



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 288 370**

② Número de solicitud: 200502298

⑤ Int. Cl.:
C07F 17/02 (2006.01)
C07C 5/23 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **21.09.2005**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.2008**

Fecha de la concesión: **10.02.2009**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.04.2009**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

⑰ Titular/es: **Universidad de Almería**
Edificio Central
Ctra. Sacramento, s/n
04120 La Cañada de San Urbano, Almería, ES

⑱ Inventor/es: **Romerosa Nieves, Antonio Manuel;**
Campos Malpartida, Tatiana;
Lidrisi, Chaker y
Peruzzini, Maurizio

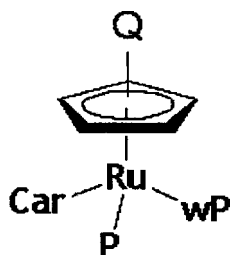
⑲ Agente: **Carpintero López, Francisco**

⑳ Título: **Nuevos catalizadores para la metátesis de olefinas en medio acuoso.**

㉑ Resumen:

Nuevos catalizadores para la metátesis de olefinas en medio acuoso.

La presente invención se relaciona con nuevos complejos de rutenio de fórmula general I:



así como con su procedimiento de obtención, su aplicación como catalizadores en la metátesis de olefinas y con composiciones catalíticas que los contienen.

ES 2 288 370 B1

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

DESCRIPCIÓN

Nuevos catalizadores para la metátesis de olefinas en medio acuoso.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se relaciona con el campo de la química de las olefinas. Más concretamente la presente invención se relaciona con nuevos complejos de rutenio, así como con su procedimiento de obtención, su aplicación como catalizadores en la metátesis de olefinas y con composiciones catalíticas que los contienen.

10 **Antecedentes de la invención**

La catálisis homogénea en agua supone un nuevo enfoque a las necesidades actuales de procesos más respetuosos con el medio ambiente, económicos y rentables ("Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds". Cornils B.; Wolfgang A. Herrmann, 1996, VCH mbH.). En la catálisis homogénea en agua, debido a que el catalizador se encuentra disuelto en agua, la mayoría de los reactivos así como los productos permanecen disueltos en la fase orgánica o precipitan en el medio acuoso (catálisis homogénea en monofase acuosa), permitiendo así que el catalizador se aisle fácil y completamente del sistema reactivo. Esto permite por una parte reducir el número de etapas de los procesos y por otra, simplificar la separación de los productos finales. El catalizador puede reutilizarse en muchos ciclos debido a que las pérdidas del mismo son mínimas y los productos consecuencia de su descomposición, normalmente no solubles en solventes orgánicos o insolubles en general, podrán ser eliminados fácilmente del medio reactivo. Otra gran ventaja de realizar los procesos sintéticos en estas condiciones, es que el componente metálico del catalizador contamina mínimamente al producto obtenido, la mayor parte de las veces a niveles inferiores a los límites de detección de los instrumentos analíticos, por lo que el uso de esta estrategia sería adecuada para la síntesis de sustancias biológicamente activas que requieren una gran pureza (Jóo, F.; Kathó, A. J. Mol. Catalysis A: Chem. 1997, 116, 3).

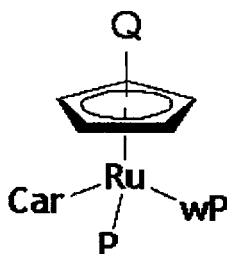
Uno de los posibles procesos de catálisis homogénea en agua es la metátesis de olefinas. La metátesis de olefinas es una reacción en la que dos olefinas se intercambian los grupos sustituyentes sobre los átomos que soportan el doble enlace. En función de como se produzca dicho intercambio se pueden obtener distintos compuestos, entre ellos polímeros.

A pesar de las ventajas derivadas de los procesos de catálisis homogénea en agua, el número de procesos sintéticos en agua mediados por catalizadores homogéneos es pequeño. Una de las razones es el reducido número de posibles catalizadores solubles en agua conocidos, lo que es consecuencia de la dificultad de encontrar ligandos solubles en agua adecuados para su síntesis. Un ligando útil en catálisis en medio acuoso debe aunar todas las propiedades de un buen ligando en catálisis homogénea y además debe tanto solubilizar al complejo en agua como estabilizarlo suficientemente en ella. La síntesis de estos ligandos es generalmente muy complicada y la mayoría de las veces su estabilidad química tanto en agua como en otros solventes es muy baja. Por otra parte, los complejos además de estar constituidos por el metal y los ligandos que permiten su solubilidad en agua deben estar constituidos por otros ligandos que son necesarios para completar la esfera de coordinación del metal.

Sorprendentemente, los autores de la presente invención han descubierto unos nuevos complejos de rutenio que no solo presentan una buena solubilidad en agua sino una elevada estabilidad. Los nuevos complejos de rutenio resultan especialmente adecuados para la metátesis de olefinas.

45 **Objeto de la invención**

En primer lugar, la invención tiene por objeto complejos de rutenio solubles en agua que comprenden derivados de ciclopentadienilo, fosfinas y carbenos insaturados de fórmula general I:



(I)

65 donde Ru representa un átomo de rutenio; Q representa un radical $-R_1$, $-R_1-NH_2$, $-R_1-COOH$, $-R_1-COO^-$, $-R_1-OH$, $-R_1-COONCH_3$, $-R_1-COONCH_2CH_3$, siendo R_1 un grupo alquilo o arilo de hasta 18 carbonos; P representa una fosfina no soluble en agua; wP representa una fosfina soluble en agua; Car representa un carbeno insaturado.

ES 2 288 370 B1

Un objeto adicional de la presente invención son los procedimientos para la obtención de los complejos de rutenio de fórmula I. Se definen tres procedimientos diferentes para obtener los complejos de rutenio de fórmula I que se detallaran más adelante.

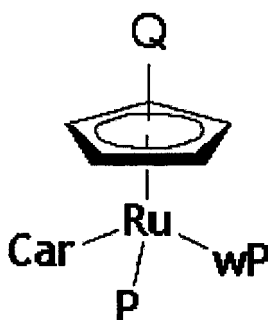
5 Otro objeto de la invención se refiere al uso de los complejos de rutenio de fórmula general I como catalizadores en la metátesis de olefinas.

Además, es también objeto de la invención una composición catalítica que comprenda algún complejo de rutenio de fórmula general I y cualquier compuesto adicional con actividad catalítica en la metátesis de olefinas.

10 Finalmente, es objeto de la presente invención un método para la metátesis de olefinas que comprende poner en contacto en un medio de reacción los complejos de rutenio de fórmula general I con las olefinas

Descripción detallada de la invención

15 El primer aspecto de la invención se refiere a complejos de rutenio solubles en agua que comprenden derivados de ciclopentadienilo, fosfinas y carbenos insaturados de fórmula general I:



(I)

20 donde Ru representa un átomo de rutenio; Q representa un radical $-R_1$, $-R_1-NH_2$, $-R_1-COOH$, $-R_1-COO^-$, $-R_1-OH$, $-R_1-COONCH_3$, $-R_1-COONCH_2CH_3$, siendo R_1 un grupo alquilo o arilo de hasta 18 carbonos; P representa una fosfina no soluble en agua; wP representa una fosfina soluble en agua; Car representa un carbeno insaturado.

40 El átomo metálico de rutenio presenta una alta actividad catalítica. Además, se ha observado que esta actividad catalítica se hace especialmente deseable para la metátesis de olefinas cuando el rutenio se coordina con fosfinas. Se considera una realización preferida de la invención aquellos complejos de rutenio de fórmula I en los que P representa la trifenilfosfina y wP representa fosfinas con grupos sulfonato, fosfato, carbonato, amina, amonio, carboxilato, alcohol, aldehídos o mezclas de los mismos. En este contexto mezclas se refiere a fosfinas que poseen dos o más grupos funcionales de los anteriormente citados.

50 Los grupos representados por Q se pueden unir al ciclopentadienilo a través de cualquiera de los átomos de carbono de la estructura aromática. Opcionalmente Q puede estar como sustituyente a la vez sobre diferentes carbonos, lo que significa que pueden haber 1, 2, 3, 4 o los 5 carbonos del ciclopentadienilo sustituidos. Se considera una realización preferida de la invención aquellos complejos de fórmula I en los que R, representa una cadena alifática de 1 a 9 átomos de carbono, saturada o insaturada con uno o más dobles o triples enlaces y pudiendo existir entre los carbonos grupos aromáticos con 1, 2 ó 3 anillos.

55 En el contexto de la presente invención se entiende por carbenos insaturados grupos de fórmula $=C=CH-R_2$ donde R_2 representa un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo de hasta 18 carbonos y donde la unión entre el carbeno insaturado el átomo de rutenio se hace a través de un doble enlace. En una realización preferida de la invención R_2 representa una cadena alifática de 1 a 9 átomos de carbono saturada o insaturada con uno o más dobles o triples enlaces y pudiendo existir entre los carbonos grupos aromáticos con 1, 2 ó 3 anillos.

60 El segundo aspecto de la invención hace referencia a los diferentes procedimientos para la obtención de los complejos de rutenio de fórmula general I. En los procedimientos descritos a continuación los componentes y sustituyentes poseen el mismo significado que se les ha dado anteriormente al describir los complejos de rutenio de fórmula I.

65 El primero de los procedimientos comprende:

- a) Substitución de una o dos trifenilfosfinas del complejo $[RuCl(CpQ)(PPh_3)_2]$ por fosfinas solubles en agua (wP).

ES 2 288 370 B1

b) Reacción de los complejos de la etapa a) con alquinos terminales.

Asimismo, los complejos de fórmula I pueden obtenerse en un procedimiento que comprende:

5 a) Reacción directa de una sal de rutenio (RuX_3), derivado de ciclopentadienilo (Cp-Q) y fosfinas solubles (wP) e insolubles en agua (P).

b) Reacción de los complejos de la etapa a) con alquinos terminales.

10 El último de los procedimientos comprende la reacción directa de una sal de rutenio (RuX_3), un derivado de ciclopentadienilo (Cp-Q), fosfinas solubles en agua (wP), fosfinas insolubles en agua (P) y alquinos terminales.

15 Todos estos procedimientos se llevan a cabo en un medio de reacción formado por un disolvente o mezcla de disolventes seleccionados entre agua, etanol, metanol, acetato de etilo, isopropanol, terbutanol, etilenglicol, diglima, glima, cloroformo, diclorometano, benceno, tolueno, acetona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo. Son especialmente preferidos el etanol, acetona o el tolueno.

20 Los procedimientos anteriores pueden llevarse a cabo en condiciones de temperatura de entre -60°C a 150°C y entre 0,5 y 100 atmósferas de presión, con o sin agitación. Preferiblemente, las reacciones se llevan a cabo a un rango de temperaturas de 5°C a 60°C y con presiones entre 0,5 y 10 atmósferas.

Las sales de rutenio (RuX_3) usadas en el contexto de la presente invención se pueden seleccionar de entre haluros de rutenio, nitratos de rutenio, fosfatos de rutenio, percloratos de rutenio y carbonatos de rutenio.

25 Otro aspecto de la invención se refiere a una composición catalítica que comprende algún complejo de rutenio de fórmula general I y cualquier compuesto adicional con actividad catalítica en la metátesis de olefinas.

30 El último aspecto de la invención hace referencia a un método de aplicación de los complejos de rutenio de fórmula general I. En concreto, se trata de un método para la metátesis de olefinas que comprende poner en contacto en un medio de reacción los complejos de rutenio de fórmula general I con las olefinas.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

Ejemplo 1

35 En un tubo de vidrio de 30 mm de diámetro se añade con fuerte agitación agua (50 mL), RuCl_3 (120 mg), Ciclopentadienilo (979 mg), NaTPPMS ($\text{NaPPh}_2\text{PhSO}_3$) (633 mg) y fenilacetileno (1180 mg). La suspensión se calienta a 50°C durante 4 horas, manteniendo la agitación y todo el sistema bajo atmósfera inerte. La solución obtenida se enfría y se deja evaporar al aire, obteniéndose el complejo $[\text{RuCp}(\text{TPPMS})(\text{C}=\text{CHPh})]$.

Ejemplo 2

40 En un tubo de 50 mm de diámetro se añade con fuerte agitación cloroformo (50 mL), $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ (200 mg), metil-Ciclopentadienilo (852 mg), PTA (PTA = 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantano) (330 mg) y difenil-propargilo (1460 mg). La suspensión se mantiene a 40°C durante 6 horas. Por eliminación del disolvente se obtiene el complejo $[\text{RuCp}(\text{PTA})(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)]$.

Ejemplo 3

50 En un balón de reacción se añade con fuerte agitación tolueno (50 mL), $[\text{RuCp}^*\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (300 mg) (Cp^* = Ciclopentadienilopentametilado) (380 mg) y $\text{mPTA}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (mPTA = methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) (193 mg) y se lleva a reflujo. A las 6 horas la suspensión se filtra y por enfriamiento de las aguas de filtrado se obtiene el complejo $[\text{RuCp}^*\text{Cl}(\text{mPTA})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. El complejo obtenido se hace reaccionar en 20 mL de cloroformo a temperatura ambiente con HCC- CH_2 - CH_2 - CH_2OH (151 mg), obteniéndose a las 24 horas un precipitado, el cual se 55 filtra, lava con cloroformo y se seca al aire, constituyendo el complejo $[\text{RuCp}^*(\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})(\text{mPTA})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$.

Ejemplo 4

60 En un reactor de 1 litro de capacidad, se añaden $\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_3$ (1 g), NaTPPTS ($\text{NaP}(\text{PhSO}_3)_3$) (4430 mg), Cp (865 mg), HCC(OCH_3)-naftilo (2000 mg) y 700 mL de Etanol. Se cierra el reactor y se lleva a reflujo. A las 6 horas se enfría y la suspensión obtenida se filtra, se pasa por una columna de 5 cm de altura y 3 cm de diámetro de zeolita, la cual se lava con dos porciones de 2 mL de agua. Por concentración de la disolución resultante se obtiene el complejo $\text{Na}[\text{RuCp}(\text{C}=\text{C}=\text{C-naftilo})(\text{TPPTS})_2]$.

65

ES 2 288 370 B1

Ejemplo 5

En un balón de reacción se añade con fuerte agitación tolueno (50 mL), $[\text{Ru}(\text{CpCOOH})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (300 mg) y $\text{mPTA}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (mPTA = methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane) (376 mg), refluándose la suspensión resultante. A las 4 horas la solución obtenida se filtra y por enfriamiento de las aguas se obtiene el complejo $[\text{Ru}(\text{CpCOOH})\text{Cl}(\text{PPh}_3)(\text{mPTA})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$. El complejo obtenido se hace reaccionar en 50 mL de tetrahidrofurano a reflujo con $\text{HCC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (992 mg), obteniéndose a las 6 horas un precipitado, el cual se filtra, lava con cloroformo y se seca al aire, siendo el complejo $[\text{Ru}(\text{CpCOOH})(\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)(\text{PPh}_3)(\text{mPTA})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

10 Ejemplo 6

En un balón de reacción de 250 mL se añade con fuerte agitación agua (50 mL), RuCl_3 (120 mg), Ciclopentadienilo (979 mg), $\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_4)\text{Cl}$ (464 mg), y metil-fenilacetileno (1350 mg). La suspensión se mantiene a 50°C durante 3 horas, manteniendo la agitación y bajo atmósfera inerte. La solución obtenida se enfría y se deja evaporar al aire, obteniéndose el complejo $[\text{RuCp}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_4))(\text{C}=\text{CHPh})]\text{Cl}_2$.

20

25

30

35

40

45

50

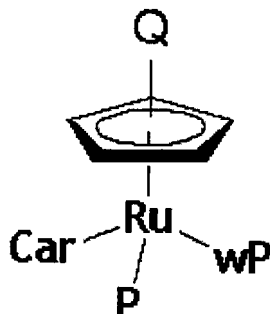
55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Complejos de rutenio solubles en agua que comprenden derivados de ciclopentadienilo, fosfinas y carbenos insaturados de fórmula general I:



(I)

25 donde Ru representa un átomo de rutenio; Q representa un radical $-R_1$, $-R_1-NH_2$, $-R_1-COOH$, $-R_1-COO^-$, $-R_1-OH$, $-R_1-COONCH_3$, $-R_1-COONCH_2CH_3$, siendo R_1 un grupo alquilo o arilo de hasta 18 carbonos; P representa una fosfina no soluble en agua; wP representa una fosfina soluble en agua; Car representa un carbeno insaturado.

2. Complejos de rutenio de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizados** porque P representa una trifenilfosfina.

30 3. Complejos de rutenio de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizados** porque wP representa fosfinas con grupos sulfonato, fosfato, carbonato, amina, amonio, carboxilato, alcohol, aldehídos y sus mezclas.

35 4. Complejos de rutenio de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizados** porque Car representa grupos carbenos insaturados de fórmula $=C=CH-R_2$ donde R_2 representa un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo de hasta 18 carbonos.

5. Complejos de rutenio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** por poseer propiedades catalíticas en metátesis de olefinas.

40 6. Procedimiento de obtención de complejos de rutenio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque comprende:

a) Substitución de una o dos trifenilfosfinas del complejo $[RuCl(CpQ)(PPh_3)_2]$ por fosfinas solubles en agua (wP).

45

b) Reacción de los complejos de la etapa a) con alquinos terminales.

7. Procedimiento de obtención de complejos de rutenio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado** porque comprende:

50

a) Reacción directa de una sal de rutenio (RuX_3), derivado de ciclopentadienilo (Cp-Q) y fosfinas solubles (wP) e insolubles en agua (P).

55

b) Reacción de los complejos de la etapa a) con alquinos terminales.

8. Procedimiento de obtención de complejos de rutenio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado** porque comprende la reacción directa de una sal de rutenio (RuX_3), un derivado de ciclopentadienilo (Cp-Q), fosfinas solubles en agua (wP), fosfinas insolubles en agua (P) y alquinos terminales.

60

9. Procedimiento de obtención de complejos de rutenio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 **caracterizado** porque los disolventes usados para llevar a cabo las reacciones pueden ser agua, etanol, metanol, acetato de etilo, isopropanol, terbutanol, etilenglicol, diglima, glima, cloroformo, diclorometano, benceno, tolueno, acetona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo y sus mezclas.

65

10. Procedimiento de obtención de complejos de rutenio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 **caracterizado** porque las reacciones se llevan a cabo a un rango de temperaturas de entre $-60^\circ C$ a $150^\circ C$ y entre 0,5 y 100 atmósferas de presión con o sin agitación.

ES 2 288 370 B1

11. Procedimiento de obtención de complejos de rutenio de acuerdo con la reivindicación 10 **caracterizado** porque las reacciones se llevan a cabo a un rango de temperaturas de 5°C a 60°C y a un rango de presión de 0,5 a 10 atm.

5 12. Procedimiento de obtención de complejos de rutenio de acuerdo con las reivindicaciones 6 a 8 **caracterizado** porque Cp-Q representa un derivado de ciclopentadienilo donde Q se selecciona de un radical R₁, R₁-NH₂, R₁-COOH, R₁-COO⁻, R₁-OH, R₁COONCH₃, R₁COONCH₂CH₃, siendo R₁ un grupo alquilo o arilo de hasta 18 carbonos.

10 13. Procedimiento de obtención de complejos de rutenio de acuerdo con las reivindicaciones 6 a 8 porque wP representa una fosfina soluble en agua seleccionada entre fosfinas de con grupos sulfonato, fosfato, carbonato, amina, amonio, carboxilato, alcohol, aldehído y sus mezclas.

15 14. Procedimiento de obtención de complejos de rutenio de acuerdo con las reivindicaciones 6 a 8 **caracterizado** porque como alquinos terminales se emplean compuestos de fórmula HC≡C(Z)-R₂ siendo Z= OH u OR₃, donde R₃ representa un grupo alquilo, alquenoilo, alquinoilo o arilo de hasta 18 carbonos.

20 15. Procedimiento de obtención de sales de rutenio de acuerdo con las reivindicaciones 7 y 8 donde las sales de rutenio (RuX₃) se seleccionan entre haluros de rutenio, nitratos de rutenio, fosfatos de rutenio, percloratos de rutenio y carbonatos de rutenio.

16. Uso de los complejos de rutenio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como catalizador en la metátesis de olefinas.

25 17. Composición catalítica que comprende algún complejo de rutenio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y cualquier compuesto adicional con actividad catalítica en la metátesis de olefinas.

18. Método para la metátesis de olefinas que comprende poner en contacto en un medio de reacción los complejos de rutenio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 con las olefinas.

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 288 370

② Nº de solicitud: 200502298

③ Fecha de presentación de la solicitud: 21.09.2005

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: C07F 17/02 (2006.01)
C07C 5/23 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	T. CAMPOS et al., "Síntesis y caracterización del [Ru]Cp(mPTA)(PPh ₃)[Cl] y su complejo vinilideno [RuCp(=C=C(H)Ph)(mPTA)(PPh ₃)[CF ₃ SO ₃], Póster nº PA37, XXII Reunión del Grupo Especializado de Química Organometálica, 12-14 julio 2004, Ciudad Real (España) [recuperado el 24.10.2007]. Recuperado de Internet: <URL:http://www.uclm.es/congresos/geqo2004/listacom.htm>	1-4
X	J. R. LOMPNEY et al., "Structural characterization of alkyne and vinylidene isomers of [Ru(C ₂ H ₂)(PMe ₂ Ph) ₂ (Cp)][BF ₄]", JACS, 1992, vol. 114, páginas 5518-5523.	1-4,6,9
A	M. SAOUD et al., "Water-soluble ruthenium vinylidene and allenylidene complexes: Potential catalysts for ring-opening metathesis", Organometallics, 2000, vol. 19, nº 20, páginas 4005-4007.	1-18
A	R. CASTARLENAS et al., "Allenylidene-ruthenium complexes as versatile precatalysts for alkene metathesis reactions", J. Mol. Cat. A: Chemical, 2004, vol. 213, páginas 31-37.	1-18
A	D. N. AKBAYEVA et al., "Synthesis, catalytic properties and biological activity of new water soluble ruthenium cyclopentadienyl PTA complexes [(C ₅ R ₅)RuCl(PTA) ₂] (R=H,Me; PTA=1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane)", Chem. Commun., 2003, nº 2, páginas 264-265.	1-18
A	WO 9922865 A1 (CALIFORNIA INST. OF TECHN.) 14.05.1999, todo el documento.	1-18

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 nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
26.10.2007	E. Dávila Muro	1/1