uso de crometan como fuente de iones de cromo y gluconato sódico como agente complejante. Los inventores también descubrieron que por encima de una concentración de aproximadamente 0,5 M, el revestimiento que se produce es de color oscuro y perjudica al aspecto visual del componente. Con respecto al agente complejante, por encima de una relación de aproximadamente 0,7:1 de agente complejante con cromo, el cromo está demasiado complejado y se compromete el rendimiento anticorrosión. Por debajo de una relación de aproximadamente 0,3:1, el cromo tiende a precipitarse de la solución. Los inventores también descubrieron que un pH de aproximadamente 3,5 es óptimo para el proceso. Por debajo de un pH de aproximadamente 2,0, la concentración de ion de hidrógeno es demasiado alta para que el pH aumente suficientemente para formar el revestimiento, y no se forma una película protectora. Por encima de un

pH de aproximadamente 5, los iones de cromo tienden a precipitarse de la solución como hidróxido de cromo (III). La temperatura de la solución del proceso no es crítica. Sin embargo, las temperaturas por encima de aproximadamente 40 °C precisan de una densidad de corriente mucho más alta para producir un revestimiento. Esto probablemente se debe a la mayor velocidad de difusión del ion de hidrógeno a la temperatura más alta.

Los inventores descubrieron que la densidad de corriente óptima está en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 1,0 A/dm². Por debajo de este valor, existe un aumento insuficiente del pH para formar el chapado de manera eficaz, y por encima de este valor, los revestimientos tienden a volverse demasiado finos debido a la alta depuración/agitación del hidrógeno liberado, lo que perjudica al aspecto visual de los revestimientos. A la densidad de corriente óptima, el tiempo de procesamiento preferido es de aproximadamente 40 a aproximadamente 240 segundos. Tiempos más cortos producen capas más finas, de manera que el rendimiento anticorrosión no es óptimo, y tiempos más largos tienden a producir revestimientos que oscurecen el aspecto visual de los componentes procesados.

La presente invención se ilustrará ahora haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitativos:

Ejemplo comparativo 1:

Se chaparon cuatro paneles de acero con 5 micrómetros de solución de níquel brillante y 0,3 micrómetros de cromo depositados a partir de una solución que contenía 250 g/l de ácido crómico y 2,5 g/l de iones de sulfato. El bajo grosor del níquel se eligió de manera que hubiera algo de porosidad y exposición del sustrato de acero subyacente. Este tipo de chapado rápidamente muestra la corrosión del sustrato.

Dos de los paneles se dejaron sin tratar y dos de los paneles se revistieron con un pasivado de la invención que se describió anteriormente que tenía la siguiente composición:

Crometan	10 g/l (dando una concentración de cromo de 1,8 g/l ó 0,03 M)
Gluconato sódico	3,8 g/l (dando una concentración molar de 0,017 M)
Hidróxido sódico	para ajustar el pH a 3,5

El proceso de revestimiento se llevó a cabo a una temperatura de 25 °C y una densidad de corriente promedio de 0,5 A/dm² durante 120 segundos. A continuación, los paneles se enjuagaron y secaron. El rendimiento anticorrosión de los paneles se evaluó en un 5 % de solución de cloruro sódico mediante electrochemical impedance spectroscopy (espectroscopia de impedancia electroquímica - EIS) utilizando un potenciostato EG&G modelo 263A y un frequency response analyzer (analizador de respuesta de frecuencia - FRA) Solartron. Esta técnica se puede utilizar para medir la resistencia de polarización del panel de prueba, que a su vez se relaciona con la velocidad general de corrosión de la superficie, a mayor resistencia de polarización, mayor resistencia del revestimiento a la corrosión.

Para determinar este valor, se llevó a cabo un barrido de frecuencia desde 60.000 Hz a 0,01 Hz al potencial de corrosión de +/- 10 mV. La resistencia de polarización se determinó al trazar la impedancia real frente a la impedancia imaginaria en cada punto del barrido de frecuencia. Esto se denomina diagrama de Nyquist, y para un proceso de transferencia de carga normal se produce un diagrama semicircular, a partir del cual se puede calcular la resistencia de polarización. Además, se trazaron diagramas de frecuencia frente a la impedancia, y frecuencia frente al ángulo de fase (estos se denominan diagramas de Bode, y pueden generar información más detallada acerca de la naturaleza del proceso de corrosión). Las Figuras 1 y 2 muestran los diagramas de Nyquist y Bode que se obtienen de un promedio de 5 resultados de cada uno de los paneles.

Puede observarse del diagrama de Nyquist que el semicírculo que se forma a partir del panel no pasivado es mucho mayor que el del panel pasivado. El cálculo de la resistencia de polarización en cada caso proporciona un valor de $9,2 \times 10^5 \Omega/\text{cm}^2$ para el panel no pasivado, y $2,9 \times 10^5 \Omega/\text{cm}^2$ para el panel pasivado. Por lo tanto, la resistencia a la corrosión es menor para el panel pasivado que para el panel no pasivado por un factor de aproximadamente 3. El diagrama de Bode de la frecuencia frente al ángulo de fase muestra claramente el efecto de la pasivación. La línea roja muestra 2 constantes de tiempo para el panel pasivado y tan solo una para el panel no pasivado. Esto indica, claramente, la formación de un revestimiento.

Ejemplo 1:

Se prepararon paneles de prueba de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que el revestimiento de cromo se aplicó a partir de un electrolito trivalente (Trimac III, disponible de MacDermid, Inc.). Esto produce un revestimiento de cromo que contiene hasta un 2 % de azufre y, además, con hasta un 0,5 % de carbón codepositado con el cromo, lo que a los efectos lo hace una aleación. De nuevo, se dejaron sin pasivar dos paneles y dos se pasivaron usando el mismo proceso que se describe en el Ejemplo comparativo 1. Nuevamente, se usó EIS para examinar los paneles para determinar la resistencia de polarización.

Los resultados de estas pruebas se muestran en las Figuras 3 y 4 (diagramas de Nyquist y Bode).

Aquí, se puede ver que la situación se invierte, y que el panel pasivado tiene la mayor resistencia de polarización. Esto coincide con el diagrama de Bode, que de nuevo muestra las dos constantes de tiempo para el panel pasivado, y solo uno para el panel no pasivado. En este caso, los valores calculados de la resistencia de polarización son $1,8 \times 10^5 \Omega/\text{cm}^2$ para el panel no pasivado, y $8,8 \times 10^5 \Omega/\text{cm}^2$ para el panel pasivado. Esto representa una mejora en la resistencia anticorrosión de un factor de aproximadamente 4.

Ejemplo 2:

Se prepararon paneles de prueba de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que el revestimiento de cromo se aplicó a partir de un electrolito trivalente (Trimac III, disponible de MacDermid, Inc.). Uno de los paneles se dejó sin pasivar, uno se pasivó catódicamente en una solución de dicromato potásico, y uno se pasivó usando la solución de proceso como se describe en el Ejemplo comparativo 1.

Los paneles se sometieron a una prueba de corrosión acelerada de pulverización de sal neutra (ASTM B117) durante 72 horas, y los resultados se compararon, como se muestra en la Figura 5. Como se observa en la Figura 5, el panel no pasivado (panel izquierdo) mostró una gran corrosión de óxido rojizo, y también fue evidente algo de óxido rojizo sobre el panel pasivado en cromo hexavalente (panel central). En comparación, no hubo una corrosión evidente sobre el panel pasivado según las composiciones que se describen en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar un sustrato, en donde el sustrato comprende una capa chapada que comprende cromo que se deposita a partir de un electrolito de cromo trivalente, comprendiendo el método las etapas de:
5 (a) proporcionar un ánodo y el sustrato como un cátodo, en un electrolito;
 (b) pasar una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo para depositar una película de pasivación sobre el sustrato,
10 caracterizado porque el electrolito comprende (i) una sal de cromo trivalente que comprende sulfato básico de cromo; y (ii) gluconato sódico.
2. El método según la reivindicación 1, en donde el sustrato se chapa primero con una capa de níquelado, y la capa de chapado en cromo (III) se deposita sobre la capa de níquel.
15
3. El método según la reivindicación 1, en donde el electrolito comprende entre 0,01 M y 0,5 M de la sal de cromo trivalente.
4. El método según la reivindicación 3, en donde el electrolito comprende entre 0,02 M y 0,2 M de la sal de cromo trivalente.
20
5. El método según la reivindicación 1, en donde la sal de cromo trivalente y el agente complejante están presentes en el electrolito en una relación molar de entre 0,3:1 y 0,7:1 basado en el contenido de cromo.
- 25 6. El método según la reivindicación 1 en donde el electrolito comprende, además, una sal de conductividad.
7. El método según la reivindicación 6 en donde la sal de conductividad se selecciona del grupo que comprende cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, y combinaciones de uno o más de los anteriores.
30
8. El método según la reivindicación 1, en donde el electrolito se mantiene a una temperatura de entre 20 y 40 °C.
9. El método según la reivindicación 1 en donde el sustrato entra en contacto con el electrolito durante entre 20 segundos y 5 minutos.
35
10. El método según la reivindicación 9 en donde el sustrato se pone en contacto con el electrolito durante entre 40 y 240 segundos.
- 40 11. El método según la reivindicación 1, en donde una densidad de corriente durante la pasivación del sustrato se encuentra entre 0,1 y 2,0 A/dm².

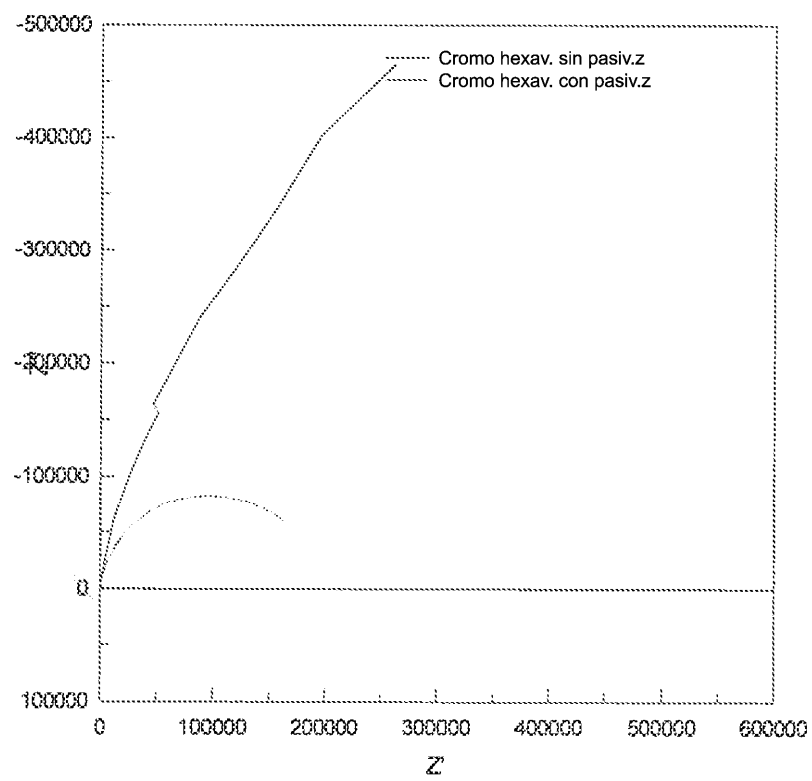


FIG. 1

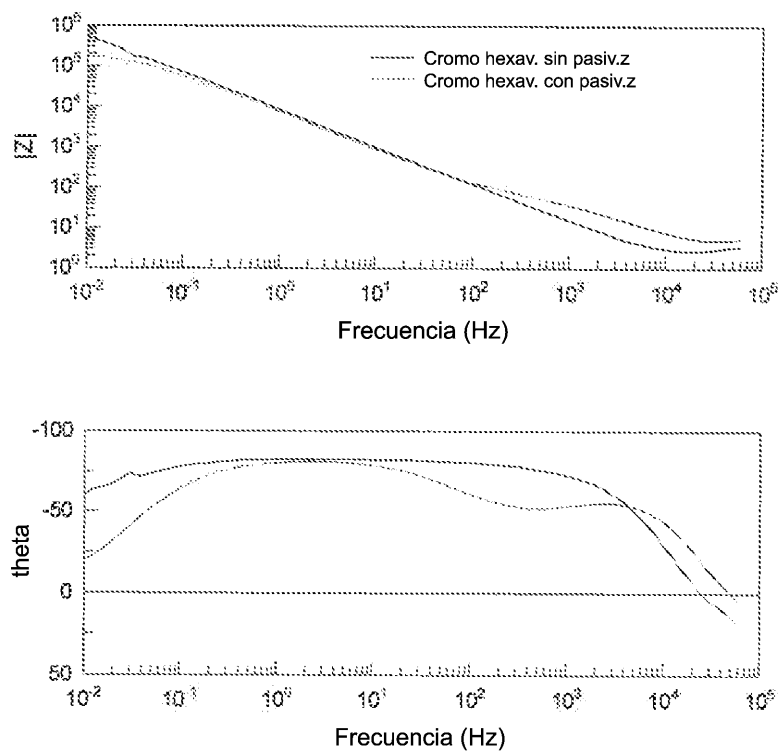


FIG. 2

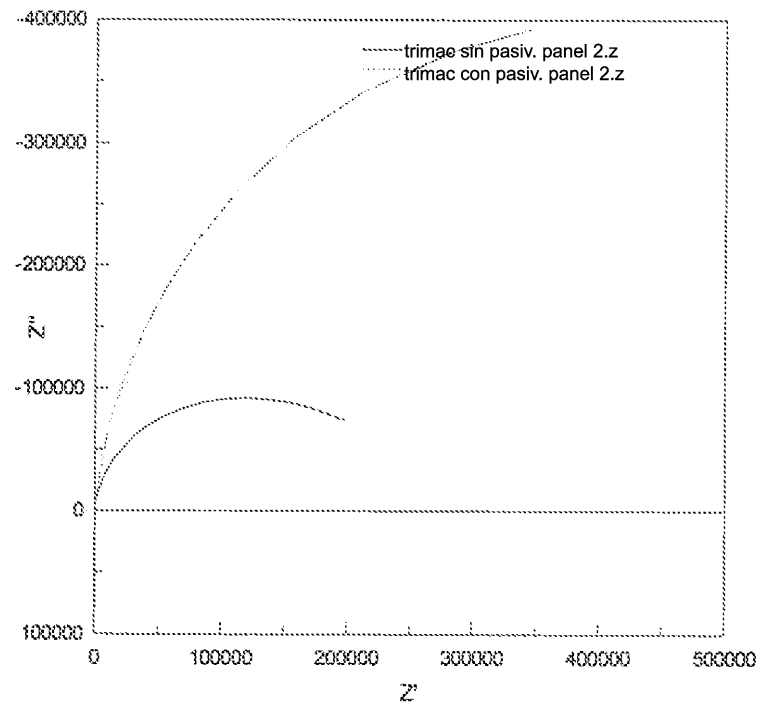


FIG. 3

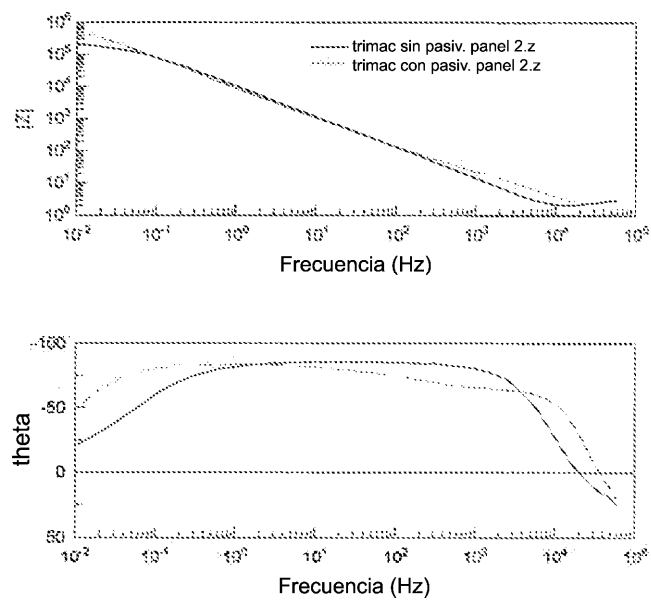


FIG. 4

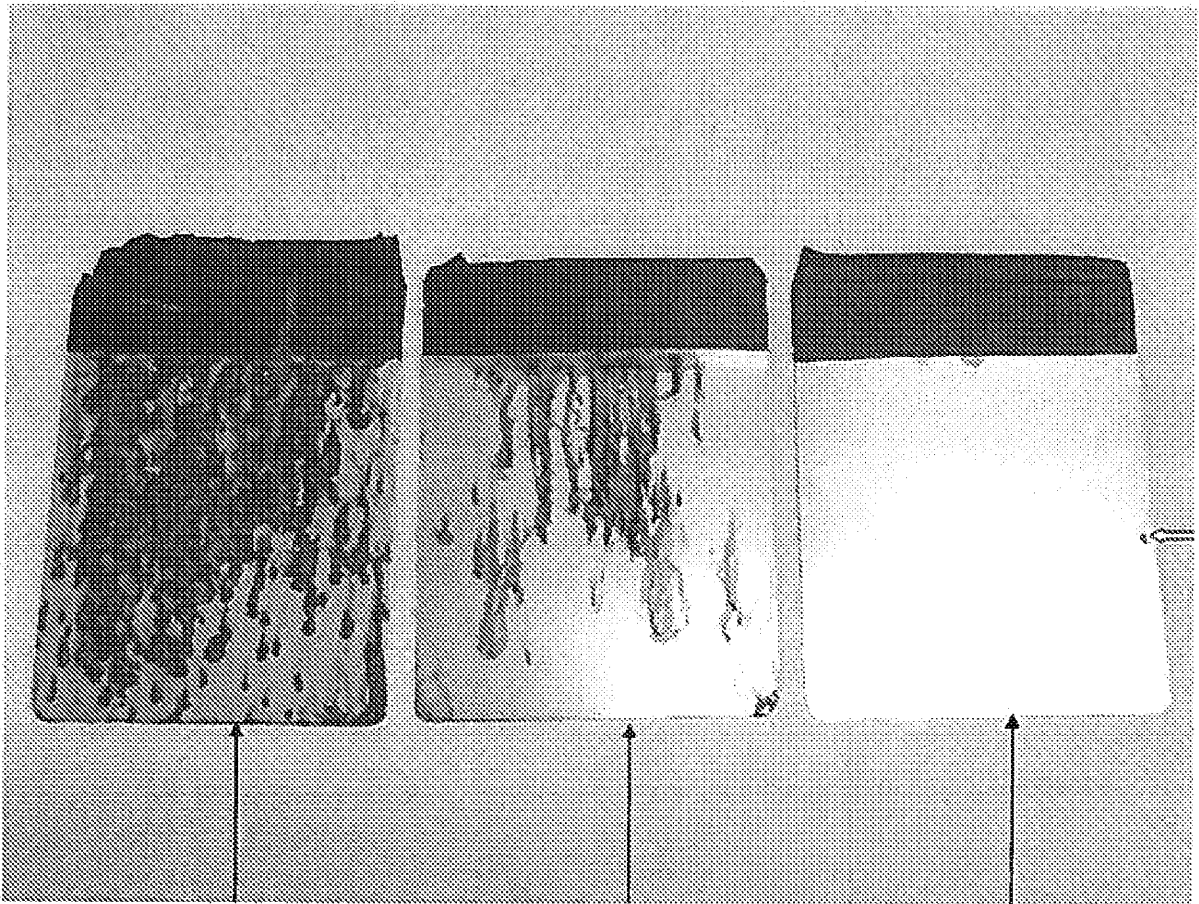


FIG. 5