


PCT ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL
 Oficina Internacional
 SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION
 EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

<p>(51) Clasificación Internacional de Patentes⁵ : C07F 9/38</p>	A1	<p>(11) Número de publicación internacional: WO 91/13893</p> <p>(43) Fecha de publicación internacional: 19 de septiembre de 1991 (19.09.91)</p>
<p>(21) Solicitud internacional: PCT/ES91/00013</p> <p>(22) Fecha de presentación internacional: 12 de marzo de 1991 (12.03.91)</p> <p>(30) Datos relativos a la prioridad: P 9000732 12 de marzo de 1990 ES (12.03.90)</p> <p>(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): ERCROS S.A. [ES/ES]; Avda. de la Diagonal, 593-595, E-08014 Barcelona (ES).</p> <p>(72) Inventores; e</p> <p>(75) Inventores/solicitantes (sólo US) : MARTIN RAMON, Juan, Luis [ES/ES]; Príncipe de Vergara, 75, E-28006 Madrid (ES). MUÑOZ MADROÑERO, Julio [ES/ES]; Navacerrada, 1, Portal 5º B. 3ª puerta nº 10, E-28412 Cerceda (ES).</p>		<p>(74) Mandatario: VELASCO CORTIJO, Gonzalo; Virtruvio, 23, E-28006 Madrid (ES).</p> <p>(81) Estados designados: AT, AT (Patente europea), AU, BB, BE (Patente europea), BF (Patente OAPI), BG, BJ (Pa- tente OAPI), BR, CA, CF (Patente OAPI), CG (Patente OAPI), CH, CH (Patente europea), CM (Patente OAPI), DE, DE (Patente europea), DK, DK (Patente europea), ES (Patente europea), FI, FR (Patente europea), GA (Patente OAPI), GB, GB (Patente europea), GR (Patente europea), HU, IT (Patente europea), JP, KP, KR, LK, LU, LÜ (Patente europea), MC, MG, ML (Patente OA- PI), MR (Patente OAPI), MW, NL, NL (Patente euro- pea), NO, PL, RO, SD, SE, SE (Patente europea), SN (Patente OAPI), SU, TD (Patente OAPI), TG (Patente OAPI), US.</p> <p>Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional.</i></p>
<p>(54) Title: PREPARATION OF N-PHOSPHONOMETHYLGLYCIN BY OXIDATION OF N-PHOSPHONOMETHYLIMI- NODIACETIC ACID</p> <p>(54) Título: PREPARACION DE N-FOSFONOMETILGLICINA POR OXIDACION DE ACIDO N-FOSFONOMETILI- MINODIACETICO</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Improvements to a method for preparing N-phosphonomethylglycin by oxidation of N-phosphonomethyliminodiacetic acid. N-phosphonomethylglycin may be obtained by oxidation of N-phosphonomethyliminodiacetic acid with O₂ or with an oxygen-containing gas, in the presence of a noble metal catalyst on activated carbon. To avoid the catalyst losses, the improvements of the invention consist in a pressure scavaging with N₂, after completion of the oxidation reaction. Owing to such treatment, the catalyst losses are reduced from 30 % to 1 %, making the processing economically viable on a large industrial scale. The recovered catalyst holds its catalytic activity and may be reused at least 20 consecutive times. N-phosphonomethylglycin is a herbicide of extended application.</p> <p>(57) Resumen</p> <p>Perfeccionamientos introducidos en un procedimiento de obtención de N-fosfonometilglicina por oxidación de N-fosfonometiliminodiacético. La N-fosfonometilglicina puede obtenerse por oxidación del N-fosfonometiliminodiacético con O₂ o un gas que lo contiene, en presencia de un catalizador de metal noble sobre carbón activo. Para evitar las pérdidas de catalizador las mejoras de la invención consisten en efectuar un barrido a presión con N₂, una vez finalizada la reacción de oxidación. Mediante este tratamiento las pérdidas de catalizador disminuyen de un 30 % a un 1 %, por lo que el procedimiento resulta económicamente viable a nivel industrial. El catalizador recuperado mantiene su actividad catalítica y puede ser reutilizado por lo menos durante 20 veces consecutivas. La N-fosfonometilglicina es un herbicida de aplicación muy extendida.</p>		

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AT	Austria	ES	España	MG	Madagascar
AU	Australia	FI	Finlandia	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Francia	MN	Mongolia
BE	Bélgica	GA	Gabón	MR	Mauritania
BF	Burkina Faso	GB	Reino Unido	MW	Malawi
BG	Bulgaria	GN	Guinea	NL	Países Bajos
BJ	Benín	GR	Grecia	NO	Noruega
BR	Brasil	HU	Hungría	PL	Polonia
CA	Canadá	IT	Italia	RO	Rumania
CF	República Centroafricana	JP	Japón	SD	Sudán
CG	Congo	KP	República Popular Democrática de Corea	SE	Suecia
CH	Suiza			SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	KR	República de Corea	SU	Unión Soviética
CM	Camerún	LI	Liechtenstein	TD	Chad
CS	Checoslovaquia	LK	Sri Lanka	TC	Togo
DE	Alemania	LU	Luxemburgo	US	Estados Unidos de América
DK	Dinamarca	MC	Mónaco		

- 1 -

Preparación de N-fosfonometilglicina por oxidación de ácido N-fosfonometiliminodiacético.

CAMPO DE LA INVENCION

5 La invención se refiere a unos perfeccionamientos introducidos en un procedimiento de obtención de N-fosfonometilglicina por oxidación de N-fosfonometiliminodiacético con oxígeno o un gas que contiene oxígeno, utilizando como catalizador un metal noble soportado sobre carbón activo. En concreto, los perfeccionamientos de la invención se refieren a la realización de un tratamiento dirigido a minimizar las pérdidas del catalizador de metal noble que se producen en este tipo de reacciones.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 La N-fosfonometilglicina, descrita en la patente estadounidense nº 3.799.758, es un herbicida conocido y de aplicación muy extendida. Desde su aparición en el mercado se han descrito y patentado diversos procedimientos de obtención de la misma. Uno de estos procedimientos, concretamente, el reivindicado en la patente española nº 415.335 a nombre de Monsanto Company (equivalente a la solicitud de patente estadounidense nº 258.281 de fecha 31.5.72) proporciona un procedimiento de obtención de N-fosfonometilglicina por oxidación de N-fosfonometiliminodiacético con oxígeno o un gas que contiene oxígeno utilizando un metal noble (Pd, Pt, Rh) soportado sobre carbón activo como catalizador de la reacción. Aunque este procedimiento permite obtener N-fosfonometilglicina con un rendimiento y una pureza aceptables, 25 tiene el inconveniente de que las pérdidas del metal noble utilizado como catalizador son tan grandes (pueden llegar a ser del 30%) que dicho procedimiento no resulta rentable económicamente ya que las pérdidas del metal noble al incidir sobre el precio del producto final 30 hacen inviable este procedimiento a escala industrial. 35

- 2 -

Por otra parte, es un hecho conocido por los expertos en catálisis las pérdidas de metal noble que se producen en procesos catalíticos tanto ácidos como básicos, por disolución del citado metal en las aguas de reacción, lo que
5 obliga a tratamientos complejos y costosos para la recuperación del mismo. Consecuentemente este tipo de procesos son prácticamente inviables para la obtención de productos finales de escaso valor añadido.

Por tanto sería conveniente disponer de un procedimiento
10 que permitiera obtener N-fosfonometilglicina de pureza adecuada y con buenos rendimientos por oxidación de ---- N-fosfonometiliminodiacético en presencia de un catalizador de metal noble que superara los inconvenientes previamente indicados. En particular sería conveniente que
15 este procedimiento minimizara las pérdidas del metal noble utilizado como catalizador de forma que éstas no incidieran sustancialmente en el precio del producto final, al objeto de hacer industrialmente viables estos procedimientos.

20 Por consiguiente, un objeto de la invención es introducir unos perfeccionamientos sobre un procedimiento conocido de obtención de N-fosfonometilglicina por oxidación de N-fosfonometiliminodiacético en presencia de un metal noble soportado sobre carbón activo como catalizador, --
25 provocando dichos perfeccionamientos que las pérdidas de metal noble se minimicen, mediante la realización de un tratamiento tendente a recuperar la práctica totalidad del catalizador utilizado sin pérdida de su actividad catalítica.

30 BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

Los perfeccionamientos de la invención pueden concretarse en que se minimizan las pérdidas del catalizador de metal noble utilizado en la obtención de N-fosfonometilglicina por oxidación del N-fosfonometiliminodiacético.
35 Para minimizar estas pérdidas, la invención propone efec

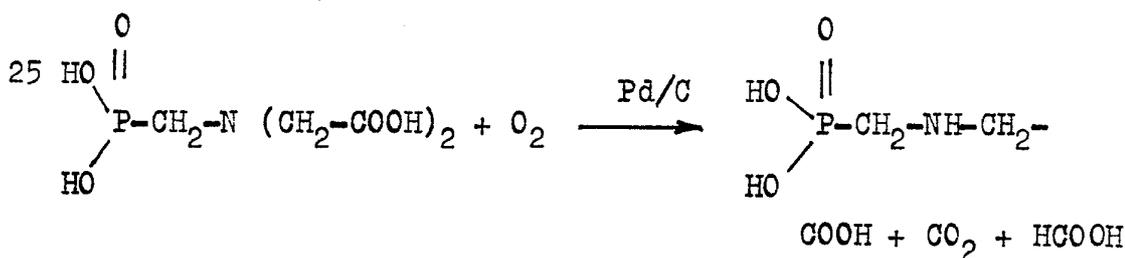
- 3 -

tuar un barrido con N₂ una vez finalizada la reacción de oxidación.

De esta manera se consigue que el contenido en metal noble en la solución de reacción sea inferior a 1 ppm. frente a un contenido del mismo superior a las 70 ppm. que se obtendría en dicha solución si no se efectuara el citado barrido con N₂. Por tanto, este barrido con N₂ minimiza las pérdidas del metal noble haciéndolas bajar de porcentajes de hasta el 30% hasta pérdidas inferiores al 1% haciendo de esta manera económicamente viables este tipo de procedimientos. La obtención de estas mejoras se mencionará con más detalle en la descripción que sigue.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La invención proporciona una serie de mejoras o perfeccionamientos encaminados a minimizar las pérdidas de metal noble utilizado como catalizador en procedimientos conocidos de obtención de N-fosfonometilglicina por oxidación de N-fosfonometiliminodiacético. En la patente anterior, citada en los antecedentes de la invención, se describe un procedimiento de obtención de N-fosfonometilglicina que puede ser esquematizado según la siguiente ecuación y en la que por simplicidad figura el paladio sobre carbono como catalizador:



La reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 25°C y 125°C, preferentemente entre 90°C y 105°C y a una presión comprendida entre 1 y 5 kg/cm². Sin embargo, por las razones indicadas previamente, el procedimiento de dicha patente no resulta viable a nivel industrial. Para que dicho procedimiento pudiera ser viable industrialmente, --

- 4 -

habría que minimizar las pérdidas del catalizador. Por tanto, se ha buscado una forma económica y sencilla de hacer industrialmente viable dicho procedimiento. Esto se ha conseguido mediante los perfeccionamientos aportados --
5 por la presente invención. Estos perfeccionamientos consisten en efectuar un tratamiento sobre la solución de reacción una vez finalizada la reacción de oxidación y permiten recuperar la práctica totalidad del catalizador utilizado sin alteración de su capacidad catalítica y capaz de
10 ser reutilizado posteriormente para catalizar este tipo de reacciones sin que varíen los rendimientos. Por consiguiente, en una primera fase se efectúa la reacción de oxidación del N-fosfonometiliminodiacético con oxígeno o un gas que contiene oxígeno en presencia de un catalizador de un
15 metal noble sobre carbón activo y una vez finalizada ésta se somete a la solución de la reacción obtenida a un barrido a presión con nitrógeno al objeto de recuperar el catalizador de metal noble según un modo de operar que se describirá posteriormente.

20 Para llevar a cabo la reacción de oxidación se ha encontrado que resulta conveniente efectuar la misma a una temperatura comprendida entre 100°C y 105°C, a una presión comprendida entre 3 y 4 Kg/cm², y utilizando agua como disolvente a un pH comprendido entre 4 y 8, obteniéndose los mejores resultados a un pH próximo a 7.

La concentración inicial de N-fosfonometiliminodiacético puede estar comprendida entre el 4% y el 15% en peso, preferentemente entre el 4% y el 6% en peso ya que concentraciones superiores disminuyen el rendimiento de la reacción
30 y concentraciones inferiores disminuyen la productividad. El porcentaje del catalizador frente al N-fosfonometiliminodiacético puede variar entre el 4% y el 10% en peso, si bien con un porcentaje medio de un 6% es posible obtener buenos resultados. Para la realización de esta invención
35 se ha utilizado Pd/C como catalizador.

- 5 -

Una vez finalizada la reacción de oxidación y al objeto de minimizar las pérdidas de metal noble se efectúa el tratamiento que sigue a continuación y que constituye el perfeccionamiento aportado por esta invención. Dicho tratamiento 5 puede resumirse en que, en una sola etapa y una vez finalizada la reacción en atmósfera de oxígeno o de un gas que contiene oxígeno, la solución de reacción obtenida se despresuriza y se barre dos veces con nitrógeno, con el objeto de eliminar todo el posible oxígeno de la reacción. A 10 continuación se presuriza de nuevo la reacción con N_2 a presiones comprendidas entre $0,5 \text{ Kg/cm}^2$ y 5 Kg/cm^2 , preferentemente entre 1 y 2 Kg/cm^2 y manteniendo esta presión se comienza el paso de nitrógeno con un flujo de 10 a 30 litros/minuto, preferentemente 25 l/min. , durante un periodo 15 de tiempo comprendido entre 15 minutos y 1 hora. Obviamente, el caudal (l/min.) de N_2 dependerá del escalado del proceso. El tiempo de paso de N_2 es función de la temperatura a la que se encuentra la solución de reacción y puede estar comprendida entre 20°C y 120°C , ya que, la mezcla de 20 reacción una vez presurizada con N_2 puede calentarse o bien alternativamente este tratamiento puede efectuarse a la temperatura de la reacción de oxidación sin necesidad de calentar la solución de reacción. Se ha encontrado que para una temperatura de la solución de reacción de 115°C 25 el tiempo de paso de N_2 es de 30 minutos para obtener un contenido de Pd de 0.9 ppm en dicha solución y que a una temperatura de 100°C el tiempo de paso es de 45 minutos para obtener un contenido de 0.6 ppm en dicha solución. Cuando el contenido en paladio en la solución de reacción está 30 por debajo de 1 ppm medido por absorción atómica, se despresuriza el reactor, se filtra el catalizador para su uso posterior y concentrando a vacío el filtrado obtenido, por recristalización se obtiene la N-fosfonometilglicina.

La no realización de esta etapa de tratamiento después de 35 la reacción proporciona contenidos de paladio en la solu--

- 6 -

ción de reacción superiores a las 70 ppm. como se pone de manifiesto en los ejemplos que acompañan a esta descripción. Estas pérdidas de metal noble superiores a las 70 ppm. conducen a un encarecimiento del producto final hasta los límites de la inviabilidad económica.

Sin embargo, mediante el tratamiento, propuesto por esta invención, de la solución de la reacción una vez terminada ésta, se minimizan las pérdidas de metal noble en la solución y se hace viable de una manera sencilla un procedimiento que llevado a cabo por los procedimientos mencionados antes, no lo era. Además, el catalizador recuperado mantiene su actividad catalítica y puede ser reutilizado por lo menos durante 20 veces consecutivas sin perder su actividad y sin que varíen los rendimientos.

Por consiguiente, mediante los perfeccionamientos de esta invención es posible obtener N-fosfonometilglicina por oxidación de N-fosfonometiliminodiacético, a nivel industrial con una pureza y rendimiento adecuados y además es posible recuperar el catalizador de metal noble utilizado sin pérdida de su actividad catalítica mediante un tratamiento sencillo que no requiere la instalación de equipos complejos.

La presente invención puede ser claramente ilustrada con los siguientes ejemplos que no deben ser considerados en sentido limitativo.

EJEMPLO 1

En un reactor autoclave de acero inoxidable (AISI 316) de 40 lts. de capacidad, se cargaron por este orden 2.045 Kg. de N-fosfonometiliminodiacético de una riqueza del 97%; - 33.974 Kg. de agua a $\text{pH} \approx 7$ y 121.5 grs. secos de catalizador de paladio sobre carbono al 5% (comercial), lo que representan 6.075 grs. de paladio neto en el ensayo.

A continuación se comienza el paso de oxígeno hasta alcanzar una presión interior de 3.6-3.8 Kg/cm^2 y se calienta la reacción, manteniendo la presión dada hasta una tempe-

- 7 -

ratura de 100°C, haciéndose pasar el oxígeno a través de la misma con un flujo de 2.5 lts/minuto. La suspensión se agita continuamente en estas condiciones durante 2 horas. Transcurrido el tiempo mencionado, se toma una muestra y se analiza en la misma, una vez eliminado el catalizador por filtración, el contenido de N-fosfonometiliminodiacético y las ppm de paladio que existen, encontrándose 110 ppm. Confirmada la conversión de por lo menos el 95% del producto de partida, se corta el paso de oxígeno y se despresuriza el reactor, volviendo a presurizarlo esta vez con nitrógeno hasta 2 Kg/cm² y se calienta la solución de reacción hasta 115°C., manteniéndose en estas condiciones y con un burbujeo de nitrógeno a través de la reacción con un flujo de 24 lts/min., durante un período de por lo menos 30 minutos. Finalizado este tratamiento y previamente comprobado que la solución de reacción en este momento presenta un contenido en paladio inferior a 1 ppm (0.9 ppm), se da por terminada la misma procediéndose a despresurizar el reactor, filtrar el catalizador, y concentrar a vacío el filtrado obtenido para posteriormente y por recristalización obtener la N-fosfonometilglicina. El rendimiento de N-fosfonometilglicina de una pureza superior al 97% fue de 1.449 Kg. (rendimiento 96.4%)

EJEMPLO 2

Este experimento fue llevado a cabo para determinar la influencia de la temperatura en el proceso de recuperación del paladio disuelto en la solución de reacción. El experimento fue llevado a cabo con la misma metodología que la utilizada en el Ejemplo 1 para la reacción. En cuanto al tratamiento posterior a la reacción para recuperación del paladio, éste fue llevado a cabo a una temperatura igual a la de la reacción (100°C) y el tiempo empleado para que el paladio disuelto fuera inferior a 1 ppm (0.6 ppm) en las aguas de reacción fue de 45 minutos.

El rendimiento de la N-fosfonometilglicina de una pureza

- 8 -

superior al 97% fue de 1.440 Kg. (rendimiento 95.6%).
Descrito el objeto de la presente invención, se declara -
que lo que constituye la esencialidad de la misma es lo -
que se menciona en las siguientes:

5

10

- 9 -

REIVINDICACIONES

1. Perfeccionamientos introducidos en un procedimiento -
de obtención de N-fosfonometilglicina por oxidación -
de N-fosfonometiliminodiacético con oxígeno o un gas
5 que contenga oxígeno en presencia de un catalizador -
de metal noble soportado sobre carbón estando dichos
perfeccionamientos caracterizados porque una vez fina
lizada la reacción y antes de proceder a su enfria---
miento, se lleva a cabo un barrido de nitrógeno a una
10 ligera presión, a temperatura igual o superior a la -
de la reacción por un tiempo definido, lo que determi
na la reducción de pérdidas del metal noble en solu---
ción.
- 15 2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracte
rizados porque el paso de nitrógeno se efectúa a una
temperatura comprendida entre 20°C y 120°C.
3. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracte
20 rizados porque el paso de nitrógeno se efectúa duran
te un periodo de tiempo comprendido entre 15 minutos
y 1 hora.
4. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracte
25 rizados porque la presión de la solución de reacción
durante el paso de nitrógeno está comprendida entre -
0.5 y 5 Kg/cm².

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/ES91/00013

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ : C07F 9/38		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C07F 9/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	FR, A, 2193831 (MONSANTO CO.) 22 February 1974, see the whole document cited in the application ---	1-4
A	EP, A, 0314662 (MONSANTO CO.) 3 May 1989, see the whole document -----	1-4
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
6 May 1991 (06.05.91)		6 June 1991 (06.06.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

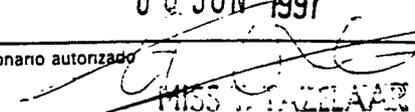
ES 9100013
SA 45713

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 31/05/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A- 2193831	22-02-74	US-A- 3954848	04-05-76
		US-A- 3950402	13-04-76
		AT-B- 327946	25-02-76
		AU-A- 5627773	05-12-74
		BE-A- 800238	30-11-73
		CA-A- 992093	29-06-76
		CH-A- 574968	30-04-76
		DE-A, B, C 2327680	13-12-73
		DE-A, B, C 2366060	06-10-77
		FR-A, B 2186477	11-01-74
		GB-A- 1432043	14-04-76
		NL-A- 7307449	04-12-73
		SE-B- 404019	18-09-78
		SE-B- 407579	02-04-79
		SE-A- 7600415	16-01-76
EP-A- 0314662	03-05-89	US-A- 4853159	01-08-89
		AU-A- 2430288	27-04-89
		JP-A- 1146886	08-06-89
		US-A- 4965402	23-10-90

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional Nº PCT/ES 91/00013

I CLASIFICACION DE LA INVENCION (caso de ser aplicables varios simbolos de clasificacion, indicarielos todos) ⁸		
Segun la clasificacion internacional de patentes (CIP) o segun la clasificacion nacional y la CIP IPC ⁵ : C 07 F 9/38		
II SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BUSQUEDA		
Documentacion minima consultada ⁷		
Sistema de clasificacion	Simbolos de clasificacion	
IPC ⁵	C 07 F 9/00	
Otra documentacion consultada ademas de la documentacion minima en la medida en que tales documentos forman parte de los sectores comprendidos por la busqueda ⁹		
(Empty space for additional information)		
III. DOCUMENTOS CONSIDERADOS PERTINENTES ⁹		
Categoria [*]	Identificacion de los documentos citados, ¹¹ con indicacion, en caso necesario, de los pasajes pertinentes ¹²	
	Nº de las reivindicaciones a las que se refieran ¹³	
A	FR, A, 2193831 (MONSANTO CO.) 22 Febrero 1974 ver todo el documento citado en la solicitud ---	1-4
A	EP, A, 0314662 (MONSANTO CO.) 3 Mayo 1989 ver todo el documento -----	1-4
(Empty space for additional references)		
* Categorías especiales de documentos citados: ¹⁰		
"A" documento que define el estado general de la tecnica, no considerado como particularmente pertinente "E" documento anterior, publicado ya sea en la fecha de presentacion internacional o con postenoridad a la misma "L" documento que pueda plantear dudas sobre una reivindicacion de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicacion de otra cita o por una razon especial (como la indicada) "O" documento que se refiere a una divulgacion oral, a un empleo, a una exposicion o a cualquier otro tipo de medio "P" documento publicado antes de la fecha de presentacion internacional, pero con postenoridad a la fecha de prioridad reivindicada	"T" documento ulterior publicado con postenoridad a la fecha de prioridad y que no pertenece al estado de la tecnica pertinente pero que se cita para comprender el principio o la teoria que constituye la base de la invencion "X" documento particularmente pertinente la invencion reivindicada no puede considerarse como nueva ni que implique una actividad inventiva "Y" documento particularmente pertinente: la invencion reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinacion resulta evidente para un experto en la materia "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes	
IV. CERTIFICACION		
Fecha en la que se ha concluido efectivamente la busqueda internacional 6 Mayo 1991	Fecha de expedicion del presente informe de busqueda internacional 06 JUN 1991	
Administracion encargada de la busqueda internacional: OFICINA EUROPEA DE PATENTES	Firma del funcionario autorizado:  MISS J. TAZELAAR	

**ANEXO AL INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL RELATIVO A
LA SOLICITUD INTERNACIONAL DE PATENTE N° ES 9100013**

SA 45713

Este anexo enumera los miembros de familias de patentes relativos a los documentos de patentes citados en el informe de búsqueda internacional mencionado.

Los miembros aparecen tal como están contenidos en el archivo EDP de la Oficina Europea de Patentes al 31/05/91

La Oficina Europea de Patentes esta exenta de responsabilidad por estos datos, que se facilitan a fines de información solamente.

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Membrio(s) de familia de patentes	Fecha de publicación
FR-A- 2193831	22-02-74	US-A- 3954848	04-05-76
		US-A- 3950402	13-04-76
		AT-B- 327946	25-02-76
		AU-A- 5627773	05-12-74
		BE-A- 800238	30-11-73
		CA-A- 992093	29-06-76
		CH-A- 574968	30-04-76
		DE-A, B, C 2327680	13-12-73
		DE-A, B, C 2366060	06-10-77
		FR-A, B 2186477	11-01-74
		GB-A- 1432043	14-04-76
		NL-A- 7307449	04-12-73
		SE-B- 404019	18-09-78
		SE-B- 407579	02-04-79
		SE-A- 7600415	16-01-76
EP-A- 0314662	03-05-89	US-A- 4853159	01-08-89
		AU-A- 2430288	27-04-89
		JP-A- 1146886	08-06-89
		US-A- 4965402	23-10-90

Para mayor información sobre este Anexo: véase el Diario Oficial de la Oficina Europea de Patentes, N° 12/82