

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	480.214	10 A1
FECHA DE PRESENTACION	10 ABR. 1979	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
44662/78	15 Abril 1978	JAPÓN
80486/78	4 Julio 1978	JAPÓN

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	A01N 9/36	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HERBICIDAS"

71 SOLICITANTE (S)
MEIJI SEIKA KAISHA LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
TOKYO (JAPÓN) 4-16, Kyobashi 2-chome, Chuo-Ku

69 INVENTOR (ES)
D. Tetsuo TAKEMATSU, D. Takashi TSURUOKA, D. Makoto KONNAI, D. Shigeharu INOUE y D. Akira SUZUKI, D. Tetsuro WATANABE D. Kunitaka TACHIBANA,

73 TITULAR (ES)

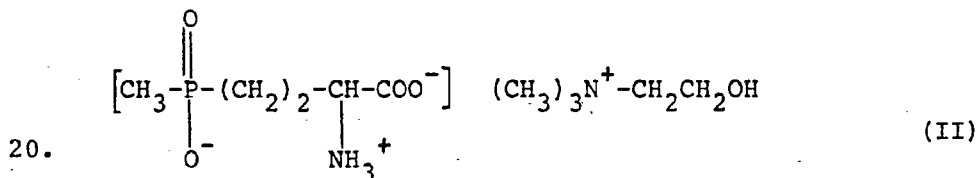
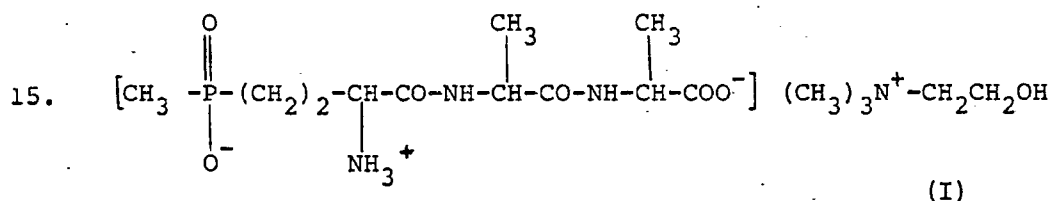
74 REPRESENTANTE
D. Alfonso Durán Olivella

*kg*

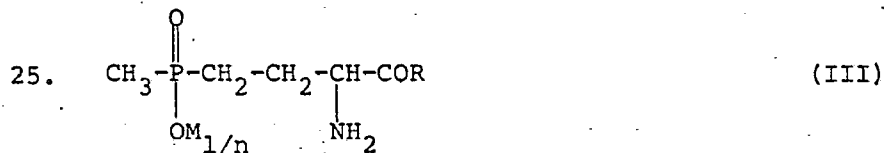
MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente Patente de Invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de nuevos herbicidas que presentan características mejoradas con respecto a los actualmente conocidos.

5. Más particularmente, el presente procedimiento se refiere a la fabricación de compuestos herbicidas de tipo nuevo o (2-amino-4-metilfosfinobutiril)alanil-alanina colina (al cual se hará referencia en la presente memoria con la denominación colina SF-1293 y colina del ácido 2-amino-4-
10. metilfosfinobutanoico) al cual se hará referencia a continuación como colina AMPB) representadas por las fórmulas (I) o (II):



Referente a compuestos representados por la fórmula (III):



(en la que R representa grupos hidroxilo o residuos de alanilalanina; M representa un átomo de hidrógeno o un átomo de un metal tal como Na, K, Ca, Ba o Mg; n representa la valencia de M), (2-amino-4-metilfosfinobutiril)alanilalanina es conocida como producto de la fermentación del Streptomices según se ha dado a conocer en la memoria de Patente japonesa publicada 48-22688/1973, sometida a inspección pública.

La forma L del ácido 2-amino-4-metilfosfinobutanóico es conocida en cuanto a su preparación por hidrólisis ácida del (2-amino-4-metilfosfinobutiril)alanilalanina según se ha dado a conocer en la Patente japonesa publicada 48-85538/1973 y sometida a pública inspección o por degradación enzimática de la misma según se ha dado a conocer en la Patente japonesa publicada 49-31890/1974, sometida asimismo a pública inspección. La forma DL del ácido 2-amino-4-metilfosfinobutanóico es conocida en cuanto a su preparación por síntesis según se ha dado a conocer en la Patente japonesa publicada 48-91019/1973 sometida a pública inspección. Todos los preparados mencionados fueron desarrollados por los presentes inventores.

Como es sabido los compuestos representados por la fórmula (III) son útiles como herbicidas según se ha dado a conocer en las memorias de Patente japonesas 52-133014/1977, 52-157421/1977, 52-154722/1977, 52-158932/1977 y 53-036059/1978.

Los inventores han descubierto, después de estudios de sus derivados para conseguir compuestos más efectivos, que los compuestos representados por las fórmulas (I) y (II)

poseen efectos herbicidas más fuertes que los de la fórmula (III) y por este motivo han completado la invención.

Por lo tanto es un objetivo de la invención la fabricación de nuevos herbicidas a base de compuestos representados en las fórmulas (I) ó (II).

Otra finalidad de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de compuestos según las fórmulas (I) ó (II).

Otra finalidad adicional de la presente invención es proporcionar compuestos herbicidas que contienen como ingredientes activos por lo menos uno de los compuestos representados por la fórmula (I) ó (II).

Otra finalidad adicional de la invención es proporcionar un método para controlar plantas terrestres y acuáticas aplicando a las mismas por lo menos uno de los compuestos representados por las fórmulas (I) ó (II).

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los compuestos representados por las fórmulas (I) ó (II) pueden ser preparados añadiendo cantidades equimolares de colinas a una solución acuosa de un compuesto de la fórmula (III). En este caso "colinas" significa colina y sales de la misma con un ácido mineral tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

De manera más específica, los compuestos de la fórmula (I) ó (II) pueden ser preparados añadiendo cantidades equimolares de colina a una solución acuosa de compuesto de la fórmula (III) en la cual M representa un átomo de hidrógeno.

- De manera alternativa los compuestos de la fórmula (I) ó (II) pueden ser preparados añadiendo cantidades equimolares de sal de colina con un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico a una
5. solución acuosa del compuesto de la fórmula (III), en la cual M representa Na, K, Ca, Ba, Mg o similares.

En el caso primero es preferible la utilización de agua descarbonatada puesto que la colina tiende a formar carbonato.

10. A continuación, la solución acuosa antes mencionada es concentrada a estado seco, el residuo se disuelve en un volumen 10 veces mayor de un disolvente tal como metanol o etanol. Añadiendo un volumen 40 a 50 veces mayor de un disolvente orgánico tal como etil acetato, cloroformo,
15. benceno o eter, se obtiene un precipitado blanco, que es secado en vacío en presencia de un desecante, dando lugar al compuesto de colina representado por las fórmulas (I) ó (II) en forma de un polvo blanco.

- En el último caso, se forma una sal inorgánica
20. en la solución de reacción como subproducto. El compuesto de la fórmula (I) ó (II) puede ser extraído del residuo concentrado de la solución de reacción con alcohol o una mezcla del mismo con acetona si la sal inorgánica es insoluble en agua. Si la sal inorgánica es parcialmente soluble
25. en agua, tal como por ejemplo el sulfato de bario, puede ser eliminada de la solución de reacción por filtrado para su desmineralización.

Los compuestos de la fórmula (I) ó (II) conseguidos

de esta manera tienen propiedades físico químicas mostradas en la siguiente tabla I.

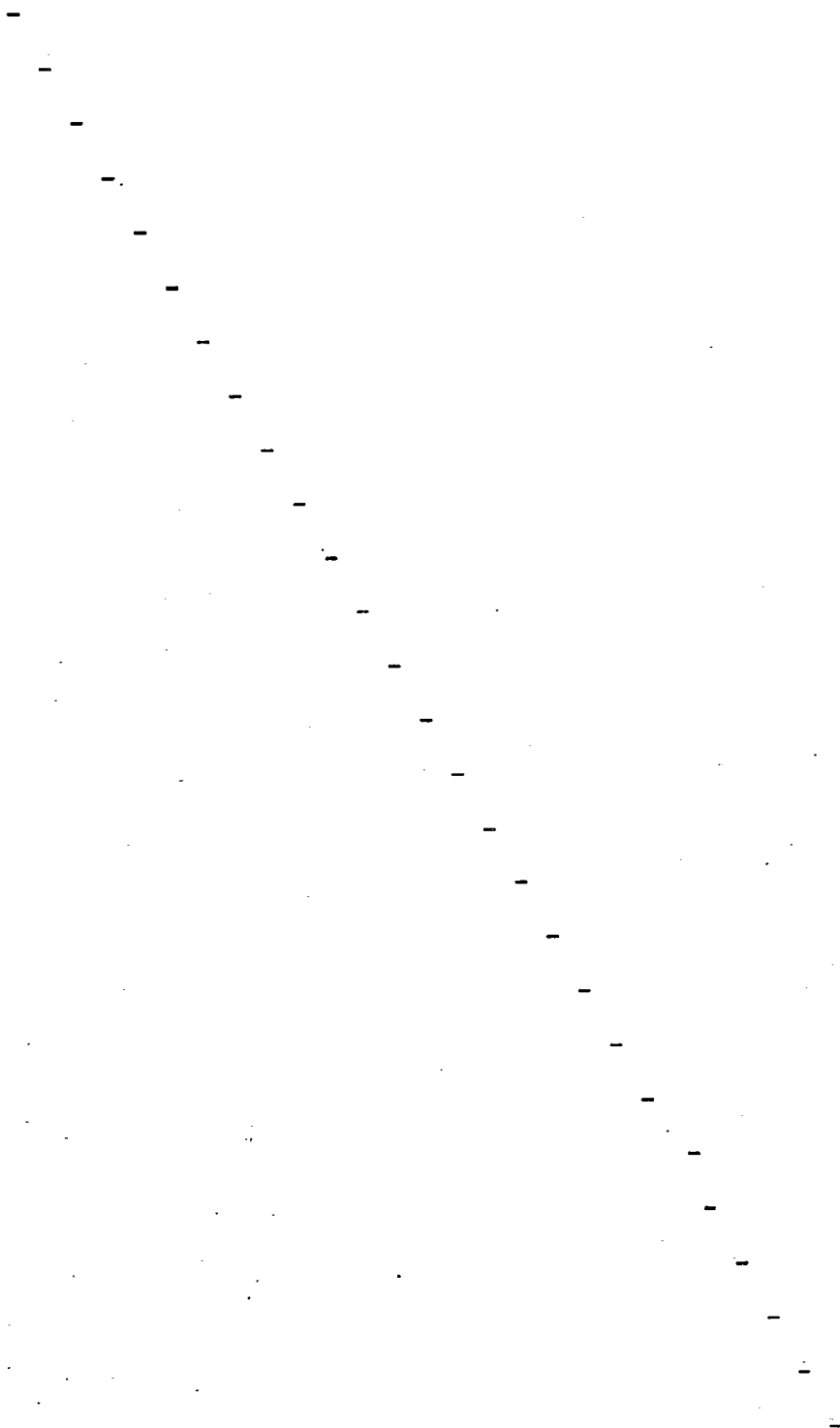


Tabla 1.

	colina L-AMPB	colina DL-AMPB	colina SF-1293
1) Aspecto	polvo blanco	polvo blanco	polvo blanco
2) Punto de fusión	sinterizado a 135º C fundido a 175-178º C	sinterizado a 105º C fundido a 152-157º C	fundido a 110-112º C
3) Fórmula molecular	$C_{10}H_{25}N_2O_5P$	$C_{10}H_{25}N_2O_5P$	$C_{16}H_{35}N_4O_7P$
4) Análisis elemental (%)	C, 42.20; H, 8.83 N, 9.81; P, 10.98	C, 42.18; H, 8.82 N, 9.79; P, 10.97	C, 45.02; H, 8.23 N, 13.10; P, 7.33
5) Poder rotatorio específico	$[\alpha]_D^{20} -13.8\alpha$ (C=1, metanol)	$[\alpha]_D^{23} 0.0\alpha$ (C=1, metanol)	$[\alpha]_D^{22} -1.2\alpha$ (C=1, metanol)
6) Absorción rayos UV	absorción terminal	absorción terminal	absorción terminal
7) Absorción rayos IR	mostrada en Fig. 1	mostrada en Fig. 2	mostrada en Fig. 3

8) Espectometría de masas m/e	285 (M+1)	285 (m+1)	
9) Solubilidad (mg/ml)	95 (etanol)	164 (etanol)	310 (etanol)
10) Cromatografía de capa delgada de celulosa (R <sub>f</sub> )	0.31	0.31	0.58

- Las sustancias preparadas por los tratamientos anteriormente mencionados se confirmaron ser compuestos unitarios representados por las fórmulas (I) ó (II) mediante análisis de espectrómetro de masas y cromatográfico de capa delgada. Especialmente la colina AMPB da lugar a una punta iónica molecular protonada  $(M+1)^+$  para  $m/e$  285 por cromatometría de masa por desadsorción de campo, sugiriendo que la colina AMPB es un compuesto unitario. Además, la colina AMPB da un sólo punto a  $R_f$  0.31 por cromatografía de capa delgada
5. de celulosa (disolvente de desarrollo: etanol/agua= 4:1)
10. detectada con reactivos de ninidrina y reactivo Dragendorff, sugiriendo que la AMPB es un compuesto unitario. En este caso el AMPB y las sustancias que contienen AMPB muestran un color de reacción violeta azulado con el reactivo de ninidrina,
15. mientras que las sustancias que no contienen AMPB no lo dan. De manera similar, la colina y las sustancias que contienen colina muestran color de reacción pardo rojizo con el reactivo Dragendorff mientras que la AMPB no lo da.

- Si bien los compuestos de la invención absorben
20. humedad incidentalmente después de un periodo largo de almacenamiento, pueden ser útiles para herbicidas estables formulándolos de forma líquida, en formulación en polvo, gránulos finos, polvo humectable o similares tal como se muestra en la descripción siguiente.

25. En años recientes, el crecimiento de plantas perennes ha constituido un problema no solamente en tierras no destinadas a cultivo sino también en campos de arroz, tierras altas, huertos y prados. La base de las plantas

perennes se encuentra en su parte subterránea, es decir rizomas, tubérculos, bulbos o raíces. Estos almacenan nutrientes en importante cantidad y muestran una fuerte germinación reproductiva. No se puede conseguir un control completo de

5. las plantas perennes meramente exterminando las partes superiores o aéreas debido a la emergencia de nuevos cuerpos procedentes de las partes subterráneas. Sin embargo se puede conseguir inhibiendo la reproducción.

- Por lo tanto las plantas perennes tienen una
10. resistencia mucho más fuerte a los herbicidas que las hierbas de ciclo anual. En las tierras de cultivo dichas plantas se propagan mediante sus órganos de propagación clónica de las partes subterráneas, finamente divididas y distribuidas por el cultivo, agitación y movimiento del suelo. Hasta el
15. momento se ha conocido la N-fosfometilglicina (a la que se hará referencia como glifosato) para el control de plantas perennes pero tiene la desventaja de que no es muy efectivo para plantas de hojas anchas. Por lo tanto se ha deseado disponer herbicidas con un amplio espectro herbicida y que
20. presenten efectos excelentes. También ha constituido un problema grave el control de matorrales en tierras no cultivadas, prados y bosques. Por ejemplo, en tierras forestales, plantas perennes grandes tales como la miyakoza (Sasa nipponica Makino y Shibata) y eulalia (Miscanthus
25. sinensis Andress) y matorrales tales como kumaichigo (Rubus crataegifolius Bunge), castaño (Castanea crenata Sieb et Zucc.) y el matorral de arándano japonés (Viburnum dilatatum Thunb.) predominan sobre el cedro japonés (Cryptomeria

japonica D. Don) y el ciprés japonés (*Chamaecyparis obtusa* Endl.) en competencia en cuanto a sustancias nutrientes, agua y luz. Asimismo en los prados el control de los matorrales constituye un problema. Hay pocos herbicidas efectivos para los matorrales puesto que es difícil su control. Es decir, al revés de lo que ocurre con las plantas herbáceas, los matorrales poseen una corteza dura que impide la penetración de agentes de control, poseyendo un mecanismo desarrollado de reproducción en las ramas incluso después de la defoliación y de manera general son más grandes que las plantas herbáceas.

Los compuestos de la presente invención muestran efectos herbicidas excelentes mediante tratamientos foliares o de suelo. Particularmente, si se someten a aplicación foliar en plantas anuales y perennes así como matorrales, muestran no solamente unos efectos fuertes de contacto sino que se transponen en las plantas y matan el punto de crecimiento, mostrando por lo tanto las siguientes propiedades superiores.

A saber, matan hierbas de ciclo anual que poseen capacidad notable de reproducción tales como hierba maná (*Digitaria adscendens* Henr.) y hierba "cockspar" (*Echinochloa Crus-galli* P.Beauv.) e inhiben su reproducción. Cuando se aplican de forma foliar a plantas perennes se transponen a las partes subterráneas tales como rizomas, tubérculos, bulbos, grano o raíz que son la base de la vida de las plantas perennes y matan las partes subterráneas. Como resultado de ello, las plantas perennes quedan controladas por aplica-

ción foliar, impidiendo la reproducción de partes subterráneas lo cual es lo más difícil pero lo más importante en el control de plantas perennes.

- Hay pocos herbicidas conocidos para controlar los matorrales o arbustos de forma efectiva. Cuando los componentes de la invención se aplican de manera foliar, se trasladan a todas las partes de la planta, mostrando efectos de exterminio fuertes y efectos inhibidores de la reproducción. Los efectos inhibidores de la reproducción para plantas y arbustos o matorrales por la acción de los compuestos de la presente invención son superiores a los del glifosato en los puntos siguientes. Especialmente, los compuestos de la invención son más efectivos que el glifosato a concentraciones menores.

15. Mientras el glifosato tiene unos efectos herbicidas reducidos en cuanto a plantas de hoja ancha y matorrales, los compuestos de la invención muestran actividad muy fuerte en cuanto a casi toda la totalidad de plantas y matorrales excepto el ciprés japonés y tienen un espectro herbicida extremadamente amplio.

20. Cuando se comparan las actividades herbicidas de la colina AMPB y la colina SF-1293 con las de la sal monosódica de ácido 2-amino-4-metilfosfinobutanóico o una sal de monodietanol amonio del ácido 2-amino-4-metilfosfinobutanóico o una sal monosódica de (L-2-amino-4-metilfosfinobutiril)-L-alanil-L-alanina o sal de monodietilamonio de (L-2-amino-4-metilfosfinobutil)-L-alanil-L-alanina, respectivamente, los compuestos de la invención son superiores a los

- herbicidas anteriormente conocidos con respecto tanto a efectos de exterminio de las partes aéreas como en lo que hace a los efectos de inhibición de la reproducción. En particular, sus diferencias se pueden observar en los efectos de inhibición de la reproducción mostrados en los siguientes experimentos. Por ejemplo la colina L-AMPB es el doble efectiva que las sales monosódicas o de monodietil amonio del ácido L-2-amino-4-metilfosfinobutanóico, tal como se muestra en el experimento 1.
- 5.
10. Otro problema en el control de plantas es que el periodo de florecimiento de las plantas, es decir, el periodo cuando el control de la planta se requiere en mayor grado, coincide con la estación lluviosa. Habitualmente es difícil en la estación lluviosa el rociar herbicidas aprovechando el buen tiempo. Los herbicidas aplicados tienden a ser arrastrados con la lluvia que cae poco tiempo después de la aplicación.
- 15.
20. Una de las características de los compuestos de la presente invención es que pueden ser fácilmente absorbidos y pueden penetrar en las plantas después de la aplicación foliar y no quedan influenciadas por la lluvia. En otras palabras, los compuestos de la presente invención tienen una resistencia completa a la lluvia. Esta característica hace que los compuestos de la presente invención sean
25. ventajosos en condiciones en las que el metabolismo de las plantas se encuentra en un nivel bajo y se inhibe la absorción y penetración de herbicidas o cuando son rociadas a temperatura baja o en una fase última de crecimiento de las plan-

tas por tratamiento de otoño.

Tal como se ha mencionado antes, los compuestos de la invención tienen efectos herbicidas fuertes para la mayor parte de plantas de ciclo anual y perennes así como matorrales, excepto el ciprés japonés y por lo tanto se pueden utilizar solo para el control de todas clases de plantas y matorrales. Además, pueden inhibir la reproducción y recuperación de plantas y matorrales y poseen un valor práctico muy elevado.

10. El desarrollo de tierras forestales y el control de plantas salvajes en las mismas constituyen un trabajo difícil. De acuerdo con ello ha constituido un problema la disminución reciente en el número de trabajadores dedicados a dicha labor.

15. Los compuestos objeto de la presente invención son adecuados para el desarrollo de tierras forestales, puesto que, tal como se ha indicado anteriormente, poseen fuertes efectos herbicidas para las plantas perennes de grandes dimensiones y matorrales. Dado que no tienen fitotoxicidad para los llamados cipreses japoneses, se pueden utilizar como herbicidas selectivos en tierras forestales a base de cipreses japoneses, para controlar las plantas salvajes en los mismos.

20. Los compuestos de la presente invención se pueden formular de manera fácil en polvo y gránulos finos que se utilizan de manera habitual en tierras forestales.

25. Ello se justifica por la dificultad de conseguir agua en las tierras forestales y que las formulaciones de

referencia no provocan fitotoxicidad en los árboles con hoja acicular tales como cedro japonés debido a la reducida adherencia. Se debe comprender por lo tanto que los compuestos de la invención se pueden utilizar no solamente en

5. tierras forestales a base de ciprés japonés sino también en tierras forestales a base de cedro japonés para el control de plantas salvajes, por formulación adecuada.

Hay pocos herbicidas efectivos simultáneamente para plantas salvajes y para matorrales. Por ejemplo, si bien

10. el sodio 2,2,3,3-tetrafluoropropionato es un herbicida para tierras forestales efectivo para la eulalia y bambú, no es tan efectivo para matorrales. De acuerdo con ello, los matorrales tales como kumaichigo, castaño y arándano japonés empiezan a crecer después de efectuado el control de la

15. eulalia y el bambú. Como resultado, se hace necesario utilizar un herbicida para controlar el crecimiento de matorrales.

Por el contrario los compuestos objeto de la presente invención pueden exterminar tanto las plantas salvajes

20. como los matorrales e inhiben la reproducción y recuperación durante un largo período de tiempo. Por lo tanto se puede decir que los compuesto objeto de la presente invención son herbicidas que marcan una época.

Si bien los componentes de la invención pueden tener efectos en plantas durante un largo período de tiempo,

25. pueden asimismo ser inactivados en el suelo de manera comparativamente rápida. De acuerdo con ello, pueden controlar las plantas salvajes en tierras altas durante un largo

período cuando se aplican antes de sembrar sin ninguna fitotoxicidad para las plantas sembradas. Cuando se utilizan en campos de arroz mediante tratamiento de otoño después de la cosecha para controlar las plantas perennes o similares, se transponen a las plantas e inhiben la reproducción de las partes subterráneas en la primavera siguiente.

Dado que quedan inactivados de manera comparativamente rápida en el suelo, absorbidos en la superficie del mismo, también se pueden aplicar en los huertos. Es decir, si se usan en los huertos para el control de las hierbas o plantas salvajes, no provocan fitotoxicidad alguna a las plantas cultivadas puesto que no se absorben por las raíces de las plantas.

Los compuestos de la invención también se pueden aplicar en diferentes sitios, además de tierras forestales y tierras de cultivo.

Por ejemplo, frecuentemente los matorrales crecen alrededor de los prados. Además plantas salvajes tales como la bardana amarga (*Rumex obtusifolius* L.) crecen en competición con las plantas de forraje. De ello se puede anticipar que la calidad de la leche producida por el ganado es inferior si se alimenta con dicho tipo de plantas salvajes.

Además, las plantas salvajes que poseen pinchos tales como warunasubi (*Solanum carolinense* L.) pueden producir daños en el ganado. Los componentes objeto de la presente invención pueden exterminar los matorrales y las plantas salvajes entre las plantas forrajeras mediante tratamiento puntual.

Además, los compuestos de la invención se pueden



Tabla 2.

	Colina DL-AMPB		Colina L-AMPB		Colina SF-1293	
	Formulación polvo	Formulación líquido	Formulación polvo	Formulación líquido	Formulación polvo	Formulación líquido
Ejemplo de plantas salvajes y matorrales	25 a 2000	25 a 1000	10 a 1000	10 a 500	25 a 1600	25 a 800
Plantas de crecimiento anual y plantas perennes de menos de 1 metro de altura tales como santónico, bardana rizada y enea ("nutsedge")						
Plantas perennes de más de 1 metro de altura tales como miyakoza y eulalia y pequeños matorrales tales como azalea cérea y kumaichigo	75 a 3200	75 a 1600	35 a 1600	35 a 800	75 a 2000	75 a 1000
Grandes matorrales tales como castaño y roble e inhibición de nuevos brotes de tocones grandes	150 a 6400	150 a 3200	75 a 3200	75 a 1600	150 a 4000	150 a 2000

Nota: En la tabla la cantidad de herbicida a aplicar se indica en gramos por 10 áreas.

Los compuestos de la invención pueden controlar de manera eficaz no solamente las plantas de tierras altas y

5. tierras bajas sino también las algas y plantas acuáticas más altas. En este caso se indica como "plantas acuáticas más altas" las plantas acuáticas que desde el punto de vista taxonómico son más altas que las algas.

- Entre ellas se incluyen por ejemplo plantas sumergidas completamente en agua y que extienden las raíces por debajo del fondo del agua así como aquéllas que emergen parcialmente fuera de la superficie del agua y las que flotan en el agua. Las plantas acuáticas aportan varias desventajas tal como se mencionan a continuación. Por ejemplo, si
10. se reproducen las plantas salvajes en un curso de agua, la proporción de flujo en cursos de agua disminuye en comparación con lo previsto. Esto provoca sedimentación de tierras y arenas, cambios en la temperatura del agua, aumento de la erosión en el curso del agua, interrupción de transportes
15. del río y disminución en el número de los peces. También es sabido que las plantas acuáticas que flotan y que crecen en la superficie del agua tales como jacintos de agua (*Eichhornia crassipes* Solms Laub.), presentan serios problemas en cuanto a las funciones de suministro de agua y drenaje en
20. canales, lagos y pantanos, así como en el agua de irrigación. De hecho, los jacintos de agua son una planta seriamente dañina en los cursos de agua especialmente en zonas tropicales y subtropicales.
- 25.

Además, el crecimiento de plantas acuáticas puede hacer imposible la natación y la pesca en lagos y pantanos y puede restringir fuertemente la utilidad del agua para usos industriales y turísticos.

5. Los compuestos de la invención pueden exterminar cualquier tipo de plantas acuáticas, incluyendo los jacintos de agua que es como se ha dicho una planta perenne dañina a escala mundial en los cursos de agua y pueden inhibir la reproducción del mismo sin toxicidad alguna para los peces. La
10. excelente actividad herbicida de los compuestos de la invención se relaciona con la superior penetración y absorción en la superficie de las plantas y translocación en las plantas después de la penetración. En caso de plantas perennes tales como jacintos de agua, los compuestos de la invención
15. inhiben completamente la reproducción de nuevas hojas desde la base, llevando a la muerte de las mismas.

- Los inventores han descubierto además que los compuestos de la invención pueden controlar de manera efectiva amplias variedades de plantas sumergidas si se disuelve en
20. agua tranquila con una concentración determinada, inhibiendo la reproducción de dichas plantas. Además, los compuestos de la invención pueden controlar las algas tales como las "espumas verdes" (pond scum) de pantanos o estanques (Spirogyra) y diatomeas (Diatomaceae).

25. La mayor ventaja de los compuestos de la invención cuando se aplican a las plantas acuáticas es que presentan una toxicidad muy baja a los peces ( $LC_{50} > 20\text{ppm}$ ) y muestran una excelente selectividad entre peces y plantas y algas pa-

ra las cuales se requiere control. Este hecho hace que los compuestos de la invención sean interesantes para el uso práctico como herbicida de plantas acuáticas.

5. Cuando los compuestos de la invención se aplican de manera foliar a las plantas acuáticas que flotan en la superficie del agua o que crecen sobre el agua y que extienden las raíces debajo del fondo del agua, se diluyen en el agua y no dan toxicidad alguna a los peces.

10. Además, si los compuestos de la invención se formulan en una forma fluida tal como se da a conocer en la Patente Japonesa publicada 41-10037/1965 titulada "Esparcido de compuestos insecticidas en la superficie del agua" forman una capa delgada alrededor de la superficie del agua durante un cierto período y son absorbidas de manera acelerada por las plantas salvajes que crecen alrededor de la superficie del agua y al mismo tiempo, no son transmitidas a los peces. Así pues, el aumento de la efectividad y la prevención de toxicidad a los peces se pueden alcanzar de manera simultánea.

20. La cantidad de compuestos de la invención necesarios para controlar las plantas acuáticas varía teniendo en cuenta diferentes condiciones. En caso de aplicación foliar, se pueden controlar las plantas acuáticas y las algas esparciendo una solución que contiene 0,01 a 1.0% de ingrediente activo en una cantidad comprendida entre 25 y 250 litros por 10 áreas. En caso de aplicación sumergida, las plantas acuáticas y las algas pueden ser exterminadas manteniendo la concentración de ingrediente activo en aguas tranquilas

entre 0,1 y 20 ppm.

Para el control de plantas y matorrales de tierras altas y bajas así como plantas y algas acuáticas, los compuestos de la invención se pueden formular de distintas

5. maneras, con diluyentes apropiados, tales como formulación líquida, formulación soluble en agua, polvo humectable, concentrado emulsificante, formulación en polvo, gránulos finos y similares. Las formulaciones pueden contener surfactantes tales como octilfenil polioxietanol, polioxietilen dodecil éter, ester del ácido graso polioxietilen sorbitan, polioexitilen alcilaril eter o similares, para mejorar la extensión, propiedades adhesivas o dispersantes y asegurar los efectos o incrementarlos.

15. Las formulaciones pueden contener además otros herbicidas tales como agentes inhibidores de la germinación y agentes de aplicación foliar para incrementar los efectos de los compuestos de la invención y prolongar el período de control de los mismos.

#### BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

20. La figura 1 muestra el espectro de infrarrojos de productos conseguidos en el preparado 1, o sea colina del ácido L-2-amino-4-metilfosfinobutanoico. La figura 2 muestra el espectro de infrarrojos del producto conseguido en el preparado 2, o sea colina del ácido DL-2-amino-4-metilfosfinobutanoico. La figura 3 muestra el espectro de infrarrojos del producto conseguido en el preparado 3, o sea colina de la (L-2-amino-4-metilfosfinobutiril)-L-alanil-L-alanina.

DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERENTE

La invención se explica de manera adicional con los preparados, formulaciones y experimentos siguientes que no restringen de modo alguno el alcance de la invención. Los porcentajes y partes indicados lo son en peso si no se indica lo contrario.

Preparado 1. Colina del ácido L-2-Amino-4-metilfosfino-butanoico.

10. Se disolvieron 3,55 g. de ácido L-2-amino-4-metilfosfinobutanoico en 50 ml de agua hervida y enfriada posteriormente añadiéndose 2,38 g. de colina a la misma. La mezcla se concentró y el residuo resultante se disolvió en 50 ml de etanol. Se separó un precipitado blanco añadiendo 500 ml de etil acetato. El producto sobrenadante se eliminó por decantación y el precipitado se lavó con una pequeña cantidad de etil acetato y se secó en vacío sobre pentóxido fosforoso, proporcionando 4,5 g. de colina del ácido L-2-amino-4-metilfosfinobutanoico en forma de polvo blanco.

Punto de fusión 175 - 178º C.

20. Análisis elemental (%) para  $C_{10}H_{25}N_2O_5P$ ;  
Calculado C, 42.25; H, 8.86; N, 9.85; P, 10.90  
Hallado C, 42.20; H, 8.83; N, 9.81; P, 10.98  
Espectro IR, el que se muestra en la figura 1.

25. Preparado 2, Colina del ácido DL-2-Amino-4-metilfosfinobutanoico

Se disolvieron 2,49 g. de la sal del ácido DL-2-amino-4-metilfosfinobutanoico en 25 ml de agua y se añadieron 1,52 gr. de sulfato colina al mismo.

El precipitado del sulfato de bario resultante se separó por filtrado y el filtrado se condensó. El residuo se disolvió en 25 ml de etanol y se separó un precipitado blanco añadiendo 250 ml de acetona. El producto sobrenadante se eliminó por decantación y el precipitado se lavó con una pequeña cantidad de acetona y se secó en vacío sobre pentóxido fosforoso, suministrando 2,75 gramos de la colina del ácido DL-2-amino-4-metilfosfinobutanóico en forma de polvo blanco.

10. Punto de fusión 152-157º C  
Análisis elemental (%) para  $C_{10}H_{25}N_2O_5P$ ;  
Calculado C, 42.25; H, 8.86; N, 9.85; P, 10.90  
Hallado C, 42.18, H, 8.82; N, 9.79; P, 10.97  
Espectro IR, el que se muestra en la figura 2.

15. Preparado 3. (L-2-amino-4-metilfosfinobutiril)-L-alanil-L-alanina colina.

Se disolvieron 2,33 gr. de (L-2-amino-4-metilfosfinobutiril)-L-alanil-L-alanina en 25 ml de agua hervida y enfriada y se añadieron 1,21 gr. de colina. La mezcla se concentró y el residuo se disolvió en 25 ml de metanol.

20. Se separó un precipitado blanco añadiendo 50 ml de eter. El producto sobrenadante se descartó por decantación y el precipitado se lavó con una pequeña cantidad de eter y se secó sobre pentóxido fosforoso, dando lugar a 4,26 gr. de (L-2-amino-4-metilfosfinobutiril)-L-alanil-L-alanina colina en forma de polvo blanco.

Punto de fusión 110º C

Análisis elemental (%) para  $C_{16}H_{35}N_4O_7P$ ;

Calculado C, 45.07; H, 8.27; N, 13.14; P, 7.26

Hallado C, 45.02; H, 8.23; N, 13.10; P, 7.33

Espectro IR tal como se muestra en figura 3.

Formulación 1. Formulación en polvo.

5. Se pulverizaron 4,0% de colina L-AMPB, 95,0% de talco y 1,0% de polvo fino de ácido silícico anhidro y se mezclaron en formulación en polvo. Después de su aplicación a plantas salvajes y matorrales de tierras altas y tierras bajas se sometió a aplicación foliar.

10. Formulación 2. Formulación líquida.

- Se disolvieron 30,0% de colina SF-1293, 15,0% de octilfenil polioxietanol, 0,15% de metil p-hidroxibenzoato y 54.85% de agua y se mezclaron para constituir una formulación líquida. Después de su aplicación a tierras altas y tierras bajas en plantas y matorrales se diluyó con agua y se sometió a aplicación foliar.

Formulación 3. Polvo humectable.

20. Se pulverizaron 45,0% de colina DL-AMPB, 50,0% de tierra de diatomeas y 5,0% de surfactante no iónico/aniónico, se mezclaron de forma homogénea y con elevado grado de finura constituyendo un polvo humectable. Después de su aplicación a plantas de tierras altas y de tierras bajas y matorrales se diluye con agua y se somete a aplicación foliar.

Formulación 4. Formulación líquida.

25. Se disolvieron 30,0% de colina DL-AMPB, 15,0% de octilfenil polioxietanol, 0,15% de metil p-hidroxibenzoato y 54,85% de agua y se mezclaron para constituir una formulación líquida. Después de su aplicación a plantas acuáticas

se diluye con agua y se somete a aplicación foliar o sumergida.

Formulación 5. Polvo humectable.

5. Se pulverizaron 50,0% de colina L-AMPB, 45,0% de tierra de diatomeas y 5,0% de surfactante no iónico/aniónico y se mezclaron de manera homogénea, para constituir un polvo humectable.

Después de su aplicación a plantas acuáticas se diluye con agua y se somete a aplicación foliar o sumergida.

10. Formulación 6. Formulación en polvo.

Se pulverizaron 5,0% de colina SF-1293 y 95% de talco y se mezclaron de manera homogénea constituyendo una formulación en polvo. Después de su aplicación a plantas acuáticas se somete como tal a aplicación foliar en una cantidad de 0,4-6 kg. por 10 áreas.

Los siguientes son experimentos de la invención.

El detalle de las observaciones hechas en los siguientes experimentos de la invención fueron los siguientes:

	<u>Índice de exterminio</u>	<u>Daño en las hojas (%)</u>
20.	0	0
	1	20%
	2	40%
	3	60%
	4	80%
25.	5	100%

Cuatro meses después del tratamiento se hizo una evaluación de la inhibición de la reproducción expresada en términos de símbolos desde (-) a (+++), significando el sím-

- bolo (-) no reproducción, es decir supresión completa de la reproducción, (±) supresión notable de la reproducción; (+) supresión considerable de la reproducción; (++) supresión media de la reproducción y (+++) ninguna supresión de la reproducción.
5. reproducción.

Experimento 1.

- Los compuestos de la invención y otros compuestos de comparación relacionados en la tabla 3 diluyeron a las concentraciones prescritas y se rociaron sobre plantas salvajes de crecimiento natural mediante aplicación foliar en cantidades de 150 litros por 10 áreas.
- 10.

Se añadió como surfactantes 10% de octilfenil polioxietanol.

- El índice de exterminio (0 ningún efecto; 5 exterminio) después de 21 días y el efecto de inhibición de la reproducción (- ninguna reproducción; +++, reproducción máxima) después de dos meses (hierba maná y hierba "cockspar") y 4 meses (otras plantas). Los resultados de la determinación efectuados se muestran en la tabla 3.
- 15.

Tabla 3

Compuesto y concentración (%)	Indice de exterminación de las partes aéreas									Efecto inhibidor de la reproducción									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
Sal monosódica del ácido L-2-amino-4-metilfosfinobutanoico	3	3	3	1	3	3	3	2.5	3	+++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++
0.05																			
0.1	4.5	4.5	5	3	5	5	4.5	4.5	5	±	±	+	+	+	++	+	-	-	-
0.2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-	±	±	±	+	-	-	-	-
Sal monosódica del ácido DL-2-amino-4-metilfosfinobutanoico	1	1	1	0	2	2	1	1	2	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++
0.05																			
0.1	3	3	3	1	4	5	3	3	4	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	++
0.2	4.5	4.5	5	3	5	5	4.5	5	5	±	±	++	+	+	+++	+	-	-	-
Sal monosódica de (L-2-amino-4-metilfosfinobutil)-L-alanil-L-alanina	1	1	3	1	3	3	1.5	2	4	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
0.05																			
0.1	3	3	4	2	4	5	3.5	4	5	++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+	++
0.2	4	4	5	3	5	5	5	5	5	±	±	±	+	+	+++	+	-	-	-
Sal monodietanolamónica del ácido L-2-amino-&-metilfosfinobutanoico	3	3	3	1	3	3	3	3	3	++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++
0.05																			
0.1	5	5	5	3	5	5	5	5	5	-	-	+	+	+	++	-	-	-	-
0.2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-	±	±	±	+	-	-	-	-
Sal monodietanolamónica del ácido DL-2-amino-4-metilfosfinobutanoico	1	1	1	0	2	2	1	1	2.5	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
0.05																			
0.1	3	3	3	1	4	4	3	3	4	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	++
0.2	5	5	5	3	5	5	5	5	5	-	-	++	+	+	+++	-	-	-	-



Notas:

- A: hierba maná (*Digitaria adsceudes* Henr.)  
B: hierba "cockspar" (*Echinochloa Crus-galli* P.Beauv.)  
C: yabugarashi (*Cayratia japonica* Houtt.)  
5. D: "enea" púrpura (*Cyperus rotundus* L.)  
E: warunasubi (*Solanum carolinensis* L.)  
F: corregüela de setos (*Calystegis hederacea* Wall.)  
G: trebol blanco (*Trifolium repens* L.)  
H: azumanezasa (*Pleioblastus* Chino Makino)  
10. I: chigaya (*Imperata cylindrica* Beauv.)

Experimento 2.

- Los componentes de la invención y otros compuestos relacionados en la tabla 4 se diluyeron a las concentraciones prescritas y se rociaron a matorrales por aplicación foliar en una zona forestal a base de cipreses japoneses en una proporción de 150 litros por 10 áreas.
- 15.

Se determinó el índice de exterminio después de 30 días y 3 meses (0, ningún efecto; 5, muerte).

- Las alturas de las plantas fueron de 50-70 cm. para el ciprés japonés, aproximadamente 50 cm. para el castaño, 50-90 cm. para la miyakozaasa, aproximadamente 100 cm. para eulalia y 70-100 cm. para kumaichigo, respectivamente.
- 20.

Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

Compuesto y concentración (%)	Después de 30 días					Después de 3 meses				
	J	K	L	M	N	J	K	L	M	N
Sal monosódica del ácido L-2-amino-4-metilfosfinobutanoico	0	2	2	1	3	0	1	0	0	2
	0	5	4	3.5	4.5	0	5	5	4.5	5
	0	5	5	5	5	0	5	5	5	5
Sal monosódica del ácido DL-2-amino-4-metilfosfinobutanoico	0	0.5	0	0	1.5	0	0	0	0	0
	0	2	2	2.5	3	0	1	1	1	1
	0	5	4	4	4	0	5	5	5	5
Sal monosódica de la (L-2-amino-4-metilfosfinobutiril)-L-alanina	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0
	0	4	3	3	4	0	3	2	2	3
	0	5	4	4	4.5	0	5	4	4	5
Sal monodietanolamónica del ácido L-2-amino-4-metilfosfinobutanoico	0	2	2	1	3	0	1	1	1	2
	0	5	5	3.5	4.5	0	5	5	5	5
	0	5	5	5	5	0	5	5	5	5
Sal monodietanolamónica del ácido DL-2-amino-4-metilfosfinobutanoico	0	1	0	0	2	0	0	0	0	0
	0	2	2	3	3	0	1	1	1.5	1.5
	0	5	5	4	4	0	5	5	5	5
Sal Monodietanolamónica de la (L-2-amino-4-metilfosfinobutiril)-L-alanina	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0
	0	4	3	3	4	0	3	2	2	3
	0	5	4.5	4.5	5	0	5	4.5	4.5	5



Notas:

- J: ciprés japonés (*Chamaecyparis obtusa* Endle.)  
K: castaño (*Castanea crenata* Sieb et Zucc.)  
L: miyakoza (Sasa nipponica Makino et Shibata)  
5. M: eulalia (*Miscanthus sinensis* Andress.)  
N: kumaichigo (*Rubus crataegifolius* Bunge)

Experimento 3.

Los compuestos de la invención y otros compuestos relacionados en la tabla 5 se diluyeron a las concentraciones prescritas y se rociaron sobre matorrales de crecimiento natural en aplicación foliar, con una proporción de 150 litros por 10 áreas.

Se añadió 0,1% de octilfenil polioxietanol en función de surfactante. El índice de exterminación (0 ningún efecto; 5 exterminio) después de un mes y tres meses y el efecto inhibición de la reproducción (- ninguna reproducción; +++ reproducción máxima) se determinaron después de tres meses.

Los resultados se muestran en la tabla 5.







Notas:

- O: arándano silvestre japonés (*Viburnum dilatatum* Thunb.)  
P: kiichigo (*Rubus palmatsu* Thunb. forma *coptophyllus* Makino)  
5. Q: fresno japonés espinoso (*Xanthoxylum piperitum* DC.)  
R: arbusto lazo (*Stephanandra incisa* Zabel)  
S: yamazakura (*Prunus donarium* Sieb. var. *spontanae* Makino)  
T: azalea cérea (*Rhododendron Kaempferi* Planch.)  
10. U: roble (*Quercus serrata* Thunb)

Experimento 4.

Se puso agua en recipientes de plástico de 20 x 30 cm. y se añadió un fertilizante líquido.

- Se hicieron flotar dos jacintos de agua en cada  
15. recipiente. 0,1 ó 0,2% de cada uno de los surfactantes relacionados en la tabla 6 se añadieron a 0,1 ó 0,2% de soluciones acuosas de colina DL-AMPB. Cada solución se roció en aplicación foliar con una cantidad de 100 litros por 10 áreas. El índice de exterminio (0 ningún efecto; 20. 5 muerte) después de 21 días y tres meses y el efecto de inhibición de la reproducción (-, ninguna reproducción; +++, reproducción máxima) se determinaron después de tres meses. Los resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 6.

Concentración (%) de colina DL-AMPB		Después de 21 días		Después de 3 meses			
		0.1	0.2	0.1		0.2	
Surfactante y concentración (%)							
Monostearato de Polioxietilén sorbitan	0.1	2.5	4.5	2	++	5	-
	0.2	3	5	4	±	5	-
Monooleato de polioxietilén sorbitan	0.1	2.5	4.5	2	++	5	-
	0.2	3	5	4	±	5	-
Octilfenil polioxietanol	0.1	3	5	3	+	5	-
	0.2	3	5	4.5	±	5	-
Polioxietilén alkilaril eter	0.1	2.5	4.5	2	++	5	-
	0.2	3	5	4	±	5	-
Polioxietilén dodecil eter	0.1	2.5	4.5	2	++	5	-
	0.2	3	5	4	±	5	-
Ningun surfactante		2	4	1	+++	4.5	±
Ninguno		0		0 ++			

Experimento 5.

Se puso agua en recipientes de plástico de 20 cm. por 30 cm. y se añadió a los mismos un fertilizante líquido. Se hicieron flotar dos jacintos de agua en cada  
5. recipiente.

Se rociaron soluciones acuosas al 0,1 ó 0,2% de cada uno de los compuestos de la invención relacionados en la tabla 7, por aplicación foliar en una cantidad de 100 litros por 10 áreas. Como surfactante se añadió 0,1%  
10. de octilfenil polioxietanol.

El índice de exterminio (0 ningún efecto; 5, muerte) después de 21 días y tres meses así como el efecto inhibitor de la reproducción (-, ninguna reproducción; +++, reproducción máxima) se determinaron después  
15. de tres meses. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7.

Compuesto	Concentración (g)	Después de 21 días		Después de 3 meses		
		0.1	0.2	0.1	0.2	
		Colina SF-1293	4	5	4	5
Colina L-AMPB	5	5	5	5	-	
Colina DL-AMPB	3	5	3	5	-	
Sal monosódica de SF-1293	3	4.5	3	5	-	
Sal disódica	3	4.5	3	5	-	
Sal monopotásica	3	4.5	3	5	-	
Sal dipotásica	3	4.5	3	5	-	
Sal monodietilamónio	3	4.5	3	5	-	
Sal monodisopropilamónio	3	4.5	3	5	-	
Sal mono-n-butilamónio	3	4.5	3	5	-	
Sal diamónio	3	4.5	3	5	-	
SF-1293						
Sal monosódica	L-AMPB	4	5	4	5	-
Sal disódica	"	4	5	4	5	-
Sal monopotásica	"	4	5	4	5	-
Sal dipotásica	"	4	5	4	5	-
Sal monodietilamónica	"	4	5	4	5	-

Tabla 7. (cont.)

Sal monoisopropilamónica	I-AMPB	4	5	4	±	5	-
Sal mono-n-butilamónica	"	4	5	4	±	5	-
Sal diamónica	"	4	5	4	±	5	-
	L-AMPB	4	5	4	±	5	-
Sal monosódica	DL-AMPB	2	4	2	++	4	±
Sal disódica	"	2	4	2	++	4	±
Sal monopotásica	"	2	4	2	++	4	±
Sal dipotásica	"	2	4	2	++	4	±
Sal monodietilamónica	"	2	4	2	++	4	±
Sal monoisopropilamónica	"	2	4	2	++	4	±
Sal mono-n-butilamónica	"	2	4	2	++	4	±
Sal diamónica	DL-AMPB	2	4	2	++	4	±
Ninguna		0		0	++		

Experimento 6.

Se puso tierra de campo de arroz en recipientes de hormigón cuadrados de 50 cm. Se transplantaron omodaka (*Sagittaria trifolia* L.), urikawa (*Sagittaria pygmaea* Miq.), prog-bit (*Hydrocharis dubia*) y aginashi (*Sagittaria Aginashi* Makino) a continuación se vertió agua en la tierra hasta una profundidad de 5 cm.

A continuación se hicieron flotar sobre el agua jacinto de agua, "duckweed" grande (*Spirodela polyrhiza* Schleid.) y "duckweed" (*Lemna paucicostata* Hegelm).

Después de un mes se diluyeron los compuestos de la invención a las concentraciones prescritas según se indica en la tabla 8 y se rociaron con una cantidad de 100 litros por 10 áreas. Como surfactante se añadió 0,1% de octilfenil polioxietanol.

El índice de exterminio (0, ningún efecto; 5, muerte) después de 21 días y 3 meses así como el efecto inhibidor de la reproducción (-, ninguna reproducción; +++, reproducción máxima) se determinaron después de tres meses.

Los resultados se muestran en la tabla 8.



Notas:

- V: omodaka (*Sagittaria trifolia* L.)  
W: urikawa (*Sagittaria pygmaea* Miquel)  
X: prog-bit (*Hydrocharis dubia*)  
5. Y: aginashi (*Sagittaria Aginashi* Makino)  
Z: jacinto de agua (*Eichhornia crassipes* Solms)  
A': "duckweed" grande (*Spirodela polyrhiza* Sohleid.)  
B': "duckweed" (*Lemna paucicostata* Hegelm)

Experimento 7.

10. Se puso tierra negra en recipientes de hormigón cuadrados de 50 cm. y se echó agua en ellos hasta una profundidad de 50 cm. Se transplantaron Hornwort (*Ceratophyllum demersum* L.), stonewort (*Chara Braunii* Gmel.) y salvinia (*Salvinia natans* All.) y se hizo flotar en los  
15. recipientes espuma verde ("pond scum") (*Spirogira crassa* Kürtz) y diatomeas (*Bacillariophyta*).

Entonces los compuestos de la invención se aplicaron gota a gota en la superficie del agua, de manera que se obtienen las concentraciones en el agua

20. según se indica en la tabla 9.

Se determinó el efecto de control (0, ningún efecto; 5, control perfecto) después de 21 días y 3 meses mostrándose los resultados en la tabla 9.



Notas:

- C': hornwort (*Ceratophyllum demersum* L.)
- D': stonewort (*Chara Braunii* Gmel.)
- E': salvinia (*Salvinia natans* Allioni)
- 5. F': espuma verde de pantanos ("pond scum") (*Spirogyra crassa* Kütz.)
- G': diatomeas (Bacillariophyta)

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia del procedimiento descrito, será variable a los efectos de la actual Patente.

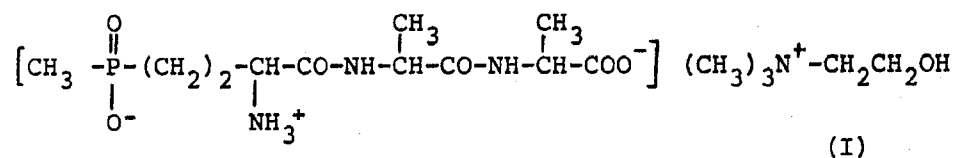
10.

N O T A

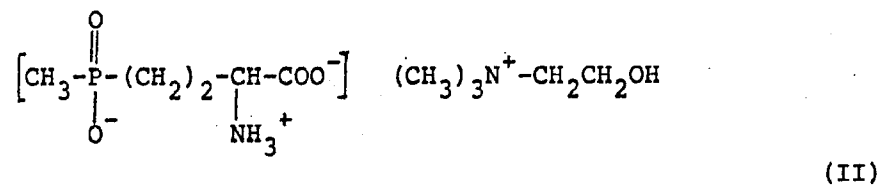
Se reivindica como objeto de esta Patente de Invención:

- 1.- Un procedimiento para la fabricación de herbicidas caracterizado por comprender la reacción de (2-amino-4-metilfosfinobutiril) alanilalanina o ácido 2-amino-4-metilfosfinobutanoico, con colina o por la reacción de sales metálicas de los mismas con una sal mineral de colina, dando como resultado:

10.



15.



20.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurran en la esencialidad de la Patente de Invención, definida en la anterior reivindicación, cuyo objeto es:

2.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE HERBICIDAS".

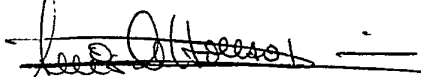
Consta la presente memoria de cuarenta y ocho  
hojas foliadas, mecanografiadas por una sola cara y de  
los dibujos unidos a la misma.

Barcelona, 11 JUN. 1979

P.A. de MEIJI SEIKA KAISHA LTD.

ALFONSO DURÁN

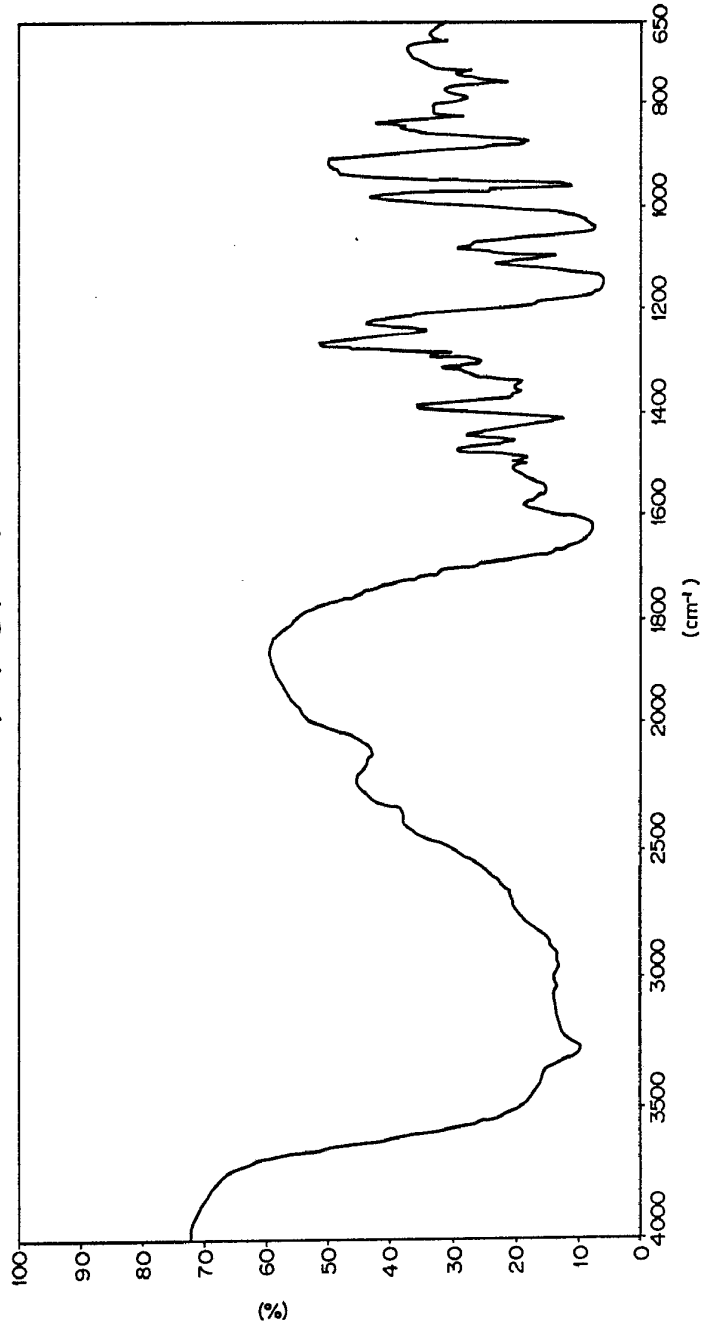
p. p.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Alfonso Durán', is written over a horizontal line.

Fdo. Luis A. Durán Moya

JR/cb/mp

FIG. 1



BARCELONA, 11 JUN. 1979  
P.A.

ALFONSO DURÁN  
P. P.

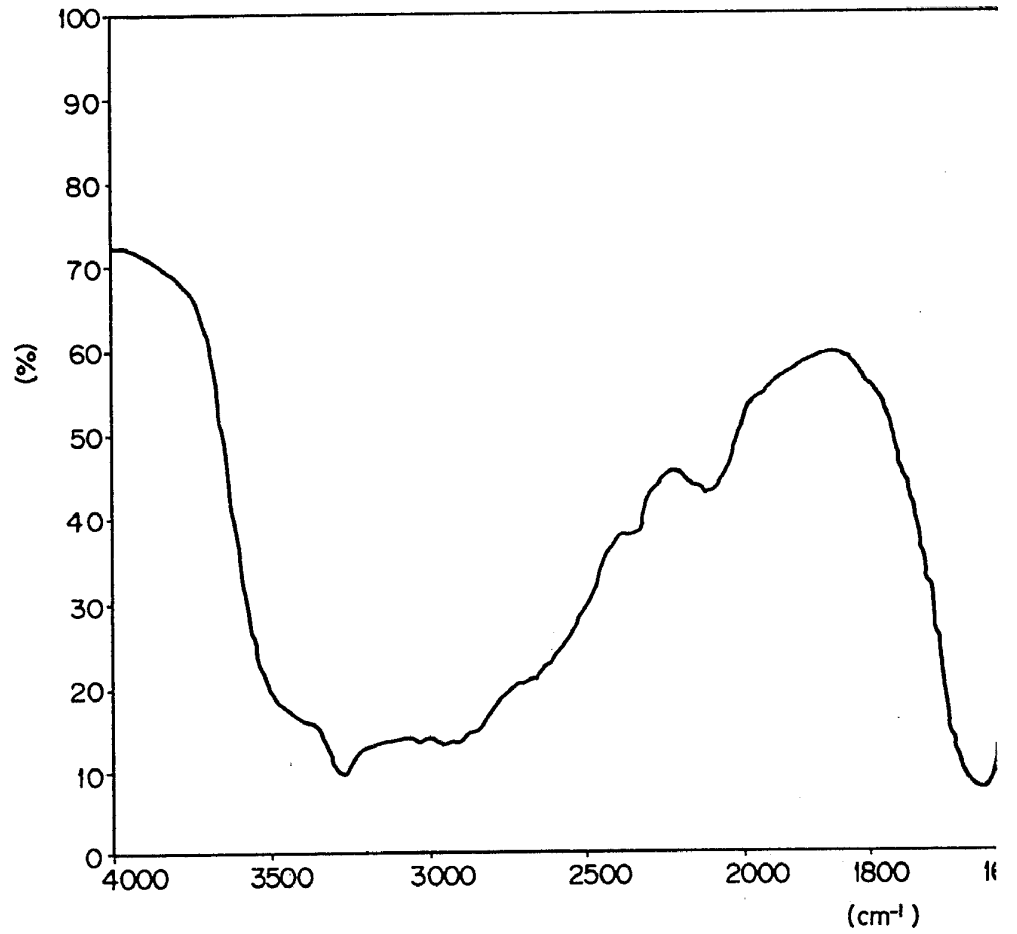
Fdo. Luis A. Durán Moyá

ESCALA VARIABLE

1  
4  
0  
1  
7

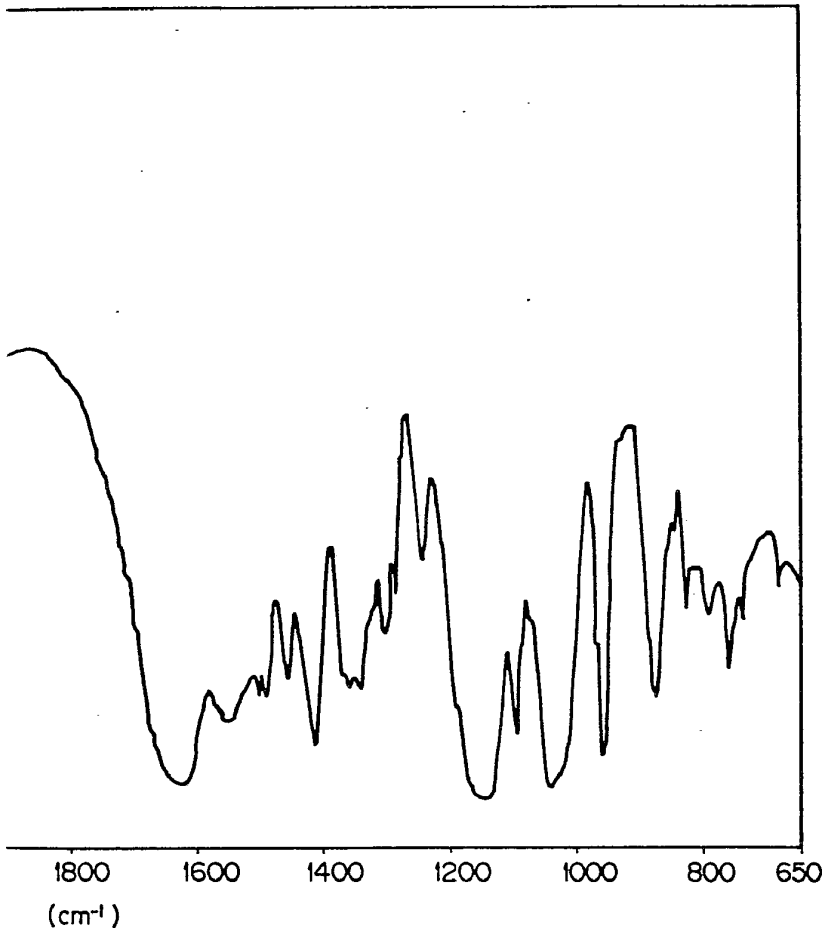
MEIJI SEIKA KAISHA LTD.

FIG. 1



ESCALA VARIABLE

IG. 1



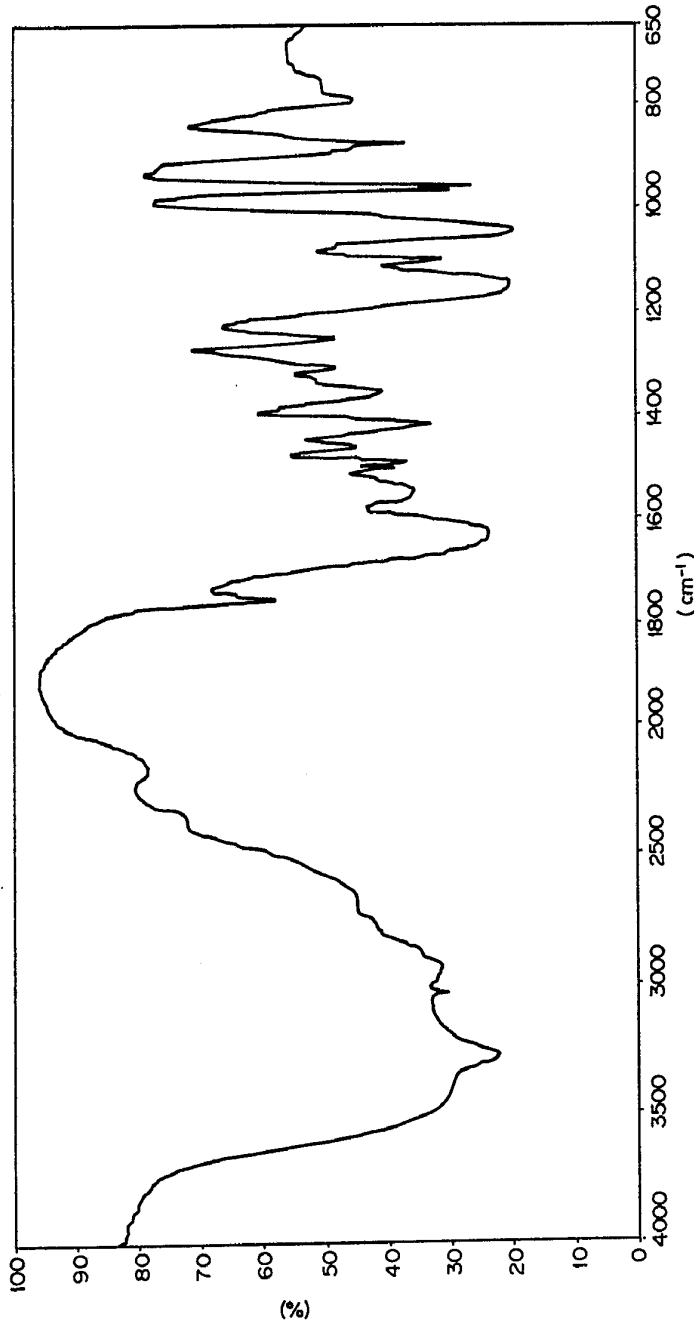
BARCELONA, 11 JUN. 1979  
P.A.

ALFONSO DURÁN


P. P.

Fdo.: Luis A. Durán Moya

FIG. 2



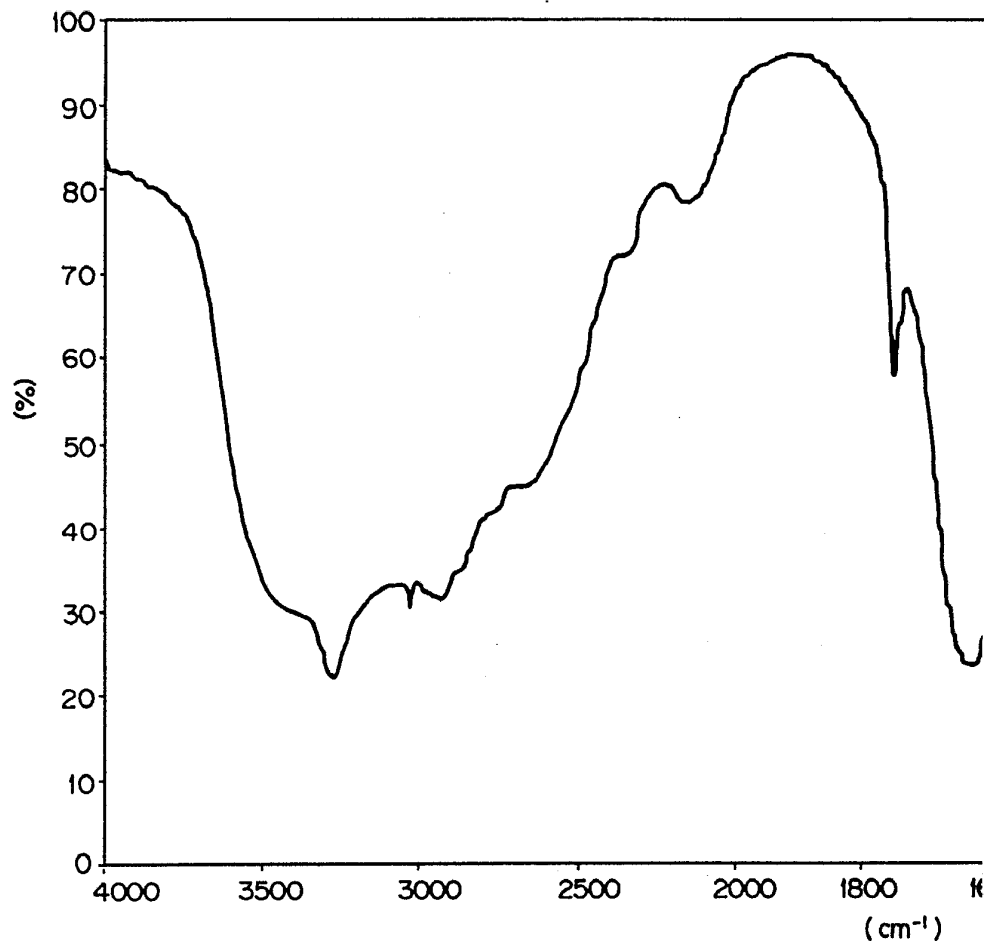
BARCELONA, 11 JUN. 1979  
P.A. ALFONSO DURÁN  
P. P.

  
Fdez. Luis A. Durán Moya

4  
0  
9

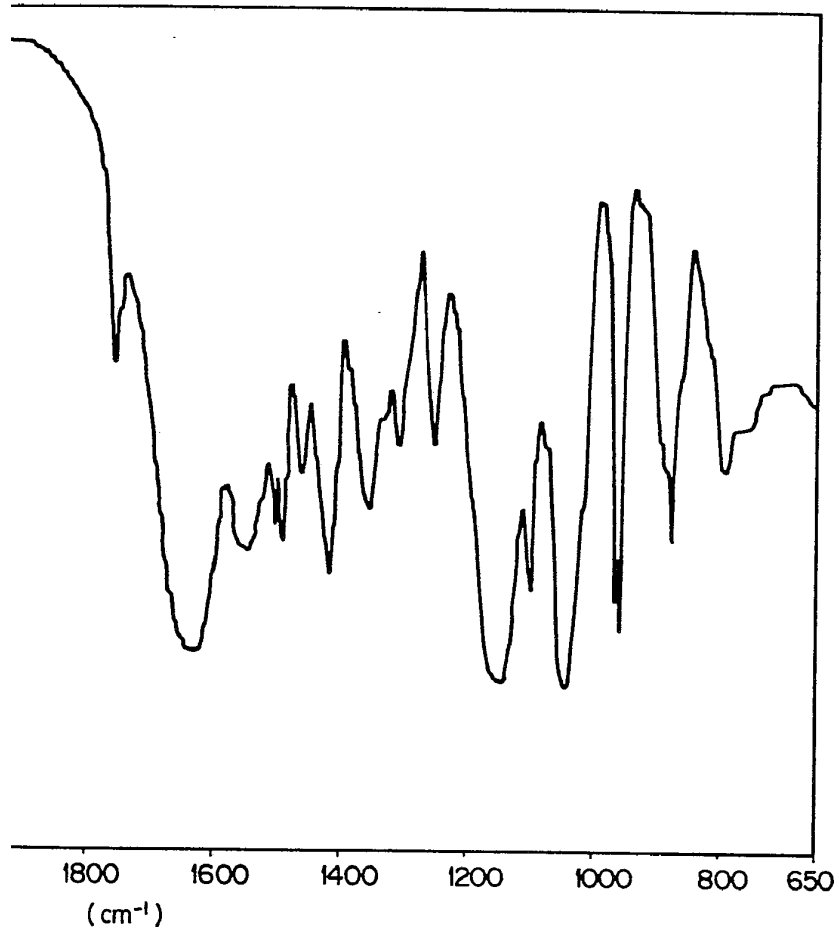
MEIJI SEIKA KAISHA LTD.

FIG.



ESCALA VARIABLE

FIG. 2



BARCELONA, 11 JUN. 1979  
P.A. ALFONSO DURÁN  
P. P.

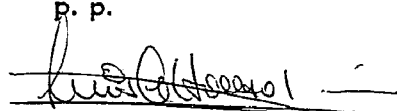
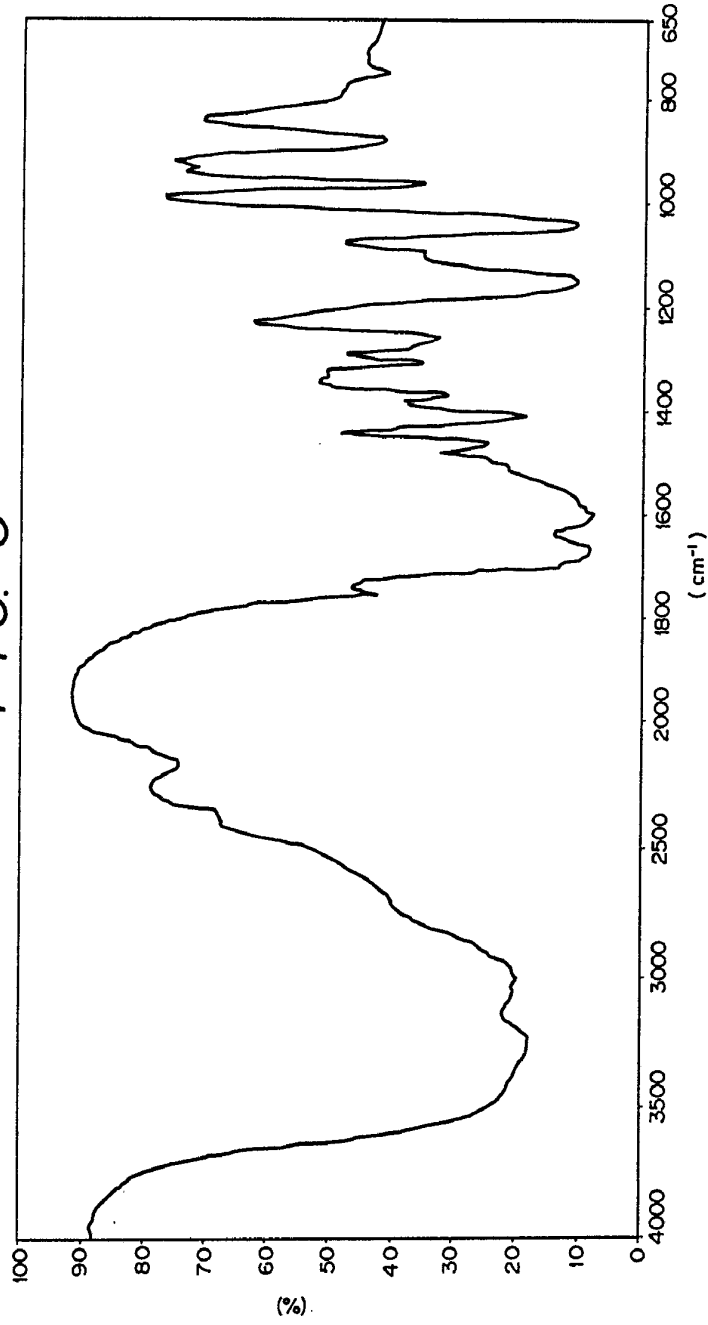
  
Fdo.: Luis A. Durán Moya

FIG. 3



BARCELONA, 11 JUN. 1979  
P.A. ALFONSO DURÁN

P. P.

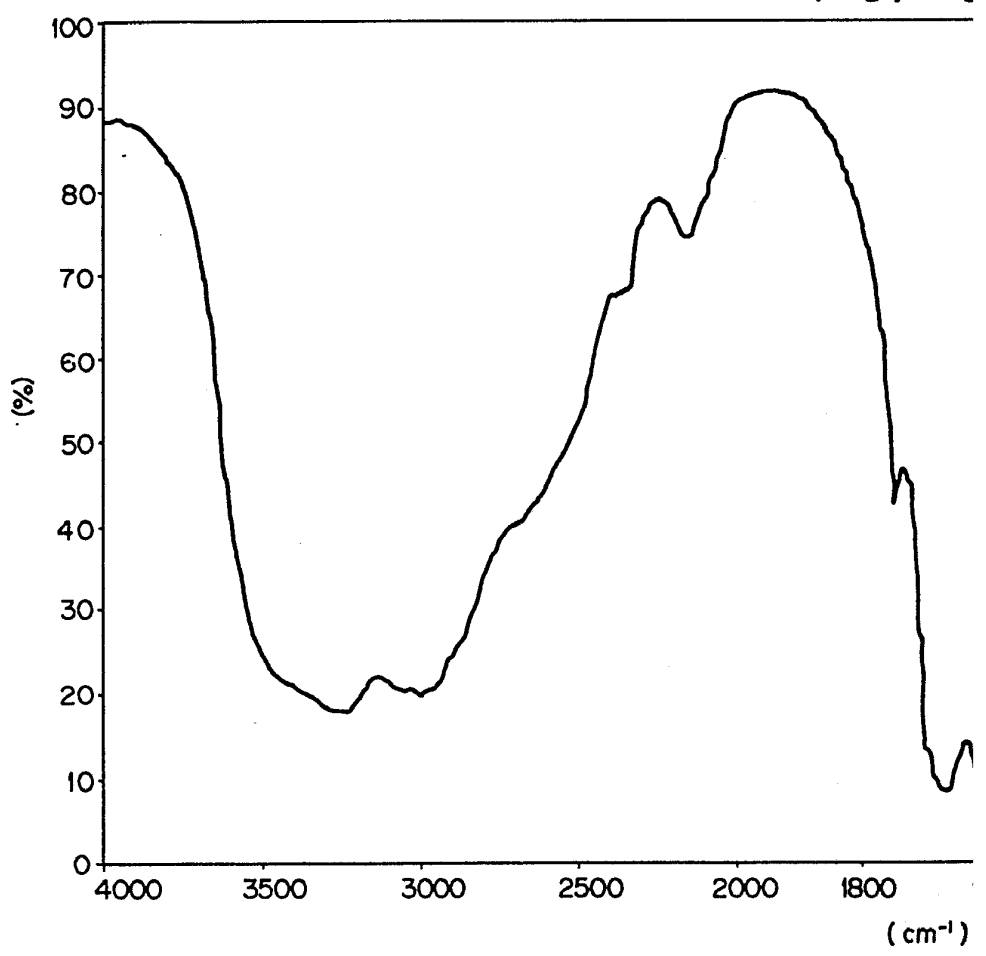
Fdo.: Luis A. Durán Moya

ESCALA VARIABLE

14  
P  
19

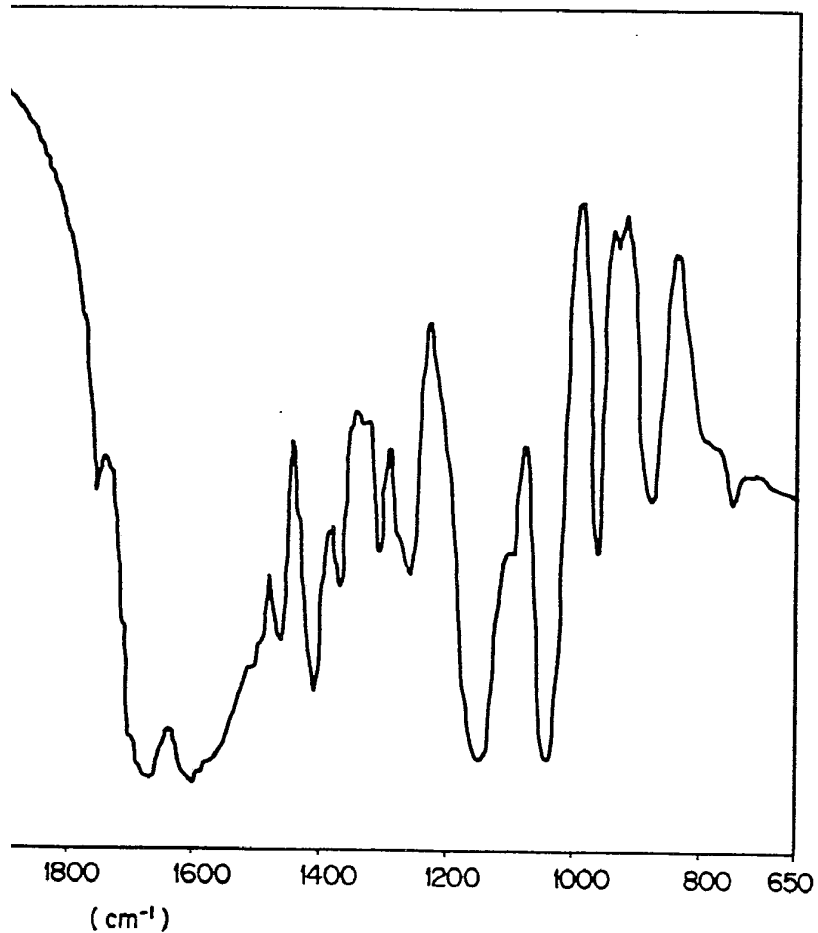
MEIJI SEIKA KAISHA LTD.

FIG. 3



ESCALA VARIABLE

1 G. 3



BARCELONA, 11 JUN. 1979  
P.A.

ALFONSO DURÁN

R. P.

Fdo.: Luis A. Durán Moya