



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 658 199 A5

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑤① Int. Cl.⁴: B 01 D 13/04
C 08 J 5/00
C 25 B 13/04
H 01 M 2/14

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑲ Numéro de la demande: 2560/84	⑦③ Titulaire(s): Institut National de Recherche Chimique Appliquée, Paris (FR)
⑳ Date de dépôt: 24.05.1984	
③① Priorité(s): 24.05.1983 FR 83 08498	⑦② Inventeur(s): Dick, Richard, Paris (FR)
㉔ Brevet délivré le: 31.10.1986	
④⑤ Fascicule du brevet publié le: 31.10.1986	⑦④ Mandataire: Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ Diaphragmes de faible résistance ohmique applicables dans les électrolyseurs alcalins.

⑤⑦ Le diaphragme de texture homogène et régulière, de bonne mouillabilité, de faible résistance ohmique et de bonne tenue mécanique, consiste en membranes d'épaisseur pouvant aller jusqu'à 700 microns, faites d'un polymère poreux renfermant des oxydes, hydroxydes ou sels inorganiques, de volumes de pores élevés et de faible solubilité dans KOH, choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux suivants: sodium, potassium, calcium ou magnésium, et des métaux suivants: zirconium, du thorium ou du cérium, ces diaphragmes présentant une résistance ohmique mesurée dans KOH 10N à 110° d'au plus 0,3 Ω/cm^2 , un taux de porosité supérieur à 50% avec des dimensions de pores d'au plus 1 micron et une tenue mécanique définie par une résistance à la traction d'au moins 25 kg/cm^2 , un module d'élasticité (module de Young) d'au moins 200 kg/cm^2 et une résistance à l'éclatement d'au moins 3 kg/cm^2 .

REVENDECATIONS

1. Diaphragme de texture homogène et régulière, de bonne mouillabilité, de faible résistance ohmique et de bonne tenue mécanique, caractérisé par le fait qu'il consiste en membranes d'épaisseur 5 pouvant aller jusqu'à 700 microns, faites d'un polymère poreux renfermant des oxydes, hydroxydes ou sels inorganiques, de volumes de pores élevés et de faible solubilité dans KOH, choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux suivants: sodium, potassium, calcium ou magnésium, et les métaux suivants: zirconium, thorium 10 ou cérium, ces diaphragmes présentant une résistance ohmique mesurée dans KOH 10N à 110° C d'au plus 0,3 Ω/cm^2 , un taux de porosité supérieur à 50 % avec des dimensions de pores d'au plus 1 micron et une tenue mécanique définie par une résistance à la traction d'au moins 25 kg/cm², un module d'élasticité dénommé module 15 de Young d'au moins 200 kg/cm² et une résistance à l'éclatement d'au moins 3 kg/cm².

2. Diaphragme selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une épaisseur comprise entre 200 et 700 microns.

3. Diaphragme selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé 20 en ce que le polymère dont il est constitué est choisi parmi les polymères hydrophiles du type polysulfones, polyoxyphénylènes, polyquinoxalines, pyrrones et analogues, ou hydrophobes du type polytétrafluoroéthylènes ou analogues présentant une bonne stabilité en milieu fortement alcalin et à température élevée de 110 à 160° C.

4. Diaphragme selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les rayons des pores des grains se répartissent entre une valeur inférieure à 0,02 micron et une valeur au plus égale à 1 micron.

5. Diaphragme selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les poudres des composés inorganiques entrant dans sa constitution pris isolément ou en mélanges possèdent une faible densité apparente se traduisant par un volume de pores élevé supérieur à 10³ mm³/g.

6. Diaphragme selon les revendications 3, 4 et 5, caractérisé en ce que, lorsque le polymère est du type hydrophobe, la teneur en composé inorganique est supérieure à 55 % en poids.

7. Electrolyseur alcalin comprenant un diaphragme selon l'une des revendications 1 à 6.

8. Pile alcaline comprenant un diaphragme selon l'une des revendications 1 à 6.

La présente invention concerne des diaphragmes de faible résistance ohmique applicables dans les électrolyseurs alcalins.

La réalisation d'électrolyseurs alcalins, en vue de la production d'hydrogène destiné au stockage de l'énergie électrique durant les périodes de faible consommation, implique, pour des raisons de rentabilité, un fonctionnement à des densités de courant relativement élevées ($i > 400 \text{ mA/cm}^2$) pour une tension aux bornes inférieure à 1,9 volt. Cette condition peut être satisfaite si le fonctionnement de l'électrolyseur a lieu aux températures comprises entre 100 et 200° C.

La séparation de l'hydrogène de l'oxygène est obtenue par l'interposition entre les électrodes de l'électrolyseur d'un diaphragme perméable à l'électrolyte (par exemple KOH aqueux) et imperméable aux gaz formés aux électrodes.

Le fonctionnement de l'électrolyseur aux températures supérieures à 100° C nécessite de pouvoir disposer de diaphragmes qui satisfont aux spécifications suivantes:

- conductivité ionique élevée pour éviter les pertes d'énergie par effet joule (résistance ohmique de l'ordre d'au plus 0,1 à 0,3 Ω/cm^2);

- stabilité chimique élevée en milieu fortement alcalin (KOH 6N à 10N) et oxydant;

- bonne tenue à la température;

- faible perméabilité à l'oxygène et à l'hydrogène de manière à assurer une pureté des gaz supérieure à 99,5 %;

- tenue mécanique suffisamment élevée pour éviter les déchirures et les fissurations au cours du montage des diaphragmes;

- bonne mouillabilité évitant l'accumulation des bulles de gaz sur le diaphragme.

Des diaphragmes et des séparateurs possédant une stabilité chimique et une tenue à la température élevées ont été décrits dans différents brevets, notamment dans le cas des piles alcalines. Ainsi, le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 749 604 fait état de diaphragmes pouvant être utilisés dans de telles piles du type argent-zinc pour empêcher la diffusion des oxydes d'argent vers l'électrode de zinc. Ces diaphragmes sont constitués de substrats poreux recouverts sur leurs deux faces d'une couche de polymère poreux renfermant des oxydes et des hydroxydes inorganiques tels que ZrO₂, Zr(OH)₄, ThO₂, etc. La présence de ces composés inorganiques sert à augmenter l'hydrophilie et la conductivité électrique du diaphragme car ces composés constituent des échangeurs d'ions, bien que leur capacité d'échange ne soit pas très élevée. Il est précisé que la granulométrie des oxydes inorganiques doit être comprise entre 74 et 700 microns et de préférence entre 149 et 700 microns. Or, le titulaire a constaté qu'en utilisant le procédé décrit dans ce brevet et en particulier qu'en respectant les conditions relatives à la granulométrie des oxydes inorganiques préconisées par ses auteurs, on obtenait 25 des diaphragmes dont les pores ont des diamètres dépassant en général plusieurs microns, ce qui est trop élevé pour empêcher la diffusion des gaz à travers les diaphragmes. Du reste, ce brevet met, entre autres, l'accent sur des diamètres de pores compris entre 5 et 75 microns. Par contre, si on utilise des oxydes dont la granulométrie est nettement plus faible, par exemple inférieure à 50 microns, 30 on obtient des diaphragmes dont les pores sont suffisamment petits pour empêcher le passage des gaz, mais leur conductivité électrique est alors trop faible pour pouvoir les utiliser avec profit dans les électrolyseurs alcalins. En effet, leurs résistances électriques mesurées dans KOH 10N à 110° C s'échelonnent entre 0,5 et 2 Ω/cm^2 .

Dans d'autres brevets, tels que dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 713 890, on signale la possibilité d'introduire des composés inorganiques tels que ZrO₂, ThO₂, CeO₂, sels de calcium, de potassium, etc., dans un liant organique constitué d'un polymère chimiquement stable. Dans ce dernier brevet, la mise en œuvre du polymère utilisé comme liant diffère de celle utilisée dans le brevet N° 3 749 604. En effet, le polymère n'est pas mis en solution dans un solvant organique avant d'être mélangé à la poudre du composé organique, mais il est mélangé, sous la forme d'une dispersion 45 aqueuse, à une dispersion aqueuse du composé inorganique, les particules du polymère et celles du composé inorganique devant être de diamètre inférieur à 10 microns. La dispersion finale obtenue est coulée sur un support plan, évaporée et le film sec qui en résulte est fritté à la température de frittage du polymère. En dehors de la 50 faible dimension des grains du composé inorganique, aucune autre condition relative à ce composé n'est mentionnée, notamment en ce qui concerne la forme des grains et la densité apparente de la poudre. La préparation des diaphragmes par frittage du polymère, selon la méthode décrite dans ce brevet, a l'inconvénient de ne pas induire une porosité dans le liant. La conductivité électrique du diaphragme ainsi préparé est de ce fait trop faible, en particulier si la 55 poudre du composé inorganique utilisée ne satisfait pas aux conditions morphologiques indiquées ci-après. De plus, si on cherche à augmenter la conductivité électrique du diaphragme par une augmentation de la teneur en composé inorganique, le polymère ne se fritte plus et le diaphragme résultant n'a plus aucune tenue mécanique.

En outre, la mouillabilité des diaphragmes actuellement connus n'est pas toujours satisfaisante. Or, une bonne mouillabilité évite 65 l'accumulation de bulles de gaz sur le diaphragme et favorise la pénétration de l'électrolyte dans les pores du diaphragme.

La présente invention a pour objet des diaphragmes perfectionnés ne présentant pas les inconvénients rappelés ci-dessus et pouvant

être appliqués aussi bien dans les électrolyseurs alcalins que dans les piles alcalines.

Selon la présente invention, il est prévu des diaphragmes de texture homogène et régulière, de bonne mouillabilité, de faible résistance ohmique et de bonne tenue mécanique, caractérisés par le fait qu'ils consistent en membranes d'épaisseur pouvant aller jusqu'à 700 microns, faites d'un polymère poreux renfermant des oxydes, hydroxydes ou sels inorganiques, de volumes de pores élevés et de faible solubilité dans KOH, des métaux alcalins et alcalino-terreux suivants: sodium, potassium, calcium ou magnésium, et des métaux suivants: zirconium, thorium ou cérium, ces diaphragmes présentant une résistance ohmique mesurée dans KOH 10N à 110° C d'au plus 0,3 Ω/cm^2 , un taux de porosité supérieur à 50 % avec des dimensions de pores d'au plus 1 micron et une tenue mécanique définie par une résistance à la traction d'au moins 25 kg/cm², un module d'élasticité (module de Young) d'au moins 200 kg/cm² et une résistance à l'éclatement d'au moins 3 kg/cm².

Le polymère dont sont constitués les diaphragmes selon l'invention peut être choisi parmi les polymères hydrophiles et hydrophobes présentant une bonne stabilité en milieu fortement alcalin et à température élevée (de l'ordre de 110 à 160° C). On citera comme exemples de polymères convenant selon l'invention les polysulfones, les polyoxyphénylènes, les polyquinoxalines, les pyrrones et analogues (hydrophiles), les polytétrafluoroéthylènes et analogues (hydrophobes).

De préférence, les conditions suivantes sont observées:

1. Le composé inorganique introduit dans le polymère présente une faible densité apparente et/ou un volume de pores élevé. Autrement dit, la forme des grains constituant ledit composé inorganique doit être irrégulière et tourmentée plutôt que compacte et arrondie. Une forme avantageuse est celle de bâtonnets, d'aiguilles et analogues. Ces grains peuvent également présenter eux-mêmes une porosité élevée propre abaissant ainsi la densité apparente de la poudre. Le choix de cette caractéristique du composé inorganique permet de conférer au diaphragme final un taux de porosité élevé.

2. La granulométrie du composé inorganique correspond à des grains très fins ayant des diamètres inférieurs à 50 microns et de préférence inférieurs à 20 microns. En outre, une granulométrie plus fine permet d'obtenir une plus grande homogénéité de composition et une plus grande régularité de la texture du diaphragme avec une moindre fréquence d'apparition de défauts (trous, fissures, etc.), ce qui diminue les risques de passage des gaz à travers le diaphragme.

3. Le polymère servant de liant aux composés inorganiques est mis en œuvre de telle manière que ce liant soit lui-même poreux ou microporeux. Cette porosité peut être obtenue par des méthodes connues dans la littérature technique, choisies en fonction de la nature du polymère. Ainsi, la méthode dite d'inversion de phase (R.F. Kesting «Synthetic polymeric membranes», page 117, éditeur MacGraw Hill 1971) peut être utilisée dans le cas d'un polymère soluble dans les solvants organiques. La méthode utilisée dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 749 604 dérive de celle-ci. Il est également possible d'introduire un agent porophore dans le polymère qu'on élimine ensuite, totalement ou partiellement, soit en portant le diaphragme à la température de décomposition de l'agent porophore (ex. carbonates), soit en extrayant l'agent porophore du diaphragme à partir d'un solvant. Il importe cependant que les pores du diaphragme soient suffisamment fins pour empêcher la diffusion des gaz à travers ces pores.

4. Une forte porosité permet d'augmenter l'épaisseur des diaphragmes, donc leur tenue mécanique, tout en conservant leur conductivité et en réduisant au surplus les risques d'apparition de trous et de fissures qui favoriseraient le passage des gaz à travers le diaphragme.

5. Lorsque le polymère présente une hydrophobie prononcée, il importe que la teneur en composé inorganique soit élevée (> 55 % en poids) afin que la mouillabilité et la conductivité de ce dernier soient suffisantes.

Les brevets mentionnant la préparation de séparateurs de batteries ou de diaphragmes pour piles ou électrolyseurs à partir d'oxydes ou d'hydroxydes inorganiques et d'un liant organique ne respectent le plus souvent aucune des conditions énumérées plus haut ou tout au moins pas la première.

Les diaphragmes préparés en respectant les conditions énumérées plus haut présentent en outre une remarquable stabilité dans le temps de leurs propriétés électriques, une bonne tenue mécanique et une bonne mouillabilité.

Les exemples qui vont suivre illustrent l'invention de façon nullement limitative.

Exemple 1:

On prépare, par la méthode d'inversion de phase, deux diaphragmes d'égale épaisseur (environ 500 microns) référencés A et B en utilisant comme liant le polysulfone «P 1700» (commercialisé par Union Carbide) et comme échangeur d'ions de l'oxyde de magnésium.

La méthode d'inversion de phase utilisée consiste à couler sur un support plan en acier inox, à l'aide d'un applicateur, une solution de polysulfone dans le diméthylformamide à laquelle a été ajoutée préalablement, sous agitation vigoureuse, la poudre de MgO. Il est important de veiller à ce que la poudre soit dispersée de façon homogène dans la solution. Après cette opération, le support est immergé dans un bain aqueux pendant quelques minutes. Le diaphragme se détache de lui-même de son support dans le bain aqueux. Après lavage à l'eau et séchage, il est prêt à l'utilisation.

Les deux diaphragmes A et B ont la même composition pondérale, soit 40 % de polysulfone pour 60 % de MgO, mais dans le cas du diaphragme A on utilise du MgO de densité apparente 0,17 g/cm³ et de granulométrie moyenne, déterminée au compteur Coulter, 5 microns pour la moyenne en nombre et 12 microns pour la moyenne en poids, alors que dans le cas du diaphragme B on utilise du MgO de densité apparente 0,74 g/cm³ et de granulométrie moyenne 8 microns pour la moyenne en nombre et 20 microns pour la moyenne en poids.

La résistance ohmique des deux diaphragmes, mesurée dans KOH 10N à 110° C, est de 0,07 Ω/cm^2 pour le diaphragme A et de 0,62 Ω/cm^2 , soit près de 9 fois plus élevée que celle du diaphragme A. Le taux de porosité mesuré au porosimètre à mercure est de 70 à 75 % pour le diaphragme A et de 45 à 50 % pour le diaphragme B.

La répartition en volume des rayons de pores se révèle être la suivante:

— pour le diaphragme A:

• 16 % du volume poreux total sont constitués de pores de rayon inférieur à 0,02 micron;

• 20 % du volume poreux total sont constitués de pores de rayon compris entre 0,02 et 0,1 micron;

— pour le diaphragme B:

• 20 % du volume poreux total sont constitués de pores de rayon compris entre 0,1 et 0,2 micron;

• 36 % du volume poreux total sont constitués de pores de rayon compris entre 0,2 et 0,3 micron;

— pour le diaphragme B:

• 8 % du volume poreux total sont constitués de pores de rayon compris entre 0,3 et 0,5 micron,

— pour le diaphragme B:

• 25 % du volume poreux total sont constitués de pores de rayon inférieur à 0,1 micron;

• 25 % du volume poreux total sont constitués de pores de rayon compris entre 0,1 et 0,2 micron;

• 12,5 % du volume poreux total sont constitués de pores de rayon compris entre 0,2 et 0,3 micron;

• 20,8 % du volume poreux total sont constitués de pores de rayon compris entre 0,3 et 1 micron;

• 16,7 % du volume poreux total sont constitués de pores de rayon compris entre 1 et 4 microns.

On prépare une série de diaphragmes A en faisant varier leur teneur pondérale en MgO de 45 à 60 % et on mesure leur résistance ohmique comme précédemment. La figure 1 indique la variation de la résistance ohmique (R) en milieu KOH 14N à 110° C des diaphragmes en fonction de leur teneur en MgO de densité apparente: 0,17 g/cm³.

On prépare de même une série de diaphragmes B avec des teneurs pondérales de MgO comprises entre 50 et 85 %. La figure 2 indique la variation de la résistance ohmique (R) de ces diaphragmes en milieu KOH 14N à 110° C en fonction de leur teneur en MgO de densité apparente: 0,74 g/cm³.

La comparaison des deux figures se passe de commentaires.

L'épreuve d'endurance effectuée sur cellule d'électrolyse, en absence de tout catalyseur, montre que le diaphragme A présente une remarquable stabilité dans le temps de ses propriétés. La figure 3 indique qu'après 1000 heures de fonctionnement sous une densité de courant de 0,4 A/cm², la tension totale de cellule est de 1,98 volt et la chute de tension (iR) dans le diaphragme est de 0,06 volt. Le potentiel d'anode est de 0,68 volt et le potentiel de cathode de -1,23 volt. L'essai a été effectué avec un diaphragme dont la composition pondérale était de 50 % de MgO pour 50 % de polysulfone.

Les conditions de l'essai étaient les suivantes:

- température: 110° C
- électrolyte: KOH 30 %
- pression dans la cellule: 20 bars
- anode et cathode en nickel
- densité de courant: 0,4 A/cm²

La tenue mécanique des diaphragmes selon l'invention s'est avérée bonne, même pour les taux de porosité élevés: pour le diaphragme A, on a une résistance à la traction de 160 à 180 kg/cm² et un module de Young de plusieurs centaines de kg/cm².

Exemple 2:

On utilise cinq poudres de MgO de granulométrie moyenne voisine ayant chacune une densité apparente différente allant de 0,17 g/cm³ à 1,2 g/cm³ et on prépare avec chacune des poudres un diaphragme d'épaisseur 400 à 500 microns, selon la méthode indiquée dans l'exemple 1. Les cinq diaphragmes ont sensiblement la même composition pondérale.

On mesure leur résistance ohmique dans KOH 10N à 110° C. La figure 4 indique la variation de la résistance ohmique (R) des diaphragmes en milieu KOH 14N à 110° C en fonction de la densité apparente du MgO (g/cm³).

A l'aide d'un porosimètre à mercure, on mesure le volume de pores des cinq poudres de MgO utilisées plus haut. La figure 5 donne la variation de la résistance ohmique (R) des diaphragmes en milieu KOH 14N à 110° C en fonction du volume de pores de la poudre de MgO utilisée pour préparer les diaphragmes, volume exprimé en mm³/g.

Exemple 3:

On prépare un diaphragme d'épaisseur 400 à 500 microns selon la méthode décrite dans l'exemple 1. On utilise pour cela de la poudre de MgO de densité apparente 0,17 g/cm³ tamisée de manière à éliminer les grains dont le diamètre est supérieur à 20 microns. Le tamisage a permis d'abaisser la résistance ohmique du diaphragme de 0,07 Ω/cm² à 0,05 Ω/cm².

On utilise la même poudre de MgO tamisée et on l'hydrolyse par immersion dans KOH 10N à 140° C d'une durée de 72 heures. On lave la poudre à l'eau et on la sèche, puis on vérifie par diffraction des rayons X qu'elle a été entièrement hydrolysée en Mg(OH)₂. On

se sert de cette poudre de Mg(OH)₂ pour préparer un diaphragme dans les mêmes conditions que plus haut. Sa résistance ohmique mesurée dans les mêmes conditions que précédemment est de 0,06 Ω/cm².

Exemple 4:

On prépare des diaphragmes d'épaisseur 400 à 500 microns de type A et B, selon une méthode voisine de celle indiquée dans l'exemple 1, en utilisant la polyphénylquinoxaline à la place de polysulfone. Le solvant de la polyphénylquinoxaline étant le 1,1,2,2 tétrachloroéthane qui n'est pas miscible à l'eau, on utilise à la place du bain aqueux un bain contenant de l'acétone qui est miscible au 1,1,2,2 tétrachloroéthane.

Les diaphragmes sont lavés dans l'acétone, puis dans l'eau et séchés.

On constate que la résistance ohmique des diaphragmes A est nettement inférieure à celle des diaphragmes B.

Exemple 5:

On s'inspire de la méthode décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 713 890 pour préparer un diaphragme d'épaisseur 250 à 300 microns, à partir d'une dispersion aqueuse de polytétrafluoroéthylène 30N (commercialisée par Du Pont de Nemours) mélangée à une dispersion aqueuse de Mg(OH)₂. La poudre de Mg(OH)₂ est obtenue par hydrolyse d'une poudre de MgO de faible densité apparente et tamisée dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3. On introduit en outre un agent porophore dans la dispersion, en l'occurrence de la poudre de (MgCO₃)₄Mg(OH)₂·5H₂O. La dispersion bien homogénéisée par agitation mécanique est ensuite évaporée partiellement à 60° C pendant quelques heures jusqu'à obtenir une pâte épaisse qu'on place sur un support plan et qu'on étale en la pressant à l'aide d'un rouleau en acier pour en faire une feuille d'épaisseur environ 300 microns. La composition pondérale en matière solide de cette feuille est la suivante:

- 30 % de polytétrafluoroéthylène
- 65 % de Mg(OH)₂
- 5 % de (MgCO₃)₄Mg(OH)₂·5H₂O

Cette feuille est ensuite placée dans un four dont on monte la température par paliers jusqu'à 360° C, température de frittage du polytétrafluoroéthylène à laquelle on maintient la feuille pendant une heure environ. Ce traitement confère à la feuille une bonne tenue mécanique. Sa résistance ohmique, mesurée dans KOH 10N à 110° C, est de 0,3 Ω/cm².

A la place de la poudre de Mg(OH)₂, on utilise une poudre composée de 50 % en poids de la poudre de Mg(OH)₂ précédente et de 50 % de poudre de Zr(OH)₄ tamisée de la même manière que la poudre de Mg(OH)₂ et on prépare, comme indiqué plus haut, un diaphragme d'épaisseur 200 microns. Sa résistance ohmique, déterminée dans KOH 10N à 110° C, est voisine de 0,3 Ω/cm².

Le polymère utilisé dans cet exemple étant un polymère hydrophobe, on a constaté que, dans ce cas, l'utilisation de composés inorganiques à une teneur inférieure à 55 % en poids conduisait à des mouillabilités trop faibles et à des résistivités trop fortes, nettement supérieures à 0,3 Ω/cm².

La tenue mécanique des diaphragmes obtenus dans le présent exemple se caractérise par une résistance à la traction > 25 kg/cm², un module d'élasticité de 200 kg/cm² et une résistance à l'éclatement de 4 kg/cm².

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre purement explicatif et nullement limitatif et que toute modification utile pourra y être apportée sans sortir de son cadre.

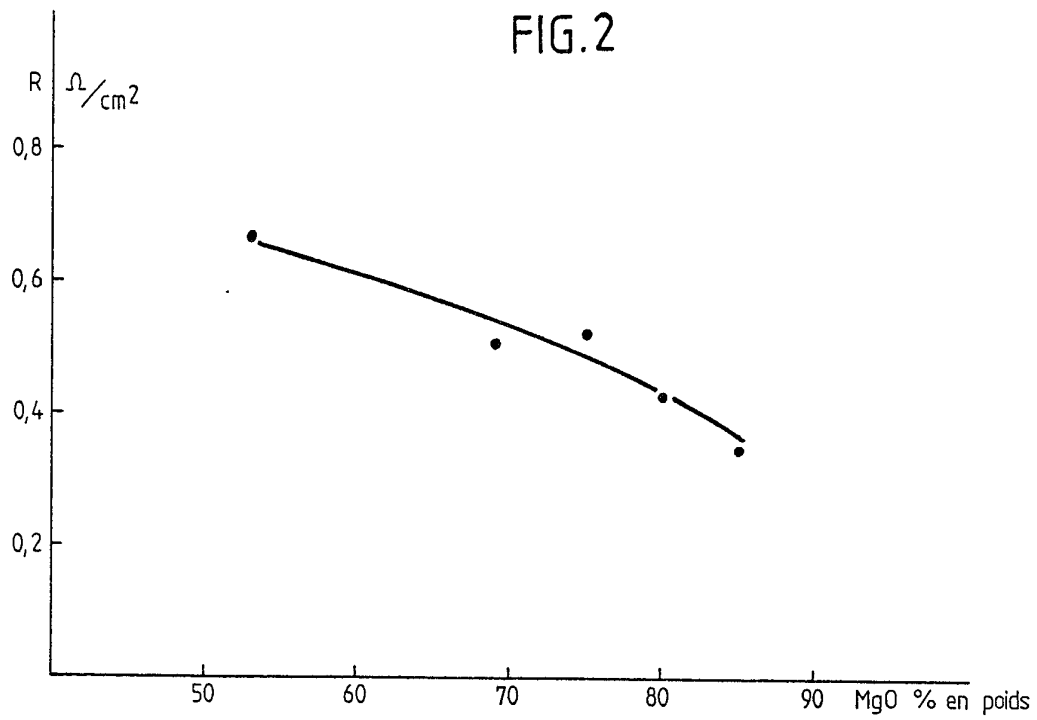
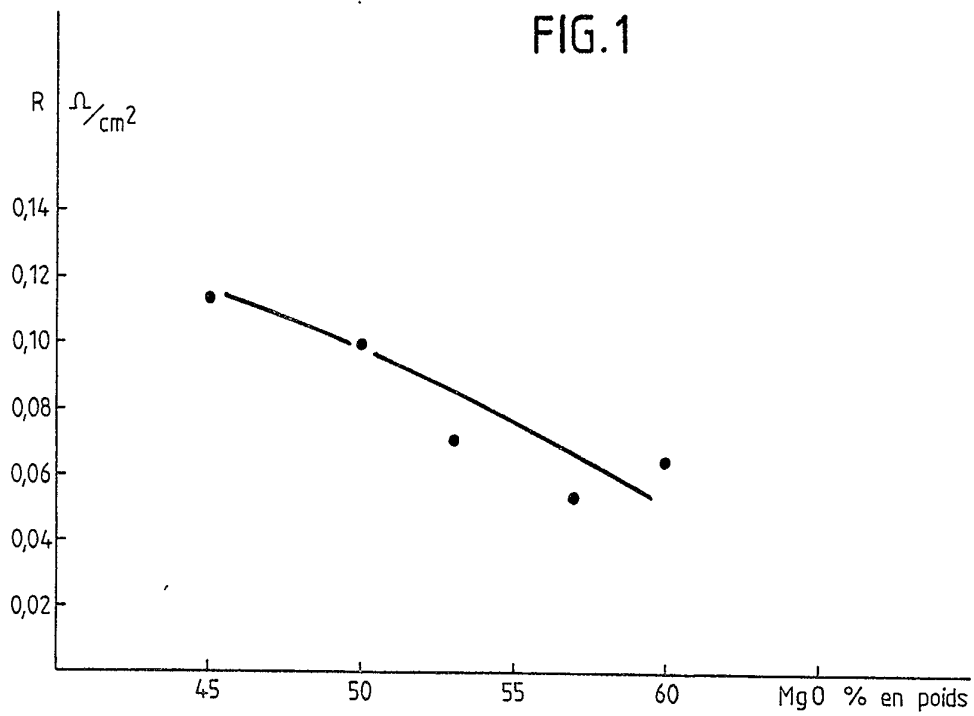


FIG.3

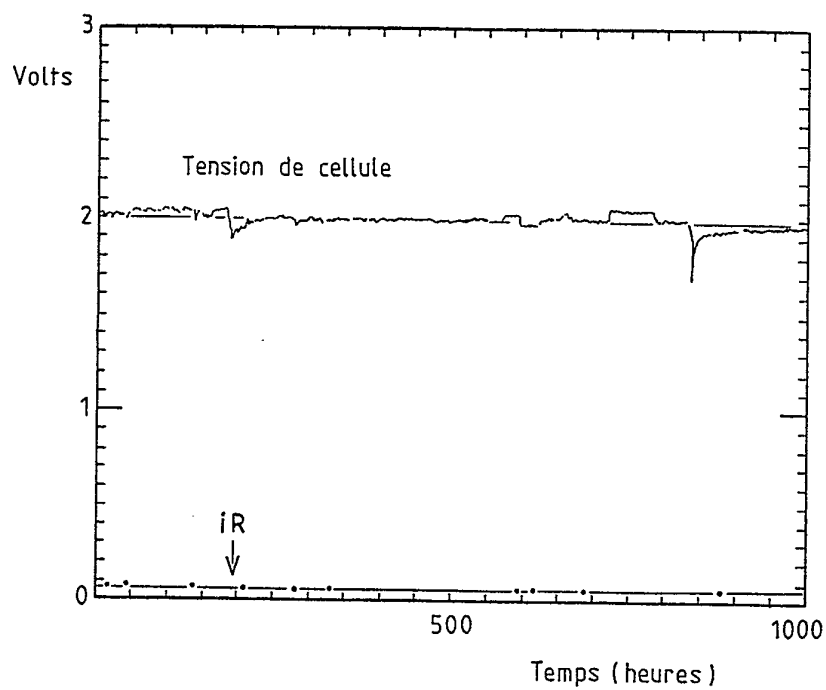


FIG.4

