

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 90100263.4

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **B41J 31/00**

22 Anmeldetag: 08.01.90

30 Priorität: 03.02.89 DE 3903259

71 Anmelder: **Pelikan Aktiengesellschaft**  
**Podbielskistrasse 141 Postfach 103**  
**D-3000 Hannover 1(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**08.08.90 Patentblatt 90/32**

72 Erfinder: **Mecke, Norbert, Dr.**  
**Schieferkamp 40 B**  
**D-3000 Hannover 91(DE)**  
 Erfinder: **Krauter, Heinrich**  
**Hinter den Hägen 3**  
**D-3057 Neustadt 1(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

74 Vertreter: **Volker, Peter, Dr.**  
**Pelikan Aktiengesellschaft Podbielskistrasse**  
**141 Postfach 103**  
**D-3000 Hannover 1(DE)**

54 **Thermofarbband, Verfahren zu dessen Herstellung und seine Verwendung.**

57 Beschrieben wird ein Thermofarbband, insbesondere Thermocarbonband, mit einem üblichen Träger und mit einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten Schicht einer wachs- und/oder kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe zur Erzeugung kratzfester Markierungen durch nachträgliche Wärmebehandlung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß in der Aufschmelzfarbe beim Thermodruckvorgang nicht schmelzende, farbmittelhaltige Polymerkügelchen enthalten sind, die bei einer dem Thermodruckvorgang nachgeschalteten Wärmebehandlung schmelzen. Ein solches Thermocarbonband läßt sich insbesondere dadurch herstellen, daß auf den Träger des Thermocarbonbandes eine wässrige Dispersion

aufgebracht wird, die die Polymerkügelchen und feine Teilchen des Bindemittels enthält, und der wässrige Anteil der Dispersion in üblicher Weise entfernt wird. Wird mit dem erfindungsgemäßen Thermocarbonband ein Symbol auf einen beliebigen Träger aufgetragen und dieses Symbol einer nachfolgenden Wärmebehandlung unterzogen, die zu einem Schmelzen der Polymerkügelchen führt, dann ergibt sich eine geänderte Struktur des aufgedruckten Symbols mit der Folge, daß dieses nun kratzfest ist. Die Kratzfestigkeit spielt in verschiedenen technischen Bereichen, wie bei Etiketten und anderen Aufzeichnungsträgern, eine Rolle.

EP 0 380 920 A2

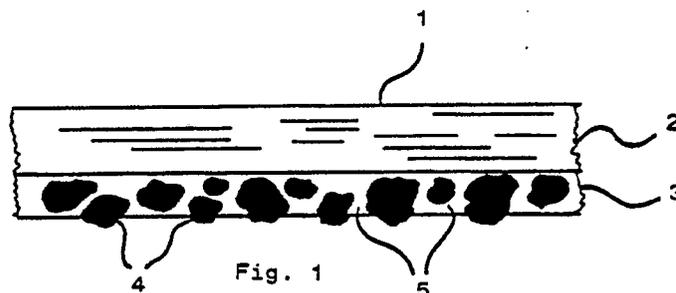


Fig. 1

## Thermofarbband, Verfahren zu dessen Herstellung und seine Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Thermofarbband, insbesondere Thermocarbonband, mit einem üblichen Träger und mit einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten Schicht einer wachs- und/oder kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe zur Erzeugung kratzfester, wärmestabiler Markierungen durch nachträgliche Wärmebehandlung, ein besonders geeignetes Verfahren zur Herstellung dieses Thermofarbbandes sowie dessen spezielle Verwendung zur Herstellung kratzfester, wärmestabiler Markierungen.

Thermofarbbänder sind seit längerem bekannt. Sie weisen auf einem folienartigen Träger, der aus Papier, einem Kunststoff oder dergleichen bestehen kann, eine Aufschmelzfarbe auf, insbesondere in Form einer kunststoff- und/oder wachsgebundenen Farbstoff- oder Pigmentschicht, insbesondere eine Kunststoff und/oder wachsgebundene Rußschicht auf. Die Aufschmelzfarbe wird bei diesem Übertragungsmaterial mittels eines Wärmedruckkopfes geschmolzen und auf ein Aufzeichnungspapier bzw. Druckpapier übertragen. Thermische Drucker bzw. Wärmedruckköpfe, die für diesen Vorgang verwendet werden, sind allgemein bekannt. Im einzelnen kann dabei z.B. wie folgt vorgegangen werden: auf dem Wärmedruckkopf des Druckers wird ein aus beheizten Punkten bestehender und auf ein Papierblatt aufzudruckender Buchstabe ausgebildet. Der Wärmedruckkopf drückt das Thermofarbband auf das zu beschreibende Papier. Die Aufschmelzfarbe wird an den beheizten Stellen aufgeschmolzen und auf das Papierblatt übertragen. Der benutzte Teil des Thermofarbbandes wird einer Spule zugeführt.

Das Thermofarbband kann verschiedenartige Aufschmelzfarben nebeneinander aufweisen. Mit der Kombination der Farben Blau, Gelb, Rot und Schwarz, lassen sich somit farbige Druckbilder herstellen. Thermodrucker lassen sich mit großer Geschwindigkeit (ein DIN-A<sub>4</sub>-Blatt läßt sich in etwa 10 sec. bedrucken) und ohne störende Nebengeräusche betreiben.

Neben den oben geschilderten Thermofarbbändern gibt es auch solche, bei denen das Wärmesymbol nicht durch einen Wärmedruckkopf, sondern durch Widerstandsbeheizung eines speziell ausgestalteten folienartigen Trägers erfolgt. Die Aufschmelzfarbe, die die eigentliche "Funktionsschicht" beim Druckvorgang ist, enthält ebenfalls die bereits oben geschilderten Materialien. Hier spricht man von einem "ETR"-Thermofarbband ("Electro Thermal Ribbon"). Auch derartige Thermotransfer-Drucksysteme sind allgemein bekannt.

Die mit den oben beschriebenen Thermofarb-

bändern erzielten Aufdrucke, z.B. auf Papier, haben den Nachteil, daß sie nicht kratzfest sind. Die Kratzfestigkeit ist jedoch in verschiedenen technischen Bereichen von Bedeutung, so z.B. bei etikettierten Werkzeugteilen, die starken mechanischen Einwirkungen unterliegen.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, das eingangs bezeichnete Thermocarbonband so weiterzubilden, daß es die wünschenswerte Kratzfestigkeit der damit ausgedruckten Symbole in den verschiedensten technischen Bereichen ermöglicht.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß in der Aufschmelzfarbe beim Thermodruckvorgang nicht schmelzende, farbmittelhaltige Polymerkügelchen enthalten sind, die bei einer dem Thermodruckvorgang nachgeschalteten Wärmebehandlung schmelzen.

Die Mindestbestandteile, die in der Aufschmelzfarbe des erfindungsgemäßen Thermofarbbandes enthalten sind, sind demzufolge ein beliebiges beim Druckvorgang schmelzbares Bindemittel. Dabei kann es sich um ein Wachs oder auch um ein wachsähnliches Material, sowie um einen Kunststoff handeln, der bei Drucktemperatur schmilzt. So sind beispielsweise geeignet: Paraffine, Naturwachse, wie Carnaubawachs, Bienenwachs, Ozokerit und Paraffinwachs, Synthetikwachse, wie Synthesewachse, Esterwachse, teilverseifte Esterwachse, Polyäthylenwachse sowie Polyglykole. Diese Auflistung ist nicht erschöpfend. Als Kunststoffbindemittel, die anstelle der Wachse oder mit ihnen in Vermischung in Frage kommen, sind insbesondere Äthylen-/Vinylacetat-Copolymerisat, Polyvinyläther, Polyäthylen und Kohlenwasserstoffharz anzugeben. Bei der praktischen Durchführung der Erfindung hat es sich von Vorteil erwiesen, wenn die Wachse mit diesen Kunststoffen in Vermischung eingesetzt werden. Dabei entfallen vorzugsweise auf 1 Gew.-Teil Kunststoff etwa 2 Gew.-Teile Wachs.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden erzielt, wenn etwa 20 bis 70 Gew.-% Bindemittel der oben beschriebenen Art auf etwa 30 bis 80 Gew.-Teile Polymerkügelchen entfallen.

Um besonders gute Ergebnisse bei der Verwirklichung der vorliegenden Erfindung zu erhalten, wird es bevorzugt, daß die Polymerkügelchen einen Durchmesser von etwa 0,3 bis 30 µm, insbesondere von etwa 1 bis 10 µm aufweisen. Die Art, der darin eingeschlossenen Farbstoffe ist nicht wesentlich, so kann es sich um Pigmente und/oder um Farbstoffe nach den üblichen Definitionen handeln. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Farbstoffen in den Polymerkügelchen zwischen etwa 10 und 30 Gew.-%, insbesondere etwa 15 bis 20 Gew.-%,

wobei als Farbmittel ein Pigment, insbesondere Ruß, bevorzugt wird.

Der polymere Kunststoff der farbmittelhaltigen Polymerkügelchen kann aus Polystyrol und Styrolcopolymeren, Polyvinylacetat, Polyamid, Maleinsäureharzen, Styrolkohlenwasserstoffharzen, (Meth)acrylaten, Polyvinylchlorid, Phenolharzen, Polyvinyläther und/oder Epoxidharzen bestehen. Wichtiges Erfordernis der Erfindung ist, daß diese Materialien sich bezüglich des Schmelzpunktes bzw. Erweichungspunktes von den Bindemitteln, die weiterer Bestandteil der Aufschmelzfarbe sind, unterscheiden. Das bedeutet, beim Thermodruckvorgang sollen die Polymerkügelchen bzw. Tonerpartikel nicht oder nur unwesentlich schmelzen, während der Teil der Aufschmelzfarbe, der die Wachs- und/oder Kunststoffbindung schafft, beim Thermodruckvorgang schmilzt. Dieses Erfordernis wird für den Kunststoff in den Polymerkügelchen dann eingehalten, wenn der Schmelzpunkt oder der Erweichungspunkt zwischen etwa 80 und 200 °C, insbesondere etwa 100 bis 150 °C liegt.

Es zeigt sich somit, daß die in dem erfindungsgemäßen Thermocarbonband in der Aufschmelzfarbe enthaltenen Polymerkügelchen mit den schmelzbaren Tonerteilchen verglichen werden können, die in üblichen Kopiergeräten eingesetzt werden.

Die Stärke der Schicht der Aufschmelzfarbe des erfindungsgemäßen Thermocarbonbandes ist für die erfindungsgemäße Zielsetzung nicht wesentlich. In den praktischen Anwendungsfällen wird die Stärke der Aufschmelzfarbschicht etwa 3 bis 20, insbesondere etwa 4 bis 10 µm betragen.

Auch die Art des Trägers ist für die mit der Erfindung angestrebten Effekte nicht kritisch. Hierzu kommen beispielsweise Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat, Polycarbonate, Polyamid, Polyvinylverbindungen, insbesondere Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Polyvinylpropionat, Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol in Frage. Auch ist beispielsweise Kondensatorpapier geeignet. Die Trägerfolie wird dabei in der Regel etwa eine Stärke von etwa 3 bis 12 µm aufweisen. Selbstverständlich kann dieser Bereich auch mehr oder weniger weit unter- oder überschritten werden. Auch die Art des in den erwähnten Polymerkügelchen enthaltenen Farbmittels ist für die Lösung der vorstehend bezeichneten Aufgabe nicht entscheidend. Es kann sich dabei sowohl um anorganische als auch um organische Farbmittel handeln, jeweils in natürlicher oder synthetischer Form. Die anorganischen Farbmittel sind Pigmente, wie Ruß, Eisenoxid und Magnetpigmente. Die organischen Pigmente bzw. Farbstoffe sind solche, die in der angesprochenen Tonertechnologie bekannt sind, so z.B. Nigrosin, Phthalocyanin-Blau. Die Herstellung der in dem erfindungsgemäßen

Thermocarbonband enthaltenen Polymerkügelchen folgt entsprechend der Technologie, die auch in der Tonertechnologie angewandt wird. So kann das beispielsweise durch Verschmelzen und Extrudieren der Farbmittel und der Kunststoffmaterialien mit anschließendem Granulieren und Malen erfolgen.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Thermofarbbandes geht man vorteilhafterweise wie folgt vor: man dispergiert in einer handelsüblichen wässrigen Dispersion des Bindemittels, insbesondere in Form eines Gemisches aus einem Wachs und einem beim Thermodruckvorgang schmelzenden Kunststoff, die farbmittelhaltigen Polymerteilchen. Die eingesetzten handelsüblichen Dispersionen sind etwa 30 bis 50 gew.-%ig, insbesondere etwa 40 gew.-%ig. Die erhaltene wässrige Dispersion wird nach üblichen Auftragstechniken auf den Träger aufgetragen. Die Auftragsmenge (bezogen auf Trockensubstanz) beträgt hier etwa 3 bis 20 g/m<sup>2</sup> Trägerfläche. Zum Auftrag kann beispielsweise eine Rakel herangezogen werden. Der Auftrag kann bei Raumtemperatur erfolgen. Anschließend wird der beschichtete Träger durch einen Trockentunnel geführt, in dem die wässrige Phase der aufgetragenen wässrigen Dispersion abgedampft wird. Neben diesem Auftragsverfahren besteht darüber hinaus noch die Möglichkeit, ein System schmelzbares Wachs bzw. schmelzbarer Kunststoff / farbmittelhaltige Polymerteilchen in Form einer Schmelze nach üblichen Technologien, wie beispielsweise mit einem Rasterdruckverfahren aufzutragen. Hierbei ist es jedoch wichtig, daß die Schmelzpunkte der Polymerkügelchen und des jeweils gewählten Bindemittels ausreichend weit auseinanderliegen, daß bei diesem Auftragsverfahren nicht bereits die Polymerkügelchen selbst schmelzen.

Wird nun mit dem in der obigen Weise beschriebenen Thermofarbband auf beliebige Substrate ein Symbol aufgedruckt, dann hat dieses zunächst nicht die wünschenswerte Kratzfestigkeit. Die Kratzfestigkeit läßt sich jedoch dadurch erzielen, indem diesem Symbol weitere Wärme mit dem Ergebnis zugeführt wird, daß es in sich schmilzt und eine geschlossene Phase bildet, wobei die Wachse bzw. der beim Thermodruckvorgang schmelzbare Kunststoffe nunmehr teilweise oder vollständig von den Polymerkügelchen aufgenommen werden. Auf diese Weise stellt sich eine neue Struktur des aufgedruckten Symbols ein. Diese strukturellen Unterschiede lassen sich anhand der nachfolgend beschriebenen Figuren verdeutlichen. In diesen Figuren bedeuten:

Fig. 1 einen Querschnitt durch das erfindungsgemäße Farbband,

Fig. 2 einen Querschnitt durch ein Drucksystem aus Farbband und Substrat nach dem Druckvorgang,

Fig. 3 das Substrat mit aufgedrucktem Symbol nach Fig. 2 unter Bestrahlung und

Fig. 4 das Substrat mit verschmolzenem Symbol.

In der Fig. 1 wird ein Thermoband 1 dargestellt. Dabei befindet sich auf dem Träger 2 aus Polyethylenterephthalat einer Stärke von etwa 6  $\mu\text{m}$  die etwa 8  $\mu\text{m}$  starke Aufschmelzfarbe 3. In der Aufschmelzfarbe 3 sind farbmittelhaltige Polymerkügelchen 4 enthalten, zwischen denen sich ein Bindemittel 5 in Form eines Gemisches aus Paraffinwachs und Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisat befindet. Das bedeutet, daß die Polymerkügelchen 4 in dem angesprochenen Bindemittel 5 eingebettet sind.

Durch den Thermodruckvorgang mittels eines üblichen Thermodruckers entsteht auf dem Substrat 7, z.B. in Form eines Papiers, ein aufgedrucktes Symbol 6, das das Bindemittel 5 und die Polymerkügelchen 4 weiterhin in der in der Fig. 1 gezeigten Struktur enthalten. Somit sind weiterhin die Polymerkügelchen 4 in dem Bindemittel 5 eingebettet.

Wird das auf das Papier aufgedruckte Symbol 6, wie es in der Fig. 2 dargestellt ist, nach Fig. 3 mit z.B. einer Infrarotheizung 8 unter ausreichender Wärmeentwicklung aufgeheizt, so auf etwa 200 °C, dann führt dies dazu, daß die Polymerkügelchen schmelzen und aufgrund dieses Schmelzvorganges das Bindemittel 5 mehr oder weniger weit aufnehmen. Es bildet sich eine geschlossene Phase 7, wie in Fig. 4 dargestellt.

Der mit der Erfindung erzielbare Vorteil ist demzufolge darin zu sehen, daß dort, wo kratzfeste Aufdrucke erforderlich sind, wie Etiketten und andere Aufzeichnungsträger, diese dadurch erhalten werden können, indem das aufgedruckte Symbol einer nachfolgenden Wärmebehandlung unterzogen wird, wodurch sich eine geeignete Struktur des Aufdrucks ergibt. Somit wurde hier der Vorteil vom Thermodruck in bisher dafür noch nicht in Betracht gezogenen technischen Bereichen genutzt.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand einiger Beispiele noch näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

(Herstellung des Toners)

Ein Epoxidharz (Handelsname: EUMPOX (Schering)) eines Schmelzpunktes von etwa 120 °C und Ruß wurden in einem Gewichtsverhältnis von 90:1 in einen heizbaren Extruder gegeben. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Epoxidharzes wurde das Gemisch homogenisiert. Der austretende Strang wurde in Stücke geschnit-

ten und in einer Stiftmühle auf eine Korngröße von etwa 2 bis 8  $\mu\text{m}$  vermahlen.

#### 5 Beispiel 2

(Herstellung der Polymerkügelchen)

10 Das Beispiel 1 wurde dahingehend abgeändert, daß statt des Epoxidharzes eines Schmelzpunktes von etwa 120 °C ein handelsübliches Styrolcopolymerisat (Handelsname: Radiant fusing Copolymer / Firma: Diamond Shamrock) eines Schmelzpunktes  
15 von 90 °C verwendet wurde. Das Gewichtsverhältnis von Styrolcopolymerisat zu Ruß betrug etwa 80:20.

#### 20 Beispiel 3

(Herstellung der Aufschmelzfarbe)

25 30 Gew.-Teile des nach Beispiel 1 hergestellten Toners wurden mit 20 Gew.-Teilen Ethylvinylacetat (Handelsname: EVA (J CJ)) und 50 Gew.-Teilen Paraff in bei 90 °C zusammengeschmolzen und vermischt. Die so erhaltene Aufschmelzfarbe  
30 wird bei 90 °C mittels eines Flexodruckwerkes auf eine 6  $\mu\text{m}$  starke Polyesterfolie in einer Dicke von etwa 8  $\mu\text{m}$  aufgetragen.

#### 35 Beispiel 4

(Herstellung der Aufschmelzfarbe)

40 30 Gew Teile des nach Beispiel 2 hergestellten Toners wurden mit 35 Gew.-Teilen einer 35 gew.-%igen wässrigen Polyvinylacetat-Dispersion (Handelsname: Mowilith DC / Firma Hoechst) und  
45 50 Gew.-Teilen einer gew.-%igen wässrigen Paraffin-Dispersion (Handelsname: Vikonyl GL / Firma: Süddeutsche Emulsions-Chemie) miteinander vermischt. Die so erhaltene Farbe wurde mittels einer Rakel auf eine etwa 8  $\mu\text{m}$  starke Polyesterfolie aufgetragen. Das Wasser wurde durch Überleiten von etwa 80 °C warmer Luft abgedampft. Die getrocknete Farbschicht hatte eine Stärke von etwa 10  $\mu\text{m}$ .

55 Die nach den Beispielen 3 und 4 hergestellten Thermofarbbänder wurden in einen üblichen Thermodrucker eingesetzt. Es wurde Etikettenpapier beschrieben. Anschließend wurde dieses Etikettenpapier mit einem Infrarot-Strahler auf etwa 200 °C vermischt. Dabei verschmolzen die Polymerkügel-

chen mit den weiteren in der Aufschmelzfarbe enthaltenen Teilchen zu einer geschlossenen einheitlichen und kratzfesten Schicht.

### Ansprüche

1. Thermofarbband, insbesondere Thermocarbonband, mit einem üblichen Träger und mit einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten Schicht einer wachs- und/oder kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe zur Erzeugung kratzfester, wärmostabiler Markierungen durch nachträgliche Wärmebehandlung, dadurch **gekennzeichnet**, daß in der Aufschmelzfarbe (3) beim Thermodruckvorgang nicht schmelzende, farbmittelhaltige Polymerkügelchen (4) enthalten sind, die bei einer dem Thermodruckvorgang nachgeschalteten Wärmebehandlung schmelzen.

2. Thermofarbband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkügelchen (4) schmelzbare Tonerteilchen sind.

3. Thermofarbband nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Kunststoff der Tonermaterialien Polystyrol, Styrolcopolymere, Polyvinylacetat, Polyamide, Maleinsäureharz, Styrolkohlenwasserstoffharz, (Meth-)acrylate, Polyvinylchlorid, Phenolharze, Polyvinyläther und/oder Epoxidharze sind.

4. Thermocarbonband nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (5) der Aufschmelzfarbe (3) aus einer Mischung eines Kohlenwasserstoffwaxes und/oder Esterwaxes mit einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisat und/oder Kohlenwasserstoffharz besteht.

5. Thermocarbonband nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf etwa 30 bis 80 Gew.-Teile Polymerkügelchen (4) etwa 20 bis 70 Gew.-Teile Bindemittel entfallen.

6. Thermocarbonband nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkügelchen (4) einen Durchmesser von etwa 0,3 bis 30  $\mu\text{m}$  aufweisen.

7. Thermocarbonband nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkügelchen (4) einen Durchmesser von etwa 1 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweisen.

8. Thermocarbonband nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkügelchen (4) etwa 10 bis 30 Gew.-% Farbmittel enthalten.

9. Thermocarbonband nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkügelchen (4) etwa 15 bis 20 Gew.-% Farbmittel enthalten.

10. Thermocarbonband nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,

daß die Polymerkügelchen (4) als Farbmittel ein Pigment enthalten.

11. Thermocarbonband nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment Ruß ist.

12. Thermocarbonband nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff in den Polymerkügelchen (4) einen Schmelzpunkt von etwa 80 bis 200, insbesondere etwa 100 bis 150 °C aufweist.

13. Verfahren zur Herstellung des Thermocarbonbandes nach den vorausgehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß auf den Träger (2) des Thermocarbonbandes eine wässrige Dispersion aufgebracht wird, die die Polymerkügelchen (4) und feine Teilchen des Bindemittels enthält, und der wässrige Anteil der Dispersion in üblicher Weise entfernt wird.

14. Verwendung des Thermocarbonbandes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die damit durch den Thermodruck erzeugten Symbole anschließend durch erhöhte Wärmezufuhr zum Aufschmelzen der Polymerkügelchen (4) und zur Ausbildung einer einheitlichen kratzfesten Phase (9) verschmolzen werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

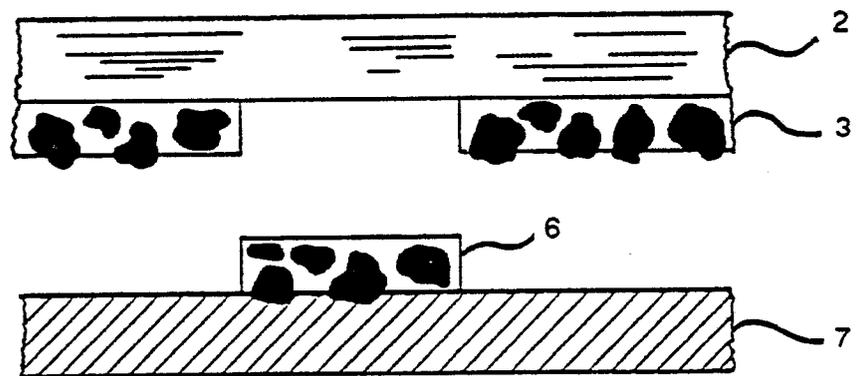
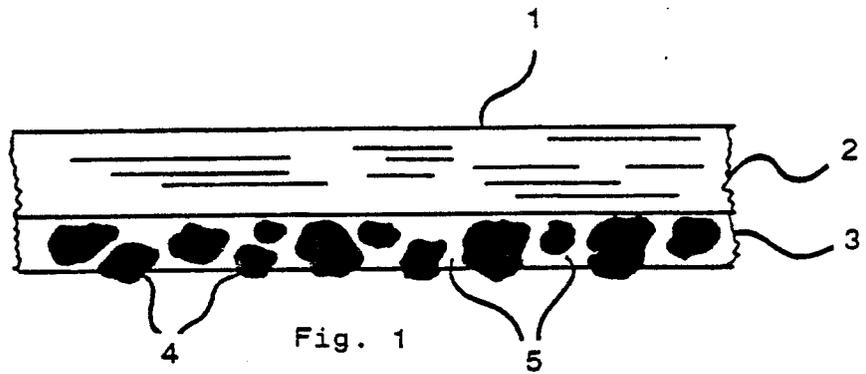


Fig. 2

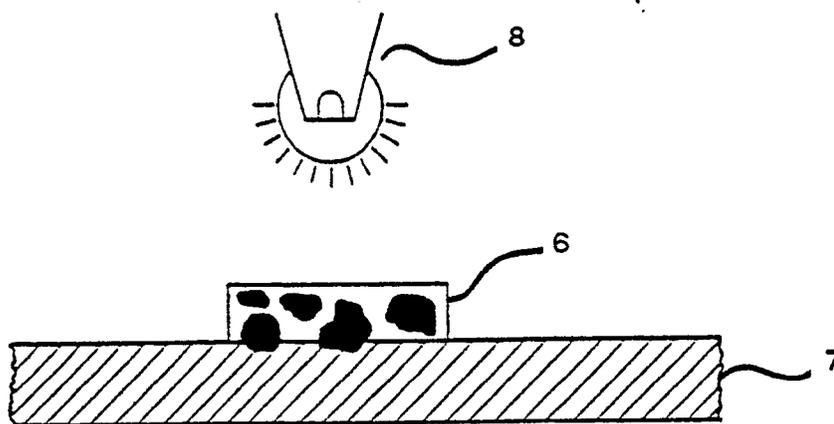


Fig. 3

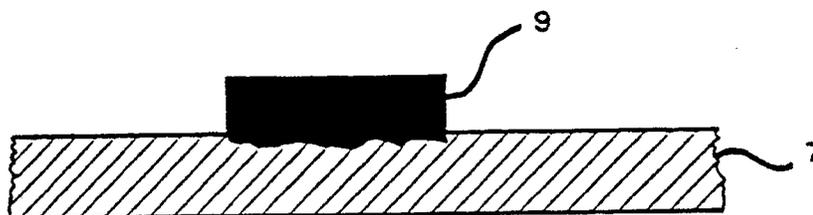


Fig. 4

