



386867

P - 46.682

Pos-23887

Matsushita

**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 22</u>
SUSCLASE <u>D</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

entidad / ~~de nacionalidad~~ japonesa

con domicilio en 1006 Oaza Kadoma, Kadoma-shi, Osaka, Japón

por: "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UNA PILA QUE CONTIENE DIOXIDO DE MANGANESO COMO DESPOLARIZADOR DEL CATODO"

(Clase Internacional C22d)

26.1.71

386867

27 EN



La presente invención se refiere a una pila perfeccionada en la que se usa dióxido de manganeso - como despolarizador del cátodo, y a un método para producir dicho dióxido de manganeso.

5                   Hasta ahora, el dióxido de manganeso electro-  
lítico ha sido producido por oxidación anódica, usando  
como electrolito una solución de sulfato de manganeso  
obtenida calcinando redocrosita o mena natural, y lixi-  
viando y purificando el producto de calcinación con áci-  
10                   do sulfúrico. El dióxido de manganeso obtenido según di-  
cho procedimiento es un policristal pulverulento de -  
gamma-MnO<sub>2</sub>, y contiene aproximadamente de 89 a 91% de -  
oxígeno eficaz.

15                   El dióxido de manganeso que tiene alto conte-  
nido de oxígeno eficaz, entre los dióxidos de manganeso  
usuales, es el beta-MnO<sub>2</sub>. Sin embargo, este dióxido de  
manganeso no es activo como despolarizador de pilas. --  
Además, el dióxido de manganeso electrolítico obtenido  
según el procedimiento usual requiere, en el momento -  
20                   de su producción, una cantidad de electricidad de 2 fa-  
radays por mol de dióxido de manganeso y, cuando es usa-  
do como despolarizador de pilas, 1 faraday por mol de -  
dióxido de manganeso, y su eficacia de utilización en -  
descarga es de 35 a 65% cuando la cantidad de electrici-  
25                   dad es 1 faraday, aunque dicha proporción varía según -  
la velocidad de descarga. Esto se considera achacable -  
al hecho de que el dióxido de manganeso electrolítico -  
usual es un policristal pulverulento, de manera que sus  
partículas cristalinas tienen alta resistencia en la in-  
30                   terfase cristalina. La reacción de descarga del dióxi-

386867

27 ENE



do de manganeso está representada por la ecuación  $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \text{ ---- } \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Esta ecuación muestra que la descarga se efectúa por difusión de iones hidrógeno en fase sólida. Por tanto, se considera que cuanto mayor sea la monocristalinidad del cristal de dióxido de manganeso, más rápida resulta la reacción, haciendo mayor la proporción de utilización.

Recientemente se han expandido los usos de pilas secas, y se ha requerido el desarrollo de pilas de alta energía, utilizables para muchos fines. Sin embargo, es difícil aumentar la capacidad de descarga de las pilas por aumento de la cantidad de mezcla despolarizadora, ya que las pilas tienen un volumen definido, y para hacer que las pilas tengan mayor capacidad es necesario desarrollar un dióxido de manganeso que tenga mayor actividad y mayor eficacia de utilización.

Los inventores de la presente invención, propusieron con anterioridad un procedimiento para producir dióxido de manganeso que tiene una orientación nueva, usando cloruro de manganeso como electrolito.

Un objeto de la presente invención es proporcionar, por nueva mejora del procedimiento antes mencionado, un procedimiento para producir dióxidos de manganeso que tienen una nueva forma cristalina que no ha sido observada hasta ahora.

Otro objeto de la invención es proporcionar dióxidos de manganeso que tienen alto contenido de oxígeno eficaz, alta actividad como despolarizadores de pilas, y gran eficacia de utilización en descarga.

Otro objeto de la presente invención es pro--



porcionar una pila con características de descarga intermitente mejoradas, usando como despolarizador del cátodo dicho dióxido de manganeso que tiene nuevas características y ha sido producido por dicho procedimiento.

5

La pila en la que se usa dióxido de manganeso como despolarizador del cátodo comprende una pila Leclanché y pilas primaria y recargable en las que se usa álcali cáustico como electrolito, y cinc como ánodo.

10

Los dióxidos de manganeso obtenidos según la presente invención tienen la forma gamma, pero sus propiedades fisicoquímicas y electroquímicas son marcadamente diferentes de las del gamma-MnO<sub>2</sub> que se obtiene según el procedimiento usual. Por tanto, para mayor conveniencia, se denominan en lo sucesivo gamma<sub>L</sub>-MnO<sub>2</sub> y gamma<sub>T</sub>-MnO<sub>2</sub>. En la tabla 1 se muestra una comparación de las principales propiedades, entre los dióxidos de manganeso según la presente invención y el gamma-MnO<sub>2</sub> usual.

15

20

TABLA 1

Forma cristalina	Propiedades	Oxígeno eficaz, %	Valor de x en MnO <sub>x</sub>	Características
gamma-MnO <sub>2</sub>		88-91,5	1,940-1,957	Policristal pulverulento
gamma <sub>L</sub> -MnO <sub>2</sub>		90-94	1,950-1,970	Direccional, de estructura similar a fibras, y con gran actividad. Contiene alguna cantidad de cloro.
gamma <sub>T</sub> -MnO <sub>2</sub>		94-98,5	1,970-1,990	Direccional, con grado de oxidación y eficacia de utilización grandes. Contiene alguna cantidad de cloro.

24.1.71

386867

27 EN



El procedimiento de la presente invención se explica a continuación.

Las condiciones de electrolisis empleadas en la presente invención son las siguientes:

5	Concentración de ácido clorhídrico	0,01 a 1,0 moles/litro (I)	}	(1)
	Concentración de cloruro de manganeso	0,2 a 6,0 moles/litro (II)		
10	Temperatura del baño	70 a 99°C. (III)		
	Densidad de corriente	0,3 a 5 A/dm <sup>2</sup> (IV)		
	Eficacia de corriente aparente	60 a 102% (V)		

15 Una eficacia de corriente aparente de 108% -  
corresponde a la eficacia de corriente verdadera del -  
100%. La densidad aparente se decide tomando en consi-  
deración el contenido de agua y las purezas de la sal -  
de manganeso y el dióxido de manganeso. Los electrodos  
20 usados deben ser resistentes al ácido clorhídrico. Se  
requiere que el ánodo tenga alta resistencia al ácido -  
clorhídrico. El cátodo y el ánodo son electrodos de --  
grafito, en general. Como ánodo se puede usar titanio  
recubierto con platino, aunque es caro.

25 En lo que antecede, cuando las condiciones -  
(I) a (IV) están definidas, la condición (V) está auto-  
máticamente definida, y cuando está definida la condi-  
ción (V) están definidas las condiciones (I) a (IV). -  
Por combinación de tales condiciones se obtienen el gam  
30  $\text{ma}_L\text{-MnO}_2$  y  $\text{gamma}_T\text{-MnO}_2$ .



Entre las condiciones antes mencionadas, la concentración de ácido clorhídrico está limitada a de 0,01 a 1,0 moles/litro, por razones tales como que el control de dicha concentración hasta menos de 0,01 moles/litro es extremadamente difícil y no es económico desde el punto de vista industrial, y que la adopción de una concentración mayor de 1,0 moles/litro no es deseable, a la vista de la resistencia a la corrosión de los aparatos y equipos electrolíticos, aunque la electrolisis sea posible a dicha concentración.

Si la concentración de cloruro de manganeso ( $MnCl_2$ ) se hace menor de 0,2 moles/litro, la eficacia de corriente se reduce mucho, estrechando la permisibilidad de las condiciones de electrolisis. Por otra parte, la adopción de una concentración de cloruro de manganeso mayor de 6,0 moles/litro no es preferible, ya que la eficacia de utilización de las menas se reduce en el caso de que la preparación de la solución de cloruro de manganeso se haya efectuado según un método de lixiviación usando un ácido.

La electrolisis puede efectuarse suficientemente aún cuando la temperatura del baño sea menor de 70°C. Sin embargo, la adaptación de una temperatura del baño tan baja no es económica desde el punto de vista industrial, debido a que la sobretensión en el ánodo se hace innecesariamente alta, se requiere disminuir considerablemente la densidad de corriente, y se provoca la deposición electrolítica de dióxido de manganeso de baja densidad aparente.

La electrolisis es posible aún cuando la densi

386867

27 E



dad de corriente sea menor de 0,3 A/dm<sup>2</sup>. Sin embargo, -  
en este caso, la productividad por cuba se hace baja,  
provocando desventajas económicas. Si la densidad de co-  
rriente se hace mayor de 5 A/dm<sup>2</sup>, el consumo de electro-  
5 dos se hace marcado, se reduce mucho la eficacia de co-  
rriente, y la cristalinidad de los dióxidos de manganeso  
resultantes se hace desigual.

La presente invención es un procedimiento en  
el que se depositan electrolíticamente, de modo simultá-  
10 neo, los antes mencionados gamma<sub>L</sub>-MnO<sub>2</sub> y gamma<sub>T</sub>-MnO<sub>2</sub>. -  
las condiciones de electrolisis adoptadas en la presente  
invención están definidas por la combinación de las an-  
teriores condiciones (1). Algunos ejemplos típicos de -  
ellas se explican más adelante, con referencia a los di-  
15 bujos adjuntos.

La fig. 1 muestra la relación entre la densi-  
dad de corriente, la temperatura del baño y la eficacia  
de corriente aparente, bajo las condiciones de que la -  
concentración de MnCl<sub>2</sub> sea 1,0 moles/litro y la concen-  
20 tración de HCl sea 0,4 N. Las líneas A y B son líneas -  
de igual eficacia de corriente, que muestran que las efi-  
cacias de corriente aparentes, bajo dichas condiciones,  
son 75% y 102% respectivamente. Bajo las condiciones de  
las regiones I, II y III, que están seccionadas por las  
25 líneas A y B, se obtienen gamma<sub>L</sub>-MnO<sub>2</sub> o mezclas de gam-  
ma<sub>L</sub>-MnO<sub>2</sub> y gamma<sub>T</sub>-MnO<sub>2</sub>. La tabla 2 muestra las proporci-  
ones de gamma<sub>T</sub>-MnO<sub>2</sub> y gamma<sub>L</sub>-MnO<sub>2</sub> que se obtienen bajo --  
las condiciones de dichas regiones I, II y III.

30

24.1.71

- 7 -



TABLA 2

Región	I	II	III
$\gamma_T\text{-MnO}_2$	Más de 20	0 a 20	0
$\gamma_L\text{-MnO}_2$	Menos de 80	80 a 100	100
Eficacia de corriente aparente	Menos de 75	75 a 102	102 a 108

En la fig. 1, la desigualdad de la eficacia de corriente aparente está dentro del intervalo de  $\pm 5\%$  en el caso de la línea A, y dentro del intervalo de  $\pm 2\%$  en el caso de la línea B. Los factores que producen tal desigualdad son diferencias de clases de materiales de los electrodos, tales como grafito y similares, y del estado superficial de los electrodos.

Las líneas de igual eficacia de corriente no son siempre líneas rectas tales como las indicadas en el dibujo, sino que a veces se convierten en líneas -- curvas o quebradas, según las condiciones. Por ejemplo, las líneas son relativamente rectas cuando la concentración de ácido está comprendida entre 0,1 y 0,7 N, pero son curvas cuando la concentración de ácido es mayor de 0,7 N, y no se pueden conseguir líneas rectas cuando la concentración de manganeso es menor de 0,5 moles/litro. Los factores que más influyen en los gradientes de las líneas de igual eficacia de corriente son la concentración de manganeso y la concentración de ácido clorhídrico. La tendencia general es tal que el aumento de la -- concentración de manganeso y la disminución de la con-- centración de ácido clorhídrico hacen mayores los gra--

386867

27 FNE



dientes de las líneas de igual eficacia de corriente, como se muestra en la fig. 2, mientras que la disminución de la concentración de manganeso y el aumento de la concentración de ácido clorhídrico hacen menores —

5 los gradientes de las líneas de igual eficacia de corriente. En el caso de la figura 2, las condiciones de electrolisis son tales que la concentración de ácido clorhídrico es 0,1 N y la concentración de cloruro de manganeso es 3,0 moles/litro.

10 Los ejemplos típicos, que muestran el hecho de que las proporciones de los  $\gamma_L\text{-MnO}_2$  y  $\gamma_T\text{-MnO}_2$  resultantes varían según las condiciones de electrolisis, son según se exponen en la tabla siguiente:

MnCl <sub>2</sub> , moles/ litro	HCl (N)	Temperatura del baño, °C.	Densidad de co- rriente, A/dm <sup>2</sup>	Eficacia de corriente aparente, %	$\gamma_L\text{-MnO}_2$ / $\gamma_T\text{-MnO}_2$
1,0	0,4	95	0,7	105	100/0
1,0	0,4	90	0,5	104	100/0
1,0	0,4	80	1,0	99	97/3
1,0	0,4	85	2,0	84	86/14
1,0	0,4	95	2,5	90	92/8
1,0	0,4	85	3,0	70	75/25
1,0	0,4	90	4,0	67	70/30
1,0	0,1	95	1,0	108	100/0
1,0	0,8	95	1,0	95	96/4
1,0	0,3	90	2,0	91	93/7
3,0	0,3	90	2,0	105	100/0
0,3	0,3	90	2,0	73	76/24
3,0	0,1	95	4,0	85	88/12
3,0	0,1	95	3,0	104	100/0



En segundo lugar, las propiedades de los dióxidos de manganeso obtenidos bajo las condiciones empleadas en la presente invención se mencionan a continuación.

5 La figura 3a es una sección recta del dióxido de manganeso depositado electrolíticamente bajo las condiciones de la región II antes mencionada. La figura 3b muestra una sección transversal agrandada de la parte IIIb de la figura 3a. Este dióxido de manganeso puede ser dividido fácilmente en dos capas en la porción 4. La figura 4 muestra los modelos de difracción de rayos X de este dióxido de manganeso, donde la curva (1) es el modelo de difracción en el caso en que se aplican los rayos X según la dirección 1 de la figura 3a, es decir, en dirección vertical a un electrodo 8 plano de grafito; la curva (2) es el modelo de difracción en el caso en que los rayos X se aplican según la dirección 2 de la figura 3a; la curva (3) es el modelo de difracción en el caso en que los rayos X se aplican al dióxido de manganeso en la porción 3 de la figura 3a, que había sido molida hasta menos de 44 micras; y las curvas (4), (5), (6) y (7) son modelos de difracción en los casos en que los rayos X se aplican a partes, 4, 5, 6 y 7 en las figuras 3a y 3b que habían sido molidas hasta 44 micras. 6 en la figura 3b representa una mezcla de las partes 5 y 4.

El dióxido de manganeso que presenta las curvas (1), (2) y (3) es  $\gamma_L\text{-MnO}_2$ , y el dióxido de manganeso que muestra las curvas (4), (5), (6) y (7) es  $\gamma_T\text{-MnO}_2$ .

27 ENE



# 386867

La curva (8) de la figura 4 es el modelo de difracción del  $\gamma\text{-MnO}_2$  electrolítico usual producido con solución de sulfato de manganeso, y que había sido molido hasta menos de 44 micras.

5                    En el  $\gamma\text{-MnO}_2$  de las curvas (4), (5), (6) y (7) se observa de 1 a 4% de  $\beta\text{-MnO}_2$  de alto grado de oxidación. En el  $\gamma\text{-MnO}_2$  usual, el modelo de difracción de rayos X del índice del plano (110) de la ramedelita tiene poca intensidad y es ancho, mientras que en el  $\gamma\text{-MnO}_2$  dicho modelo de difracción tiene gran intensidad y es extremadamente nítido. El  $\gamma\text{-MnO}_2$  de alto grado de oxidación que muestra tal modelo de difracción de rayos X ha sido enteramente desconocido hasta ahora.

15                    El  $\gamma\text{-MnO}_2$  que tiene tales propiedades nuevas se deposita electrolíticamente con una eficacia de corriente aparente de 102 a 108% por combinación de las condiciones de electrolisis antes indicadas, y el  $\gamma\text{-MnO}_2$  se deposita electrolíticamente en el  $\gamma\text{-MnO}_2$  cuando la eficacia de corriente aparente es menor de 102%. El mecanismo de deposición electrolítica del  $\gamma\text{-MnO}_2$  no está claro actualmente. Sin embargo, cuando se electroliza una solución de  $\text{MnCl}_2$ , la sobretensión del ánodo tiende a aumentar bajo las condiciones en que la eficacia de corriente aparente es menor de 108%, y empieza a generarse cloro en el ánodo cuando la eficacia de corriente aparente se hace menor de 102%. Por ello se considera que mediante dicho cloro, en etapa de generación en el ánodo, o mediante cloro gaseoso o agua de cloro, se aumenta al grado de oxidación del  $\gamma\text{-MnO}_2$



que ya ha sido depositado electrolíticamente, sin dañar a su forma cristalina, con el resultado de que se obtiene un dióxido de manganeso de grado de oxidación tan alto como el  $\gamma_T\text{-MnO}_2$ . Aunque se considera que tal reacción de oxidación acompaña a reacciones secundarias de formación de diminutas cantidades de óxidos inferiores, en los modelos de difracción de rayos X no se pueden identificar  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ni  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Sin embargo, en el  $\gamma_T\text{-MnO}_2$  se observan líneas no identificables de difracción de rayos X (por ejemplo 44 $\text{\AA}$ , 49 $\text{\AA}$ , 56 $\text{\AA}$ , 74 $\text{\AA}$ , etc.).

Usando como despolarizador cada uno de una mezcla de dióxido de manganeso que comprenda  $\gamma_L\text{-MnO}_2$  y  $\gamma_T\text{-MnO}_2$ , que haya sido obtenida bajo las condiciones de la región II antes mencionada, y  $\gamma\text{-MnO}_2$  obtenido según un procedimiento usual, se prepararon pilas secas del tipo UM-1 y UM-3 (JIS). Estas pilas fueron comparadas entre sí, en cuanto a características de descarga, obteniéndose los resultados que se muestran en las figuras 5 a 7. En los dibujos, la curva (a) representa la pila seca que contiene la mezcla de  $\gamma_T\text{-MnO}_2$  y  $\gamma_L\text{-MnO}_2$ , la curva (a') representa la pila seca que contiene el  $\gamma_T\text{-MnO}_2$ , y la curva (b) representa la pila seca que contiene el  $\gamma\text{-MnO}_2$  usual, la curva (c) representa la pila seca que contiene el  $\gamma_L\text{-MnO}_2$ .

La figura 5 muestra las curvas de descarga continua a 10  $\Omega$  de las pilas secas del tipo UM-3, a 20 $^\circ\text{C}$ . Como está claro por la figura 5, la pila (a), según la presente invención, tiene alto voltaje de funcio-

386867

27 EN



namiento globalmente, y una eficacia excelente.

5 La figura 6 muestra las curvas de descarga intermitente (30 min/día, 6 días/semana) a 4  $\Omega$  de las pilas secas del tipo UM-3, a 20°C. y la figura 7 muestra las curvas de descarga intermitente de las pilas secas tipo UM-1 bajo dichas condiciones. Según está claro por las figuras 6 y 7, en el caso de las pilas (a) según la presente invención, en las que se usa dióxido de manganeso, tanto el voltaje en circuito cerrado (C.C.V.) como el voltaje en circuito abierto (O.C.V.) recuperan los potenciales cuando el voltaje del circuito cerrado se acerca a aproximadamente 1,0 V, mostrando curvas de descarga características que no habían sido observadas antes de ahora.

15 La razón de que las pilas de la presente invención muestren unas características de descarga tan excelentes en el momento de descargas intermitentes no ha sido aclarada aún, pero se considera que es la siguiente:

20 Cuando el voltaje en circuito cerrado ha subido hasta aproximadamente 1,1 V se descarga  $MnO_2$  compuesto por  $\gamma_L-MnO_2$  y  $\gamma_T-MnO_2$ , según una reacción homogénea representada por la ecuación (2), como en el caso del  $\gamma-MnO_2$  usual, pero cuando el voltaje en circuito cerrado se acerca a aproximadamente 1,1 V, el  $MnO_2$  provoca una reacción heterogénea tal como la representada por la ecuación (3), de manera que se recuperan los voltajes tanto en circuito abierto como en circuito cerrado, prolongando el tiempo de duración de la descarga hasta 0,85 V.



La reacción de la ecuación (3) puede ser comprobada por el hecho de que, como resultado del análisis, la cantidad de  $\text{Mn}^{2+}$  contenido en la mezcla despolarizadora de la pila, una vez completada la descarga, era de 4 a 10 veces mayor que en el caso de un producto usual, aunque el valor varía algo según la velocidad de descarga.

Cuando solo se usa  $\gamma\text{-MnO}_2$  como despolarizador, tanto la proporción de utilización como el tiempo de duración disminuyen en aproximadamente 5 a 10%, como lo muestran las curvas (c) de las figuras 5 a 7, y el fenómeno de recuperación de potencial en el momento de la descarga intermitente no es tan marcado.

Como se ha mencionado antes, la pila de la presente invención, que contiene  $\gamma\text{-MnO}_2$  como despolarizador, tiene gran capacidad y es excelente, especialmente en características de descarga intermitente.

Este  $\gamma\text{-MnO}_2$ , según se ha mencionado antes, se caracteriza porque tiene aparentemente cierta orientación, es algo más blando que el  $\gamma\text{-MnO}_2$ , tiene color negro oscuro, tiene un pico que indica un índice del plano (110) de la ramsdelita en el modelo de difracción de rayos X a  $28^\circ$ , con intensidad nítida, tiene líneas de difracción mate a  $44^\circ$ ,  $49^\circ$ ,  $56^\circ$  y  $74^\circ$ , de 2 0, contiene de 94 a 98,5% de oxígeno eficaz y la x en el  $\text{MnO}_x$  es de 1,970 a 1,990.

Dicho dióxido de manganeso puede ser producido efectuando una electrolisis bajo condiciones tales como una concentración de ácido clorhídrico de 0,01 a 1,0 --

386867

27 ENE.



5 moles/litro, concentración de cloruro de manganeso de 0,2 a 5,0 moles/litro, temperatura del baño de 70 a - 99°C, densidad de corriente de 0,3 a 5 A/dm<sup>2</sup>, de manera que la eficacia de corriente aparente se hace menor de 102%, preferiblemente de 60 a 102%, es decir, bajo condiciones de las regiones I y II antes mencionadas, preferiblemente en la región II.

10 La presente solicitud que corresponde a la - presentada en Japón, con fecha 29 de Diciembre de 1.969, bajo el Número 766/70 y 29 de Diciembre de 1.969, Número 767/70, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

= REIVINDICACIONES =

20

25 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

30 1.- Perfeccionamientos introducidos en una - pila que contiene dióxido de manganeso como despolarizador del cátodo, los cuales perfeccionamientos consis-

24.1.71

*Mc*

386867



ten en que dicho dióxido de manganeso tiene un pico que indica un índice del plano (110) de la ramadelita, en el modelo de difracción de rayos X a  $26^\circ$ , con intensidad nítida; la x en el  $MnO_x$  es de 1,970 a 1,990; y contiene de 94 a 98,5% de oxígeno eficaz.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, según los cuales dicho dióxido de manganeso tiene una estructura cristalina similar a la estructura fibrosa, y cierta orientación; la x en el  $MnO_x$  es de 1,950 a 1,970; y contiene de 90 a 94% de oxígeno eficaz.

3.- Perfeccionamientos introducidos en una pila que contiene dióxido de manganeso como despolarizador del cátodo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

12 MAYO 1973

Madrid,

P. A.

Alfredo Go Ezaguirre  
Por Poder

10.5.73.

BPD/.

mg

386867

16 FEB.



FIG. 1

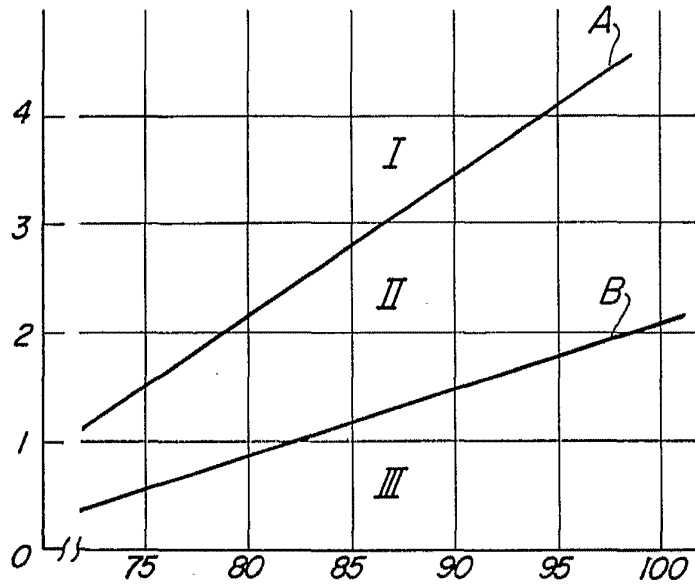
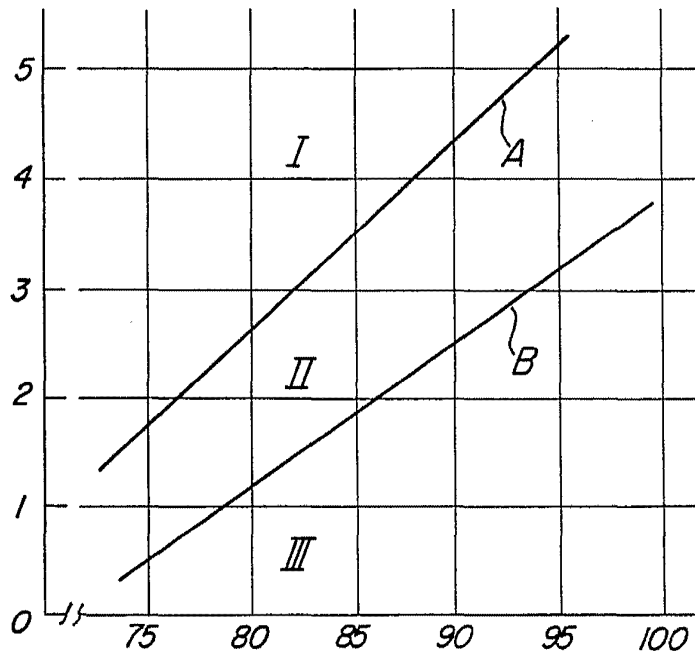


FIG. 2



Alberto de ...  
Per ...

386867

16 F



FIG. 3a

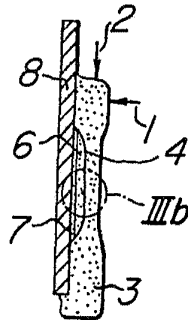
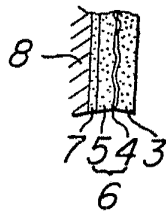


FIG. 3b

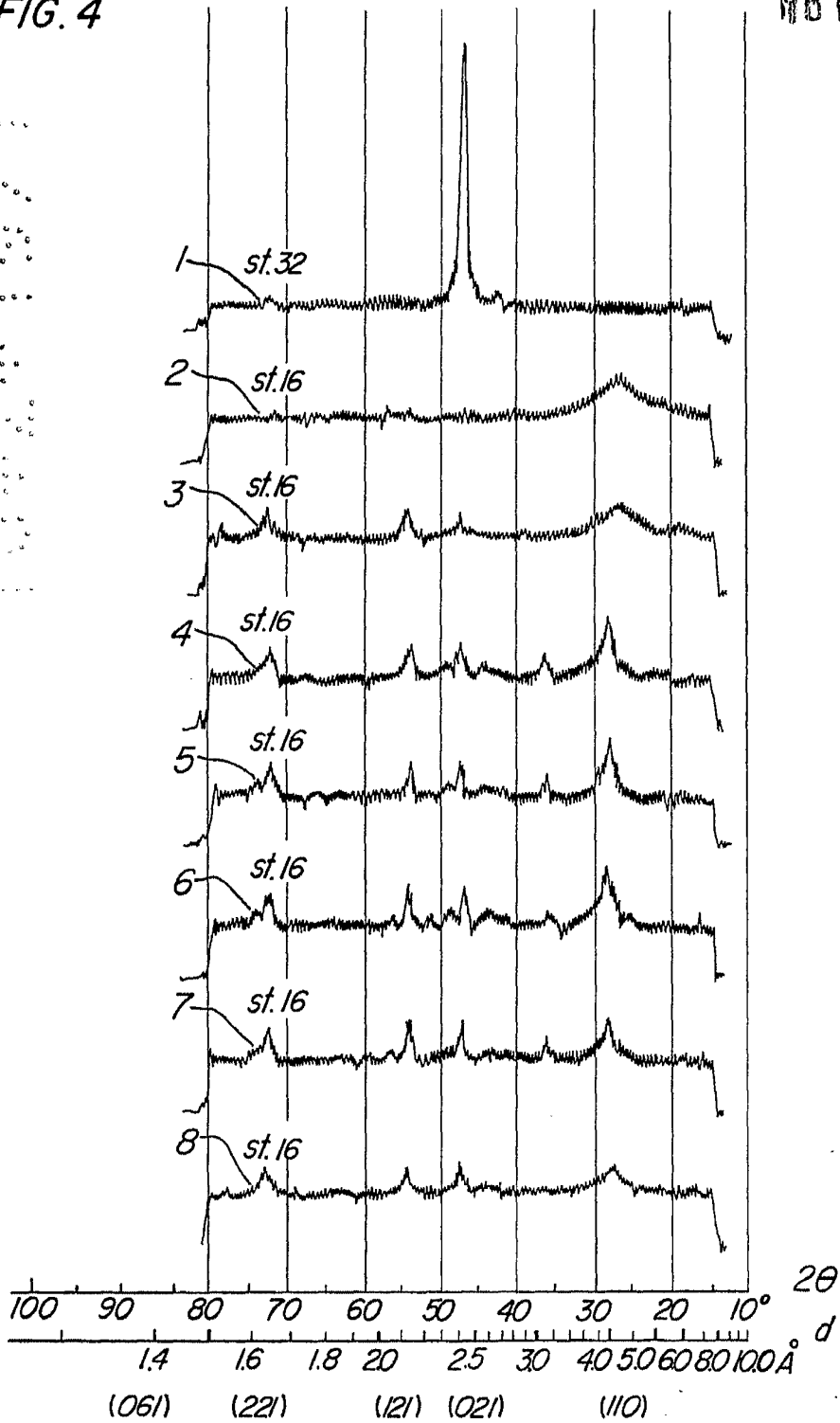


FOR REPLY  
TO THE PATENT OFFICE

386867



FIG. 4



Advertido de ~~haver~~  
Por ~~haver~~

P46682

386867



FIG. 5

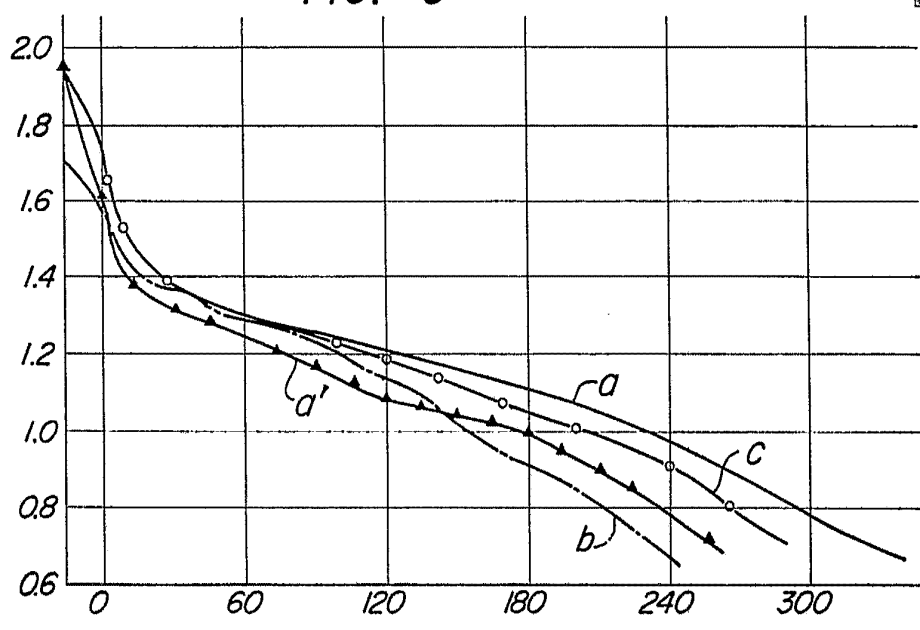
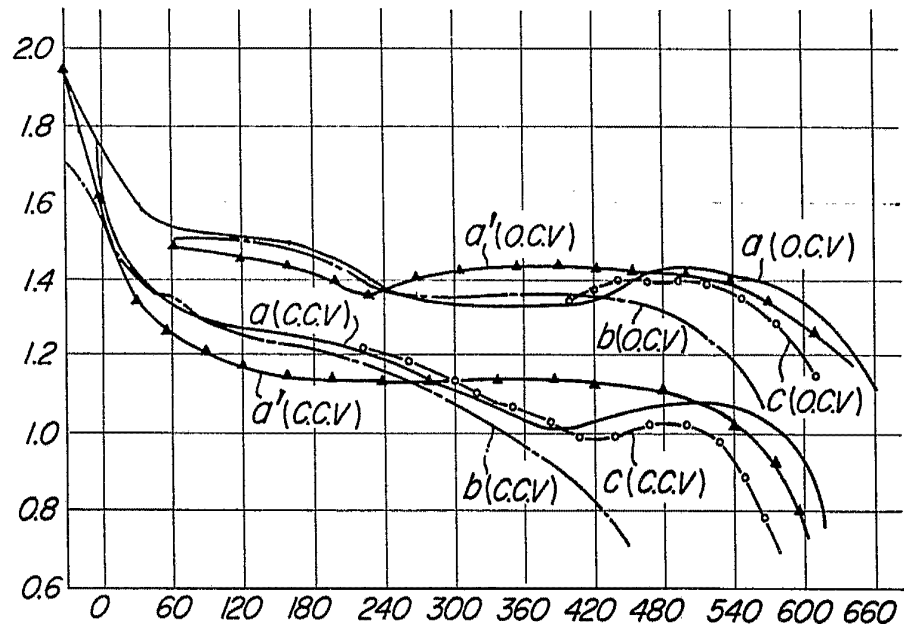


FIG. 6



Alberto de ...  
Per ...

P46682

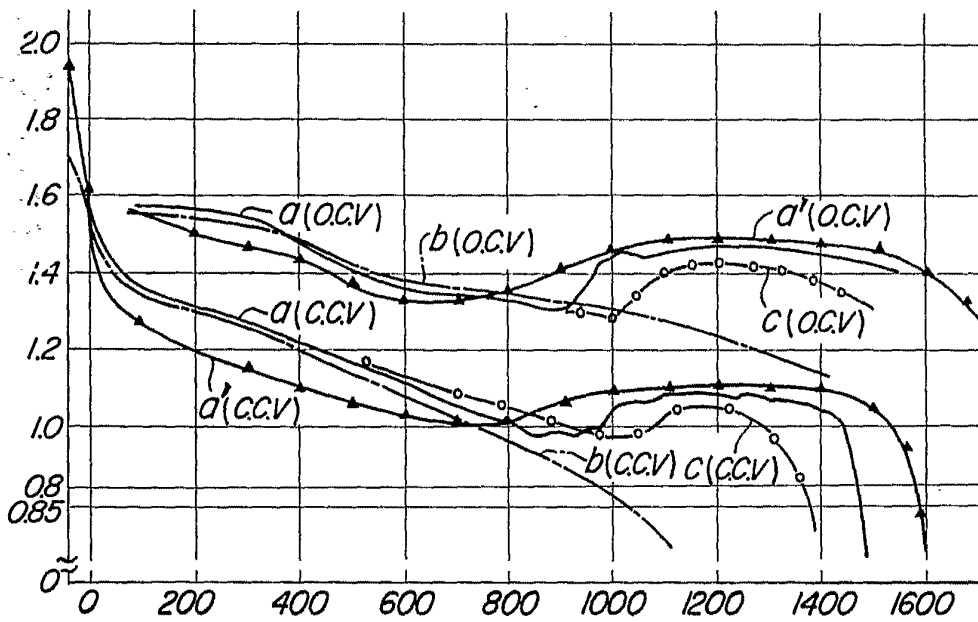
V/V

MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

386867



FIG. 7



Alberto de ...  
Per ...  
*[Handwritten signature]*