

P - 35.536

A 95.632

U.S. 576.252 IJ (AMS)

342835

Memoria descriptiva

31 JUN 1966



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de ROHM AND HAAS COMPANY

entidad ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Independence Mall West, Filadelfia, Pensil-
vania, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO PARA PREPARAR UN ESTER DE POLIOL FOSFA-
TADO POLIFUNCIONAL" (Clase Internacional C07f C23f)



Esta invención se refiere a nuevos ésteres de polioles fosfatados polifuncionales, a un método para prepararlos, y, a su vez, a nuevos procedimientos hechos posibles de este modo.

5 Según la presente invención, el método general para preparar los ésteres de polioles fosfatados polifuncionales se caracteriza por hacer reaccionar un poliol con un agente fosfatante que consta de (1) ácido polifosfórico que contiene desde 0'5 hasta aproximadamente 1'0 mol de
 10 P_2O_5 por cada equivalente de hidroxilo del poliol, ó (2) fosfato de urea, ó (3) pentóxido de fósforo que contiene desde 0'5 hasta aproximadamente 1'0 mol de P_2O_5 por cada equivalente de hidroxilo del poliol, obteniendo así un éster de poliol fosfatado polifuncional de la formula:



en la que R es cualquier radical restante del poliol inicial y x es un número de 2 a 300.

Los nuevos procedimientos se refieren a la inhibición de la corrosión de las incrustaciones de metales, la
 20 inhibición de la precipitación de hierro disuelto en agua, y la dispersión de sólidos en suspensión en sistemas acuosos. En particular, la invención se refiere al tratamiento de aguas para reducir la corrosión de materiales ferrosos o no ferrosos, para retardar la formación de incrustaciones
 25 sobre la superficie de los metales, y para eliminar estas incrustaciones una vez formadas. Otro aspecto al que se refiere la invención es un método para impedir la precipitación de hierro disuelto que existe en forma de Fe(II) limi-

3 JU



tando su oxidación a Fe(III). Otro campo de interés es la dispersión de pigmentos y otros sólidos en suspensión en sistemas acuosos.

5 Con respecto a la inhibición de la corrosión, ha sido conocido durante mucho tiempo el tratamiento de aguas de refrigeración con un cromato soluble tal como el $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Los cromatos, bien por si mismos o mezclados con un compuesto soluble de cinc, con un polifosfato inorgánico de metal alcalino molecularmente deshidratado, o
10 con ambos, son inhibidores muy efectivos de la corrosión de los metales en sistemas de agua circulante. El empleo de estos materiales se explica ampliamente en la Patente de los Estados Unidos Nº 3.223.620. No obstante, se encuentran serios problemas con los inhibidores basados en cromatos, por ej. ensuciamiento, toxicidad, y la incapacidad para actuar en un medio acuoso que contiene sustancias contaminantes reductoras.
15

El problema del ensuciamiento o coloreamiento es especialmente importante en las zonas metropolitanas, en
20 los que las casas y otros edificios se deterioran frecuentemente por el color amarillo de los cromatos procedentes de las torres de refrigeración en que se emplean inhibidores con base de cromato. En las zonas rurales, en las que el cultivo se realiza en la proximidad de instalaciones en
25 que se emplean cromatos en sus sistemas de agua de refrigeración de circuito cerrado, la deposición de los cromatos sobre los cultivos ha sido tambien un serio problema, porque los cromatos pueden hacer altamente tóxicos, y por tanto no comestibles, a los alimentos. En las zonas en las que
30 se emplean agentes reductores en los depósitos de compensa-



ción de agua de refrigeración, o en las que estos productos reductores son separados del aire para purificarlo (SO_2 , SH_2 , etc.), el producto de reducción, el ión cromo (III), ejerce poca o ninguna acción inhibidora.

5 Otro problema serio causado por la utilización de los cromatos se encuentra en el peligro para la salud que se crea para los trabajadores u operarios que manejan estos materiales, a causa del contacto superficial y la inhalación de polvos y nieblas que contienen cromatos. El
10 peligro para los seres humanos, los animales y la vida marina se agrava por las cantidades purgadas de cromatos procedentes de sistemas de aguas circulantes, que finalmente vierten en los rios, lagos, etc. y por consiguiente son un contaminante potencial de las fuentes de agua naturales.

15 La contaminación con cromatos de nuestras aguas naturales ha provocado una demanda de un sustituto adecuado y relativamente no tóxico para los inhibidores de corrosión de cromatos. Uno de los sustitutos que ha sido propues-
20 to es la clase de materiales conocidos como polifosfatos inorgánicos de metales alcalinos, tales como el pirofosfato de sodio, tripolifosfato de sodio y hexametáfosfato de sodio. Estos compuestos, bien solos o suplementados con un compuesto soluble de cinc, están siendo utilizados actual-
25 mente en zonas en las que ya no se permite el empleo de inhibidores basados en cromatos. Desgraciadamente, los poli-
fosfatos inorgánicos son inhibidores de corrosión muy inferiores a los cromatos. Además de ser inhibidores menos efec-
tivos de la corrosión de los metales, los polifosfatos inor-
gánicos son objeccionables por su reversión a ortofosfatos.
30 Los ortofosfatos reaccionan con los iones de calcio(II) del



agua de refrigeración, formando una incrustación que se adhiere tenazmente sobre la superficie del equipo cambiador de calor, y que se forma o acumula hasta proporciones que limitan seriamente la eficiencia del cambio de calor.

5 Además, es sabido que los ortofosfatos son excelentes sustancias nutricias para las especies microbiológicas, que, a su vez, contribuyen al ensuciamiento de las superficies de cambio de calor en los sistemas de agua de refrigeración circulante.

10 Dados los anteriores problemas, es un objeto primordial de la invención proporcionar compuestos inhibidores que protegen contra la corrosión excesiva de las superficies metálicas en los sistemas de aguas en general, y de aguas de refrigeración específicamente, sin causar los problemas de ensuciamiento y toxicidad que son característicos de las
15 composiciones inhibidoras de cromatos.

Otro objeto de esta invención es proporcionar una serie de compuestos inhibidores de corrosión como los descritos anteriormente, que, a concentraciones de desde 5 a
20 1000 partes por millón, dan una protección contra la corrosión a metales ferrosos y no ferrosos, en sistemas acuosos a un pH de 4'0 a 10'0.

Es un objeto adicional de esta invención proporcionar una serie de compuestos inhibidores de la corrosión de organofosfato polifuncional, que, a temperaturas y pH de
25 orden práctico de las aguas de refrigeración, tienen una notable resistencia a la reversión a ortofosfatos.

Otro objeto aún de la invención es proporcionar una serie de materiales de organofosfatos polifuncionales, que, cuando son suplementados con pequeñas cantidades de
30

31 JUN

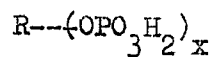


una sal soluble de cinc(II), reducen notablemente la corrosión de metales en un agua ordinariamente corrosiva. Otro objeto más de esta invención es proporcionar una serie de compuestos inhibidores de órganosfosfatos polifuncionales, que, además de mostrar una buena capacidad de inhibir la corrosión, son capaces de impedir la formación de la clase de materiales en partículas, tanto inorgánicos como orgánicos, que usualmente se encuentran en los sistemas de agua de refrigeración circulante. Esto incluye la inhibición de la formación de materiales formadores de incrustaciones, tales como el CO_3Ca , así como de los materiales que forman lodos adherentes, tales como el $(PO_4)_2Ca_3$.

Otro objeto más es impedir que en las aguas que contienen Fe(II) disuelto, éste sea precipitado en forma de óxido férrico hidratado.

Un objeto adicional es proporcionar un medio efectivo para dispersar o desflocular sólidos en suspensión en medios acuosos.

Los objetos precedentes, y otros relacionados con ellos, se consiguen fácilmente tratanto las aguas con una nueva composición inhibidora, que esencialmente consta de ésteres de fosfatos ácidos polifuncionales de polioles, teniendo dichos ésteres la fórmula general



en la que R es cualquier radical orgánico restante de un alcohol polivalente utilizado como material de partida, y x es un número de 2 a 300.

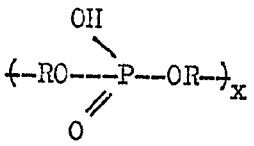
Prácticamente, cualquier alcohol polivalente es



31

útil para formar las nuevas composiciones de la presente invención. Entre los alcoholes más adecuados se encuentran la glicerina, la poliglicerina (dímero, trímero, tetramero etc), pentaeritritol, dipentacritritol, 2,5-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, polialcoholes vinílicos cuyas viscosidades, en disolución acuosa al 4%, están en el intervalo de 2 a 25 centipoises, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2-propanodiol, glicol de etileno, dietileno glicol, polioles Suro (que son mezclas, disponibles en el comercio, de alcoholes polivalentes de esencialmente cadena recta y de una longitud de cadena de 3 a 6 átomos de carbono), sacarosa, y las novolacas fenólicas de bajo peso molecular.

Un procedimiento preferido para preparar los compuestos inhibidores de organosfosfato de la presente invención es hacer reaccionar ácido polifosfórico, que tiene un contenido de P₂O₅ mayor del 72% (y preferiblemente entre 82 y 84%), con un poliol. Una vez completada la reacción, queda un residuo o radical de ácido ortofosfórico y ácido polifosfórico. Si el contenido de P₂O₅ del ácido polifosfórico es mayor de aproximadamente 85%, el producto contendrá también algunos ésteres de la fórmula



en la que R es al menos un fragmento del radical restante del alcohol polivalente utilizado como material de partida, y x es un número de 2 a 300. En una misma composición de la fórmula mostrada, los valores de cada R pueden ser idénticos

342835



o diferentes. Preferiblemente, los ésteres de poliol fosfata-
tado polifuncionales hechos por este método son preparados
con cantidades de ácido polifosfórico que contiene desde
0'5 hasta aproximadamente 1'0 equivalentes molares de
5 P_2O_5 por cada equivalente del alcohol polivalente. "Equiva-
lente del alcohol polivalente" significa el número de equi-
valentes de hidroxilo del alcohol. Por ejemplo, un mol de
glicerina tiene tres equivalentes de la misma, un mol de
pentaeritritol son cuatro equivalentes del mismo, etc. Si
10 se desea, puede utilizarse una cantidad mayor de ácido po-
lifosfórico, es decir una cantidad que contiene más de un
equivalente molar de P_2O_5 por equivalente del alcohol poli-
valente. La conversión de los ésteres de fosfatos polifuncio-
nales ácidos en sus correspondientes sales alcalinas o de
15 amonio puede llevarse a cabo haciendo reaccionar los éste-
res ácidos con cantidades apropiadas de hidróxidos de meta-
les alcalinos o de hidróxido de amonio.

Un procedimiento alternativo para preparar los
polioles fosfatados polifuncionales es el de utilizar fos-
20 fato de urea, es decir urea mezclada con ácido ortofosfóri-
co, como agente fosfatante. Para preparar fosfato de urea,
las relaciones molares preferidas de urea a radical de áci-
do ortofosfórico se encuentran en el intervalo entre 1'0 y
aproximadamente 2'0. El método de fosfatación con urea-áci-
25 do fosfórico es especialmente deseable en la fosfatación de
polialcoholes vinílicos de bajo peso molecular, es decir,
aquellos cuyas disoluciones acuosas al 4% tienen viscosida-
des que varían entre 2 y 25 centipoises. Para preparar los
ésteres con ureafosfato (o fosfato de urea) se prefiere em-
30 plear una parte del poliol con 4 a 5 partes de fosfato de



urea.

Otro método aún para preparar los polioles fosfatados polifuncionales es utilizar el mismo pentóxido de fósforo como agente fosfatante, utilizando también entre 0'5 y 1'0 mol de P_2O_5 por equivalente de hidróxilo del poli-
5 No obstante, con este método existe un inconveniente, que es que se obtiene una mezcla de las dos especies de fosfato, primario y secundario. Estas mezclas son mucho más insolubles que los polioles fosfatados con ácido polifosfórico,
10 co, que esencialmente contienen en su totalidad grupos fosfatos primarios. Sin embargo, las mezclas muestran de hecho propiedades de inhibición de la corrosión de los metales, que pueden ser útiles en muchas aplicaciones.

En los métodos explicados anteriormente, cuando
15 los agentes fosfatantes son, o bien ácido polifosfórico o pentóxido de fósforo, las temperaturas empleadas varían entre 60 y aproximadamente 110°C. Cuando se utiliza fosfato de urea, han de alcanzarse temperaturas de al menos aproximadamente 160°C para que la reacción transcurra con éxito.
20 El tiempo necesario para que, en cada caso, la reacción sea completa, es normalmente función directa de la temperatura que se emplea. Generalmente, sin embargo, el hacer reaccionar el poli-ol directamente con el agente fosfatante tarda desde aproximadamente 4 a 6 horas, a temperaturas de
25 aproximadamente 70 a 110°C, cuando el agente fosfatante es ácido polifosfórico o pentóxido de fósforo.

A continuación se exponen ejemplos que ilustran ampliamente la forma en que se emplea la presente invención y el éxito que así se consigue. Como la estimación de este
30 éxito fué hecha por medio de ciertos ensayos, es oportuna

342835



una explicación de estos ensayos, y serán explicados antes de la exposición de los ejemplos comparativos.

Ensayos empleados para evaluar la efectividad de la invención

Ensayo de pérdida de peso en un día

5 Se realizaron ensayos de la efectividad del inhibidor, que solamente duraron un día, con probetas, o paneles de ensayo, que constaban de acero suave o dulce, y cuyo tamaño era de 5'08 x 2'54 x 0'33 cm. Las probetas se hicieron girar sobre si mismas a una velocidad periférica media

10 de aproximadamente 0'3 m./sg. durante un día, en un volumen constante de agua. Del mismo modo fueron evaluados metales no ferrosos de dimensiones similares. El agua utilizada en el ensayo era de origen sintético, y constaba básicamente de 300 ppm. de Ca^{2+} , 100 ppm. de Mg^{2+} , ambos en forma de

15 CO_3Ca , 500 ppm de Cl^- y 500 ppm. de SO_4^{2-} . El agua fué preparada disolviendo las sales adecuadas en agua desionizada. La alcalinidad se varió de 45 a 90 ppm. en forma de CO_3Ca , por adición a la disolución de las cantidades apropiadas de

20 CO_3HNa . Por lo tanto, las disoluciones finales contenían de 625 a 800 ppm. de Na^+ , según la alcalinidad total fuera de 90 ppm. ó 45 ppm. en forma de CO_3Ca , respectivamente. Los sistemas fueron sometidos a ensayo a 49°C y a un pH inicial de 7'0. Algunas veces fué variado el pH inicial para obtener datos sobre la relación entre el pH y la velocidad o grado de corrosión.

25

Antes de su inmersión, las muestras de ensayo fueron lijadas a máquina con tela de esmeril del N° 120 hasta que estuvieron desprovistas de picaduras, fueron depuradas



5 con agua jabonosa y polvo limpiador Bon Ami sin cloro, en-
juagadas en agua desionizada y después en acetona, y final-
mente pesadas con una aproximación de 0.1 mg. Al finalizar
un ensayo, se hicieron observaciones sobre el tipo de ata-
10 que, los productos de corrosión y sobre el picado de las
muestras, con un aumento de 20 diámetros. Después de estas
observaciones, las probetas metálicas de ensayo fueron lim-
piadas de la misma manera en que fueron preparadas, omitien-
do el lijado, se pesaron de nuevo, y se calculó el grado de
15 corrosión en MPY (milímetros por año), a partir de la pér-
dida de peso.

Ensayos durante periodos prolongados

15 Se determinó la efectividad de los inhibidores
durante un periodo de 2 semanas, en un aparato que constaba
de 6 unidades sumergidas en un baño a temperatura constante
de 49°C. Cada unidad era completa e independiente de las
demás. En cada uno de los recipientes de ensayo se hicieron
20 girar varillas de vidrio, cada una de las cuales contenía
6 ganchos. Las velocidades de giro podían ser variadas de
modo que la velocidad periférica de las probetas unidas a
ellas estuviera entre 0 y 1.2 m/sg. Cada recipiente de en-
sayo contenía 2500 ml. de un agua de ensayo corrosiva, jun-
tamente con concentraciones iniciales del inhibidor en es-
tudio que variaban entre 100 y 200 ppm. Por encima de cada
25 recipiente de ensayo había una bombona de 50 litros del agua
de ensayo corrosiva, que tenía una concentración de 25-50
ppm. de los inhibidores en estudio, para ayudar a mantener
la barrera protectora que se formó a la elevada concentra-
ción inicial. A cada uno de los recipientes de ensayo se
30 añadió automáticamente agua de compensación para mantener

342835



el volumen constante, desde las bombonas de 50 litros, a una velocidad de 40 ml. cada 18 minutos. Para asegurar esta velocidad constante de suministro desde las bombonas, cuya presión hidrostática variaba con el tiempo, se colocó un controlador de flujo diferencial constante, en línea entre cada bombona de 50 litros y el recipiente de ensayo al cual alimentaba. En general, se tardaron 3 días para que los sistemas alcanzasen un punto en que eran relativamente estables las concentraciones de mantenimiento de inhibidor. En cada recipiente de ensayo había situado, en el nivel de los 2500 ml., un conducto de descarga que conducía a un desagüe, que recogía el rebose resultante de las adiciones periódicas del agua de compensación. Una vez al día se recogía el rebose de cada uno de los sistemas, y se analizaba el agua para determinar el contenido total de sólidos, la dureza, los productos de degradación de los inhibidores, etc.

En cada uno de los sistemas se hizo burbujear aire, a una velocidad tal que se asegurase la saturación a la temperatura del ensayo. Periódicamente se retiraba una probeta, y se sometía a las mismas observaciones que se han explicado anteriormente. En todos los sistemas sometidos a ensayo se hizo después una curva de grado de corrosión (MPY) en función del tiempo.

El pH se mantuvo en un valor razonable constante durante todo el periodo de ensayo por adición de ácido sulfámico 2 molar de vez en cuando. La razón del empleo de este ácido era que esto evitaba la introducción en el sistema de cualquier anión que pudiera formar sales insolubles con el catión formador de dureza. No se utilizó ClH porque se

342835



deseaba mantener un estricto control de este anión agresivamente corrosivo. El ácido sulfámico mostraba estabilidad de oxidación-reducción con los componentes del sistema sometido a ensayo.

5 Ensayo de los poderes de dispersión

Se hicieron estudios de un día sobre las velocidades de sedimentación de una suspensión de 200 ppm. de un caolín en agua desionizada, a temperaturas que variaban entre 25 y 80°C y a pH que variaba de 2 a 12. La arcilla cao-
10 línica, conocida familiarmente por arcilla de Barden, tenía un tamaño medio de partículas de menos de 1'0 micrón y una superficie específica de 23'0 m²/g (método BET-Brunauer-
Emmet-Teller de medida del área superficial, por absorción de gas). Este material fué estudiado añadiendo 60 ml. de
15 las suspensiones de 200 ppm. a tubos de ensayo de 200 x 25 mm., y colocándolos en un baño de temperatura constante. Después de la adición de las sustancias en estudio inhibido
ras anticoagulantes a una concentración de 25 ppm., las sus-
pensiones fueron agitadas vigorosamente por medio de sacudi-
20 das o vibraciones, para dar una dispersión homogénea de la arcilla caolínica en suspensión. Después de haber permanecido inalterada durante 1 día, fue retirada cuidadosamente una
parte alicuota del centro del tubo de ensayo, y fué determina-
25 da fotométricamente, la efectividad de anticoagulación. La relación entre la absorción de luz de la suspensión (que
había sido cuidadosamente retirada del centro del tubo de ensayo) después de haber permanecido inalterada durante 1
día, y la absorción de una suspensión idéntica que es agi-
30 tada perfectamente y analizada inmediatamente sin dejarla tiempo para sedimentar, se define como la "eficiencia anti-



coagulante". Previamente se comprobó que la concentración de la suspensión era una función lineal directa de la absorción a una longitud de onda de 340 milimicras, en un aparato Bausch & Lomb Spectronic 20.

5

EJEMPLO 1

Utilizando el agua de ensayo dura y corrosiva que tenia la composición explicada anteriormente como parte del ensayo de pérdida de peso en 1 día, y una alcalinidad de 90 ppm. en forma de CO_3Ca , se determinó la efectividad de inhibición de la corrosión de tratamientos que consistían en la adición a las aguas de 50 a 100 ppm. de un PPA (ácido polifosfórico)-poliglicerina fosfatada (un promedio de 3.25 unidades de glicerina), 50 a 100 ppm. de PPA-Sutro-100 fosfatado (5 equivalentes por mol), 50 a 100 ppm. de PPA-glicerina fosfatada, 50 a 100 ppm. de PPA-pentaeritritol fosfatado, 50 a 100 ppm. de PPA-1,2,6-hexanotriol fosfatado, y 50 a 100 ppm. de fosfato de urea-poli(alcohol ví-
nílico) de bajo peso molecular fosfatado. Todos estos com-
puestos mostraron capacidad de inhibición, como puede obser-
varse en los datos de la Tabla 1 siguiente. Estos compuestos
son claramente superiores a los sistemas inhibidores de ba-
se de cromato, o al menos son de una eficacia muy similar,
y son definitivamente superiores a los sistemas inhibidores
de polifosfato inorgánico actualmente en uso en los siste-
mas de agua de refrigeración circulante.

342835



TABLA 1

Comparación de los efectos de inhibición de la corrosión
de varias composiciones

(Utilizando los ensayos de pérdida de peso en un día en
5 acero suave *)

	<u>Composiciones</u>	<u>Concent. ini- cial de inhi- bidor</u>	<u>Velocidad de corrosión mm. por año</u>
	Control (sin inhibidor)	-	1'97
	PPA-poliglicerina fosfatada		
10	(3'25 unidades de glicerina)	50	0'062
	PPA-Sutro-100 fosfatado	50	0'052
	30/70 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{SO}_4\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}$	50	0'145
	60/35/5 $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{hexametafos-}$ fato de $\text{Na} / \text{SO}_4\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}$	50	0'09
15	Pirofosfato tetrasódico ($\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$)	50	0'077
	Tripolifosfato de $\text{Na}(\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Na}_5)$	50	1'23
	Hexametafosfato de $\text{Na}(\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5=1:1)$	50	0'49
	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	0'29
	PPA-glicerina fosfatada	50	0'092
20	PPA-pentaeritritol fosfatado	50	0'07
	PPA-1,2,6-hexanotriol fosfatado	50	0'095
	Fosfato de urea-poli(alcohol vi- nilico) de bajo peso molecular (27.500 aproximadamente) fosfatado	50	0'2
25	PPA-novoloca fenólica fosfatada	100	0'18
	PPA-dipentaeritritol fosfatado	100	0'032
	PPA-glicol de etileno fosfatado	100	0'065
	PPA-dietileno glicol fosfatado	100	0'077
	PPA-hexanodiol fosfatado	100	0'052



TABLA 1 (Continuación)

<u>Composiciones</u>	<u>Concent. inicial de inhi- bidor</u>	<u>Velocidad de corrosion mm. por año</u>
PPA-1,2,6-hexanotriol fosfatado	100	0'045
5 PPA-trimetiloletoano fosfatado	100	0'022
PPA-trimetilopropano fosfatado	100	0'017
PPA-1,2-propanodiol fosfatado	100	0'020
PPA-1,3-propanodiol fosfatado	100	0'025
PPA-sacarosa fosfatada	100	0'02

10 * pH = 7'0 y temperatura mantenida a 49°C en todos los casos.

EJEMPLO 2

15 Dos metales no ferrosos comunes, cobre ETP (cobre electrolítico con oxígeno) y latón del almirantazgo (con estaño), así como hierro colado, fueron sometidos a ensayo en la misma agua de ensayo corrosiva y dura descrita anteriormente como parte del ensayo de pérdida de peso en un día. A todos ellos se les dió buena protección empleando disoluciones de 50 ppm. de PPA-poliololes fosfatados. En la tabla 2 siguiente se muestra la efectividad de inhibición de los compuestos de la presente invención al ser utilizados para proteger estos metales no ferrosos. También en este caso se incluyeron, con fines de comparación, datos sobre ciertos sistemas basados en cromatos, así como en hexametfosfatos de sodio. Como se indica en la Tabla 2, los organofosfatos polifuncionales de la presente invención se comportaron mejor que cualquiera de los materiales de la técnica anterior, o 25 al menos tan bien como ellos. Al observar todas las probetas

342835



metalicas en las que se emplearon 50 ppm. de los órgano fos-
 fatos polifuncionales, una vez transcurrido el ensayo de 1
 dia, no se observó presencia alguna de picado o puntos de
 corrosión. En todos los ensayos en los que se emplearon las
 5 composiciones de la invención se observó que no existían, al
 finalizar los mismos, coloraciones azules, que tienen lugar
 comúnmente cuando el cobre o metales basados en cobre pasan
 a formar parte de quelatos.

TABLA 2

10 Comparación de los efectos de inhibición de la corrosión de
 varias composiciones

(Utilizando los ensayos de pérdida de peso en 1 dia sobre
 metales basados en cobre y hierro fundido*)

15	<u>Composicion</u>	<u>Metal ensa- yado</u>	<u>Grado o veloci- dad de corrosión mm. por año</u>
	Control (sin inhibidor)	Cobre ETP	0'15
		Latón del al- mirantazgo	0'22
		Hierro colado	0'235
20	PPA-poliglicerina fosfatada (3'25 unidades de glicerina)	Cobre ETP	0'115
		Latón del al- mirantazgo	0'105
		Hierro colado	0'097
	PPA-Sutro-100 fosfatado	Cobre ETP	0'012
25		Latón del al- mirantazgo	0'12
		Hierro colado	0'05

342835



TABLA 2 (Continuación)

<u>Composición</u>	<u>Metal ensayado</u>	<u>Grado o velocidad de corrosión mm. por año</u>
5 PPA-pentaeritritol fosfatado	Cobre ETP	0'13
	Latón del al-	
	mirantazgo	0'115
10 30/70 $Cr_2O_7Na_2 \cdot 2H_2O / SO_4Zn \cdot H_2O$	Hierro colado	0'012
	Cobre ETP	
	Latón del al-	
15 60/35/5 $Cr_2O_7Na_2 \cdot 2H_2O /$ hexameta- fosfato de Na/ $SO_4Zn \cdot H_2O$	mirantazgo	0'092
	Hierro colado	0'077
	Cobre ETP	0'107
15 Hexametafosfato de Na $Na_2O:P_2O_5 = 1:1$	Latón del al-	
	mirantazgo	0'115
	Hierro colado	0'135
20	Cobre ETP	0'142
	Latón del al-	
	mirantazgo	0'127
25	Hierro colado	0'087
	*Concentración = 50 ppm., pH = 7, y temperatura = 49°C, en todos los casos.	

EJEMPLO 3

Para ilustrar la importancia de la polifuncionali-
dad de los polioles fosfatados en la prevención de la corro-
sión del acero suave, se llevó a cabo una serie de ensayos
de pérdida de peso en 1 día, empleando 50 ppm. de fosfato de
mono-beta-glicerina, fosfato de mono-beta-glicerina/ PO_4HNa_2

342835



(62'5/37'5), y PPA-glicerina fosfatada, cuyo producto resul-
tante, después de la adición de NaOH hasta un pH de 9'6,
contenia 37'5% en peso de PO_4HNa_2 . También se sometió a en-
sayo glicerina sólo a una concentración de 1000 partes por
5 millón. Los resultados de estos ensayos se muestran en la
Tabla 3 siguiente. Por inspección de los datos de la misma
se deduce evidentemente que ni el fosfato de glicerina mono-
funcional (2'12 MPY), ni el fosfato de glicerina monofuncio-
nal suplementado con PO_4HNa_2 (0'725MPY), ni la glicerina sólo
10 dieron efectividades de inhibición de la corrosión compara-
bles con la conseguida por medio de la glicerina fosfatada
polifuncional según la presente invención.

TABLA 3

15 Comparación de la inhibición de la corrosión entre polioles
fosfatados monofuncionales y polioles fosfatados polifuncio-
nales

(Empleando ensayos de pérdida de peso en un día*)

<u>Composiciones</u>	<u>Conc. Inicial Grado de corrosión</u>	
	<u>(ppm)</u>	<u>mm. por año</u>
20 Glicerina	1000	3'02
Fosfato de mono-beta glicerina	50	2'12
Fosfato de mono-beta-glicerina/ PO_4HNa_2 (62'5/37'5)	50	0'72
PPA-glicerina fosfatada	50	0'092

25 * pH = 7'0 y temperatura mantenida a 49°C en todos los casos.

342835



EJEMPLO 4

Como una de las principales limitaciones del empleo de polifosfatos inorgánicos como inhibidores de corrosión es el hecho de que se hidrolizan a ortofosfatos, este ejemplo fué ideado para ensayar la hidrólisis comparativa a ortofosfato de los materiales con el PPA-polioles fosfatados de esta invención. El ensayo consistía en llevar disoluciones al 0.2% de cada uno de los compuestos enumerados en la Tabla 4 siguiente al pH deseado a temperatura ambiente, y someter las disoluciones durante 1 semana a temperaturas de 20°C, 50°C, y 60°C. Al finalizar el periodo de ensayo, se determinó colorimétricamente el contenido de ortofosfato de estas disoluciones, por el procedimiento de Robertson (J. American Water Works Assoc., 52, 483-91, 1960). Se calculó el tanto por ciento de reversión, considerando la cantidad de ortofosfato que hubiera podido formarse como reversión completa, y la obtenida analíticamente como la proporción de reversión real que tuvo lugar. Al principio del experimento, el PPA-poliglicerina fosfatada contenía 24.8% de ortofosfato, en forma de PO_4 , y los cálculos del grado de reversión de esta composición se hicieron con respecto a la cantidad de ortofosfato formado en exceso de esta cantidad. De la Tabla 4 puede deducirse que la estabilidad hidrolítica del PPA-poliglicerina fosfatada es superior a la de los polifosfatos inorgánicos a todos los pH y temperaturas ensayados en el ensayo de estabilidad hidrolítica en una semana.

342835



TABLA 4

Tanto por ciento de reversión a ortofosfato en un medio ambiente a varios pH y temperaturas

	<u>Composiciones</u>	<u>pH Inicial</u>	<u>20º C</u>	<u>50º C</u>	<u>60º C</u>
5	Hexametafosfato de Na	5	4	15	30
	(Na ₂ O.P ₂ O ₅ = 1,1)	6	4	14	36
		7	3	12	29
		8	2	7	21
10	Tripolifosfato de sodio	5	5	42	99
		6	5	19	85
		7	4	9	30
		8	2	4	14
15	Pirofosfato tetrasódico	5	4	44	99
		6	5	29	86
		7	3	9	43
		8	2	2	14
25	PPA-poliglicerina fosfatada	5	neg.	1	1
	(promedio de 3'25 unidades de glicerina)	6	1	1	1
		7	1	neg.	1
20		8	neg.	neg.	1

EJEMPLO 5

En este ejemplo se demuestra la capacidad anti-coagulante de los organofosfatos polifuncionales de la presente invención. Se ilustra de igual modo la estabilidad a los pH y temperaturas que normalmente se encuentran en las torres de enfriamiento. Como en un sistema de agua de refrigeración que se recircula se encuentra un amplio intervalo

342835



de temperaturas, la sensibilidad térmica de la dispersión de arcilla-órganofosfato polifuncional es de extrema importancia. Frecuentemente, la materia en suspensión es coagulada al ser calentada, y por lo tanto es importante observar la efectividad estabilizante de las dispersiones de órganofosfato polifuncional-arcilla a los pH de las torres de enfriamiento que se encuentran en la práctica. Esta comparación se muestra en la Tabla 5, juntamente con la efectividad de otros materiales tales como el hexametafosfato de sodio, tripolifosfato de sodio, fosfato de disodio e nítrógeno, una sal ácida de sodio de polimetacrilato de bajo peso molecular, y la sal de sodio de un copolímero de bajo peso molecular de diisobutileno y anhídrido maleico.

Siguiendo el procedimiento indicado anteriormente con respecto al ensayo de dispersión, los diferentes materiales fueron añadidos a concentraciones de 25 ppm. a 200 ppm. a suspensiones en agua desionizada de arcilla de Barden. La efectividad anticoagulante de estos varios materiales fué medida a temperaturas de 25°C, 40°C y 60°C, y pH de 6, 7 y 8. Como se indica en la Tabla 5, se comprobó que la actividad anticoagulante de los tres PPA-polioles fosfatados era tan buena como la de los inhibidores de precipitación con los que fueron comparados, o mejor, en todo el intervalo de temperaturas. Se comprobó que el PO_4NH_2 (ortofosfato) era muy deficiente, especialmente a las temperaturas superiores

342835



TABLA 5

Comparación de la efectividad anticoagulante de varias com-
posiciones

(Utilizando el ensayo de poder dispersante explicado ante-
riormente)

	<u>Composiciones</u>	<u>pH</u>	<u>Temp., ° C.</u>		
			<u>25º</u>	<u>40º</u>	<u>60º</u>
5	Control (sin anticoagulante añadido)	6	4	-	-
		7	7	2.3	2.3
		8	6	-	-
10	PPA-Glicerina fosfatada	6	86	84	67
		7	-	81	-
		8	91	85	66
15	PPA-poliglicerina fosfatada	6	90	79	78
		7	91	81	70
		8	91	88	69
20	PPA-pentaeritritol fosfatado	6	83	59	61
		7	-	-	77
		8	82	67	75
25	Hexametafosfato de Na	6	82	86	55
		7	-	-	67
		8	87	80	79
25	Tripolifosfato de Na	6	86	79	71
		7	-	73	70
		8	89	77	71
25	PO ₄ H ₂ Na	6	53	-	34
		7	62	40	36
		8	68	50	39

342835



TABLA 5 (Continuacion)

	<u>Composiciones</u>	<u>pH</u>	<u>Temp., ° C.</u>		
			<u>25º</u>	<u>40º</u>	<u>60º</u>
5	Sal de Na de copolimero de diisobutileno y anhídrido maleico	6	49	44	-
		7	-	42	35
		8	86	53	41
10	Sal de Na de ácido polimetacrílico	6	63	44	52
		7	66	46	56
		8	67	53	69

EJEMPLO 6

En este ejemplo se hizo una comparación entre las sales de sodio de las composiciones inhibitoras de la presente invención, suplementadas por medio de Zn(II), y composiciones de la técnica anterior. La comparación se hizo con respecto a la función de la dureza y alcalinidad del agua. Los resultados, como se muestra en la Tabla 6, indican claramente que la sal de sodio de PPA-poliglicerina fosfatada, glicerina, etc, que no dan una protección adecuada contra la corrosión al acero suave en aguas de alto contenido total de sólidos, alta alcalinidad y baja dureza, se comportan de hecho satisfactoriamente en aguas de alta dureza y baja alcalinidad, y también en agua de alta dureza y alta alcalinidad. Cuando son suplementados con Zn(II), los PPA-polioles fosfatados mostraron buena efectividad de inhibición de la corrosión tanto en aguas de alta alcalinidad y baja dureza como de baja alcalinidad y baja dureza. Aunque la relación de cualquier PPA-poliol fosfatado a Zn(II) necesaria para conseguir una protección óptima ha de ser determinada gene-

342835



ralmente para un agua particular, una regla general es utilizar relaciones de 10:1 a 2:1 de PPA-polioles fosfatados a Zn(II). Se cree que los iones formadores de dureza u otros iones divalentes tales como el cinc, son necesarios para formar, juntamente con el ortofosfato o carbonato en aguas que contienen elevada alcalinidad, barreras protectoras insolubles sobre la superficie del metal. Después de la formación de una capa delgada de la barrera insoluble, parece que los fosfatos polifuncionales estabilizan la capa protectora por absorción, impidiendo así una formación excesiva de incrustación sobre la superficie metálica.

342835

TABLA 6

Comparación entre la efectividad de inhibición de las nuevas composiciones con y sin suplementos de Zn(II)*

<u>Composiciones</u>	<u>Conc. Alcalinidad, ppm (como CO₃Ca)</u>	<u>ppm Dureza (como CO₃Ca)</u>	<u>ppm Solidos totales disueltos (ppm)</u>	<u>Grado de corrosión mm/año</u>
PPA-poliglicerina fosfatada	50	400	2000	0'1
(Sal de Na ⁺)				
"	50	90	400	0'082
"	50	90	2	3'875
"	100	5	2	0'4
PPA-poliglicerina fosfatada				
(sal de Na ⁺)/Zn(II)				
2/1	50	90	2	0'057
3/1	50	90	2	0'052
5/1	50	90	2	0'047
10/1	50	90	2	0'24
3/1	100	5	2	0'065
5/1	100	5	2	0'077

342835



TABLA 6 (Continuacion)

Composiciones	Conc. ppm	Alcalinidad, ppm (Como CO ₃ Ca)	Dureza, ppm (como CO ₃ Ca)	Solidos totales disueltos (ppm)	Grado de corrosión mm/año
PPA-Sutro-100 fosfatado	50	90	2	1200	3'10
(Sal de Na ⁺)					
"	50	90	400	2000	0'092
PPA-Sutro-100 fosfatado	50	90	2	1200	0'05
(Sal de Na ⁺)/Zn(II) = 5/1					
PPA-Glicerina fosfatada	50	90	2	1200	2'75
(Sal de Na ⁺)					
PPA-glicerina fosfatada	50	90	400	2000	0'092
(Sal de Na ⁺)					
PPA-Glicerina fosfatada	50	90	2	1200	0'052
(Sal de Na ⁺)/Zn(II) = 5/1					
Hexametafosfato de Na	620	90	400	2000	0'055
(Na ₂ O:P ₂ O ₅ = 1:1)					
"	"	90	2	1200	3'925
"	"	5	2	10	8'80



* El pH inicial es 7'0 en todos los ejemplos

342835



EJEMPLO 7

Utilizando la técnica de ensayo prolongado, explicada anteriormente, se comparó la efectividad de los tres PPA-poliolios fosfatados contra la corrosión en general del acero suave con la de los tratamientos basados en cromato, ampliamente aceptados, de la técnica anterior. A concentraciones iniciales de inhibidor de 150 ppm., que se estabilizaron a 50 ppm. en tres días, el PPA-poliglicerina fosfatada, el PPA-glicerina fosfatada, y el PPA-Sutro-100 fosfatado mostraron una efectividad de inhibición de la corrosión tan buena, o mejor, que dos de las mejores composiciones inhibidoras basadas en cromato y comercialmente disponibles conocidas: 7/3 en peso de $\text{SO}_4\text{Zn.H}_2\text{O}/\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2.2\text{H}_2\text{O}$, y 6/3'5/0'5 en peso de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2.2\text{H}_2\text{O}/\text{hexametafosfato de sodio}$ ($\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$)/ $\text{SO}_4\text{Zn.H}_2\text{O}$. Las dos últimas composiciones se iniciaron a 125 ppm., y, después de tres días, se estabilizaron en sus concentraciones de mantenimiento de 30 ppm. El pH de los tratamientos con PPA-poliol fosfatado se mantuvo a $6'8 \pm 0'3$, mientras que los tratamientos con inhibidor basado en cromato se mantuvieron a un pH preferido de $6'5 \pm 0'3$ por medio de la adición periódica de una disolución saturada de ácido sulfámico (SO_3HNH_2). En cada sistema se utilizó la misma agua corrosiva de ensayo, con una dureza de 400 ppm. y una alcalinidad de 45 ppm. (ambas en forma de CO_3Ca), como se explicó anteriormente. Cuando la efectividad comparativa de cada uno de los tratamientos, juntamente con la de un control que no contenía inhibidor alguno, se expresó en forma gráfica, las curvas de todos los sistemas de tratamiento con inhibidores seguían sustancialmente la misma forma; es decir, después de una velocidad inicial de corrosión de



0'25-0'50 MPY, en que se formó una barrera contra la corrosión, se obtuvo una estabilización a velocidades o grados de corrosión de menos de 0'025 MPY, y se mantuvo en las concentraciones de mantenimiento inferiores.

5

EJEMPLO 8

En este ejemplo, un fosfato primario y uno secundario de trietileno glicol preparados utilizando P_2O_5 , juntamente con ésteres de polifosfato primario y secundario, que fueron preparados a partir de poliglicerina que se hizo reaccionar con ácido polifosfórico o P_2O_5 , y una novolaca fenólica hecha reaccionar con ácido polifosfórico, fueron evaluados para determinar su efectividad como agentes dispersantes. Se evaluaron comparando sus poderes dispersantes con los de dispersantes comerciales normalizados muy conocidos (véase Tabla 7 siguiente), tales como la sal de sodio de un copolímero de diisobutileno y anhídrido maleico, la sal de sodio de ácido polimetacrílico, y hexametafosfato de sodio.

Los datos de la Tabla 7 fueron obtenidos por medio de un ensayo muy conocido (véase Patente U.S. Núm. 2.930.775, columna 7) para determinar la capacidad de ciertos compuestos para fluidizar suspensiones concentradas de pigmentos o cargas, o suspensiones acuosas de cualquier sólido insoluble en agua. Según este método de ensayo, una pasta concentrada de cada uno de los sólidos fué valorada con pequeñas adiciones de una disolución acuosa al 10% del compuesto en ensayo, hasta que se obtuvo fluidez. La mezcla fué agitada, después de cada adición, con un mezclador de



alta velocidad durante aproximadamente 1/2 minuto, y fué examinada para observar la fluidez. En la Tabla 7 se muestran, en la primera columna, los varios dispersantes, y en las columnas siguientes, debajo de cada pigmento, (1) el tanto por ciento de dispersante (basado en el peso de pigmento) requerido para conseguir la fluidez, y (2) el tanto por ciento de pigmento en la dispersión final.

Los datos de la Tabla 7 demuestran que el fosfato de trietileno glicol y los ésteres preparados a partir de poliglicerina y novolacas fenólicas según la presente invención son comparables con los agentes dispersantes comerciales basados en copolímeros de anhídrido maleico y en ácido polimetacrílico.

La presente invención demostró tener una ventaja fundamental con respecto al hexametáfosfato de sodio, ya que los polioles fosfatados mostraron mayor estabilidad hidrolítica en disolución que el hexametáfosfato, cuando fueron sometidos a ensayo por almacenamiento de disoluciones de sales de Na^+ al 10'0% de cada uno de ellos, a 95°C y durante 24 horas, y al comparar sus respectivas capacidades dispersantes para el CO_3Ca . Antes del almacenamiento, se requiere 0'06% de dispersante de poliglicerina fosfatada primaria para conseguir la fluidez de las suspensiones de ensayo, y se necesitó 0'04% del hexametáfosfato de sodio para conseguir un resultado equivalente. Después del almacenamiento, la composición de la invención necesitó todavía 0'06%, pero se comprobó que era necesario un 2'0% del hexametáfosfato de sodio para obtener el mismo grado de fluidez. El hexametáfosfato de sodio, bajo las condiciones del ensayo de almacenamiento, se había hidrolizado y revertido a una



JUL 1967

forma que era relativamente inefectiva como dispersante.

Otros ensayos similares han demostrado que un mínimo de 0'04%, y un máximo de 4%, en peso del dispersante de la presente invención puede fluidificar, en suspensión
5 acuosa, cualquier tipo de sólido insoluble en agua, incluyendo pigmentos, cargas, etc. No obstante, las cantidades preferidas para este fin se encuentran generalmente entre aproximadamente 0'1 y 1'0%.

Otra ventaja de los polioles fosfatados es que,
10 a bajas concentraciones, no hacen disminuir ordinariamente la tensión superficial del agua hasta un grado que cause formación de espuma. Por consiguiente, utilizando los polioles fosfatados pueden prepararse fácilmente dispersiones acuosas concentradas de pigmentos sin espuma.

342835

TABLA 7

% de dispersante requerido para conseguir fluidez, basado en el peso de pigmento

Dispersante	A		B		C		D		E	
	%	#	%	#	%	#	%	#	%	#
	Disp. Pigmento		Disp. Pigmento		Disp. Pigmento		Disp. Pigmento		Disp. Pigmento	
1-Sal de Na de copolime ro de diisobutileno y anhidrido maleico	0,06	71,2	0,08	71,1	ineficaz	0,17	70,7	0,14	70,8	
2-Sal de Na de ácido polimetacrilico	0,04	71,3	0,10	71,0	0,14	57,9	0,20	70,5	0,14	70,8
3-Hexametafosfato de Na	0,04	71,3	0,08	71,1	0,17	57,8	0,09	71,1	0,11	70,9
4-Fosfato de trietileno glicol, primario y se cundario	0,04	71,3	0,08	71,1	ineficaz	0,14	70,8	ineficaz		
5-Fosfato primario de poliglicerina	0,06	71,2	0,06	71,2	0,19	57,7	0,12	71,0	0,12	70,9

342835



TABLA 7 (Continuación)

Dispersante	A		B		C		D		E	
	%	#	%	#	%	#	%	#	%	#
6-Fosfato primario y secundario de poli-glicerina	-	-	0,10	71,0	-	-	-	-	-	-
7-Fosfato primario de novolaca	-	-	0,08	71,1	-	-	-	-	-	-

Notas:

Código de pigmentos

- A = CO_3Ca
- B = TiO_2 (RA - rutilo)
- C = TiO_2 (FF - anatasa)
- D = TiO_2 (R-610 - rutilo)
- E = TiO_2 (Tipure 900 - rutilo) * = Dispersión de pigmento final

342835





EJEMPLO 9

Se colocaron disoluciones que contenian, respectivamente 10 ppm de triglicerina fosfatada, Suro 100 fosfatado, y hexametafosfato de sodio, en tres conjuntos de tubos de ensayo de 14 x 150 mm., teniendo cada conjunto
5 cuatro tubos de ensayo. A cada tubo de ensayo se añadió $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ suficiente para dar una concentración de 10 ppm. en forma de Fe(II). Las disoluciones fueron después tamponadas a pH de 6, 8 y 10. También se preparó un
10 conjunto de control de cuatro tubos de ensayo que contenian 10 ppm. de Fe(II), tamponando de modo similar, pero sin haber añadido ningún inhibidor de precipitación. Todas las disoluciones se dejaron abiertas al aire, y periódicamente fueron agitadas para asegurar su saturación con O_2 . Las disoluciones fueron observadas en varias ocasiones para com-
15 probar si se habian formado precipitados de óxido férrico hidratado.

En pocos dias y a cada uno de los pH ensayados, se formó un precipitado de color pardo rojizo en las disoluciones que contenian inicialmente 10 ppm. de Fe en forma
20 de Fe(II) y en las que no habia presente ningun inhibidor de precipitación. En las disoluciones que tenian los diferentes inhibidores de precipitación, no se formó precipitado alguno después de dos semanas. En realidad, a pH de 8 y
25 10, se observa un color amarillo pálido, lo que indicaba una especie de Fe(III) hidratado, mientras que las disoluciones permanecieron incoloras a un pH de 4.

342835



EJEMPLO 10

En este ejemplo se muestra un método para la fosforilación de poliglicerina. A 50 g. (1'06 m.) de poliglicerina (Nº de OH = 1196; peso equiv. = 47), se añadieron
5 lentamente con agitación y enfriamiento para mantener la temperatura por debajo de 80°C, y en una atmosfera de nitrógeno, 180 g. (1'06 m. en forma de P₂O₅) de ácido polifosfórico de equivalente de orto de 115%, de la Victor Chemical Company. La mezcla fué calentada después a 110°C durante
10 1 hora, tiempo en el que la mezcla se espesó, se hizo de consistencia gomosa, y después se licuó. Se mantuvo otra hora a 100-110°C, y después fué guardada en frascos.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América con fecha 31 de Agosto de 1.966 bajo el núm. 576.252, se acoge a los beneficios
15 del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

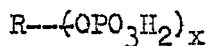
Los puntos de invención, propia y nueva, que se
20 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método para preparar un éster de poliol fosfatado polifuncional, caracterizado por hacer reaccionar un poliol con un agente fosfatante que consta de (1) ácido
25 polifosfórico que contiene de 0'5 hasta aproximadamente 1'0 mol de P₂O₅ por cada equivalente de hidroxilo de poliol, o (2) fosfato de urea, o (3) pentóxido de fósforo que contiene

342835



de 0'5 hasta aproximadamente 1'0 mol de P₂O₅ por cada equivalente de hidroxilo del poliol, obteniendo así un éster de poliol fosfatado polifuncional de la fórmula.

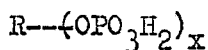


5 en la que R es cualquier radical restante del poliol de partida, y x es un número de 2 a 300.

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho éster de poliol fosfatado polifuncional de la fórmula (I) es convertido en su correspondiente sal de metal alcalino o de amonio por reacción
10 con hidróxido de metal alcalino o hidróxido de amonio.

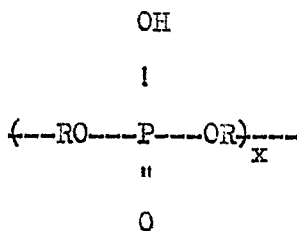
3.- Un método según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que dicha sal de metal alcalino o de amonio del poliol fosfatado polifuncional es combinada
15 con iones de Zn(II) en las relaciones de 10:1 a 2:1 de poliol fosfatado: Zn(II).

4.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que cuando el agente fosfatante consta de ácido polifosfórico que tiene un contenido de P₂O₅
20 mayor del 85%, el producto resultante es una mezcla de ésteres de polioles fosfatados polifuncionales que tienen la fórmula



y

25



342835



en la que R es al menos un fragmento del radical restante del poliol de partida, y x es un número de 2 a 300.

5 5.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que cuando el agente fosfatante es o bien ácido polifosfórico, o bien pentóxido de fósforo, la reacción se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 60°C hasta aproximadamente 110°C.

10 6.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que cuando el agente fosfatante es fosfato de urea, la reacción se lleva a cabo a temperaturas de al menos 160°C.

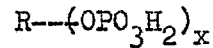
15 7.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el poliol de partida consta de glicerina, diglicerina, triglicerina, tetraglicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, 2,5-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, un poli(alcohol vinílico) cuya disolución acuosa al 4% tiene una viscosidad en el intervalo de 2 a 25 centipoises, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, etileno glicol, dietileno glicol, una mezcla de esencialmente alcoholes polivalentes de cadena recta que tienen una longitud de cadena de 3 a 6 átomos de carbono, sacarosa, o una novolaca fenólica de bajo peso molecular.

25 8.- Un procedimiento para mantener un ambiente no corrosivo y que no forma incrustaciones en sistemas acuosos, y para impedir la deposición, sobre las superficies de los metales de estos sistemas, del tipo de materiales en partículas que usualmente se encuentran en el agua, caracterizado por las operaciones de tratar dichos sistemas con desde 5 a 1000 partes por millón, con respecto al agua, de una
30 composición que consta esencialmente de un éster de poliol

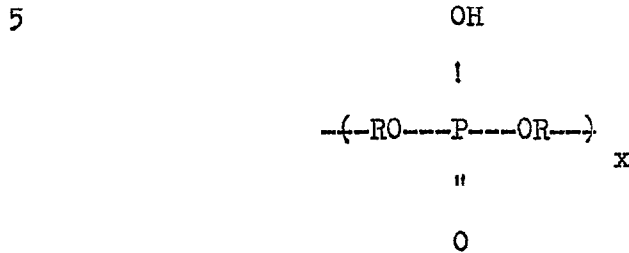
342835



fosfatado polifuncional de la fórmula



que puede ser utilizado en mezcla con un éster de poliol fosfatado polifuncional de la fórmula



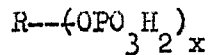
10 en las que R es al menos un fragmento del radical restante del poliol utilizado como material de partida, en la preparación de dicho éster o ésteres de poliol fosfatados polifuncionales, o la sal de metal alcalino o de amonio correspondiente de dicho éster o ésteres, o dicha sal combinada
 15 con iones Zn(II) en las relaciones de 10:1 a 2:1 de poliol fosfatado: Zn(II), siendo mantenido el pH de dicho sistema en el intervalo de 4'0 a 10'0.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el pH de dicho sistema
 20 es mantenido en el intervalo de 4'0 a 8'0.

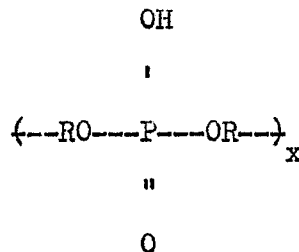
10.- Un procedimiento para impedir la precipitación de Fe(II) que está disuelto en agua, y de combatir así la formación de depósitos de óxido férrico hidratado que pueden dar lugar a corrosión del tipo de aireación diferencial de metales ferrosos y no ferrosos, caracterizado
 25 por añadir al agua de 1 a 10 partes, por cada parte de



hierro disuelto presente en el agua, de una composición que consta esencialmente de un éster de poliol fosfatado polifuncional de la fórmula



5 que puede ser utilizado en mezcla con un éster de poliol fosfatado polifuncional de la fórmula



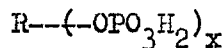
10

en las que R es al menos un fragmento del radical restante del poliol utilizado como material de partida en la preparación de dicho éster o ésteres de poliol fosfatado polifuncional, o la sal correspondiente de metal alcalino o de amonio de dicho éster o ésteres, o dicha sal combinada con iones de Zn(II) en las relaciones de 10:1 a 2:1 de poliol fosfatado: Zn(II).

15

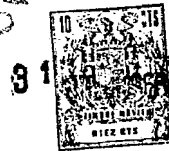
11.- Un procedimiento para dispersar sólidos insolubles en agua en una suspensión acuosa, caracterizado por añadir a la suspensión desde aproximadamente 0.04 a 4% en peso de una composición que consta esencialmente de un éster de poliol fosfatado polifuncional de la fórmula

20



25 que puede ser utilizado en mezcla con un éster de poliol

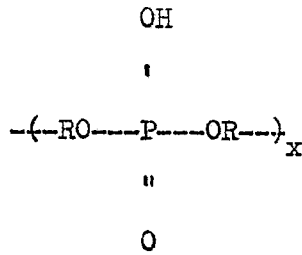
342835



fosfatado polifuncional de la fórmula

31

5



10

en la que R es al menos un fragmento del radical restante del poliol utilizado como material de partida en la preparación de dicho éster o ésteres de poliol fosfatado polifuncional, o la sal correspondiente de metal alcalino o de amonio de dicho éster o ésteres o dicha sal combinada con iones de Zn(II) en las relaciones de 10:1 a 2:1 de poliol fosfatado: Zn(II).

15

12.- Un método para preparar un éster de poliol fosfatado polifuncional (Clase Internacional C07f C23f).

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

31 JUL 1968

[Handwritten signature]
 Alberto de S. ...

342835