



P.- 60.673

File:Grace 326

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C23F, C07F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CHEMED CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en DuBois Tower, Cincinnati, Ohio 45202,
Estados Unidos de América

69309

por: "UN METODO PARA IMPEDIR LA CORROSION DE METALES
EN CONTACTO CON UN LIQUIDO ACUOSO".



Esta invención se relaciona con un método y una composición para impedir la corrosión de las superficies de metal en contacto con un líquido acuoso.

5 Los cromatos inorgánicos solubles en agua, se usan extensamente para tratar sistemas de agua industriales y para impedir la corrosión de las piezas de metal. Cuando estos cromatos se emplean, se usan en concentraciones tan bajas así como de 200 partes por millón y tan elevadas así como de 10.000 partes por millón, de
10 pendiendo de la protección necesaria y el costo permisible. Cuando estos cromatos se usan en combinaciones con fosfatos inorgánicos deshidratados molecularmente, tal y como se da a conocer en la patente Norteamericana Número 2.711.391, fechada el 21 de junio de 1955, se han
15 encontrado adecuadas concentraciones de cromato tan bajas así como de 20 partes por millón, en sistemas poco corrosivos. Por lo tanto, se usan extensamente combinaciones de cromatos y fosfatos molecularmente deshidratados.

20 Aún cuando los cromatos son inhibidores de corrosión altamente efectivos, su uso está sujeto a varias dificultades. Los cromatos ocasionan serias irritaciones de la piel y de los ojos y los cromatos no pueden utilizarse en sistemas acuosos, tales como torres de enfriamiento, o unidades de lavado con aire, en donde la
25

11 JUL 1975



5 rociadura resultante podría ponerse en contacto con las personas. Las soluciones de cromato, debido a que son tóxicas, frecuentemente requieren un tratamiento químico, antes de descargarse hacia los sistemas de desperdicio. Además, los cromatos degradan los compuestos orgánicos mezclados con los mismos, limitando los tipos de compuestos orgánicos, que pueden mezclarse con los cromatos, en mezcla seca o en soluciones acuosas.

10 Los compuestos de azol se han empleado también en composiciones diseñadas para controlar la corrosión. Sin embargo, los compuestos de azol, se han usado únicamente en sistemas de aleación de cobre, puesto que se reconoce ampliamente que los compuestos de azol son ineficaces para proteger los metales ferrosos de la corrosión.

15

Debido a estas razones, el uso de los cromatos y compuestos de azol para impedir la corrosión de un metal ferroso, no ha sido enteramente satisfactorio.

20 Sin embargo, se ha encontrado ahora que es posible controlar eficazmente la corrosión de ambos sistemas ferroso y no ferroso, mientras que se vencen las desventajas asociadas con las composiciones que contienen cromato, usando en combinación un azol, un fosfato soluble en agua, un ácido organofosfónico soluble en agua, sales solubles en agua y ésteres de los mismos.

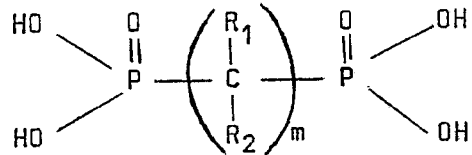
25

11 JUL 1975

Manifestándose de manera general, la composición inhibidora de corrosión de esta invención consiste esencialmente de 1 a 80 por ciento en peso de un ácido organofosfónico que tiene una de las siguientes fórmulas A, B ó C:

5

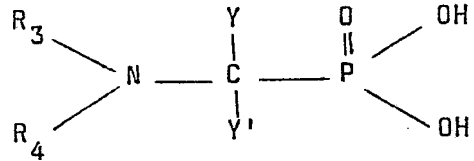
Fórmula A



10

ó

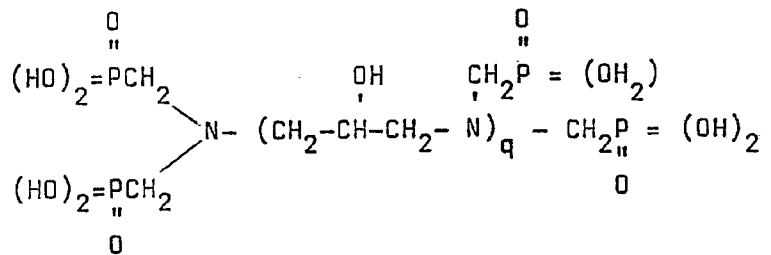
Fórmula B



15

ó

Fórmula C



20

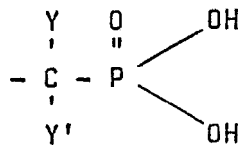
en donde m es un entero de 1 a 10; R₁ es hidrógeno; o un alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; R₂ es hidroxilo, amino, hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, R₃ es un miembro que se

25

11 JUL 1975

selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, grupos hidroxialquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, grupos alifáticos que contienen de 1 a 30 átomos de carbono y

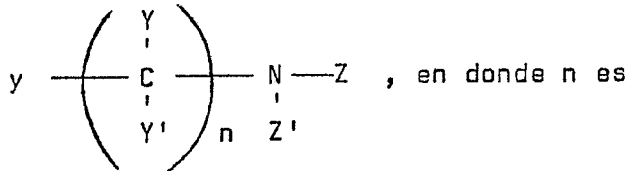
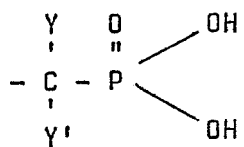
5



; R₄ es un miembro que se selecciona del

grupo que consiste de hidrógeno, grupos alifáticos que contienen de 1 a 30 átomos de carbono,

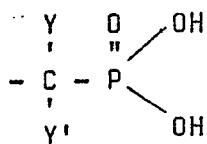
10



un entero de 1 a 30; Y e Y' son miembros que se seleccionan del grupo que consiste de hidrógeno y grupos alquilo inferior que contienen de 1 a 4 átomos de carbono; Z es un miembro que se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno y

15

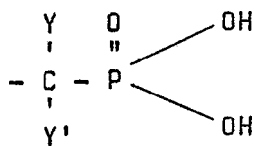
20



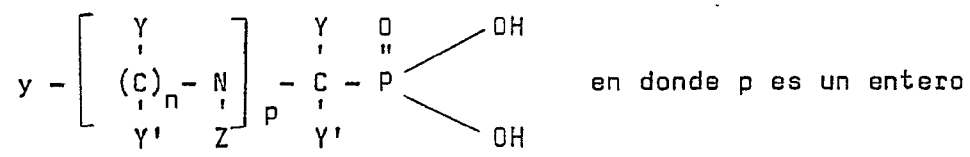
, y Z' es un miembro que se selecciona del

grupo que consiste de hidrógeno,

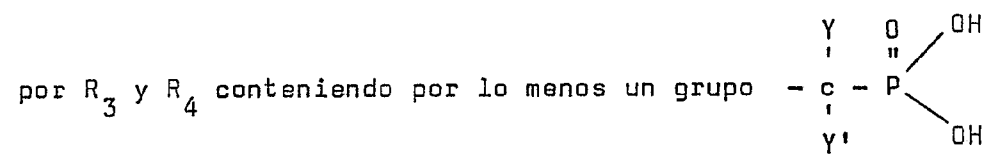
25



11 JUL 1974



5



10

q es un entero de 1 a 10 y las sales solubles en agua, y ésteres o mezclas de los mismos; de 1 a 80, de preferencia de 15 a 50% en peso de un compuesto de azol que se selecciona de preferencia de un miembro del grupo que consiste de triazoles, pirazoles, imidazoles, isoxazoles, oxazoles, isotiazoles, tiazoles y mezclas de los mismos; y de 0,1 a 95% en peso de un fosfato soluble en agua, de preferencia seleccionado del grupo que consiste de ácido fosfórico, fosfato de disodio, tripolifosfato de sodio y pirofosfato de tetrapotasio. Quedan también incluidos dentro de esta invención las soluciones acuosas de 1 a 70% en peso de esta composición.

20

El método de esta invención para impedir la corrosión de metales en contacto con el líquido acuoso, consiste de mantener en el líquido acuoso de 0,1 a 50.000 partes por millón del ácido organofosfórico, las sales o ésteres del mismo, de 0,1 a 50.000 partes por millón del

25



1975

compuesto de azol y de 0,1 a 50.000 partes por millón del fosfato soluble en agua.

La invención es útil con una amplia variedad de sistemas acuosos, es decir, cualquier sistema acuoso corrosivo que esté en contacto con superficies de metal. Los sistemas apropiados que pueden tratarse de acuerdo con esta invención, incluyen torres de enfriamiento, sistemas de circulación de agua y semejantes, en donde el agua fresca, la salmuera, el agua de mar, los efluentes de aguas cloacales, las aguas residuales industriales y semejantes, se hacen circular en contacto con las superficies de metal. Las composiciones son útiles en enfriadores de radiador, líquidos hidráulicos, anticongelantes, medios de transmisión de calor y tratamientos de pozo de petróleo. Pueden tratarse también de conformidad con esta invención, los baños limpiadores de metal y de decapado. La invención es apropiada para reducir la corrosión de hierro, cobre, aluminio, zinc y aleaciones que contienen estos metales, que quedan en contacto con el sistema acuoso corrosivo.

La composición de esta invención es una composición inhibidora de corrosión estable. Las concentraciones en la composición, se manifiestan como porcentajes en peso y las concentraciones en los sistemas acuosos tratados, se manifiestan como partes por millón, a no ser

11 JUL 1975

que se especifique lo contrario. El compuesto preferido del ácido organofosfónico para usarse en la composición de esta invención es un ácido alquilendifosfónico que tiene la Fórmula A anterior, tal como aquellos que se dan a conocer en las patentes Norteamericanas Números 3.214.454, fechada el 26 de octubre de 1965 y 3.297.578 fechada el 10 de enero de 1967. Es también apropiada un ácido organofosfónico que tiene la fórmula B anteriormente citada, tales como aquellas que se describen en la patente Norteamericana N° 3.298.956 fechada el 17 de enero de 1967. Los ácidos apropiados de este tipo incluyen ácido metilendifosfónico; ácido etilidendifosfónico, ácido isopropilidendifosfónico, ácido 1-hidroxi-etilidendifosfónico; ácido hexametilendifosfónico; ácido trimetilendifosfónico; ácido decametilendifosfónico; ácido 1-hidroxi-propilidendifosfónico; ácido 1,6-dihidroxi, 1,6-dimetil-hexametilendifosfónico; ácido 1,4-dihidroxi-1,4-dietil-tetrametilendifosfónico; ácido 1,3-dihidroxi-1,3-dipropil-trimetilendifosfónico; ácido 1,4-dibutil-tetrametilendifosfónico; ácido dihidroxi-dietil-etilendifosfónico; ácido 4-hidroxi-6-etil-hexametilendifosfónico; ácido 1-hidroxi-butilidendifosfónico; ácido butilidendifosfónico; ácido 1-aminoetan-1,1-difosfónico; ácido 1-amino propan-1,1-difosfónico; éster de monoestilo del ácido 1-aminoetan-1,1-difosfónico, tri(ácido metilfosfónico)

11 JUL 1975

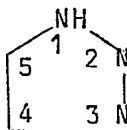
de amino, tri(ácido etilidendifosfónico) de amino,
tri(ácido isopropilidenfosfónico) de amino, tri(ácido
butilidenfosfónico) de amino, tri(ácido isopentiliden
fosfónico) de amino, tetra(ácido metilfosfónico) de
5 etilendiamina, tri(ácido metilfosfónico) de etilendiami
na, di(ácido metilfosfónico) de etilendiamina, tetra(áci
do metilfosfónico de hexametilendiamina, penta(ácido
metilfosfónico) de dietilentriamina, N-(2-hidroxi-etil)
nitrilo-N,N-di(ácido metilfosfónico) y 1,3-diamin-tetra
10 (ácido metilfosfónico) de 2-hidroxipropileno. Las sales
solubles en agua de estos ácidos, tales como las sales
de metal alcalino, de metal alcalinotérreo, de zinc, de
cobalto, de plomo, de estaño, de níquel, de amonio o de
amina y las sales de amino de alcohol inferior, pueden
15 usarse asimismo. También los ésteres de estos ácidos con
un alcohol alifático que tiene de 1 a 4 átomos de carbo-
no o mezclas de los ácidos, sales o ésteres anteriormen-
te citados, pueden usarse asimismo. El uso de mezclas de
cualesquiera de los tipos generales de compuestos de áci
20 do organofosfónico descritos en lo que antecede, se pro-
ponen también dentro del alcance de esta invención.

Los azoles son compuestos de anillo de cinco
miembros heterocíclicos que contienen nitrógeno. Los azo
les que son apropiados en la composición de esta inven-
25 ción, se dan a conocer en las patentes Norteamericanas



N^{os}. 2.618.608 presentada el 18 de noviembre de 1952,
N^o 2.742.369 fechada el 17 de abril de 1956, y N^o
2.941.953, fechada el 21 de junio de 1960.

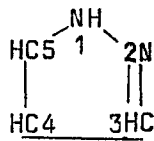
5 Los triazoles que pueden emplearse en la com-
posición de esta invención son 1,2,3-triazoles solubles
en agua tales como el 1,2,3-triazol mismo o un 1,2,3-
-triazol substituído, en donde la substitución se efec-
túa ya sea en la posición 4 ó 5 (o ambas) del anillo de
triazol, tal y como se muestra en la presente mediante
10 la fórmula estructural:



15 Los triazoles apropiados incluyen benzotriazol
(el triazol preferido); 4-fenil-1,2,3-triazol; 1,2-nafto
triazol y 4-nitrobenzotriazol y semejantes.

Los pirazoles que pueden usarse en la composi-
ción de esta invención incluyen los pirazoles solubles
20 en agua, tales como el pirazol mismo o un pirazol substi-
tuído en donde la substitución se efectúa en la posición
3, 4 ó 5 (o en varias de estas posiciones) del anillo de
pirazol como se muestra mediante la fórmula estructural:

25



5 Los pirazoles apropiados incluyen pirazol;
3,5-dimetilpirazol; 6-nitroindazol; 4-bencilpirazol;
4,5-dimetilpirazol; y 3-alilpirazol; y semejantes.

10 Los imidazoles que pueden usarse en la compo-
sición de esta invención incluyen los imidazoles solu-
bles en agua, tales como el imidazol mismo o un imidazol
substituído en donde la substitución se efectúa en la
posición 2,4 ó 5 (o varias de estas posiciones) del anillo de imidazol, tal y como se muestra aquí mediante la
fórmula estructural:

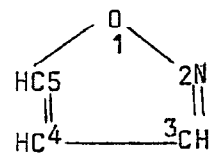


20 Los imidazoles apropiados que pueden emplear-
se en la composición de esta invención incluyen imida-
zol; adenina; cuanina; bencimidazol; 5-metilbencimidazol;
2-fenilimidazol; 2-bencilimidazol; 4-alilimidazol; 4-
-(betahidroxietil)-imidazol; purina, 4-metilimidazol;
xantina; hipoxanteno; 2-metilimidazol y semejantes.

25 Los isoxazoles que pueden emplearse en la com

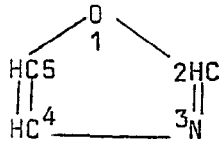


posición de esta invención incluyen los isoxazoles solubles en agua, tales como isoxazol mismo, o un isoxazol sustituido en donde la sustitución se efectúa en la posición 3, 4 ó 5 (o varias de estas posiciones) del anillo de isoxazol como se muestra aquí mediante la fórmula estructural:



Los isoxazoles apropiados incluyen isoxazol; 3-mercaptoisoxazol; 3-mercaptobencisoxazol, bencisoxazol; y semejantes.

Los oxazoles que pueden emplearse en la composición de esta invención incluyen los oxazoles solubles en agua, tales como el oxazol mismo o un oxazol sustituido en donde la sustitución se efectúa en la posición 2, 4 ó 5 (o varias de estas posiciones) de los anillos de oxazol, tal y como se muestra aquí mediante la fórmula estructural:



Los oxazoles apropiados incluyen oxazol, 2-mercaptoxazol; 2-mercaptobenzoxazol y semejantes.

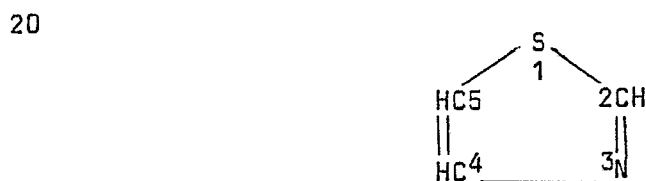
Los isotiazoles que pueden emplearse en el pro

cedimiento de esta invención, incluyen los isotiazoles
solubles en agua, tal y como el isotiazol mismo o un
isotiazol sustituido, en donde la sustitución se efectúa
ya sea en la posición 3, 4 ó 5 (o varias de estas
5 posiciones) del anillo de isotiazol, como se muestra
aquí mediante la fórmula estructural:



Los isotiazoles apropiados incluyen isotiazol;
3-mercaptosisotiazol; 3-mercaptobencisotiazol; bencisotiazol;
y semejantes.

15 Los tiazoles que pueden usarse en la composición de esta invención incluyen los tiazoles solubles en agua, tales como el tiazol mismo o un tiazol sustituido en donde la sustitución se efectúa en la posición 2, 4 ó 5 (o varias de estas posiciones) del anillo de tiazol, tal como se muestra aquí mediante la fórmula estructural:



25 Los tiazoles apropiados incluyen tiazol; 2-mercaptotiazol; 2-mercaptobenzotiazol; benzotiazol y semejantes.

11 JUL 1974

En los compuestos de azol anteriormente citados, los constituyentes sustituidos en los anillos de azol pueden ser alquilo, arilo, aralquilo, alquilol y los radicales de alqueno, siempre y cuando el azol sustituido sea soluble en agua. Típicamente, los miembros sustituidos tienen de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono.

La composición de esta invención puede también contener agentes dispersantes, agentes reguladores de pH y microbicidas.

Las composiciones de tratamiento que se emplean en el procedimiento de esta invención, pueden añadirse al agua, mediante alimentadores de derivación convencionales, usando briquetas que contienen el tratamiento añadiendo los compuestos al agua, ya sea separadamente o juntos como mezclas de polvo seco que pueden alimentarse como una solución de alimentación acuosa, que contiene los componentes de tratamiento.

Los compuestos del ácido fosfórico orgánico empleados en la invención exhiben estabilidad inesperada en briquetas y soluciones. Además, no ocurre virtualmente degradación alguna de los componentes del ácido fosfórico orgánico en ortofosfatos en las composiciones de alimentación y los sistemas tratados.

Las composiciones de esta invención no son tó-

11 JUL 1975

5 xicas e impiden la corrosión de los metales en contacto
con los líquidos acuosos. Estas composiciones pueden
sustituirse por los inhibidores de corrosión a base de
cromato que se usaban anteriormente, en donde la toxicidad del cromato hace su uso indeseable, o cuando el
descarte de las soluciones inhibidoras de corrosión que
contienen cromatos presentan problemas de contaminación
de agua serios, requiriendo un pretratamiento extenso
para remover los cromatos antes de descartar dichas so-
luciones. Las composiciones de esta invención en solu-
10 ciones acuosas, impiden la corrosión de las piezas de
metal por ejemplo de intercambiadores térmicos, camisas
y tuberías de motores y particularmente impiden la pérdi-
da de metal, la picadura de las aleaciones básicas, alea-
15 ciones de cobre y aleaciones de aluminio en contacto con
el agua.

La invención se ilustra además, mediante los
siguientes ejemplos específicos, pero no limitativos.

20 Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra la reducción sinérgica en el régimen de corrosión que se obtiene con la composición de esta invención.

25 En la prueba, se usó agua de circulación que

11 JUL 1975


tiene la siguiente composición:

	Dihidrato de sulfato de calcio	714 ppm
	Heptahidrato de sulfato de magnesio	519 ppm
	Bicarbonato de sodio	185 ppm
5	Cloruro de sodio	989 ppm

Durante la prueba, el agua de circulación se alimentó a un sistema de prueba de circulación cerrado a razón de 19 litros por día descargándose para descartarse el rebosamiento del sistema de prueba.

10 En el sistema de circulación cerrado, el agua de circulación, que tiene una temperatura de 55°C, y un pH de 7,5 a 8,0 se alimentó a razón de 4 litros por minuto, a una cámara que contiene los cupones para la prueba de corrosión. El agua de la cámara se hizo pasar luego a través de un tubo de latón de arsénico para una
15 prueba de formación de escamas; el tubo estaba rodeado mediante una camisa a través de la cual se hizo pasar en contracorriente, un fluido de calentamiento que tenía una temperatura inicial de 115°C. El agua de circulación
20 se enfrió luego a temperatura de 55°C y se hizo recircular a través del sistema. El tiempo de circulación total para cada prueba, fue de 10 días.

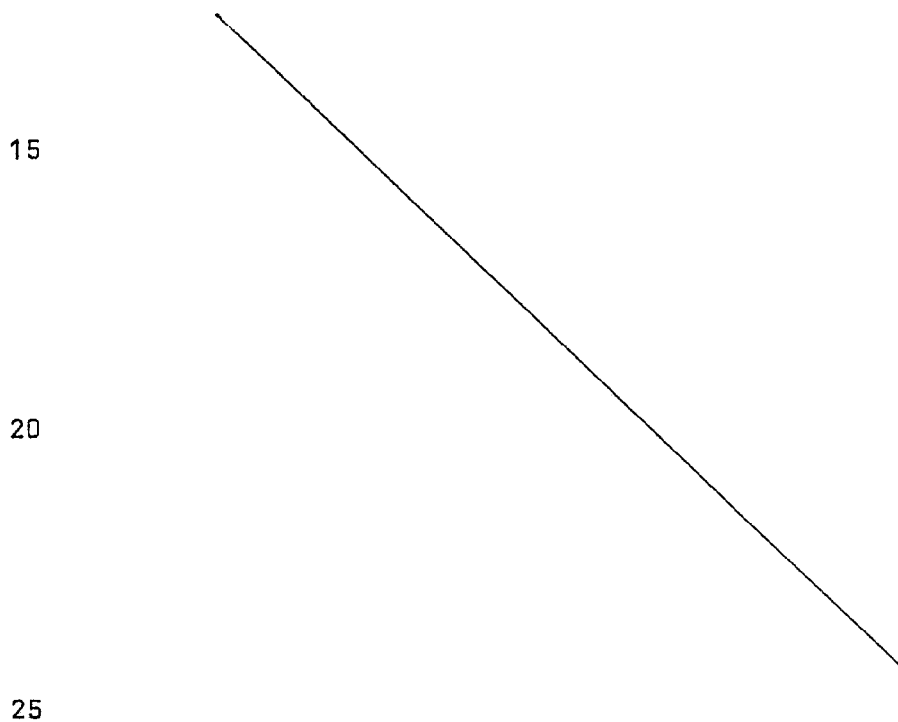
Unos cupones de acero suave, latón (33% de peso de zinc), y cobre, que tenían un área promedio de
25 26,2 centímetros cuadrados, se usaron en la cámara de

11 JUL 1975

prueba. Los cupones se limpiaron cuidadosamente y se se-
paró, antes de usarse. Después de la prueba, cada cupón
se limpió con ácido clorhídrico inhibido, se enjuagó,
se secó y se pesó para determinar el régimen de corro-
sión en milímetros por año.

Después de cada prueba, se quitó el tubo de
latón de aleación, se removió la escama de las áreas re-
presentativas del interior del tubo y se pesó para deter-
minar el aumento de peso por área unitaria debido a la
formación de escamas.

Los resultados obtenidos se muestran en el Cua-
dro A.



CUADRO A

No. del Ejemplo	Aditivo	Regimen de corrosión en milímetros por año		
		Acero	Cobre	Latón
1	En blanco (sin tratamiento)	0,5	0,028	0,043
2	Mercaptobenzotiazol (I) 10 ppm	0,49	0,005	0,005
3	Benzotriazol (II) 10 ppm	0,615	0,008	0,005
4	Acido fosfórico (III) 3 ppm	0,51	0,014	0,009
5	Tetra(ácido metilfosfónico) de hexametilendiamina (IV) 3,1 ppm	0,9	0,019	0,034
6	I 5 ppm, III 3 ppm, IV 3,1 ppm	0,1	0,003	0,007
7	I 5 ppm, III 3 ppm, Tetra(ácido metilfosfónico) de etilendiamina, 3,1 ppm	0,07	0,003	0,005
8	I 5 ppm, III 3 ppm, N,N-di(ácido metilfosfónico) de N-2-hidroxi-etil-nitrilo, 6,1 ppm	0,09	0,005	0,005
9	I 5 ppm, III 3 ppm, tetra(ácido metilfosfónico) de 2-hidroxi-propilen-1,3-diamina, 3,1 ppm	0,1	0,003	0,007
10	I 5 ppm, III 3 ppm, tri(ácido metilfosfónico) de amino, 3,1 ppm	0,15	0,005	0,009
11	I 5 ppm, III 4,2 ppm, ácido 1-hidroxi-etilendifosfónico (V) 6 ppm	0,14	0,008	0,008



CUADRO A (continuación)

<u>No. del Ejemplo</u>	<u>Aditivo</u>	<u>Régimen de corrosión en milímetros por año</u>		
		<u>Acero</u>	<u>Cobre</u>	<u>Latón</u>
12	I 5 ppm, III ppm, V 3,1 ppm	0,1	0,002	0,029
13	I 6,6 ppm, III 4,5 ppm, IV 4,7 ppm	0,043	0,004	0,005
14	II 5 ppm, III 10,7 ppm, V 6 ppm	0,09	0,006	0,01
15	III 3 ppm, V 3,1 ppm	0,44	0,02	0,018



11 JUL 1976

La ventaja de que haya presente un compuesto de azol es evidente comparando el Ejemplo N^o 12, con el Ejemplo N^o 15. Como se muestra en el Cuadro A, se observó una reducción del régimen de corrosión sinérgico con cada uno de los metales probados, cuando el agua de circulación se trató de acuerdo con esta invención.

5

La combinación de los compuestos era mejor que la que era de esperarse de los resultados obtenidos usando los compuestos solos. Además, se observó también una reducción en la formación de escamas sinérgicas.

10

Las siguientes composiciones de conformidad con esta invención muestran reducciones de corrosión inesperadas semejantes, cuando se prueban mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

15

<u>Ejemplo No.</u>	<u>Ingredientes - Porcentaje en Peso</u>
16	Benzotriazol 35%, fosfato de disodio, 25%, sal de pentasodio de tri(ácido metilfosfónico) de amino, 40%.
17	Mercaptobenzotiazol, 40%, pirofosfato de tetrapotasio 20%, sal de tripotasio del ácido 1-hidroxietilidendifosfónico, 40%.
18	Mercaptobenzotriazol, 75%, tripolifosfato de sodio 2%, tri(ácido isopropiliden fosfónico) de amino, 23% :
19	Imidazol 5%, fosfato de dipotasio 10%, penta(áci

25



<u>Ej. No.</u>	<u>Ingredientes - Porcentaje en Peso</u>
	do metilfosfónico) de dietilentriamina, 85%.
20	Benzotriazol 45%, fosfato de monosodio 20%, sal de disodio del ácido trimetilendifosfónico, 35%.
5	
21	Isoxazol 15%, pirofosfato de tetrasodio 70%, sal de pentapotasio de tetra(ácido metilfosfónico), de 2-hidroxi-propilen-1,3-diamina, 15%.
10	22 2-Mercaptodiazol 60%, fosfato de monoamonio 5%, ácido metilendifosfónico 35%.
	23 Agua 80%, benzotriazol 1%, ácido fosfórico 6%, ácido 1-hidroxi-etilidendifosfónico 13%.
15	24 Agua 85%, mercaptobenzotriazol de sodio 4%, tripolifosfato de sodio 4%, sal de tetrapotasio del ácido 1-hidroxi-propilidendifosfónico 7%.
	25 Agua 70%, benzotriazol 0,8%, ácido fosfórico 15%, ácido 1-aminopropan-1,1-difosfónico 14,2%.
20	26 Pirazol 20%, fosfato de monopotasio 25%, sal de pentasodio de tri(ácido metilfosfónico) de amino, 55%.
25	

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 3 de Diciembre de 1974, bajo el Nº 529.175, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

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

20 1ª.- Un método para impedir la corrosión de metales en contacto con un líquido acuoso, caracterizado - porque se añaden al líquido acuoso (a) un ácido organofosfónico, una sal o un éster soluble en agua del mismo, en cantidad suficiente para mantener de 0,1 a 50.000 ppm de ellos en el líquido, (b) un azol, en cantidad suficiente para mantener de 0,1 a 50.000 ppm del mismo en el líquido, 25 y (c) un fosfato soluble en agua, en cantidad suficiente

para mantener de 0,1 a 50.000 ppm del mismo en el líquido.

5 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, -
caracterizado porque se incorporan además en el líquido
acuoso agentes dispersantes, agentes reguladores del -
pH y microbicidas.

3ª.- UN METODO PARA IMPEDIR LA CORROSION DE
METALES EN CONTACTO CON UN LIQUIDO ACUOSO.

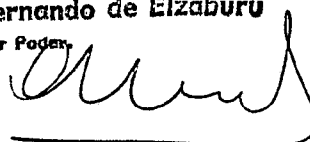
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que -
antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitres hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

31.ENE.1977
Madrid,
P. A.

15

Fernando de Elizaburu
Por Poder



20

25

