



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N.º de publicación: ES 2 036 490

② Número de solicitud: 9102836

⑤ Int. Cl.⁵: C05D 9/02

C07C 229/76

A01N 37/44

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **19.12.91**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.93**

Fecha de concesión: **21.02.94**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.04.94**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.04.94

⑰ Titular/es: **ERCROS, S.A.**
Avda. de la Diagonal N° 593-595
08014 Barcelona, ES

⑱ Inventor/es: **Gorrindo San Martín, Pedro José;**
Dominguez Burón, Enrique;
Díaz Ruiz, Manuel;
Oriol Comas Valcells, José y
Piñol Dastis, Rafael

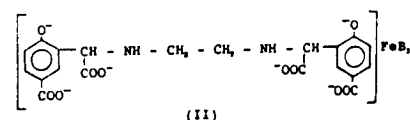
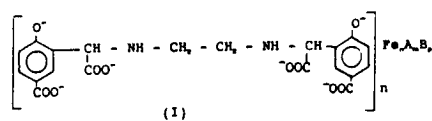
⑳ Agente: **Velasco Cortijo, Gonzalo**

⑳ Título: **Procedimiento de preparación de nuevos quelatos y sales complejas de hierro con otros metales de transición, y su aplicación para combatir carencias de oligoelementos en los vegetales.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de preparación de nuevos quelatos y sales complejas de hierro con otros metales de transición, y su aplicación para combatir carencias de oligoelementos en los vegetales. Los productos obtenidos responden a la fórmula general (I), en donde n es 1,2, ó 3, m es 0,1,2 ó 3, siendo n/m igual o mayor que 2/3, p es 3n-2m, A es preferentemente manganeso, B es sodio, amonio o potasio. El procedimiento se basa en tratar, en solución acuosa, el compuesto (II) con una sal de manganeso, llevando con un álcali a pH final de 6-7. Igualmente pueden obtenerse los compuestos de cinc o de cobre, o conjuntos.

Estos productos se usan para corregir la clorosis férrica esencial de cultivos en suelos alcalinos, evitando a su vez que se manifieste una cierta inhibición en el cultivo debido a una clorosis inducida de manganeso.

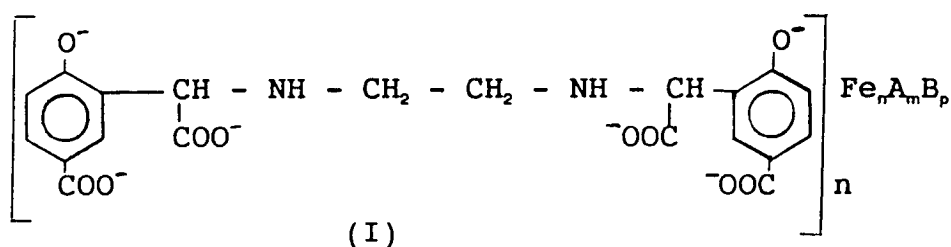


Aviso: Se puede realizar la consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de nuevos quelatos y sales complejas de hierro (III) y de otros metales de transición, especialmente el manganeso, con el ácido $\alpha - \alpha'$ - (1,2 - etanodiildiimino) - bis - [5 - carboxi - 2 - hidroxibencenoacético], (simplicadamente EDDCHA). Estos nuevos productos son de interés para las plantas de cultivo y ornamentales, especialmente las cultivadas en suelos alcalinos, como aportadores de oligoelementos y correctores de carencias de los mismos. Estos productos tiene especial interés para la curación de la clorosis férrica de las plantas, evitando algunos efectos secundarios que son frecuentes cuando se usan otros productos más convencionales para la corrección de la clorosis férrica.

Los nuevos productos de la presente invención responden a la fórmula general (I):



donde n es 1,2 ó 3;

m es 0,1,2 ó 3 siendo n/m igual o mayor que 2/3;

p es igual a $3n - 2m$;

A es un metal divalente, preferentemente manganeso, pudiendo ser también cinc, cobre o mezclas binarias o ternarias de estos metales; y

B es sodio, potasio o amonio.

También forman parte de la invención los correspondientes hidratos de las sales complejas referidas.

Compuestos preferidos de fórmula (I) de la invención son aquellos en los que A es:

- Mn y la relación molar Fe:MN está comprendida entre 3:1 y 2:3, preferentemente de 2:1;

- Cu o Zn;

- Mn - Zn, Mn - Cu o Mn - Zn - Cu.

Son conocidas en la bibliografía, principalmente para el tratamiento de la clorosis férrica de vegetales, sales férricas complejas como la sal monosódica - férrica del ácido $\alpha - \alpha'$ - (1,2 - etanodiildiimino) - bis - [2 - hidroxibencenoacético] patente GB 832.989 de J.R. GEIGY A.G., y patente US 4.130.582 de CIBA - GEIGY. La materia activa de estos productos se simplifica como EDDHA. También son conocidas las sales alcalino - férricas de la monoamida del mismo ácido, patentes españolas ES 258.652 y ES 350.663 de ERCROS, y patente FR 1.293.266, igualmente de ERCROS.

Se encuentran también descritas en la bibliografía la sal monosódica - férrica del ácido $\alpha - \alpha'$ - (1,2 - etanodiildiimino) - bis - [2 - hidroxí - 5 - metilbenceno acético], (simplificadamente EDDHMA), y la sal ácida del mismo: R.H.Cooper, J. Río Grande Valley Hort. Soc. 11, 11 - 13(1957); R.H.Hilgeman, idem 11, 14 - 20 (1957); Wm.W.Armstrong, idem 11, 21 - 27, (1957); R.Ewell, Hort.Sci. (1975), 10(5), 519 - 21; R.Ewell, J.Am.Soc.Hortic.Sci (1978), 103 (5), 608 - 12.

Por último, son conocidas en la bibliografía las sales trisódico - , tripotásico - ó triamónico - férricas del ácido α, α' - (1,2 - etanodiildiimino) - bis - [5 - carboxi - 2 - hidroxibencenoacético], (simplicadamente

EDDCHA), patentes ES 549.732 y ES 553.273, ambas de ERCROS, y patente EP 0230199, de ERCROS.

Todos los productos citados anteriormente se comercializan con muy diferentes marcas, y se obtienen generalmente buenos resultados en la corrección de la clorosis férrica de las plantas cultivadas en suelos alcalinos. Sin embargo, se ha demostrado por experimentación, y en la práctica, el hecho de que, a la par que estos productos procuran a las plantas la cantidad de hierro necesaria para alcanzar los niveles suficientes, provocan frecuentemente carencias inducidas de manganeso en la planta, con un notable descenso del contenido foliar de dicho elemento. Este fenómeno, detectado perfectamente por análisis foliar antes y después del tratamiento con los quelatos de hierro conocidos, citados anteriormente, provoca visualmente un cierto fenómeno de enanismo de la planta, perjudicándose de alguna manera el desarrollo vegetativo óptimo, con posible perjuicio sobre la cosecha (Ewell Rogers, J.Am. Soc. Hort. Sci. 98 (1), 19 - 22 (1973); Ewell Rogers, J.Am.Hortic. Sci.103 (5), 608 - 12 (1978)).

El efecto descrito de disminución de manganeso en las hojas de la planta tratadas con quelatos de hierro, puede ser positivo en algunos casos en los que la planta presente síntomas de toxicidad por exceso de manganeso (J.T. Moraghan, Soil Sci. Soc.Am.J. 42(3), 455 - 60 (1978); J.T.Moraghan, Plant Soil. 54, 153 - 8, (1980); Jhon C.Baxter y Magdi Osman, J.Plant Nutri. 11(1), 51 - 64, (1988)).

Sin embargo, lo más frecuente es un efecto negativo sobre el desarrollo integral de la planta, provocado por la clorosis inducida de manganeso en el tratamiento con quelatos de hierro (J.T. Moraghan, Soil Sci. Soc. Am. J. 49 (6), 1584 - 6 (1985); J.T. Moraghan. Soil Sci. Soc. Am. J. 49 (3), 668 - 71 (1985); Warden y Reisenauer, J. Plant Nutr. 14 (1), 7 - 30 (1991)).

Para corregir estas carencias inducidas de manganeso por aplicación de quelatos de hierro, y que posiblemente también pueden darse con otros elementos, como el cinc o el cobre, aunque están mucho menos estudiados, se han utilizado aplicaciones de quelatos de DTPA (ácido dietilentriamino pentaacético) con Mn, Zn y Cu (Arthur Wallace, G.A. Wallace, J. Plant Nutr. 6 (6), 451 - 5), aplicaciones de quelatos de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) (Ewell Rogers, J.A. Soc. Hort. Sci., 100 (5), 531 - 5), quelatos de EDDHA - Mn (Alfredo L. Luchsiger, Agric. Tec. (Santiago), 47 (3), 276 - 9), o lignosulfatos y otros.

Así pues, el aporte conjunto de quelatos de hierro y quelatos de manganeso evitan en cierta manera la aparición de la clorosis inducida antes descrita; sin embargo ello es a costa de un mayor consumo de materia orgánica complejante, lo que repercute en un escarecimiento del tratamiento.

Es pues un objeto de la presente invención el procedimiento de obtener nuevos quelatos de hierro que eviten este fenómeno secundario de provocar carencia inducida de manganeso. Se obtienen quelatos y sales complejas de hierro y manganeso que integran los dos cationes en cierto modo antagónicos, como son el hierro y el manganeso, en la misma molécula orgánica complejante de ambos, pudiendo así aportar simultáneamente a la planta ambos elementos, precisamente en una determinada relación beneficiosa molar, provocando además un efecto sinérgico favorable.

Los nuevos quelatos y sales complejas de hierro y otros metales de transición (Mn, Cu, Zn) obtenidos constituyen un objeto adicional de esta invención.

Es otro objeto de la invención el lograr una simplificación del tratamiento de las plantas, al usar un sólo producto que aporta conjuntamente el hierro y el manganeso, evitando la carencia inducida de manganeso, sin encarecimiento del tratamiendo, y mejorando el resultado.

El procedimiento para obtener los nuevos quelatos y sales complejas de hierro - manganeso se basa en un hecho diferencial que muestra la materia activa EDDCHA antes citada, patentada por Ercros en forma de quelatos, frente a otras materias activas como el EDDHA o el EDDHMA. Este hecho diferencial consiste en que los complejos EDDCHA - Fe, con relación molar 1:1 de materia activa:Fe, presentan una cierta capacidad secundaria de complejamiento al solubilizar, aún a pH = 8.5 - 9.0, mayores cantidades de Fe u otros cationes, como Mn, Zn ó Cu, sin aumentar la cantidad de materia activa. Este hecho no se produce con las otras materias activas complejantes, en las cuales la cantidad máxima de catión complejo es 1 mol por cada mol de materia activa.

La presente invención aprovecha, pues, esa capacidad secundaria complejante de la materia activa EDDCHA para completarla con cantidades precisas de manganeso (o cinc o cobre), integrando ambos cationes en la misma molécula. De esta manera cada unidad de materia activa solubiliza a pH alcalino mayores cantidades de cationes, lo que redundará en definitiva en una mejora de rendimiento y abarataamiento del tratamiento.

El producto de partida para la preparación de los nuevos productos objeto de la invención puede prepararse convenientemente de acuerdo con las patentes ES - 549.732 y ES 555.273, ambas de Ercros. El procedimiento de preparación de los nuevos quelatos y sales complejas de hierro y manganeso (o cinc y cobre) de fórmula (I) consiste en hacer reaccionar, en medio acuosa, una sal trisódico -, tripotásico -, ó
 5 triamónico - férrica del ácido α, α' - (1,2 - etanodiildiiimino) - bis - [5 - carboxi - 2 - hidroxibencenoacético] (EDDCHA) con una sal inorgánica de manganeso, cinc o cobre, divalente y soluble en agua, ajustando el pH a 6 - 7.

10 Alternativamente, pueden también prepararse los productos (I) objeto de la invención utilizando la forma ácida de la materia activa, sin neutralizar, suspendiendo en medio acuoso esa forma ácida (muy poco soluble en medio ácido), haciéndola reaccionar con el correspondiente compuesto inorgánico de manganeso, cinc o cobre, a la par que se neutraliza con hidróxido sódico, potásico o amónico, llevando a pH comprendido entre 6 - 7.

15 Ambos procedimientos pueden realizarse ventajosamente a temperatura ambiente. Las relaciones molares entre la materia activa (sal neutralizada del EDDCHA o su sal ácida - férrica sin neutralizar) y la sal o el compuesto del metal de transición son variables eligiéndose las más adecuadas en función del compuesto de fórmula (I) que se desea obtener y de su aplicación. Así, por ejemplo, en el caso de que
 20 interese obtener un compuesto (I) con una relación molar Fe:Mn de 2:1 se utilizarán 2 moles de materia activa por mol de sal o compuesto de manganeso.

En cuanto a la eficacia de los nuevos productos objeto de la invención para curar la clorosis férrica esencial en plantas cultivadas en suelos alcalinos, sin provocar una carencia inducida de manganeso, se ha puesto de manifiesto en ensayos cuidadosamente realizados en cultivos de invernadero y en finca experimental.
 25

Estos ensayos se basan en la utilización de fresón clonal, que presenta ventajas de una gran homogeneidad genética, una fácil visualización de las carencias nutritivas, y tener una vegetación perenne que permite alargar los ensayos. Las variedades de fresón elegidas para los ensayos son la CHANDLER, muy representativa de la actual producción española de fresón, y con una homogeneidad genética excepcional, y la DOUGLAS, muy cultivada hasta ahora, y con alta sensibilidad a la clorosis.
 30

Una vez provocada una clara clorosis férrica en los cultivos, se han probado diferentes productos comerciales de quelatos de hierro, a diferentes dosis, comparándolos con los nuevos productos objeto de esta invención, con distintas relaciones Fe:Mn. A lo largo de la experimentación se han controlado los siguientes parámetros: Evolución de clorofila, número de hojas, longitud de las plantas, números de frutos maduros, peso de frutos recolectados, biomasa seca, contenido foliar de clorofila, y análisis químico foliar.
 35

La experimentación ha puesto de manifiesto que en la mayoría de los parámetros controlados ha dado el mejor resultado el producto con el procedimiento de la presente invención, correspondiente a la fórmula general (I), con manganeso como oligoelemento que acompaña al hierro, y precisamente en una relación Fe:Mn de 2:1.
 40

Los ensayos confirman el fenómeno de la clorosis inducida de manganeso si se usa un quelato de hierro que no aporte manganeso, y confirman que los nuevos productos diseñados, con hierro y manganeso complejados por la misma materia activa (EDDCHA), evitan los síntomas de carencia inducida de manganeso, manteniendo niveles altos de manganeso en las hojas de cultivo, mejorando además, sinérgicamente, el resultado agronómico.
 45

Se confirma también que los productos (I) nuevos con relación Fe:Mn menor de 2:1, es decir con exceso de manganeso, dan peores resultados.
 50

Para facilitar la comprensión de las precedentes explicaciones se describen a continuación los ejemplos siguientes, los cuales tienen carácter meramente ilustrativo.
 55

Ejemplo 1

Se adicionaron 36,20 g (0,179 moles) de $MnCl_2$ hidratado (62,13 % en $MnCl_2$) disuelto en 50 ml de agua, sobre una disolución de 203,07 g (0,358 moles) de la sal trisódico - férrica del ácido EDDCHA en 500 ml de agua. Se agita durante 1 hora 30 minutos, ajustándose el pH a 6 - 7 con la adición de pequeñas cantidades de NaOH, completando finalmente con agua hasta obtener 1000g de una disolución de sal
 60

compleja de Fe y Mn, que tiene una relación molar Fe:Mn = 2:1. La disolución presenta un máximo de absorción a 492 nm.

Esta solución presenta un contenido en hierro de 2% en Fe complejoado, y en manganeso del 1% en MN complejoado expresados en peso.

Ejemplo 2

Se adicionaron 44,9 g (0,222 moles) de MnCl₂ hidratado (62,13% en MnCl₂) disueltos en 50 ml de agua, sobre 200 ml de una disolución al 2% (p/v) en Fe de la sal trisódico - férrica del ácido EDDCHA (0,074 moles). El pH descendió, al adicionar la sal de manganeso, y después de 1 hora 30 minutos de agitación, desde 7,2 hasta 5,9. Se dejó en reposo hasta el día siguiente, en que se filtró y lavó con 100 ml de agua - metanol 1:1, y posteriormente con metanol. Se secó a 60°C, obteniéndose 31,32 g de producto (Rdto. 61,45%) con el siguiente análisis: 8,05% de Fe; calculando para Q₂Fe₂Mn₃.12 H₂O (siendo Q=EDDCHA), 8,11; 11,85% de Mn, calculando 11,97; 16,0% de H₂O, calculando 15,70.

La sal trisódico - férrica del EDDCHA puede prepararse según las patentes ES 549.732 y ES 553.273.

Ejemplo 3

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2, adicionándose 0,222 moles de CuSO₄.5H₂O en lugar del cloruro de manganeso. Se obtuvieron 45,2 g (87% Rdto.) del producto Q₂Fe₂Cu₃.12H₂O, con 7,88% de Fe (calculado 7,96%), y con 13,6% de Cu (calculado 13,59%).

Ejemplo 4

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2, adicionándose 0,222 moles de ZnCl₂ en lugar del cloruro de manganeso. Se obtuvieron 42,15 g (80,1% Rdto.) del producto Q₂Fe₂Zn₃.12H₂O, con 7,61% de Fe (calculado 7,93%), y con 13,65% de Zn (calculado 13,93%).

Ejemplo 5

Se realizaron pruebas de actividad curativa de clorosis férrica en plantas de fresones, en las siguientes condiciones:

Se utilizaron fresones de la variedad CHANDLER, cuyas plantas se transplantaron una vez lavadas y recortadas las raíces para eliminar restos de tierra y materia orgánica adheridos. Se utilizaron para ellos macetas de plástico blancas, de 227 cm² de superficie, y una capacidad aproximada de 4 litros.

Se utilizó una tierra potencialmente clorótica, de Pachs del Penedés (Barcelona), con la siguientes características:

pH: 8,84

carbonatos: 42,8%

materia orgánica: 0,42%

caliza activa: 6,0%

Se realizaron los tratamientos siguientes, a las dosis de Fe indicadas:

Tratamiento	Dosis de Fe (g/m ²)
Testigo	0,00
A	0,15
A	0,24
A	0,30
B	0,15
B	0,24
B	0,30

siendo A una solución de un quelato de hierro del EDDCHA, y siendo B una solución de un quelato de hierro y manganeso de EDDCHA, en relación Fe:Mn = 2:1.

De cada uno de los siete lotes se realizaron doce repeticiones, dividiéndose las plantas en tres bloques homogéneos, y distribuyéndose las mismas de forma aleatoria.

Las aplicaciones se hicieron dando las correspondientes dosis de hierro quelatado en solución acuosa, de forma que a cada planta se le suministraron 30 ml. en tres puntos equidistantes, regando posteriormente.

A lo largo del ensayo las plantas fueron fertilizadas primeramente con un fertilizante nitrogenado, y posteriormente con un fertilizante completo. Se aportaron un total de 330 unidades fertilizantes de N, 105 unidades de P₂O₅, 158 unidades de K₂O, y 85 unidades de MgO.

Se realizaron medidas periódicas de clorofila en las hojas, utilizando el medidor automático SPAD - 502, de MINOLTA.

Los resultados pueden resumirse de la siguiente manera:

Se observó un mayor nivel de clorofilas en los tratamientos A y B frente a las plantas testigo, las cuales tenían claros signos de clorosis. Los mejores resultados, para cada dosis de hierro ensayada, correspondieron siempre al tratamiento B.

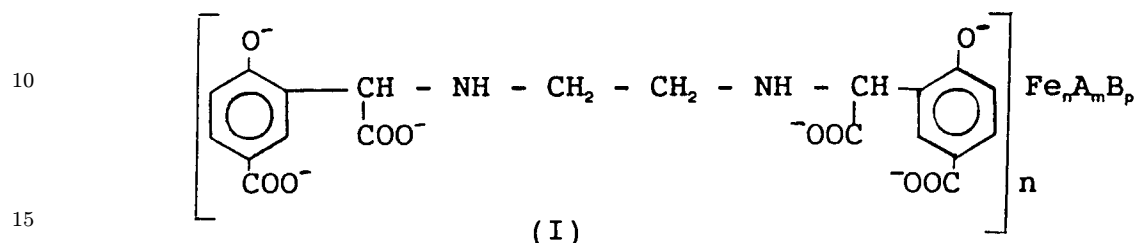
Se observó igualmente la evolución de la masa vegetativa, encontrándose que las plantas tratadas con B presentaron menor inhibición vegetativa que las plantas sometidas al tratamiento A.

En cuanto al número de frutos recolectados, se observó que, a las tres dosis ensayadas, los valores más altos correspondieron al tratamiento B.

Finalmente, en cuanto al contenido de Mn en las hojas, va disminuyendo a medida que se incrementa la dosis del tratamiento A, mientras que, por el contrario, va aumentando en el tratamiento B.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de nuevos quelatos y sales complejas de hierro (III) y otros metales de transición divalentes, con el ácido α - α' - (1,2 - etanodiildimino) - bis - [5 - carboxi - 2 - hidroxibencenoacético], de fórmula general (I)



donde n es 1,2 ó 3;

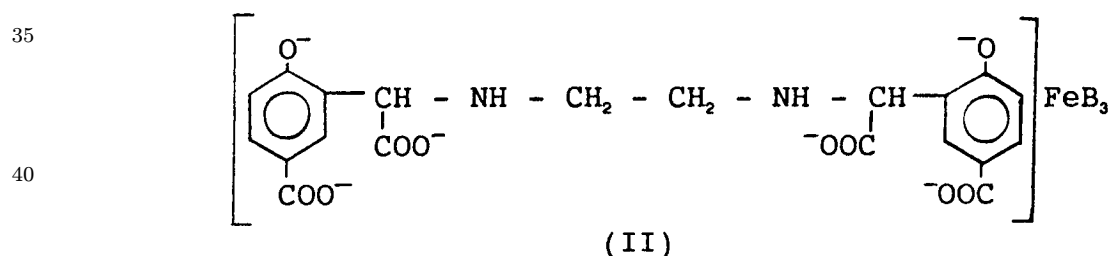
m es 0,1,2 ó 3, siendo n/m igual o mayor que 2/3;

p es igual a 3n - 2m;

A es un metal divalente, preferentemente manganeso, pudiendo ser también cinc o cobre;

B es sodio, potasio o amonio;

y sus correspondientes hidratos, **caracterizados** porque se hace reaccionar, en medio acuoso, bien la sal compleja - férrica del ácido α - α' - (1,2 - etanodiildimino) - bis - [5 - carboxi - 2 - hidroxibencenoacético], de fórmula (II)



donde B puede ser sodio, potasio o amonio, o bien la correspondiente sal ácida - férrica sin neutralizar, con una sal inorgánica o un compuesto de manganeso, cinc o cobre, divalentes y solubles en agua o una mezcla de los mismos, en proporciones molares determinadas, neutralizando finalmente la solución resultante con hidróxido sódico, potásico o amónico hasta un pH cercano a la neutralidad, obteniéndose una solución estable de quelatos y sales complejas de hierro y manganeso (o cinc o cobre), o sales complejas de hierro - manganeso y cinc o de hierro - manganeso y cobre o de hierro - manganeso, cinc y cobre.

2. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la fórmula (I) A es manganeso, obteniéndose quelatos y sales complejas de hierro - manganeso, con diversas relaciones molares Fe:Mn comprendidas entre 3:1 hasta 2:3, según la aplicación a la que vayan destinados.

3. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la fórmula (I) A es cinc o cobre, obteniéndose quelatos y sales complejas de hierro - cinc o hierro - cobre, con las relaciones molares Fe:Zn ó Fe:Cu necesarias para cada aplicación.

4. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la fórmula (I) A es manganeso y cinc, o manganeso y cobre, o manganeso - cinc - cobre, obteniéndose productos con las

relaciones molares Fe:Mn:Zn:Cu adecuadas para cada aplicación.

5 5. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los productos de fórmula general (I) se obtienen por reacción entre una solución acuosa de la sal sódica, potásica o amónica del complejo de hierro - ácido $\alpha - \alpha'$ - (1,2 - etanodiildimino) - bis - [5 - carboxi - 2 - hidroxibenceno acético] con una sal divalente soluble de manganeso, o cinc, o cobre, o mezclas de ellas, en las relaciones molares adecuadas, ajustando el pH final a 6 - 7 con adición de hidróxido sódico, potásico o amónico, si es necesario.

10 6. Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque los productos de fórmula general (I) se obtienen por reacción entre una suspensión acuosa del complejo ácido de hierro - ácido $\alpha - \alpha'$ - (1,2 - etanodiildimino) - bis - [5 - carboxi - 2 - hidroxibencenoacético] con un compuesto divalente de manganeso, o cinc, o cobre, o mezcla de ellos, neutralizando con hidróxido sódico, potásico o amónico hasta pH final comprendido entre 6 - 7.

15 7. Procedimiento para combatir carencias esenciales de hierro en las plantas de cultivo, evitando la aparición de frecuentes carencias inducidas de manganeso, **caracterizado** porque para la curación de la carencia esencial de hierro se usan los quelatos y sales complejas de hierro - manganeso de fórmula general (I), obtenidos según las reivindicaciones 1,2,5 ó 6, usando compuestos de fórmula (I) con una relación molar Fe:Mn preferentemente de 2:1.

20 8. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque los quelatos y sales complejas de fórmula general (I) pueden usarse como soluciones acuosas, solas o mezcladas con fertilizantes líquidos, o bien como productos sólidos, una vez eliminada el agua de disolución, por aplicación separada o conjunta con fertilizantes sólidos, salvando en cualquier caso las incompatibilidades que puedan presentarse.

30

35

40

45

50

55

60



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁵: C05D 9/02, C07C 229/76, A01N 37/44

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	ES-A-8701715 (SOCIEDAD ANONIMA CROS) *documento completo*	1-8
Y	ES-A-8705848 (SOCIEDAD ANONIMA CROS) *documento completo*	1-8
Y	EP-A-0.173.069 (BASF, AG.) *reivindicación 1*	1-8
A	EP-A-0.230.199 (SOCIEDAD ANONIMA CROS) *documento completo*	1-8
A	Base datos WPIL,90-229321,1990,Derwent Publications Ltd,London,& JP-A-0.208.386 (TEIKODU CHEM. IND. LTD), 20-Marzo-1990. *Resumen*	1-8
A	DE-A-2.436.190 (DABEER, S.A.) *Documento completo*	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

11.11.92

Examinador

E. Albarrán Gómez

Página

1/1