

AÑO 1958

Expediente núm. _____

242215



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, de nacionalidad italiana

domiciliado en MILAN (Italia)
calle de via F. Turati núm. 18

por:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ALKIL-(ARIL)MERCAPTO-
-METILENAMIDAS DE ÁCIDOS O,O-DIALKIL-TIO(DITIO)-FOSFORIL-
-AGÉTICOS, CON ACTIVIDAD PESTICIDA"

Nº 8006

Agente Sr. JAIN



242215

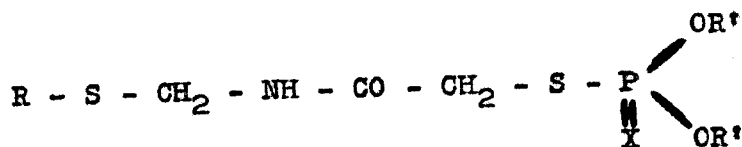
P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ALKIL-(ARIL)MERCAPTO-
-METILENAMIDAS DE ÁCIDOS O,O-DIALKIL-TIO(DITIO)-FOSFORIL-ACÉTI-
COS, CON ACTIVIDAD PESTICIDA", a favor de la firma italiana
MONTECATINI, Societá Generale per l'Industria Mineraria e Chi-
mica, residente en MILÁN (Italia), via F. Turati, 18.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la preparación y al
empleo de alquil-(aril)mercapto-metilenamidas de ácidos O,O-dial-
kil-tio- y -ditiofosforilacéticos correspondientes a la fórmula
general:



5. en la cual R es un radical alkilo normal o ramificado, satu-



242215

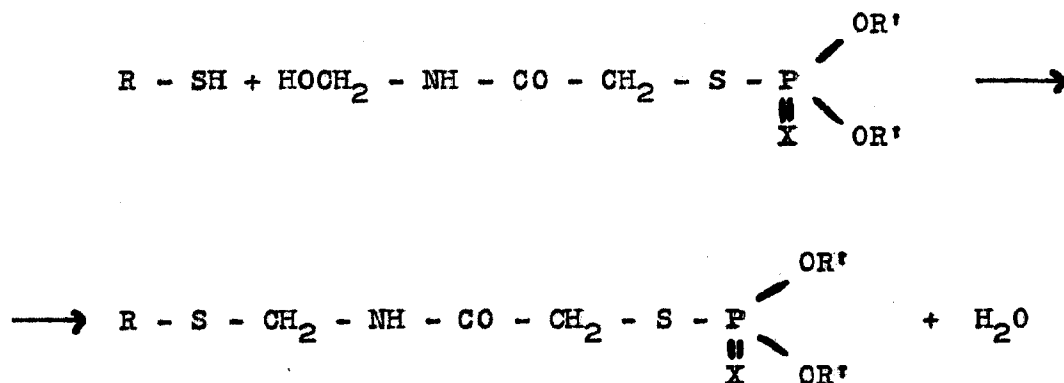
rado o insaturado, o un radical cicloalifático o arilo, posiblemente substituído;

R' es un radical alkilo inferior,

X es oxígeno o azufre.

5. Los productos de acuerdo con la presente invención son substancias de bajo punto de fusión y cristalinas o líquidos que son solubles en la mayoría de disolventes orgánicos y, generalmente, insolubles en agua. Estos productos presentan una actividad pesticida general y pueden tener una útil aplicación solos o en mezcla con los pesticidas comunes en composiciones antiparasitarias.
- 10.

Son preparados por reacción de mercaptanos y N-metilol-amidas de ácidos O,O-dialkil-tio- o -ditio-fosforilacéticos, de acuerdo con el esquema general



15. en la cual R, R' y X tienen el significado mencionado anteriormente.

20. Dicha reacción es llevada a cabo en presencia de un agente de condensación ácido, tal como por ejemplo H₂SO₄, HCl, ZnCl₂, CaCl₂, etc., en solución parcial o completa de ambos reactivos o en suspensión, mientras se utiliza como disolvente (o agente dispersante) un líquido, preferiblemente inerte a uno o ambos reactivos (por ejemplo cetonas, ésteres, éteres, hidro-

242215



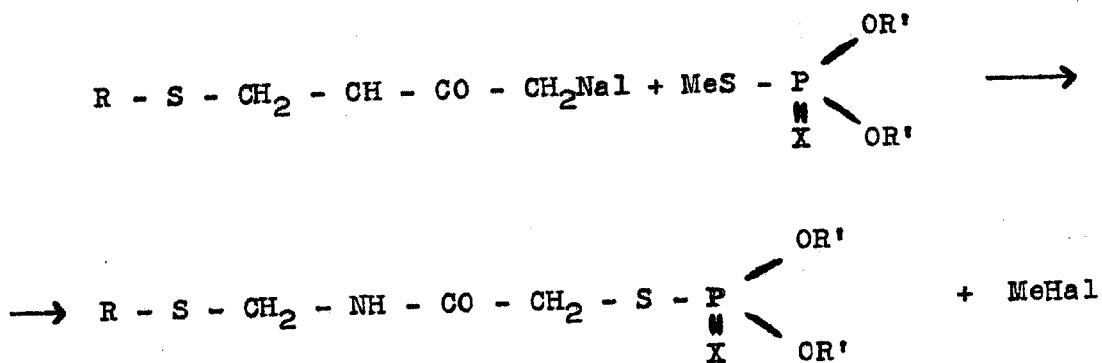
carburos, etc., y mezclas de los mismos), a temperaturas generalmente comprendidas entre 20 y 100°C, a presión ordinaria o ligeramente autogénica, particularmente cuando se opera con mercaptanes de bajo punto de ebullición.

5.

El producto reaccional es separado entonces de acuerdo con las modalidades usuales en la química orgánica, por ejemplo mediante adición de agua si el disolvente utilizado es miscible con agua, o, preferiblemente, por evaporación del disolvente después de eliminar el catalizador ácido.

10.

Una alternativa del procedimiento para obtener los compuestos de la presente invención consiste en hacer reaccionar alquil-(o aril)-mercapto-metilen-(alfa-halo)-acetamidas con sales alcalinas de ácidos O,O-dialkil-tio- o -ditio-fosfóricos, de acuerdo con el esquema general



15.

(en la cual R, R' y X tienen el significado mencionado anteriormente, Hal es un halógeno y Me un metal alcalino).

20.

Dicha reacción es llevada a cabo en una solución o suspensión total o parcial de ambos reactivos, utilizando como disolvente (o un agente dispersante) un líquido preferiblemente inerte a uno o ambos reactivos (por ejemplo cetonas, ésteres, alcoholes, etc., o mezclas de ellos), a temperatura ambiente du-



242215 - 24

rante un tiempo suficiente, o a la temperatura de reflujo del disolvente hasta que se precipita completamente el halogenuro del metal.

5. Entonces el producto reaccional es separadovirtiéndolo en agua o por evaporación de disolvente, posiblemente bajo aspiración, después de eliminar la sal inorgánica por filtración.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención pero sin limitarla en su alcance.

E J E M P L O 1.

10. Se añade 54 g de N-oximetilamida de ácido O,O-dietil-ditio-fosforilacético (punto de fusión 71-72°C) a una solución de 14 g de metilmercaptan en 100 cc de acetato de etilo; también se añade 8 cc de benceno saturado con HCl gaseoso y el recipiente es calentado a 45°C durante 6 horas mientras se agita, y luego dejado a temperatura ambiente durante 15 horas.

15. El líquido obtenido es lavado con 30 cc de una solución saturada y fría de NaHCO_3 y luego con 50 cc de agua; es secado sobre Na_2SO_4 y evaporado en vacío. El producto residual, consistente en metil-mercapto-metilenamida de ácido O,O-dietil-ditio-fosforilacético es un sólido cristalino blanco que pesa 51 g. Una muestra cristalizada de una mezcla de éter etílico-éter de petróleo, tiene un punto de fusión de 49-49.5°C.

20. E J E M P L O 2.

25. Se deja reaccionar 6 g de metilmercapto-metilenamida de ácido monocloroacético (punto de fusión 55-56°C) y 10.0 g de O,O-dietil-ditio-fosfato potásico, en 100 cc de acetona a temperatura ambiente durante 15 horas.

La mezcla es anegada en 200 cc de agua y el precipitado es filtrado y lavado con agua.

30. De esta manera se obtiene 8.3 g de metilmercapto-meti-

242215



lenamida de ácido 0,0-dietil-ditio-fosforilacético con un punto de fusión de 49°C, idéntica al producto del ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

5. Se mezcla y agita a temperatura ambiente durante 24 horas, 38.2 g de metil-mercapto-metilenamida de ácido monocloroacético, 52.0 g de 0,0-dietil-tio-fosfato potásico y 150 cc de acetona; esta mezcla es refluada entonces durante 1 hora. El cloruro potásico así formado es separado por filtración y el filtrado es calentado bajo aspiración a fin de eliminar el disolvente.

10.

El producto residual (71 g) consistente en metilmercapto-metilenamida de ácido 0,0-dietil-tio-fosforilacético es un aceite claro con un ligero color amarillo paja, y un índice de refracción $n_D^{20} = 1.5079$.

15. EJEMPLO 4.

Se añade 49 g de N-oximetil-amida de ácido 0,0-dimetil-ditio-fosforilacético (punto de fusión 82-83°C) a una solución de 12 g de metil-mercaptan en 80 cc de benceno; se añade 6 cc de benceno, previamente saturado en frío con HCl gaseoso y el recipiente cerrado es calentado a 45-50°C durante 6 horas mientras se agita frecuentemente, y luego es dejado a temperatura ambiente durante 15 horas. La solución bencénica del producto reaccional, que es turbia a causa de la presencia de agua, es lavada con una solución diluida de NaHCO_3 hasta que es neutra, y luego secada sobre Na_2SO_4 y evaporada en vacío.

20.

25.

El residuo consiste en 51.5 g de metil-mercapto-metilenamida de ácido 0,0-dimetil-ditio-fosforil-acético, que puede ser purificado por cristalización de una mezcla de éter etílico-éter de petróleo y tiene un punto de fusión de 39-40°C.



242215

* 2 JUN 5

EJEMPLO 5.

5. Se coloca 54.5 g de N-oximetil-amida de ácido 0,0-dietil-ditio-fosforilacético, 13.7 g de etil-mercaptan y 100 cc de acetato etílico en un recipiente; se añade 8 cc de benceno saturado con HCl, la mezcla es calentada a 45°C durante 6 horas y dejada a temperatura ambiente durante 15 horas.

10. El producto deseado, esto es, la etilmercapto-metilenamida del ácido 0,0-dietil-ditio-fosforilacético es obtenida, después del tratamiento usual, en forma de un aceite ligeramente opalescente, pesando 54.2 g.

Este producto, después de purificación por cristalización de una mezcla de éter de petróleo-éter, aparece en forma de cristales incoloros que tienen un punto de fusión de 28.5-29.5°C.

EJEMPLO 6.

15. 49 g de N-oximetilamida del ácido 0,0-dimetil-ditio-fosforilacético, 13.7 g de etil-mercaptan y 100 cc de acetato de etilo, tratados tal como se ha descrito en el ejemplo precedente, dan 52.5 g de etil-mercapto-metilenamida del ácido 0,0-dimetil-ditio-fosforilacético con un punto de fusión de 41-42°C (después de cristalización de éter etílico-éter de petróleo).

20.

EJEMPLO 7.

25. Se calienta 54.5 g de N-oximetilamida del ácido 0,0-dietil-ditio-fosforilacético, 16.8 g de isopropil-mercaptan y 120 cc de acetato de etilo, a 48°C durante 6 horas en presencia de trazas de HCl anhidro; después de 15 horas se efectúa un lavado con una solución acuosa alcalina, el disolvente es eliminado bajo aspiración y se obtiene 60 g de isopropil-mercapto-metilenamida del ácido 0,0-dietil-ditio-fosforilacético como un sólido incoloro. Es cristalizado de alcohol metílico al 80% y presenta un punto de fusión de 42-43°C.

30.



242215

E J E M P L O 8.

5. Se deja reaccionar 18.1 g de isopropil-mercapto-metilenamida del ácido cloroacético (punto de fusión 68-70°C), 20.8 g de O,O-dietil-tiofosfato potásico y 80 cc de acetona, a una temperatura no mayor que 30°C durante 24 horas. La mezcla reaccional es mantenida entonces durante 1 hora a la temperatura de reflujo del disolvente. Después de la filtración del cloruro potásico y la eliminación del disolvente, se obtiene 32 g de isopropil-mercapto-metilenamida del ácido O,O-dietil-tio-fosforilacético en forma de un aceite claro, coloreado ligeramente de amarillo, el cual tiene un $n_D^{20} = 1.4978$.

E J E M P L O 9.

15. Se agita 49 g de N-oximetilenamida del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforilacético, 16.8 g de isopropilmercaptan y 120 cc de acetato de etilo, añadidos de 10 cc de benceno saturado con HCl, durante 3 horas, y luego son dejados a temperatura ambiente durante 30 horas. La mezcla es agitada primero con 25 cc de una solución acuosa diluída de NaHCO₃, luego con 50 cc de H₂O; después de secar sobre MgSO₄, es evaporada bajo vacío.

20. El producto residual consiste en isopropil-mercapto-metilenamida del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforilacético, un sólido blanco e incoloro, cristalizable de metanol diluído, el cual tiene un punto de fusión de 59.5-60.5°C.

E J E M P L O 10.

25. Se mezcla 27.3 g de N-oximetilamida del ácido O,O-dietil-ditio-fosforilacético con 11 g de tiofenol: se añade 4 gotas de ácido clorhídrico concentrado y la masa es calentada a 45°C mientras se agita hasta que se vuelve homogénea; entonces se deja reposar durante 20 horas. La masa sólida así obtenida es quebrantada, lavada con solución de NaHCO₃ y filtrada. Se

30.



242215

obtiene 31 g de fenilmercapto-metilenamida del ácido O,O-diethyl-ditio-fosforilacético, punto de fusión 60-61°C (de alcohol metílico).

5. Los productos comprendidos en la fórmula general mencionada anteriormente han presentado interesantes propiedades insecticidas que los hacen útiles para una aplicación práctica en el control antiparasitario.

Métodos preliminares para evaluar la actividad biológica de los compuestos pesticidas de la presente invención.

10. 1) actividad aficida: se sumerge plantas jóvenes de habas panosas, infestadas por áfides (*Aphis fabae* Scop) durante unos pocos segundos en dispersiones acuosas formuladas adecuadamente del producto a examinar, y luego son mantenidas y controladas bajo condiciones de iluminación, temperatura y humedad adecuadas para los insectos. 24 horas después del tratamiento se controla la mortalidad del insecto con las varias dosis del producto, bajo el microscópio binocular.
15. 2) actividad acaricida: el ensayo es llevado a cabo tal como para determinar la actividad aficida, utilizando la araña roja (*Tetranychus telarius* L) criada sobre plantas de habas jóvenes.
20. 3) actividad ovicida: se coloca arañas rojas hembras, crecidas (*T. telarius* L.) durante 24 horas sobre plantas de habas jóvenes que tienen sólo hojas cotiledónicas, para la deposición de los huevos. Los insectos crecidos son eliminados entonces con un chorro de aire comprimido y las plantas son tratadas como en el método 1. La mortalidad de los huevos es controlada después de 6 días bajo el microscópio binocular.
25. 4) actividad sistémica por absorción por las raíces: la porción hipógea de plantas de habas panosas jóvenes infestadas por áfides (*Aphis fabae* Scop) es introducida en pequeños vasos de vidrio coloreado que contienen dispersiones acuosas de los pro-
- 30.

242215



ductos de ensayo. Los pequeños vasos son mantenidos en una habitación adecuada para los insectos durante 8 días, controlando diariamente la mortalidad de los áfides que viven en la porción epígea de las plantas.

5. 5) actividad insecticida sobre moscas por aplicación tópica: mediante una microjeringa "Agla", se aplica una gota (1 mm^3) de solución acetónica del producto de ensayo a la región dorsal de moscas domésticas hembras de 4 días de edad (*Musca domestica* L.) (cepa criada en el laboratorio, sensitiva a los productos clorados orgánicos y a otros insecticidas). Los insectos son mantenidos en observación en pequeñas jaulas metálicas adecuadas y se efectúa el control de mortalidad al cabo de 24 horas.
10. 6) actividad insecticida sobre moscas por absorción tarsal: moscas domésticas hembras (*Musca domestica* L.) iguales que las utilizadas en el método precedente, son introducidas en beakers de vidrio de 1000 cc cuya superficie interior ha sido revestida con una película uniforme del producto a examinar. Estos beakers, cerrados con una gasa, son mantenidos en una habitación bajo condiciones de temperatura y humedad adecuadas, controlando el abatimiento de los insectos en las primeras dos horas y la mortalidad después de 20 horas.
- 15.
- 20.

T A B L A I

Resultados de la evaluación de la actividad biológica

	Concentra- ción de sustancia activa %	Mortalidad en los afides	Mortalidad en los acari	Ovicida conceñ- tración de la s.a.	morta- lidad	Sistémica p.p.m. mor- tali- dad
Ej. 1 - Metilmercapto-metilenamida del ácido O,O-dietilditio- -fosforilacético	0.2 0.04 0.008	100 100 100	100 100 100	0.2 0.1 0.05	100 100 96	250 100 25 100 2.5 100
Ej. 3 - Metilmercapto-metilenamida del ácido O,O-dietil-tio- -fosforilacético	0.2 0.04 0.008	100 100 100	100 100 100	0.2 0.1 0.05	32 45 10	250 100 25 100 2.5 100
Ej. 4 - Metilmercapto-metilenamida del ácido O,O-dimetil-di- tio-fosforilacético	0.2 0.04 0.008	100 100 100	100 100 100	0.2 0.1 0.05	65 0 0	250 100 25 65 2.5 0
Ej. 5 - Etil-mercapto-metilenamida del ácido O,O-dietil-ditio- -fosforilacético	0.2 0.04 0.008	100 100 100	100 100 98	0.2 0.1 0.05	100 91 60	250 100 25 98 2.5 5
Ej. 6 - Etil-mercapto-metilenamida del ácido O,O-dietil-ditio- -fosforilacético	0.2 0.04 0.008	100 100 100	100 100 98	0.2 0.1 0.05	82 20 0	250 100 25 90 2.5 0
Ej. 7 - Isopropilmercapto-metilenami- da del ácido O,O-dietil-tio- -fosforilacético	0.2 0.04 0.008	100 100 100	100 100 97	0.2 0.1 0.05	100 100 100	250 100 25 92 2.5 15
Ej. 8 - Isopropilmercapto-metilenami- da del ácido O,O-dietil-tio- -fosforilacético	0.2 0.04 0.008	100 100 99	100 95 30	0.2 0.1 0.05	91 66 11	250 100 25 100 2.5 0
Ej. 9 - Isopropilmercapto-metilenami- da del ácido O,O-dimetil-di- tio-fosforilacético.	0.2 0.04 0.008	100 99 29	100 100 78	0.2 0.1 0.05	98 75 58	250 100 25 100 2.5 10

" 10 "

242215

25



T A B L A II

Aplicación tópicā por mosca

	10		2		0.4		0.125		0.025		0.005	
	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2	10	2
Ej. 1 - Metilmercapto-metilenamida del ácido 0,0-dietil-ditiofosforil acético, mortalidad %	100	99	100	99	100	99	100	94	100	94	100	4
Ej. 4 - Metilmercapto-metilenamida del ácido 0,0-dimetil-ditiofosforil acético, mortalidad %	100	100	100	100	100	16	100	79	100	79	100	5
Ej. 3 - Metilmercapto-metilenamida del ácido 0,0-dietil-ditiofosforil acético, mortalidad %	100	77	100	77	100	3	100	83	100	83	100	55
Ej. 5 - Etilmercapto-metilenamida del ácido 0,0-dietil-ditiofosforil acético, mortalidad %	100	96	100	96	100	1	100	90	100	90	100	1
Ej. 6 - Etilmercapto-metilenamida del ácido 0,0-dimetil-ditiofosforil acético, mortalidad %	100	92	100	92	100	0	100	67	100	67	100	1
Ej. 7 - Isopropilmercapto-metilenamida del ácido 0,0-dietil-ditiofosforil acético, mortalidad %	100	72	100	72	100	0	100	60	100	60	100	1
Ej. 8 - Isopropilmercapto-metilenamida del ácido 0,0-dietil-ditiofosforil acético, mortalidad %	99	11	100	11	100	0	100	73	100	73	100	17
Ej. 9 - Isopropilmercapto-metilenamida del ácido 0,0-dimetil-ditiofosforil acético, mortalidad %	100	76	100	76	100	1	100	61	100	61	100	4

= H =

242215



242215



Determinación de la toxicidad aguda por aplicación oral o intravenosa (en animales de sangre caliente) de las mercapto-etilenamidas de los ácidos O,O-dialkil-tio- y -ditio-fosforil acéticos.

5. Se ha determinado la toxicidad aguda por administración oral o intravenosa de los compuestos según la presente solicitud de patente sobre los animales de sangre caliente. La determinación de la toxicidad aguda per os ha sido efectuada por sondeo gástrico y la administración de una solución en dimetilacetamida de los productos de ensayo sobre pequeños cobayas con un peso de 18-20 g. La interferencia del disolvente en las manifestaciones tóxicas puede ser considerada como despreciable.
10. La determinación de la toxicidad aguda por aplicación intravenosa es efectuada con los productos disueltos en dimetilacetamida sobre pequeños cobayas que pesan 18-20 g.
15. A continuación detallamos los datos relacionados con algunos de los ejemplos mencionados en esta patente. Los valores son expresados como LD 50 en mg/kg de peso de los animales tratados.
- 20.



Toxicidad por

	<u>aplicación endovenosa</u>	<u>aplicación oral</u>
Parathion	5.7	8.2
Ej. 1 - Metilmercapto-metilenamida del ácido O,O-dietil-ditio-fosforil acético	60	54.5
Ej. 3 - Metilmercapto-metilenamida del ácido O,O-dietil-fosforil acético	9.6	11.5
Ej. 4 - Metilmercapto-metilenamida del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforil acético	155	550
Ej. 5 - Etilmercapto-metilenamida del ácido O,O-dietil-ditio-fosforil acético	55	32.5
Ej. 6 - Etilmercapto-metilenamida del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforil acético	130	225
Ej. 7 - Isopropilmercapto-metilenamida del ácido O,O-dietil-ditio-fosforil acético.	58	64

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

5.

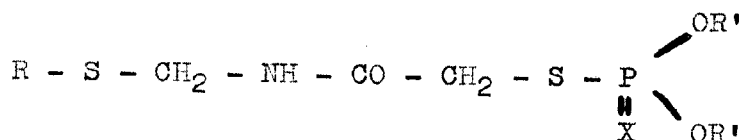


NOTA

242215

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana Nº 8349 del día 3 de Junio de 1957.

5. 1. Procedimiento para preparar alquil-(aril)mercapto-metilenamidas de ácidos O,O-dialkil-tio(ditio)-fosforilacéticos correspondientes a la fórmula general:



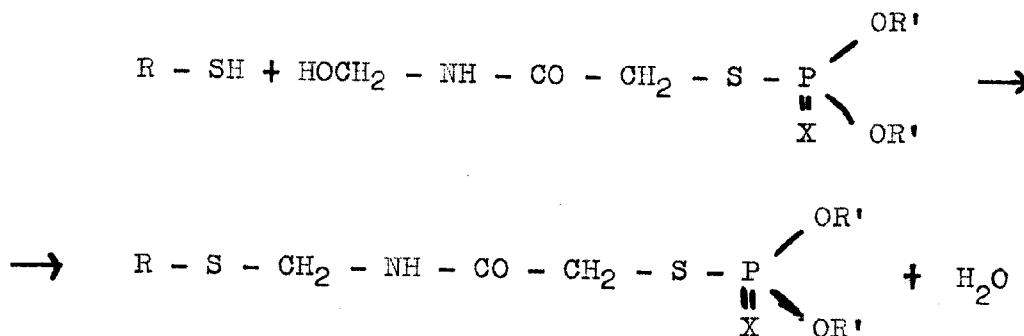
(en la cual R es un radical alkilo, o cicloalifático o arilo normal o ramificado, saturado o insaturado, posiblemente sustituido;

10. R' es un radical alkilo con un pequeño número de átomos de carbono,

X es oxígeno o azufre);

caracterizado porque se hace reaccionar un mercaptan con una N-metilol-amida de un ácido O,O-dialkil-tio- o -ditio-fosforilacético, de acuerdo con el esquema general:

- 15.



(en la cual R, R' y X tienen el significado mencionado antes).

242215



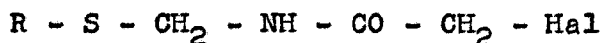
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la reacción es llevada a cabo en presencia de un catalizador ácido, tal como, por ejemplo, H₂SO₄, HCl, ZnCl₂, etc.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, en el cual la reacción es llevada a cabo en presencia de disolvente para uno o ambos reactivos.

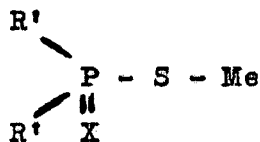
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción es llevada a cabo a temperaturas comprendidas entre 0 y 100-150°C.

10. 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción es llevada a cabo a presión ordinaria o más alta.

15. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar una alquil- o arilmercapto- metilen-alfa-halo-acetamida que tiene la fórmula general:



20. (en la cual R es un radical alquilo, cicloalifático o arilo normal o ramificado, saturado o insaturado, posiblemente sustituido, y Hal es un halógeno), con una sal alcalina o alcalino-térrea de un ácido O,O-dialkil-tio- o -ditio-fosforil acético que tiene la fórmula general:



(en la cual R' es un radical alquilo inferior);
Me es un metal alcalino (sodio, potasio, amonio) o un metal alcalino-térreo (calcio, bario, etc.).



242215 - 2

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el cual la reacción es llevada a cabo en presencia de un disolvente para uno o ambos reactivos.

5. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 6 y 7, en el cual la reacción es llevada a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 100-150°C.

9. Procedimiento para la preparación de alquil-(aril)mercapto-metilenamidas de ácidos O,O-dialkil-tio(ditio)-fosforilacéticos, con actividad pesticida.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciséis hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 de Junio de 1958

MONTECATINI, Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica

15.

p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLÉS

P. P.



Fig. 1 242216

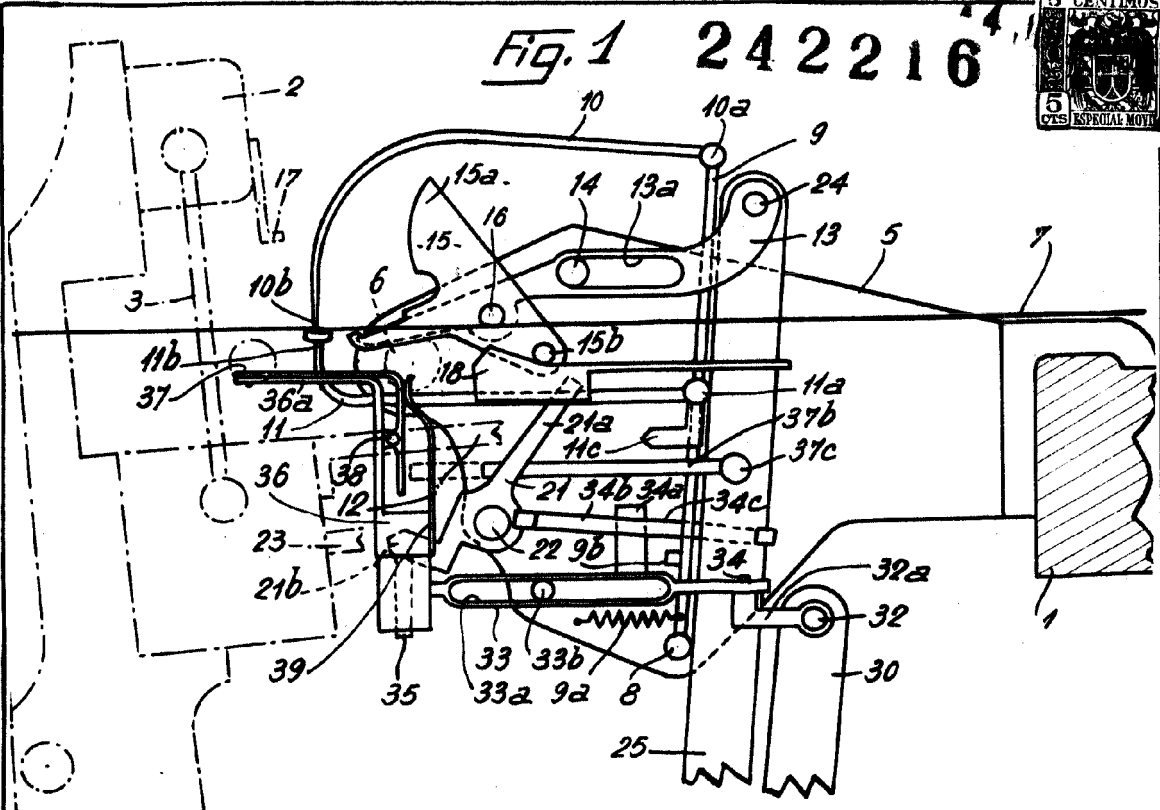
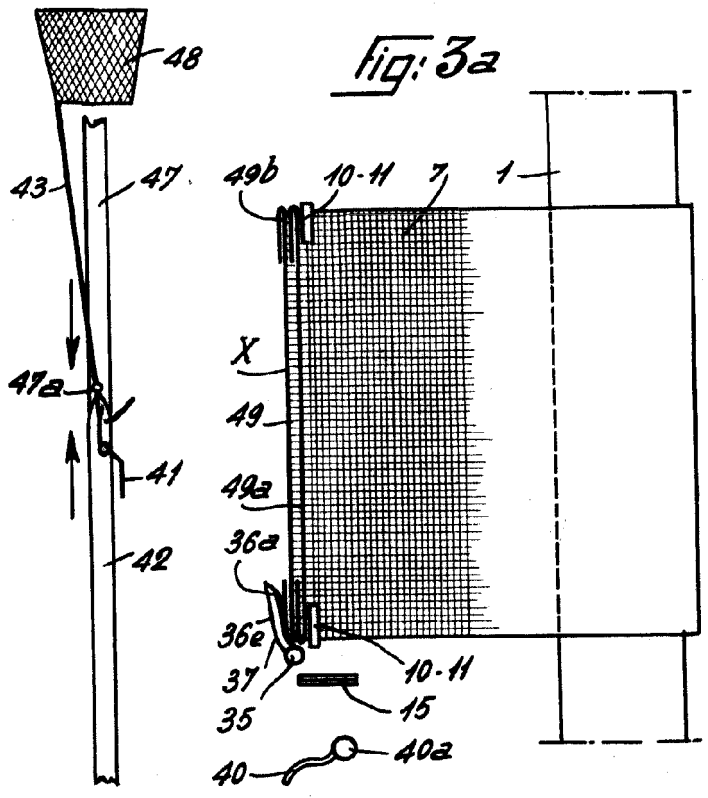


Fig. 3a



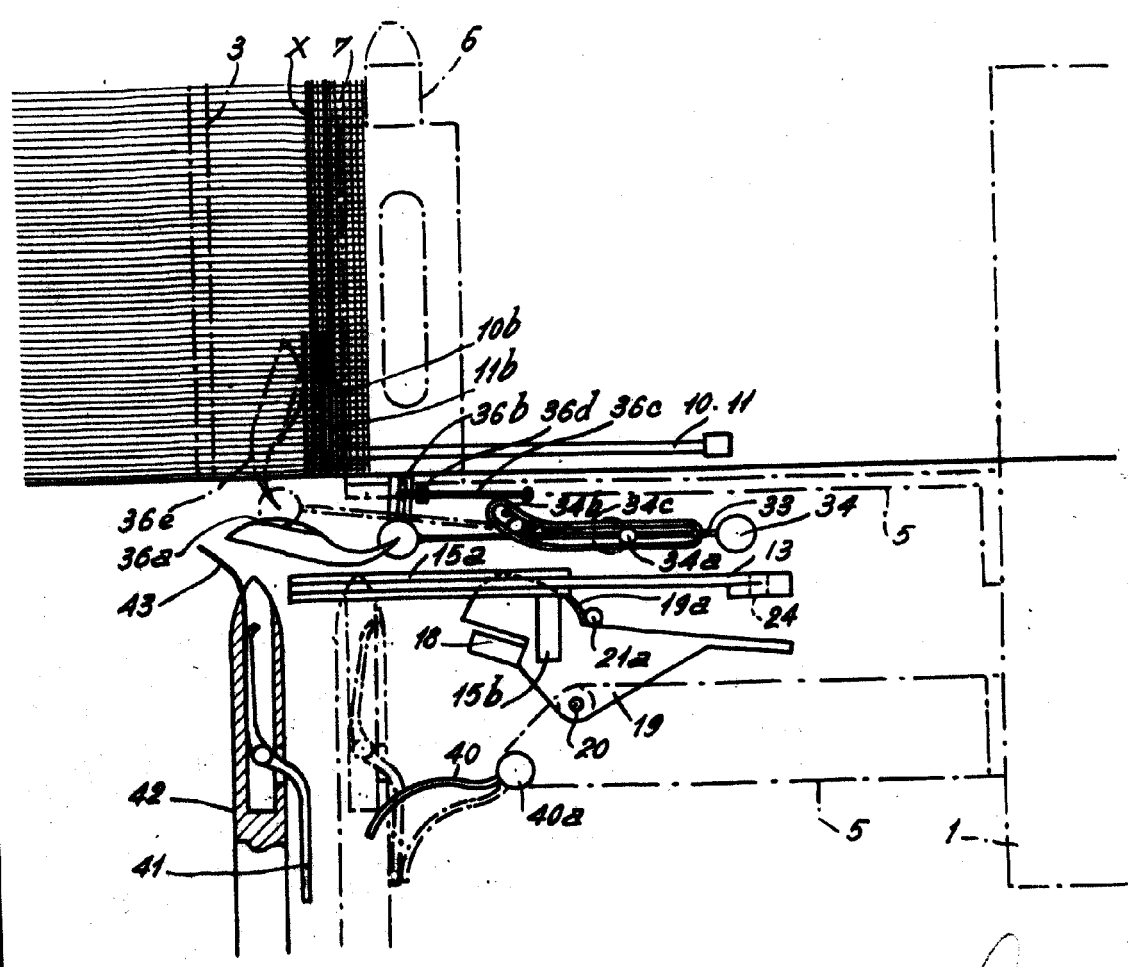
Osorios

17012

242216



Fig. 2



Carli

242216



Fig: 3

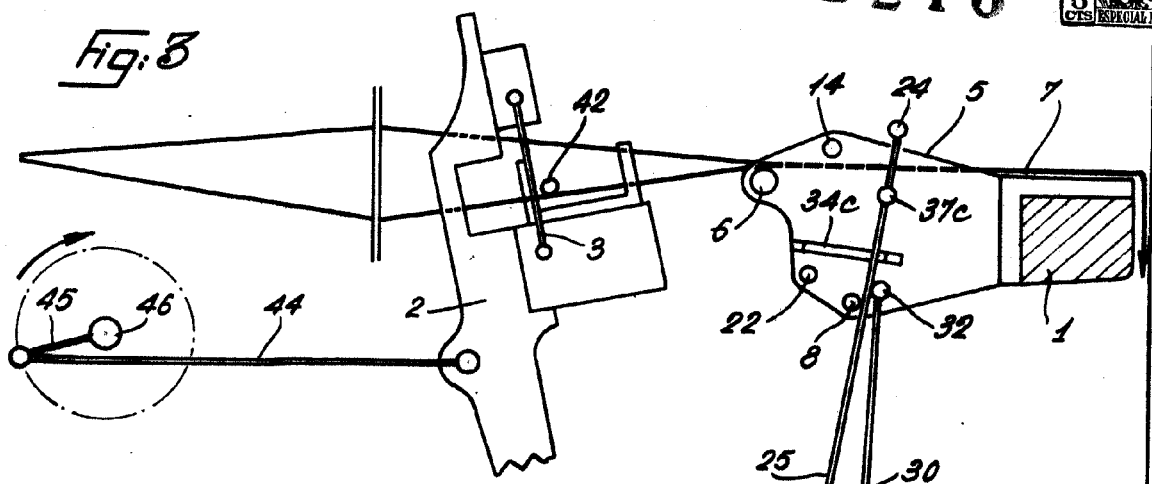


Fig: 3b

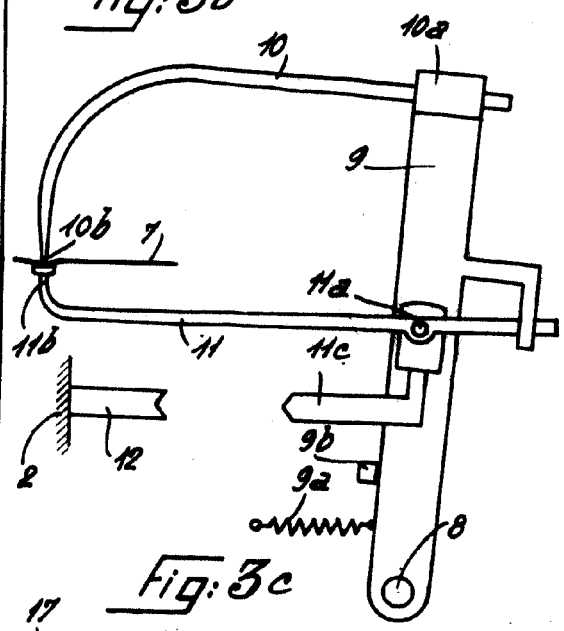


Fig: 3c

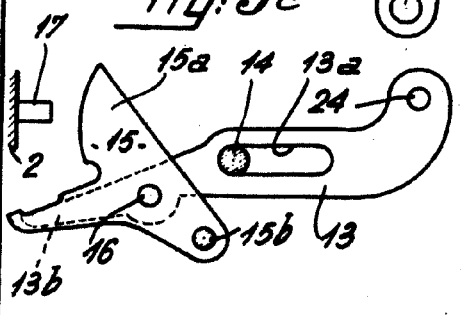
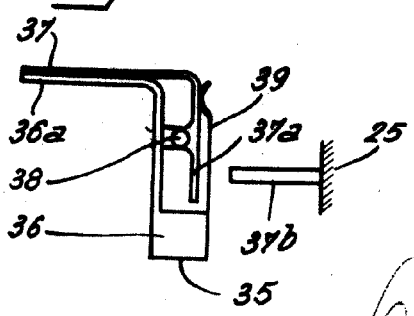


Fig: 3d



Handwritten signature

17012

242216



Fig 4

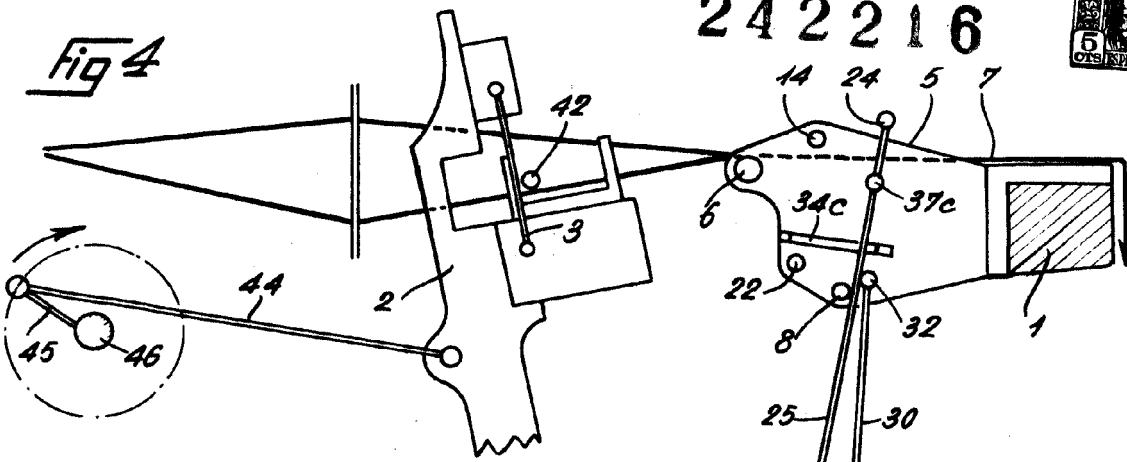


Fig: 4b

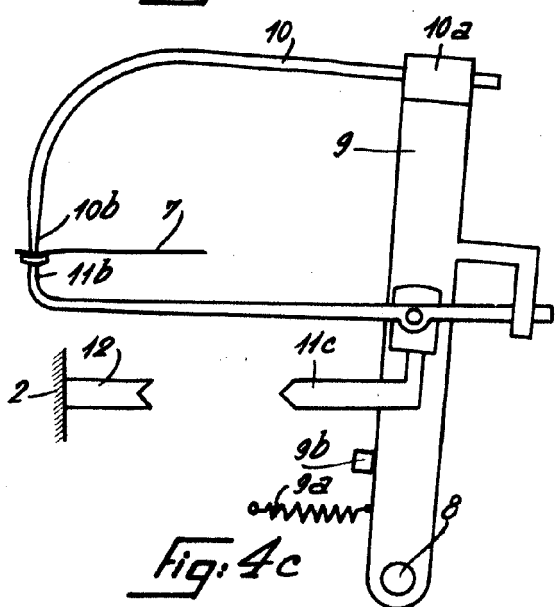


Fig: 4c

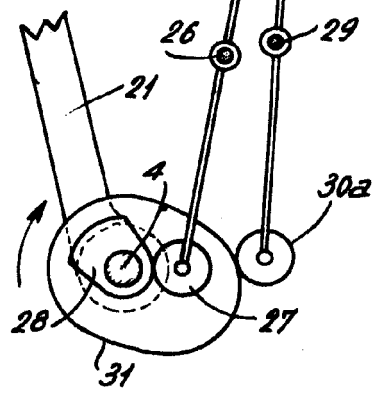
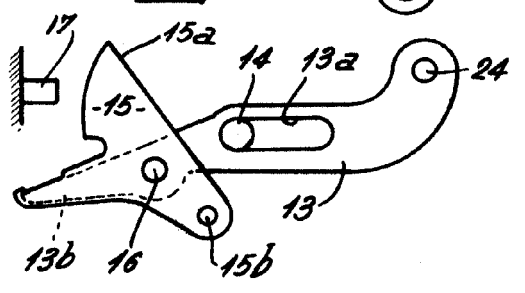
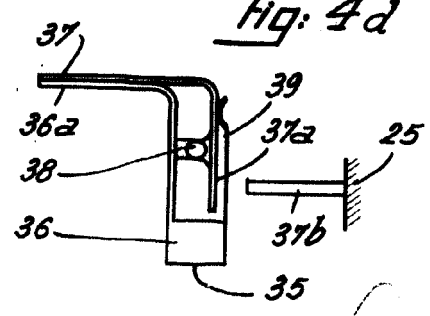


Fig: 4d



Handwritten signature or initials.

17012



242216

Fig: 5

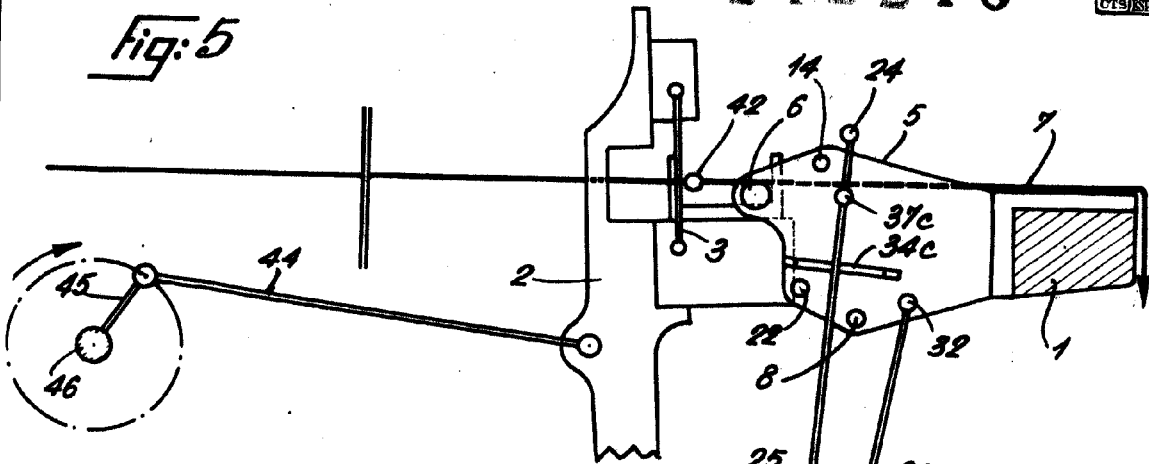


Fig: 5b

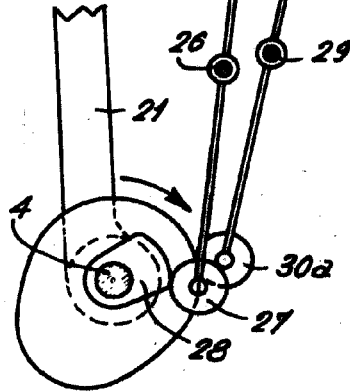
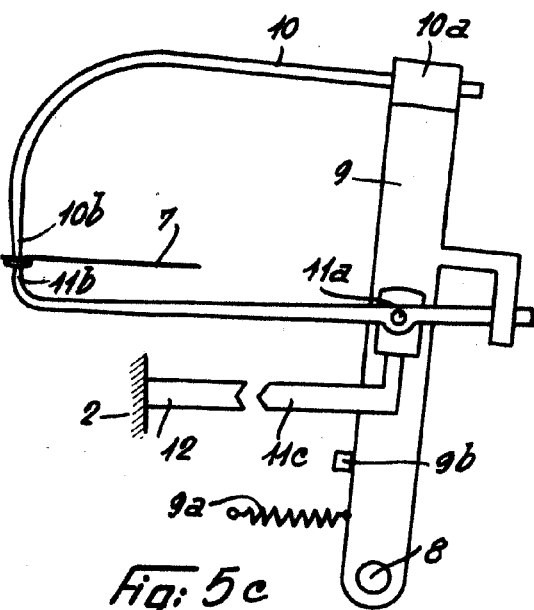


Fig: 5c

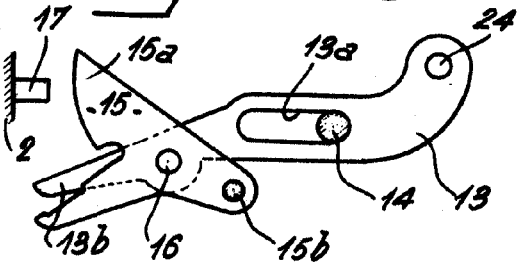
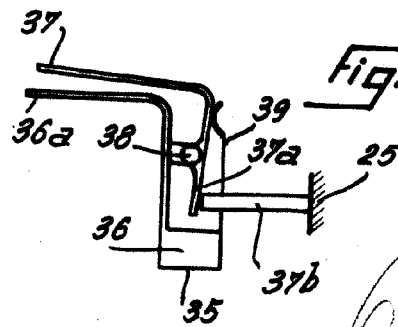


Fig: 5d



Handwritten signature
Per Fidei

17012



242216

Fig: 6

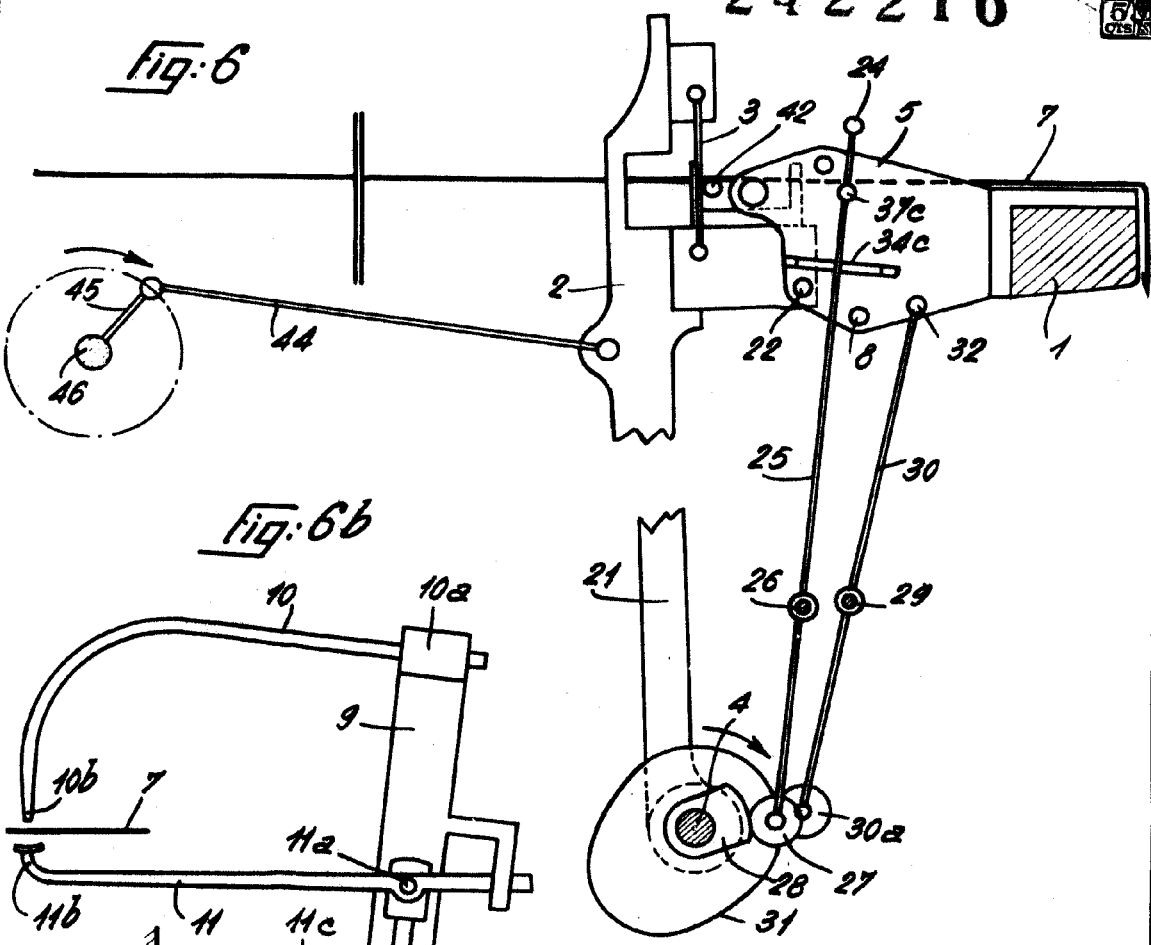


Fig: 6b

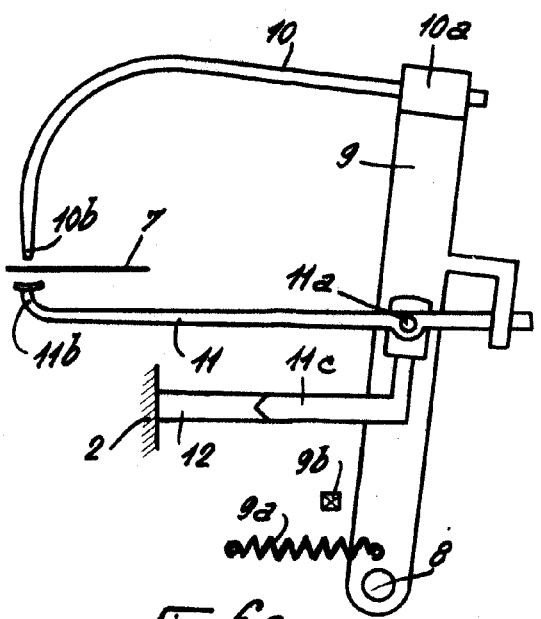


Fig: 6c

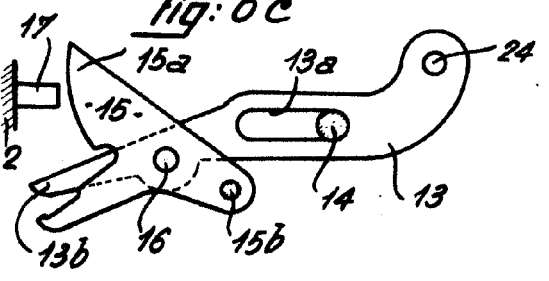
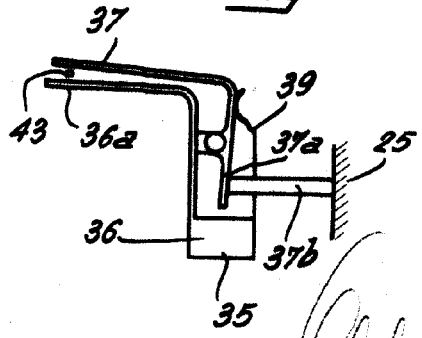


Fig: 6d



W. H. ...
Pat. Pending

17012

242216



Fig: 7

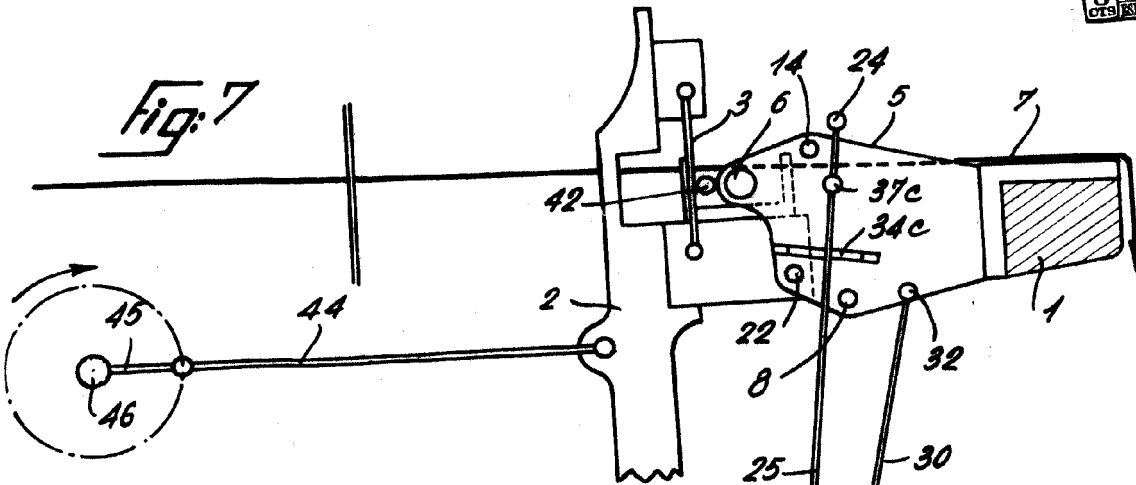


Fig: 7b

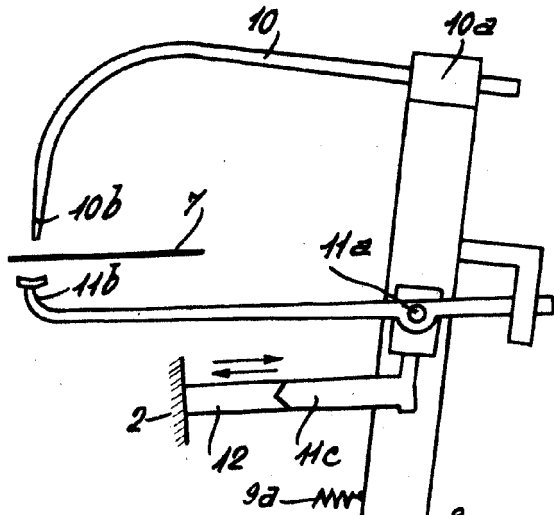


Fig: 7c

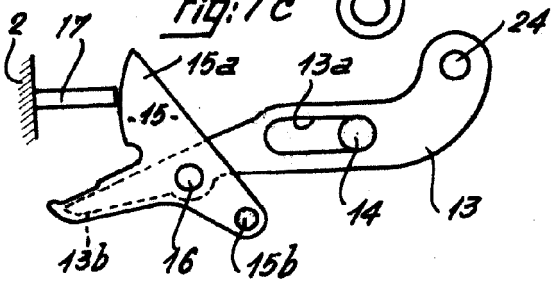
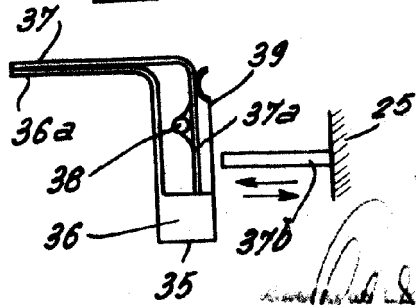


Fig: 7d



[Handwritten signature]
Pat. Pending

170.12

242216



Fig: 9

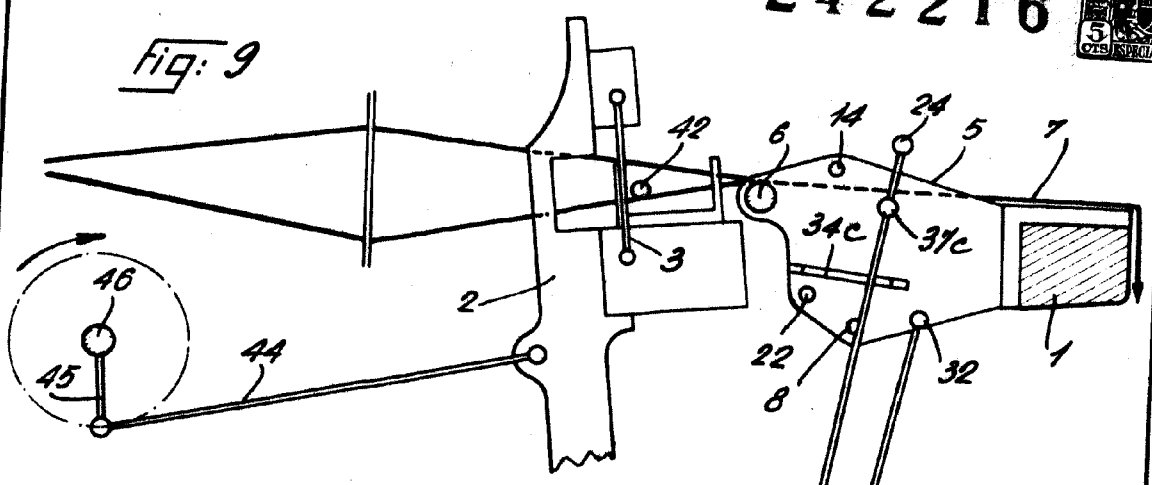


Fig: 9b

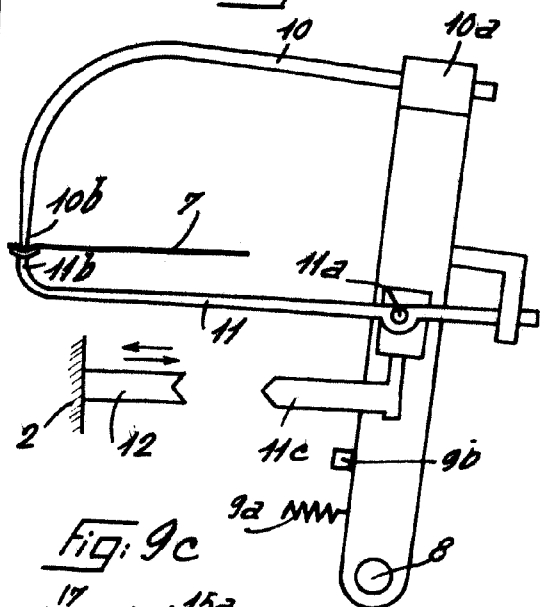


Fig: 9c

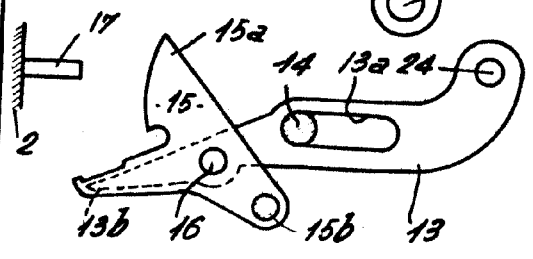
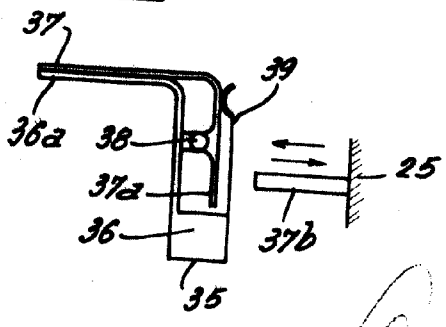


Fig: 9d



ALBERTO DE LAUNYER
PATENT

17012

242216



Fig: 8

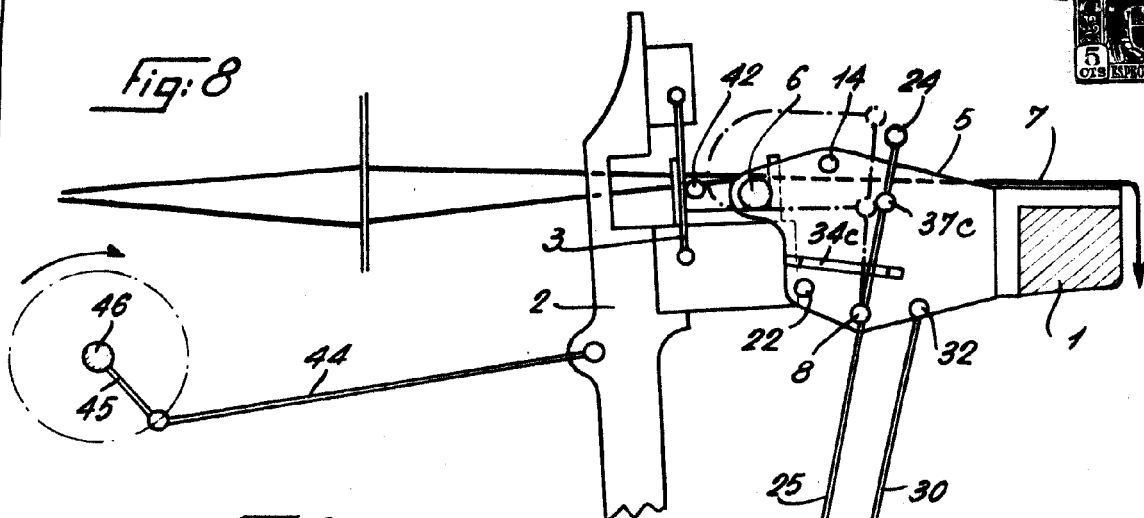


Fig: 8b

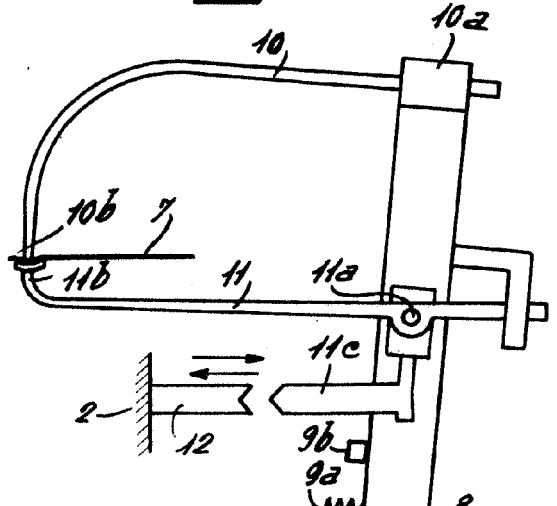


Fig: 8c

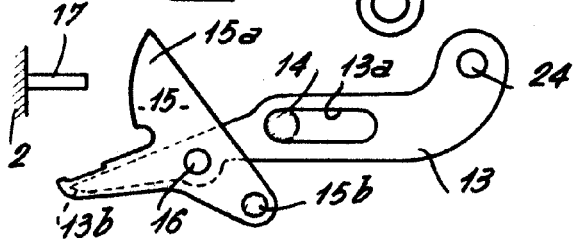
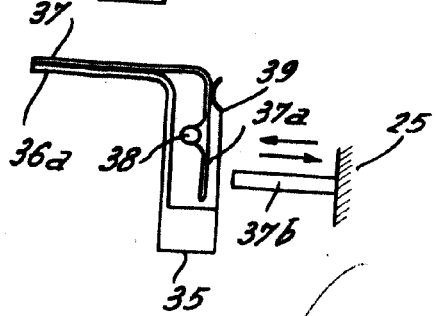


Fig: 8d



Handwritten signature or initials.

242216



Fig. 10

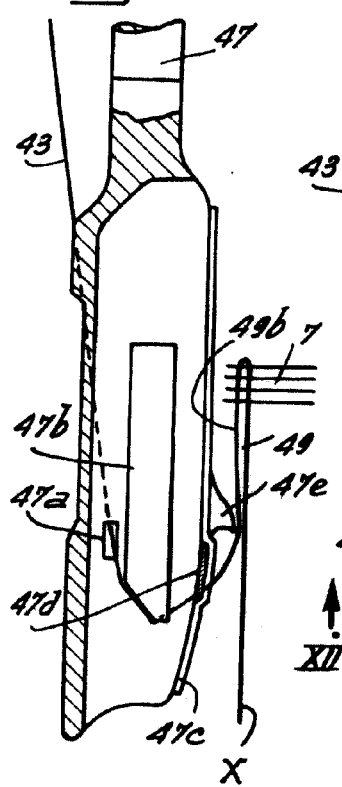


Fig. 11

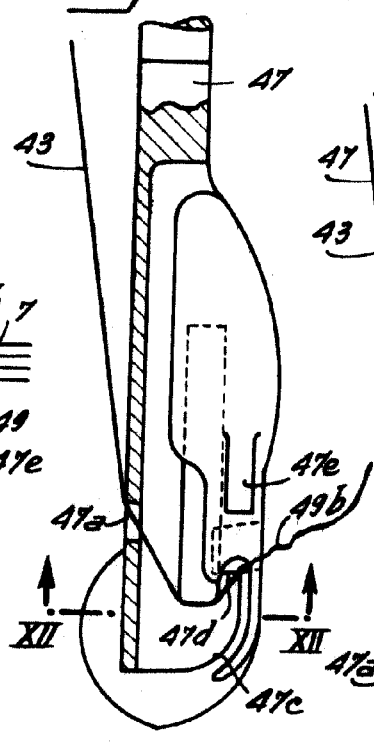


Fig. 13

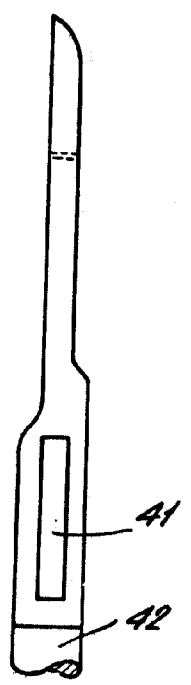
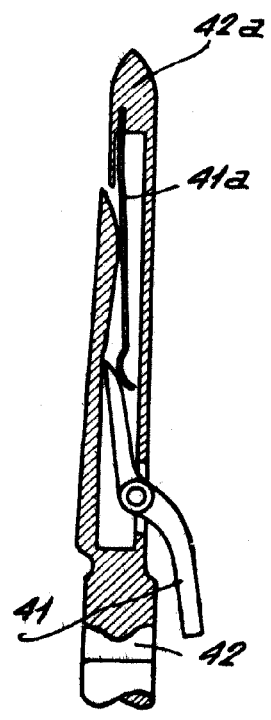
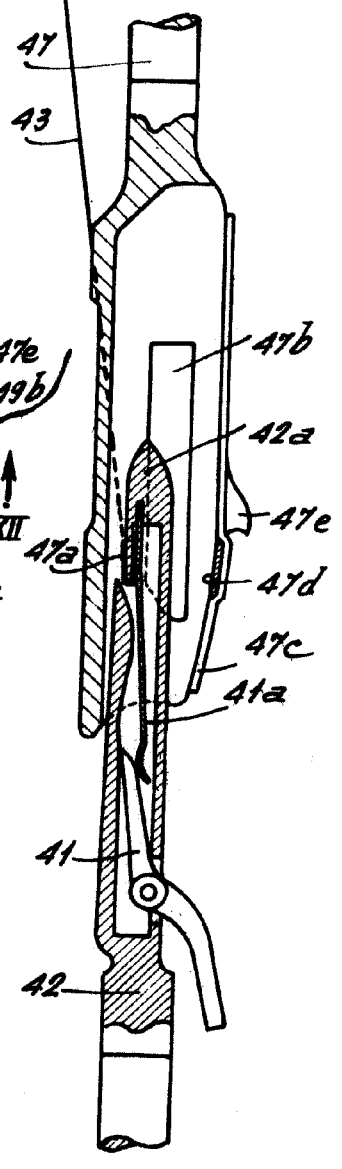
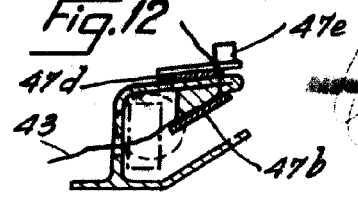


Fig. 12



Signature
Escritura de Escritura
Por Poderes