

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 215**

21 Número de solicitud: 201330138

51 Int. Cl.:

**D06M 11/45** (2006.01)

**D06M 11/46** (2006.01)

**D06M 11/79** (2006.01)

12

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**06.02.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**08.09.2014**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2014/070082**

71 Solicitantes:

**CANDEL FABREGAS, Jesús (51.7%)**

**Córdoba s/n**

**23005 Carchelejo (Jaén) ES;**

**ALVAREZ MARTOS, Julio José (33.3%) y**

**APARICIO BORREGO, Carlos (15.0%)**

72 Inventor/es:

**GARCÍA ROJAS, Francisco**

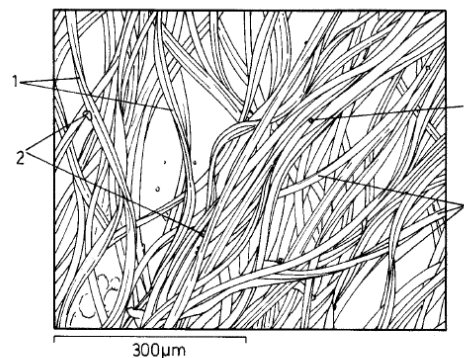
74 Agente/Representante:

**DOMÍNGUEZ COBETA, Josefa**

54 Título: **POLVO CERÁMICO FOTOCATALÍTICO Y DE EMISIÓN INFRARROJA, APLICABLE A FIBRAS TEXTILES Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE DICHO POLVO**

57 Resumen:

Polvo cerámico fotocatalítico y de emisión infrarroja, aplicable a fibras textiles, y procedimiento de obtención de dicho polvo, constituido por una mezcla micro o nanométrica de cantidades variables de Alúmina, Sílice, Circón y Óxido de titanio, en proporciones de entre el 1 y el 80%, y tamaño de partícula inferior a las 20 micras, preferentemente inferior a 5 micras. El proceso de obtención comprende sistemas de molienda con molinos jet o molinos de atrición, en seco o en húmedo.



**FIG.1**

## DESCRIPCION

Polvo cerámico fotocatalítico y de emisión infrarroja, aplicable a fibras textiles, y procedimiento de obtención de dicho polvo.

### OBJETO DE LA INVENCION

La invención, tal como expresa el enunciado de la presente memoria descriptiva, se refiere a un polvo cerámico fotocatalítico y de emisión infrarroja, aplicable a fibras textiles, y al procedimiento de obtención de dicho polvo.

Más en particular, el objeto de la invención se centra en una composición que, formada por una mezcla de Alúmina, Sílice, Circón y Óxido de titanio, conforma un polvo cerámico micro o nanométrico con capacidad fotocatalítica cuando es excitado por la luz y para emitir en el infrarrojo lejano al ser calentado, siendo susceptible de ser incorporado en fibras textiles naturales o sintéticas y, por tanto, en tejidos para dotarlos de propiedades adicionales, por ejemplo bactericidas.

Paralelamente, un segundo aspecto de la invención se centra en el procedimiento de obtención de dicho polvo cerámico a partir de la mezcla de los elementos que la componen y los cuales se pueden encontrar en cantidades variables.

### CAMPO DE APLICACIÓN DE LA INVENCION

El campo de aplicación de la presente invención se enmarca a la vez dentro del sector químico y textil, concerniendo principalmente a la industria dedicada a la fabricación de fibras textiles naturales o sintéticas y que, a su vez, pueden ser tejidas para fabricar tejidos, solas o mezcladas con otras.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La Patente JP63274660, presentada en 1988, se refiere a una mezcla cerámica diseñada para mejorar la eficiencia de secaderos y calentadores. Dicho polvo estaba constituido por una mezcla de óxidos minerales tales como Alúmina, Sílice, Titania y Circona, y estaba dopada con pequeñas cantidades de partículas de Platino y Paladio de tamaño coloidal. Este polvo podía consolidarse y conformarse utilizando un cemento clásico de Aluminato Cálcico.

A partir de 1990 aparecen una serie de patentes que, utilizando mezclas de polvo tales como la descrita en la patente citada, las incorporan a tejidos naturales y artificiales para mejorar algunas propiedades de los mismos, como su confortabilidad, su aislamiento térmico, su emisión infrarroja, y algunas propiedades biológicas, tales como el rendimiento muscular.

Entre dichas patentes puede citarse la EP0462275B1 (1990): "Polvo que irradia rayos infrarrojos de energía débil, fibras sintéticas que lo contienen y productos textiles fabricados con ellos". La patente describe una mezcla pulverulenta de alúmina y titanio puro, a veces con otros componentes tales como Carburo de Silicio, con aditivos de platino y/o paladio metálicos finamente divididos. Dicha mezcla tendría, según dicha patente, actividad en el Infrarrojo. Reivindica también las fibras sintéticas cargadas con este polvo, y los textiles fabricados con ellas.

La patente JP19920213557/ US199403004307 (1995): "Fibra composite conteniendo metal, radiante en el infrarrojo lejano", reivindica los tejidos fabricados con fibras sintéticas que incluyen platino metal y al menos un óxido metálico de los metales Aluminio, Silicio y Titanio,

con la propiedad de emitir radiación infrarroja cuando se pone en contacto con el cuerpo humano.

Otro caso a citar es la patente EP 1291405B1 (2006): "Composición para la producción de irradiación en el infrarrojo lejano con excelentes propiedades antiestáticas y fibras y productos que la contienen". Reivindica una composición con propiedades antiestáticas, bactericidas y radiactivas en el infrarrojo, que contiene en todas las proporciones posibles: a) Alúmina; b) Al menos uno de los óxidos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ ; c) Al menos un elemento o compuesto de los siguientes: platino, un compuesto de platino, paladio, un compuesto de paladio, iridio, un compuesto de iridio, rodio, o un compuesto de rodio; d) Al menos uno de los siguientes componentes: plata metálica o un compuesto de plata. Dentro de las reivindicaciones se encuentra también la fabricación de fibras, tejidos, y material de packaging conteniendo este tipo de composiciones.

Finalmente, la patente US415532P /ES2341765 (2010): "Procedimiento para mejorar el rendimiento muscular", presenta como única reivindicación procedimiento para mejorar el rendimiento muscular, que consiste en vestir un determinado tipo de material textil, y no un procedimiento de fabricación del mismo, o una composición mineral específica. Las composiciones citadas son genéricas (dióxido de titanio, alúmina, óxidos de silicio), y están cubiertas por las patentes anteriores citadas más arriba.

Sin embargo, al menos por parte del solicitante, se desconoce que se haya descrito un polvo susceptible de ser cargado en fibras textiles y tejidos, con actividad fotocatalítica, capaz de eliminar contaminantes, moléculas productoras de olor, óxidos de nitrógeno, etc.

Por otra parte, es sabido que en los últimos 10 años han aparecido numerosas aplicaciones de las propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio  $\text{TiO}_2$ . Cuando el dióxido de titanio es expuesto a luz que contiene rayos UV, propiedades de purificación del aire, propiedades auto-limpiantes y propiedades antimicrobianas se pueden generar espontánea y simultáneamente en la superficie del material que lo contiene.

Esto es debido a que el dióxido de titanio es un material fotocatalítico que tiene una estructura electrónica compuesta por dos bandas, la banda de valencia (llena de electrones) y la banda de conducción (sin electrones). La diferencia energética entre la banda de conducción y la banda de valencia es la llamada banda prohibida, y cuando un fotón con una energía superior a ésta, entra en contacto directo con este material fotocatalítico, un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia se mueve hacia la banda de conducción, dejando así un hueco electrónico ( $h^+$ ). Una porción de los pares fotoexcitados hueco-electrón se difunde hacia la superficie del material fotocatalítico, lugar donde es retenida para participar en reacciones químicas con moléculas de oxígeno y agua presentes en el medio ambiente.

Los huecos electrónicos ( $h^+$ ) pueden reaccionar con moléculas donantes adsorbidas como las de agua para producir los radicales hidroxilos (altamente reactivos).

Actuando como receptor de electrones, el oxígeno presente en el aire puede reaccionar con los electrones para formar los aniones radicales superoxidantes ( $\text{O}_2^-$ ). Los radicales hidroxilos (oxidantes) y los aniones radicales superoxidantes (reductores) generados sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  han demostrado una gran capacidad para degradar diferentes tipos de microorganismos, casi todos los tipos de contaminantes orgánicos y otros compuestos inorgánicos tales como  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$ . (Maury, A. y otros; Mat. Construcción, 60(298), 33-50. 2010)

En general, la rapidez de degradación de los compuestos es función de la absorción de la luz, transporte de las cargas fotogeneradas ( $e^-$  y  $h^+$ ) a la superficie, recombinación de  $e^-$  y  $h^+$ ,

reacción de  $e^-$  y  $h^+$ , sobre la superficie del fotocatalizador, transferencia de masa de los reaccionantes y las características de las partículas, en relación tanto con las características estructurales como con las morfológicas.

5 El dióxido de titanio puede cristalizar en tres tipos de estructuras cristalinas que son: rutilo (tetragonal), anastasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). De estas tres formas cristalinas del  $TiO_2$ , el rutilo es la más estable, ya que la anastasa y la brookita se transforman en rutilo bajo calentamiento. La brookita no presenta significativa actividad fotocatalítica cuando es usada con luz visible. El rutilo, por su parte, tiene la banda prohibida más pequeña, 3,0 eV (equivalente a 413 nm en longitud de onda), mientras que el anastasa tiene la banda prohibida más amplia, 3,2 eV (388 nm). Ambas bandas prohibidas están cercanas a la longitud de onda límite entre la longitud de onda larga de luz UV (315-400) y la luz visible (400-700). Cuando se han utilizado longitudes de onda larga de UV provenientes solamente de luz visible se ha observado una importante disminución de la actividad fotocatalítica del  $TiO_2$ . Por lo tanto, se han realizado muchos esfuerzos para reducir la magnitud de la banda prohibida y permitir que el efecto fotocatalítico del  $TiO_2$  se pueda obtener con luz visible. Se destacan entre estas estrategias, la utilización del doping de metales (hierro y wolframio) y no metales (carbono, nitrógeno y azufre) en el  $TiO_2$ . (Milani, R.; y otros; SASBE 3th International Conference Proceedings. 2009).

20 A pesar de los antecedentes descritos, relacionados con la presente invención, no se ha encontrado ninguna patente ni invención que presente las características técnicas estructurales y constitutivas del polvo cerámico aquí preconizado, según se reivindica.

## 25 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La invención se refiere a un polvo cerámico micro o nanométrico que presenta actividad fotocatalítica cuando es excitado por la luz, y que está compuesto de una mezcla de alúmina, sílice, circón y óxido de titanio en cantidades variables. Además, este polvo cerámico presenta como propiedad secundaria la capacidad para emitir radiación electromagnética en la región del infrarrojo lejano, cuando se calienta.

Los porcentajes de los distintos componentes se encuentran en proporciones que varían entre el 1 y el 80%, siendo 100% la suma total de los mismos.

35 El procedimiento de obtención de dicho polvo comprende la mezcla de polvo cerámico que se muele a tamaños inferiores a 20 micras, en cualquiera de los dispositivos habituales de molienda industrial o de laboratorio, en seco o en húmedo.

40 Posteriormente, la mezcla de polvo se incorpora a fibras textiles naturales o sintéticas, bien en masa o en forma de recubrimiento superficial, por los procedimientos habituales en la industria textil.

45 Las fibras cargadas con los polvos cerámicos se tejen a mano o en telares mecánicos para obtener tejidos, cordones, redes, etc.

## **DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

50 La figura número 1.- Muestra la representación de una vista microscópica de fibras cargadas con el polvo cerámico de la invención.

La figura número 2.- Muestra un gráfico del Espectro de Fluorescencia de Rayos X de una muestra del polvo cerámico objeto de la invención, en donde se observan sus principales

componentes químicos.

## EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

5 De forma concreta, la invención, tal como se ha apuntado anteriormente, se centra en un polvo cerámico susceptible de ser utilizado como carga en fibras textiles naturales o artificiales compuesto por una mezcla de dos tipos de minerales: un primer tipo, formado por Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Sílice (Cuarzo,  $\text{SiO}_2$ ), y Circón ( $\text{SiO}_4\text{Zr}$ ), cuya principal característica es su estabilidad y refractariedad, y, de acuerdo con la literatura citada, su capacidad para emitir en el infrarrojo lejano cuando estos compuestos son calentados. El otro componente fundamental es el óxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , en forma de anatasa o de rutilo, con una fuerte capacidad fotocatalítica, tal como se explica en los antecedentes de esta invención. Esta actividad fotocatalítica tiene efectos bactericidas, anticontaminantes y antiolor.

15 La invención describe igualmente el procedimiento para preparar la mezcla de componentes y su uso en la carga de fibras y tejidos.

De forma más concreta, los componentes del polvo cerámico son los siguientes:

20 Sílice, Óxido de silicio, y más concretamente  $\text{SiO}_2$ .- Se utiliza el cuarzo,  $\alpha\text{-SiO}_2$ , que es polimorfo de baja temperatura de la sílice. Es uno de los minerales más abundantes de la corteza terrestre y se consigue con purezas muy altas, para la industria del vidrio, la cerámica, los refractarios, etc.

25 Sus propiedades son: Dureza: 7; Peso específico: 2,65g/cc; Raya: blanca; Fractura: concoidea; No tiene exfoliación; Sistema romboédrico; Brillo vítreo; Forma hexagonal; Pertenece a la familia de los Silicatos (Tectosilicatos); Es piroeléctrico y piezoeléctrico.

30 Alúmina, Corindón.- Su formula química es  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Es muy estable, y funde a muy alta temperatura (2020°C). Tiene una gran inercia química. Su forma monocristalina es el zafiro. Es la principal materia prima de la cerámica avanzada y los refractarios.

35 Propiedades: Dureza: 9; Peso específico: 4.0 g/cc; Raya: blanca; Fractura: concoidea; No tiene exfoliación; Sistema trigonal; Brillo vítreo; Forma hexagonal, en tabletas o prismas.

40 Circón, Silicato de Circonio, concretamente  $\text{SiO}_4\text{Zr}$ .- Es un compuesto refractario con muy alto punto de fusión (2400°C). Contiene pequeñas cantidades de Hafnio, y a veces es débilmente radiactivo. Se utiliza en refractarios, cerámica avanzada, como piedra preciosa, en fibras aislantes, etc.

45 Propiedades: Dureza: 7.5; Peso específico: 4.07g/cc; Raya: blanca; Fractura: concoidea; No tiene exfoliación; Sistema tetragonal; Brillo vítreo; Forma tabular o prismática; Pertenece a la familia de los Silicatos; Es fluorescente a la luz ultravioleta.

50 La mezcla de estos componentes presenta la capacidad de emitir radiación en el infrarrojo lejano cuando se calientan a baja temperatura. Esta propiedad es inherente a la composición y estructura de los componentes, y está suficientemente descrita en la literatura.

50 Titania, Óxido de Titanio, concretamente  $\text{TiO}_2$ .- Se presenta en tres formas polimórficas: brookita, Anatasa y Rutilo. Presentan actividad fotocatalítica la anatasa y el rutilo. Se utilizan en pinturas, recubrimientos, esmaltes, etc.

Propiedades de la forma Anatasa: Dureza: 5.5; Peso específico: g/cc 3.9; Raya: Blanca;

Fractura: Subconcoidea; Sistema cristalino: Tetragonal; Forma: masas bipirámides; Propiedades especiales: Actividad fotocatalítica.

5 Propiedades de la forma Rutilo: Dureza: 6.5; Peso específico: g/cc 4.25; Raya: Blanca; Fractura: Concoidea; Sistema cristalino: Tetragonal; Forma: Prismas cortos, agujas, maclas; Propiedades especiales: Actividad fotocatalítica.

10 Conviene señalar que, en la presente invención, se entiende por polvo cerámico micro o nanométrico a una mezcla de los componentes minerales citados en proporciones variables, y para la obtención de la misma, dichos componentes son sometidos a un proceso de mezclado y posterior molienda que garantice la finura final de la mezcla.

15 Es importante destacar que el tamaño de partícula del polvo final debe ser inferior a las 20 micras, y preferentemente inferior a 5 micras, con una fracción importante por debajo de la micra. Este tamaño se consigue utilizando sistemas de molienda bien probados en la industria, fundamentalmente molinos jet o molinos de atrición. En cualquier caso, la efectividad del polvo será tanto mayor cuanto mayor sea su superficie específica y por tanto, cuanto menor sea su tamaño de partícula.

20 Igualmente, en la presente invención se entiende por cargado de las fibras textiles al proceso por el cual se añade o incorpora el polvo cerámico a la masa o a la superficie de las fibras, lo cual puede efectuarse por dos procesos distintos:

25 a) incorporación en masa del polvo al polímero durante el proceso de hilado, por mezcla de las cantidades adecuadas del mismo a la granza polimérica; o

b) recubrimiento de la superficie de las fibras por el polvo mineral, trabajando en caliente o por medio de un disolvente adecuado, es decir mediante un proceso de ensimaje diseñado a este fin.

30 El porcentaje de polvo cerámico añadido a la fibra debe ser suficiente para que su efecto sea perceptible, es decir, la concentración de elementos activos debe ser suficiente para que se produzca la emisión infrarroja, y el efecto fotocatalítico buscado, pero esta concentración no debe ser tan alta como para que se modifiquen las propiedades de ligereza y flexibilidad de las fibras, y su capacidad para ser tejidas.

35 Por ello, el porcentaje de polvo cerámico añadido a la fibra debe estar comprendido entre el 0.5 y el 5% en peso, excepto para aplicaciones especiales, en las cuales el porcentaje puede ser mayor.

40 A continuación se describen ejemplos del procedimiento de preparación del polvo cerámico propuesto, según la invención.

#### Ejemplo 1

45 Este ejemplo se refiere a la preparación del polvo cerámico, partiendo de las materias primas existentes en el mercado, y utilizando el utillaje estándar de un laboratorio de procesamiento cerámico. El procedimiento objeto del ejemplo es el siguiente:

50 - Se pesan 100 gramos de polvo de alúmina micronizada (pureza >98%), y se pasan a un recipiente de material inerte, tal como porcelana, vidrio, acero inoxidable, etc.

- Se pesan 100 gramos de polvo de cuarzo de pureza superior al 99%, y se añaden a la

alúmina en el recipiente.

- A continuación, se pesan 50 gramos de circón, de pureza comercial, y de nuevo se añaden a la mezcla.

5 - El polvo se renueva con una espátula, y se añaden 250 mililitros de alcohol etílico o de alcohol metílico. Se remueve hasta que se forma una masa plástica, que se pasa a un molino de atrición, añadiendo 150 mililitros de agua destilada. El conjunto se muele en presencia de un 30% de bolas de zircona estabilizada de 2mm de diámetro.

10 - Tras 20 minutos de molienda, se separan las bolas de zircona por tamizado, y se seca la suspensión del polvo cerámico a temperatura inferior a 50°C.

15 - Finalmente, se tamiza el polvo seco por un tamiz de 75 micras de luz de malla, y se envasa para su uso.

## Ejemplo 2

20 Al igual que en el ejemplo 1, este ejemplo se refiere a la preparación del polvo cerámico, partiendo de las materias primas existentes en el mercado, y utilizando el utillaje estándar de un laboratorio de procesamiento cerámico. El procedimiento objeto del ejemplo 2 es el siguiente:

25 - Se pesan 200 gramos de caolinita comercial, de fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y se pasan a un recipiente de material inerte, tal como porcelana, vidrio, acero inoxidable, etc.

- A continuación, se pesan 100 gramos de circón, de pureza comercial, y se añaden al polvo de caolinita.

30 El polvo se renueva con una espátula, y se añaden 300 mililitros de alcohol etílico o de alcohol metílico. Se remueve hasta que se forma una masa plástica, que se pasa a un molino de atrición, añadiendo 200 mililitros de agua destilada. El conjunto se muele en presencia de un 30% de bolas de zircona estabilizada de 2mm de diámetro.

35 - Tras 20 minutos de molienda, se separan las bolas de zircona por tamizado, y se seca la suspensión del polvo cerámico a temperatura inferior a 50°C.

- Finalmente, se tamiza el polvo seco por un tamiz de 75 micras de luz de malla, y se envasa para su uso.

40 Tal como se ha señalado anteriormente, la mezcla de polvo está destinada para ser incorporada a fibras textiles naturales o sintéticas, bien en masa o en forma de recubrimiento superficial, por los procedimientos habituales en la industria textil.

45 Atendiendo a la figura número 1 se observa la representación de una micrografía de un hilo polimérico sintético cargado con el polvo cerámico de la invención, pudiendo observarse en ella las fibras (1), que presentan diámetros de  $10,22 \pm 1,36$  micras y que tienen la superficie bastante lisa, así como las partículas de carga (2) del polvo cerámico en algunos puntos de su superficie.

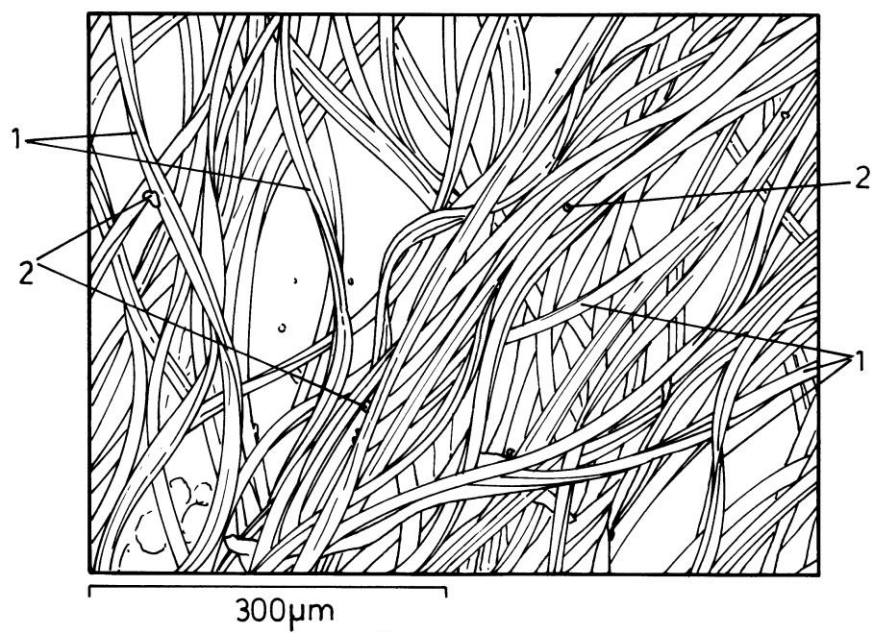
50 En la figura 2 se observa un gráfico del Espectro de Fluorescencia de Rayos X de una muestra del polvo cerámico objeto de la invención, en donde se observan sus principales componentes químicos Oxígeno, Silicio, Aluminio, Zirconio y Titanio.

- 5      Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, así como la manera de ponerla en práctica, no se considera necesario hacer más extensa su explicación para que cualquier experto en la materia comprenda su alcance y las ventajas que de ella se derivan, haciéndose constar que, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, y a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba siempre que no se altere, cambie o modifique su principio fundamental.

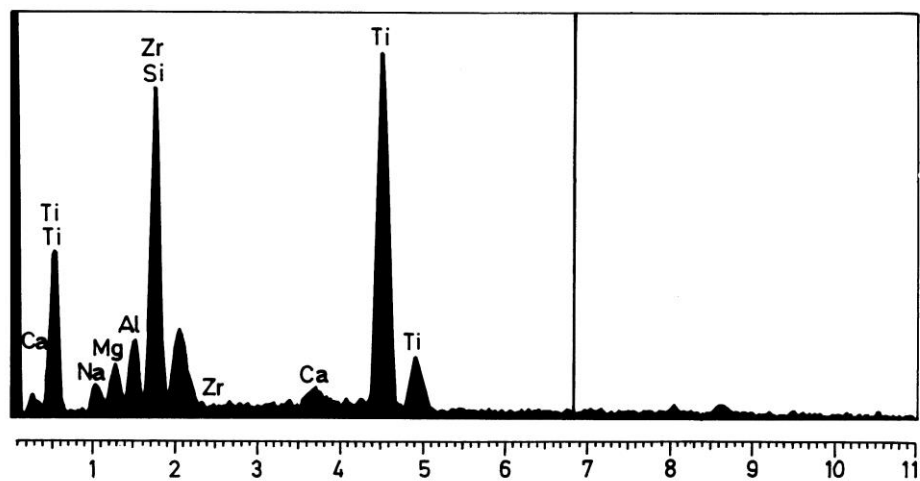


## REIVINDICACIONES

- 5 1.- POLVO CERÁMICO FOTOCATALÍTICO Y DE EMISIÓN INFRARROJA APLICABLE A FIBRAS TEXTILES, que dotado de capacidad fotocatalítica cuando es excitado por la luz y para emitir en el infrarrojo lejano al ser calentado, está **caracterizado** por estar constituido a partir de una mezcla micro o nanométrica de cantidades variables de Alúmina, Sílice, Circón y Óxido de titanio.
- 10 2.- POLVO CERÁMICO FOTOCATALÍTICO Y DE EMISIÓN INFRARROJA APLICABLE A FIBRAS TEXTILES, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los porcentajes de Alúmina, Sílice, Circón y Óxido de titanio se encuentran en proporciones que varían entre el 1 y el 80%, siendo 100% la suma total de los mismos.
- 15 3.- POLVO CERÁMICO FOTOCATALÍTICO Y DE EMISIÓN INFRARROJA APLICABLE A FIBRAS TEXTILES, según la reivindicación 1 ó 2 **caracterizado** porque el tamaño de partícula del polvo final es inferior a las 20 micras.
- 20 4.- POLVO CERÁMICO FOTOCATALÍTICO Y DE EMISIÓN INFRARROJA APLICABLE A FIBRAS TEXTILES, según la reivindicación 2 **caracterizado** porque el tamaño de partícula del polvo final es inferior a 5 micras.
- 25 5.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLVO CERÁMICO, según el descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado** porque comprende sistemas de molienda con molinos jet o molinos de atrición, en seco o en húmedo.
- 30 6.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLVO CERÁMICO, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque comprende los siguientes pasos:
  - pesar los componentes y pasarlos a un recipiente de material inerte, tal como porcelana, vidrio, acero inoxidable, etc.
  - 35 - Remover con espátula y añadir alcohol etílico o de alcohol metílico. Remover hasta que se forma una masa plástica, que se pasa a un molino, añadiendo agua destilada. Moler el conjunto en presencia de un 30% de bolas de zircona estabilizada de 2mm de diámetro.
  - Tras 20 minutos de molienda, separar las bolas de zircona por tamizado, y secar la suspensión del polvo cerámico a temperatura inferior a 50°C.
  - 40 - Finalmente, tamizar el polvo seco por un tamiz de 75 micras de luz de malla, y se envasa para su uso.



**FIG.1**



**FIG.2**