



ESPAÑA

(19) ES	(21) NUMERO	(13) A1
	433697	
(23)	FECHA DE PRESENTACION	
	10 ENE. 1975	

CASE A.1941 + A.2073 + A.2074
PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 19333 A/74	11-1-74	Italia
30136 A/74	3-12-74	Italia
30137 A/74	3-12-74	Italia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F//A01N	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO CONTINUO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE N-MONOMETILAMIDA DEL ACIDO O,O-DIMETIL-DITIO-FOSFORILACETICO"

(71) SOLICITANTE (S)
MONTEDISON S. p. A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia)

(72) INVENTOR (ES)
Mario Bornengo, Sergio Serdi, Alessandro Frangioni.
Saverio Grego, Sergio Bianchi,

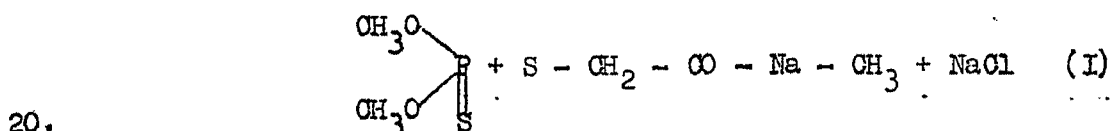
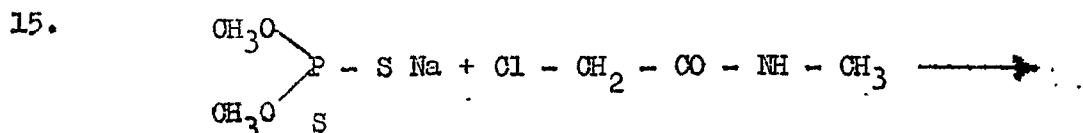
(73) TITULAR (ES)
MONTEDISON S. p. A.

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

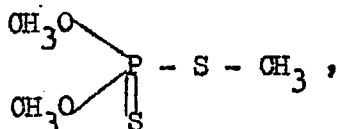
MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de N-monometilamida del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforilacético. Más concretamente se refiere a mejoras introducidas en un procedimiento conocido, las cuales hacen posible preparar de forma continua un insecticida que puede estar prácticamente exento de impurezas y con rendimientos excelentes.

En la patente italiana nº 561.701, a nombre de Montecatini, se describe un método para la preparación de N-monometilamida de ácido O,O-dimetil-ditio-fosforilacético a partir de la sal sódica del ácido O,O-dimetil-ditio-fosfórico, mediante reacción con 2-cloroacetil-N-acetamida, según la reacción :



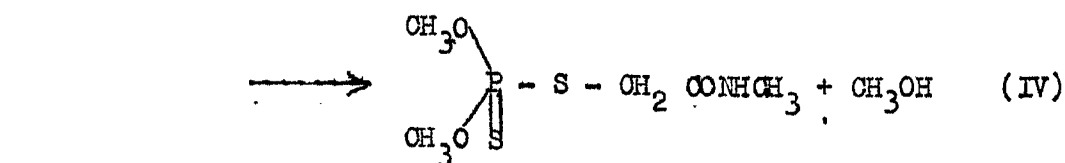
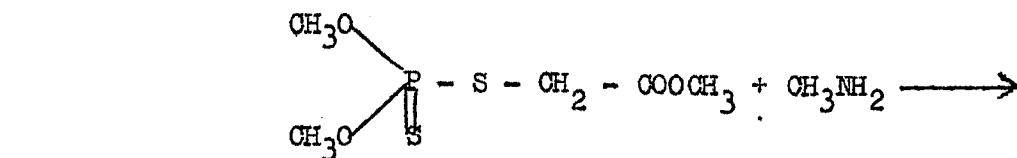
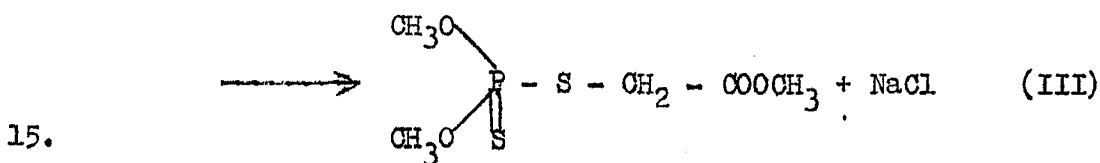
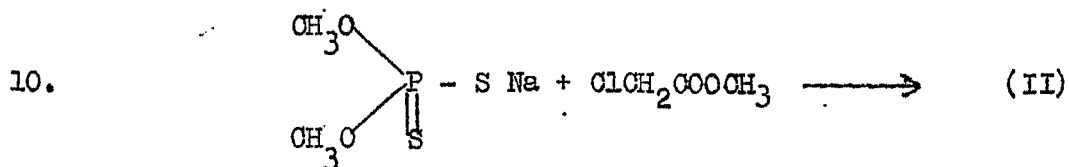
En una patente subsiguiente (patente italiana nº 599.091), habiéndose constatado que durante la reacción (I) se obtienen pobres rendimientos y que se produce la formación de grandes cantidades de subproductos, entre los que el más difícil de separar es el éster O,O-S-trimetílico del ácido ditiofosfórico de la fórmula :



se describe un procedimiento de dos etapas; la primera de cuyas etapas comprende la reacción entre la sal sódica del ácido O,O-dimetil-ditiofosfórico y el éster metílico del ácido 2-cloroacetil-acético, con formación de éster

5. metílico de ácido O,O-dimetil-ditio-fosforilacético; después de lo cual se hace reaccionar este último éster metílico con monometilamina para obtener la amida deseada.

Las reacciones son las siguientes :



25. La reacción II implica la preparación de ácido O,O-dimetil-ditiofosfórico.

El ácido O,O-dimetil-ditiofosfórico es un intermediario útil para la preparación de ésteres ditiofosfóricos con actividad pesticida (como el Malathion)

y de sus sales alcalinas (Na, K, NR₄) constituyendo la materia prima para la preparación de diversos ésteres tiofosfóricos (como, por ejemplo, dimetoato, azinfos-metilfentoato, N-(mercaptometil-ftalamida)-5-(0,0-dimetil-ditiofosfato), que se utiliza en el campo de los insecticidas.

5.

Este ácido se utiliza también en la preparación de sales metálicas que hallan una amplia aplicación como aditivos para aceites lubricantes y como antioxidantes.

10.

En la práctica normal el ácido 0,0-dimetilditiofosfórico se prepara haciendo reaccionar 4 moles de alcohol con 1 mol de pentasulfuro de fósforo a una temperatura comprendida entre 30° y 100°C, con generación de hidrógeno sulfurado según la reacción:

15.



mientras que su sal alcalina se prepara mediante neutralización del ácido con una solución acuosa de hidróxidos o carbonatos alcalinos. Se sabe que con la reacción (a) se forma una cantidad considerable de subproductos inútiles, algunos de los cuales son de naturaleza ácida

20.

(metil-mercaptano, ácido mono-metil-ditiofosfórico), otros en mayor cantidad, de naturaleza neutra (disulfuro, tiohanhídrido y éster trimetílico del ácido dimetilditiofosfórico), más cantidades variables de sustancias de elevada ebullición no bien identificadas, por lo que es preeminente el problema de obtener un producto puro con elevados rendimientos.

25.

- La reacción en masa entre pentasulfuro de fósforo y metanol conduce a rendimientos del 62,8-64,4% de ácido útil, según puede deducirse de la literatura, y solo por medio de métodos útiles (reciclización de la fracción oleosa de los subproductos) se obtienen rendimientos del 82%-83% del valor teórico (Montecatini - patente italiana núm. 596.747 del 4.8.1959). El procedimiento se caracteriza por prolongados tiempos de la reacción (12 horas), debido a las bajas temperaturas operativas (20°-30°C), y, por consiguiente, por una baja productividad.
- 5.
- 10.

- La técnica realizada en la patente de MONSANTO (patente estadounidense nº 3.274,300 del 30 de septiembre de 1966) para la preparación de ácidos dialquilditiofosfóricos mediante el empleo de pentasulfuros de fósforo, con un exceso de azufre (como solución sólida o como mezcla mecánica) es únicamente apropiada para la preparación de alcohol propílico, butílico, etc., por cuanto que dicha técnica requiere temperaturas operativas con las que el ácido dimetil-ditiofosfórico se descompone en forma violenta.
- 15.
- 20.

- La obtención de un producto con elevados rendimientos depende siempre de tiempos de reacción prolongados y temperaturas no muy elevadas, pero ello es indeseable desde el punto de vista económico y, con frecuencia, implica una degradación del producto con un empeoramiento de las calidades.
- 25.

Esto inconveniente puede evitarse con el empleo de cantidades catalíticas de NH_3 (< 1 % en peso) que aumenta la velocidad de la reacción entre P_4S_{10} y los

alcoholes, dirigiéndola al propio tiempo hacia la producción de ácidos O,O-dialquil-ditiofosfóricos (Monsanto-patente británica nº 1.228.528 del 10.4.69).

5. En la producción normal el ácido obtenido está fuertemente coloreado, por lo que requiere una purificación para los empleos donde se requiere un producto incoloro. La patente "LUBRIZOL" (Lubrizol - patente estadounidense nº 3.573.293) reivindica el empleo de aminas lineales o heterocíclicas (< 5 %) para la producción de
10. productos frecuentemente coloreados en la reacción entre pentasulfuro de fósforo y alcohol o fenol.
- La reacción III debe conducirse a una temperatura relativamente elevada para que la velocidad de la reacción sea suficiente. Por otra parte, la descomposición del producto es proporcional a la temperatura. Según las indicaciones de la patente italiana nº 599.091, la reacción
15. tiene lugar a una temperatura comprendida entre 50º y 55º C, bajo agitación durante 6 horas. Cuando la operación se lleva a cabo a temperaturas superiores se obtiene un
20. aumento proporcional de las impurezas, pero pueden reducirse los tiempos de la reacción. Cuando se opera a temperaturas inferiores es necesario elevar los tiempos de la reacción. En este último caso se forman además impurezas de elevado punto de ebullición que son de difícil eli-
25. minación.

Por otra parte, durante la destilación bajo vacío del éster metílico del ácido O,O-dimetil-ditiofosforilacético se forman otras impurezas; se trata de impurezas de elevado punto de ebullición que quedan parcialmen-

te en la caldera y parcialmente son arrastradas por el éster y resultan luego de difícil eliminación.

La reacción IV da lugar a reacciones secundarias, por lo que es necesario no exceder ciertos límites de tempera-

5. turas (temperaturas comprendidas entre -15° y 10° C). Además, las impurezas arrastradas en las etapas precedentes se encuentran en forma que resulta difícil su eliminación. Todavía otro inconveniente se debe a que el éster metílico del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforil-acético es insoluble en agua y, por consiguiente, la mezcla con la solución acuosa de la metilamina causa considerables dificultades.
- 10.

- Según una patente de la misma poticionaria (patente italiana nº 661.487) la temperatura puede controlarse mediante la adición a la mezcla reaccional de sustancias que no reaccionen con el éster metílico ni con la metilamina, ni tampoco con la N-metilamida resultante, con un punto de ebullición elevado comprendido entre -15° y $+10^{\circ}$ C y que, mientras se evaporan, mantienen la temperatura dentro de límites deseados. Sin embargo, todo esto no resuelve el problema del arrastre de las impurezas, ni el de la buena mezcla entre el éster metílico y la solución acuosa de metilamina.
- 15.
- 20.

- La poticionaria ha descubierto ahora, y esto constituye el objeto del presente invento, que la preparación de la N-monometilamida del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforilacético puede efectuarse de modo continuo según un procedimiento que se caracteriza porque comprende las etapas siguientes :
- 25.

- 1) Preparación de la sal alcalina del ácido 0,0-dimetil-ditiofosfórico mediante la reacción de sulfuros de fósforo (R_2S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10}) y metanol en presencia de tolueno y mediante la reacción sucesiva de la solución toluénica del ácido 0,0-dimetil-ditiofosfórico que se ha formado con la solución acuosa de hidratos o carbonatos alcalinos.
5. 2) La reacción entre la solución acuosa de la sal alcalina del ácido 0,0-dimetil-ditiofosfórico y el 2-cloroacetato de metilo, a un pH = 5,5 - 7 y a una temperatura de 80°-100°C durante un tiempo comprendido entre 10 y 15 minutos, con purificación subsiguiente del éster metílico del ácido 0,0-dimetil-ditiofosfórico mediante destilación en corriente de vapor a 60°-65°C y bajo una presión de 140-150 mm de Hg, y con una relación volumétrica vapor/éster igual a 10 ÷ 25 : 1.
10. 3) La reacción entre éster metílico del ácido 0,0-dimetil-ditiofosforilacético y la solución acuosa de monometilamina, a temperaturas comprendidas entre 0° y 10°C, adicionando continuamente una solución de agente tensactivo en continuo con los reactivos y reciclando de forma continua parte de la suspensión formada, que contiene la N-monometilamida del ácido 0,0-dimetil-ditiofosforilacético, al reactor.
15. 20. 25.

En la reacción entre los sulfuros de fósforo y el metanol es fundamental el empleo de tolueno en la reacción por cuanto que :

- permite una mayor solubilidad del pentasulfuro en la

- fase reaccional con un aumento consiguiente de la velocidad de la reacción (la reacción tiene lugar en fase homogénea);
- permite una buena agitación de la masa reaccional y asegura, de este modo, que en cada punto de la masa reaccional se encuentre presente el exceso de P_2S_5 necesario para completar la reacción;
 - evita recalentamientos locales sobre la interfaz metanol/pentasulfuro responsables para la continuación de la reacción con la formación de subproductos indeseables, en particular, de sustancias de elevado punto de ebullición;
 - actúa como un "volante" térmico (estabilizador de la temperatura) (el azeótropo metanol-tolueno hierve a $85^{\circ}C$) impidiendo que se produzcan temperaturas críticas por la descomposición explosiva del ácido dimetilditiofosfórico;
 - confiere estabilidad térmica al ácido formado que, en solución toluénica, permanece incoloro y no sufre degradación durante el almacenamiento a la temperatura del ambiente.

Para asegurar estas ventajas es conveniente que la cantidad de tolueno sea superior al 20% en peso de la masa reaccional.

25. El procedimiento al tolueno es particularmente apropiado para pentasulfuros de elevada reactividad que reaccionan con el metanol de forma tan vigorosa que hacen particularmente crítico el control de la reacción fuertemente exotérmica. El procedimiento realizado por la peti-

- cibnaria de llova a bado a la presión atmosférica o bajo ligera presión, a temperaturas comprendidas entre 60° y 75°C, con una cantidad de disolvente superior al 20 % de la masa reaccional total (P_4S_{10} + metanol + tolueno) y en presencia de cantidades catalíticas de piridina (0,01 - 0,5 % del metanol). Bajo estas condiciones es posible obtener de forma continua una solución toluénica del ácido O,O-dimetil-ditiofosfórico, perfectamente incolora y con elevados rendimientos operativos (\approx 92 % del metanol), así como con una productividad tres veces superior a las que se obtienen sin disolvente.

Las soluciones toluénicas son estables al transcurso del tiempo a la temperatura del ambiente, aún en presencia de pentasulfuro.

- La sucesiva fase de neutralización en una solución acuosa de los hidróxidos alcalinos permite obtener soluciones acuosas de alquilenditiofosfatos alcalinos de elevada pureza, por cuanto que los compuestos neutros (óxido trimetílico, tioanhídrido, disulfuro) no son extraídos por la solución alcalina y permanecen totalmente en la fase toluénica que actúa así como purificador de la sal alcalina.

- La neutralización de la solución toluénica por medio de la solución de sosa se efectúa en continuo, también a temperaturas por encima de 30°C, (contrariamente a cuanto se ha afirmado hasta ahora), manteniendo el pH entre 2 y 6 por medio de un ajuste o regulación apropiado del reactivo.

La solución de sal alcalina es perfectamente

incolores y estables aún a pH 6, con el transcurso del tiempo no separa productos insolubles y se caracteriza por un bajo contenido de éster trimetílico ($< 0,1\%$).

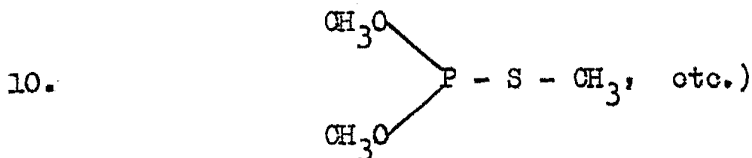
5. La segunda fase de la reacción (reacción entre la sal alcalina del ácido ditioposfórico y el éster metílico del ácido 2-cloroacético y purificación del éster metílico del ácido 0,0-dimetilditioposfonilacético por destilación en corriente de vapor) se lleva a cabo, de preferencia, precalentando lo más rápido posible los reactivos antes de la reacción y produciendo luego la reacción apropiada. Según una realización del procedimiento el precalentado de los reactivos, la reacción y el completado de la reacción se lleva a cabo en tres recipientes separados, en cascada, con un tiempo de permanencia en cada recipiente de 5 minutos, bajo vigorosa agitación y en presencia de un neutralizador (por ejemplo bicarbonato sódico).
- 10.
- 15.

20. A la salida del reactor o reactores de condensación se lava por lo general con agua el éster metílico del ácido 0,0-dimetilfosforilacético y luego se conduce a la destilación en capa delgada, en contracorriente con vapor con la relación vapor/éster antes citada. En la cabeza de la columna se recogen y separan los aceites de baja ebullición; el éster purificado que se recoge en el fondo se lleva a amidación, de preferencia después de un lavado con agua.
- 25.

En cuanto a la tercera fase (reacción del éster metílico del ácido 0,0-dimetil-ditio-fosforilacético con solución de metilamina) el empleo de un surfactante

conduce a resultados inesperados.

En efecto, resulta que el agente tensoactivo, además de favorecer una mayor penetrabilidad de las dos fases (el éster metílico del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforilacético y la solución acuosa de la monometilamina),
5. posee la propiedad de mantener en emulsión algunas impurezas orgánicas (el propio éster metílico, el éster trimetílico :



y unas pocas impurezas iónicas (tal como, por ejemplo, sales amónicas cuaternarias que, de otro modo, quedarían incluidas en la N-metilamida del ácido O,O-dimetil-ditio-fosfórico, haciéndola más tóxica, untuosa al tacto y de
15. difícil conservación. Los agentes tensoactivos que han demostrado mayor efectividad son los aniónicos; entre éstos han dado excelentes resultados los surfactantes a base de sulfonatos de alquilo o arilo como el Secapur de
20. Busing Fasch (n.alquilsulfonato sódico 60% + polioximetil glicol 26% + H₂O 14%) o Alarsol 2P de Montedison (bencen-sulfonato sódico 28% + polifosfato). De este modo puede reducirse considerablemente el tiempo de la reacción. El
25. reciclo de parte de la suspensión sirve tanto para acelerar la reacción como para separar, por efecto del tensioactivo presente en el reactor, las impurezas presentes.

Para ilustrar mejor el concepto inventivo de este invento se ofrece el ejemplo siguiente.:

E J E M P L O

Fase 1.-

5. En un reactor de 2 litros se alimentan, de forma continua, bajo condiciones operativas, 770 g/h de pentasulfuro de fósforo (346 moles), 435 g/h de metanol (13,42 moles) y 652 g/h de tolueno (adicionado con 1 g de piridina).

10. La reacción se desarrolla bajo presión atmosférica, agitando a 70°C y con un tiempo medio de permanencia de los reactivos en el reactor de 45 minutos. Se elimina a través de un condensador de reflujo el hidrógeno sulfurado que se desarrolla durante la reacción, mientras que el líquido reaccionado, que sale en continuo del reactor se filtra para separar el P_4S_{10} arrastrado. La solución toluénica así filtrada (1725 g) se presenta como un líquido incoloro ($d_4^{20} = 1,086$) estable frente al tiempo y conteniendo el 58% de ácido dimetilditiofosfórico y 4-5% de subproductos ácidos y neutros (tioanhídrido disulfuro y éster trimetílico del ácido dimetilditiofosfórico).

15.

20.

El rendimiento en ácido dimetilditiofosfórico asciende al 91-93% del metanol alimentado.

25. Luego se neutraliza la solución toluénica en continuo en un reactor de 1 litro en el que, bajo vigorosa agitación, se introduce junto con una solución de NaOH al 20% (1320 g/h). Se ajusta a la temperatura de la reacción a una temperatura comprendida entre 40°C y 50°C (por medio de refrigeración del reactor con agua) y se mantiene el pH operativo a 5-6 mediante regulación apro-

piada de las soluciones entrantes.

5. El líquido se mezcla rápidamente a la salida del neutralizador en una fase orgánica (superior = tolueno + impurezas neutras) y en una fase acuosa (inferior = agua + sal sódica del ácido).

10. La solución acuosa (2336 g a concentración del 47,5-48% de sal sódica, conteniendo $< 0,1$ % de éster trimetílico y $< 0,15$ % de otras sustancias tiofosfororgánicas) es incolora y permanece inalterada a un pH comprendido entre 2,5 y 6,0.

Fase 2.-

15. En tres reactores equipados con agitador, termómetro de inmersión, refrigerante de reflujo y conectados en cascada se alimenta por arrastre, de forma continua y simultánea:

- una solución acuosa al 38% de sal
sódica del ácido 0,0-dimetil-
-ditiofosfórico 1,696 g/h.
2-cloroacetato de metilo 461,5 g/h.
20. Una solución al 10% de Na_2CO_3 107,4 g/h.

25. El tiempo de permanencia en cada reactor, bajo vigorosa agitación, es de 5 minutos. En el primer reactor se mantiene la temperatura interna alrededor de 80°C y el reactor sirve como un precalentador y en el segundo y tercer reactor la temperatura es de 98°C.

El líquido en la salida del reactor se enfría en un condensador y se recoge en un decantador en el que se separa el éster bruto, luego se lava y se conduce al pre-calentador que lo lleva a 80°C a la cabeza de una co-

luna de destilación (diámetro = 30 mm, alto = 1500 mm - llena de anillos de Rashing y estabilizada térmicamente a 90°C) en contracorriente con el vapor, bajo las condiciones siguientes :

5. Alimentación del éster bruto 150 g/l de columna/h.
" " vapor 205 g/l de columna/h
- Temperatura en la cabeza de la columna(salida) 60°C
- Presión residual 160 mm de Hg.

10. El vapor formado con las impurezas presenta un azeotrope con un punto de ebullición = 60-65°C por debajo de 140-160 mm de Hg, cuyo azeotrope se recoge en la cabeza de la columna.

15. El éster pasa al fondo de la columna en donde, después de lavado, queda listo para la fase sucesiva. La valoración del producto puro asciende al 98%, mientras que el rendimiento es del 78% del cloroacetato metílico alimentado.

Fase 3.-

20. En un reactor de 4 litros, enfriado con hielo a 0°C y equipado con agitador se alimenta de forma continua y simultánea:

Una solución al 34% de CH_3NH_2 208,32 g/h
Ester metílico del ácido O,O-di-

25. metil-ditio-fosforilacético 425,9 g/h
Agua conteniendo el 3,3% de Alarsol 2P 352,7 g/h

Se conecta al reactor, a través de un conducto colector para la suspensión de rebozamiento, a una centrífuga para la recuperación de los cristales; entre la con-

trifuga y el reactor el conducto contiene un derivador que, merced a una bomba, puede recircular parte de la suspensión al reactor.

5. El tiempo de permanencia en el reactor es de 3 horas, mientras que el reciclo de la suspensión corresponde a una velocidad de 60-80 l/4.

10. La torta de cristales obtenida en la centrifuga (a 2.000 r.p.m., con un filtro de fibra sintética) se trata primero con agua conteniendo 0,2 % de Alarsol a 0°C (relación de agua/cristal = 0,4) reciclando tres veces las aguas salientes y luego con agua desionizada (relación de cristales/agua = 0,8). Por último la torta de cristales se seca normalmente al aire.

15. De este modo se obtienen 365 g/h de bonitos cristales de N-metilamida del ácido O,O-dimetil-ditiofosforilacético, incoloros e inodoros, con un punto de ebullición = 50°C, que muestran la composición siguiente :

N-metilamida	99 %
20. Ester trimetílico del ácido ditiofosfórico	0,2 %
Ester metílico del ácido O,O-dimetil-ditiofosforilacético	0,4 %
H ₂ O	0,4 %

25. El rendimiento es del 88-90% del éster metílico del ácido O,O-dimetilditiofosforilacético.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindi-

caciones con prioridad italiana nº 19333 A/74 del 11.1.74, 30136 A/74 del 3.12.74 y 30137 A/74 del 3.12.74.

- 1.- Procedimiento continuo mejorado para la preparación de N-monometilamida del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforilacético, caracterizado, porque, en una
5. primera fase se prepara el ácido O,O-dimetil-ditiofosfórico haciendo reaccionar sulfuros de fósforo, (como P_2S_5 , P_4S_{10}), con metanol en presencia de tolueno como disolvente, y porque luego se salifica el ácido en solu-
10. ción toluénica con una solución acuosa de hidratos o carbonatos alcalinos; en una segunda fase, la solución acuosa de la sal alcalina del ácido O,O-dimetilditiofosfórico, obtenida en la fase precedente, se hace reaccionar con el éster metílico del ácido 2-cloroacético a un
15. pH = 5,5 - 7, y a una temperatura de 80-100°C, durante tiempos de reacción comprendidos entre 10 y 15 minutos, y porque el éster metílico del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforilacético que se ha formado se purifica luego por destilación en corriente de vapor a 60-65°C, a una pre-
20. sión de 140-150 mm de Hg y con una relación volumétrica vapor/éster de 10-25.: 1; y, por último, el éster obtenido en la fase precedente se hace reaccionar con una solución acuosa de metilamina a 0°C-10°C, en presencia de un agente tensoactivo, porque parte de la suspensión
25. resultante, que contiene N-metilamida del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforilacético que se ha formado, se recicla hacia el propio reactor.

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la preparación en

la primera fase del ácido O,O-dimetil-ditiofosfórico se lleva a cabo a la presión atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 60° y 75°C, con un tiempo de permanencia en el reactor de 30 a 60 minutos, en presencia de cantidades catalíticas de piridina o bases piridínicas comprendidas entre 0,01 y 0,5 % en peso de la suma total de los reactivos en operación.

5.

10.

15.

20.

25.

3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque antes de reaccionar en la segunda fase del proceso la sal sódica del ácido O,O-dimetilditio-fosfórico con el éster metílico del ácido 2-cloroacético, se calientan previamente los dos reactivos, lo más rápidamente posible, hasta 70°-80°C.

4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el agente tensoactivo adicionado en la última fase del proceso al éster metílico del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforilacético que reacciona con la solución acuosa de motilamina, es un agente tensoactivo aniónico que contiene un sulfonato de alquilo o de arilo.

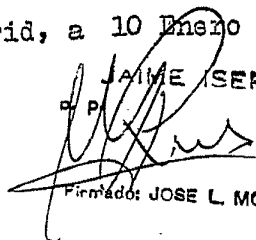
5.- Procedimiento continuo mejorado para la preparación de N-monometilamida del ácido O,O-dimetil-ditio-fosforilacético.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 10 Enero 1975

p.a.

J. JAIME ISERN



Firmado: JOSE L. MORA