



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 970**

51 Int. Cl.:

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 5/12 (2006.01)

C02F 5/14 (2006.01)

C02F 5/10 (2006.01)

C23F 11/173 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01990755 .9**

96 Fecha de presentación : **12.12.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1351889**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2003**

54 Título: **Un método para inhibir la precipitación de fosfato.**

30 Prioridad: **15.12.2000 US 737534**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.05.2011

73 Titular/es: **ASHLAND LICENSING AND
INTELLECTUAL PROPERTY L.L.C.
5200 Blazer Parkway
Dublin, Ohio 43017, US**

72 Inventor/es: **Kmec, Pavol y
Emerich, Dwight, E.**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un método para inhibir la precipitación de fosfato

5 **Antecedentes de la invención**

(1) Campo de la invención

10 Esta invención se refiere a un método para inhibir la formación de precipitación y depósitos de fosfato en un sistema acuoso que comprende: introducir composiciones de estabilización de fosfato que comprenden (a) ácido poliaspártico y (b) un polímero carboxílico aniónico en un sistema acuoso que contiene un inhibidor de corrosión de fosfato. Las composiciones estabilizan eficazmente los fosfatos inhibiendo la formación de escamas de fosfato cálcico.

15 (2) Descripción de la técnica relacionada

Se sabe cómo tratar el agua de refrigeración y muchas aguas industriales con compuestos que contienen fósforo orgánico e inorgánico para evitar la corrosión anódica. Típicamente, para este fin se usan fosfatos solubles en agua, tales como fosfatos de amonio y/o de metal alcalino, donde los fosfatos pueden ser orto-, meta- o pirofosfatos, particularmente ortofosfatos. Los polifosfatos pueden emplearse análogamente porque se hidrolizan a ortofosfatos en medio acuoso.

25 El problema con el uso de fosfatos en el tratamiento del agua es que tienden a producir escamas de fosfato cálcico, que se adhieren a las superficies metálicas de calderas y cambiadores de calor metálicos. Las escamas inhiben la transferencia de calor eficaz, restringen el flujo de agua y promueven el desarrollo de corrosión bajo el depósito. En consecuencia, es necesario retirar las escamas mediante limpieza. Dicha limpieza es cara porque el equipo debe parar, se incurre en costes de funcionamiento y la producción se retrasa. En vista de estos problemas, se prefiere evitar la formación de escamas a la retirada de las escamas.

30 Se sabe bien que los fosfatos pueden estabilizarse eficazmente con polímeros carboxílicos aniónicos en solitario, o incluso más eficazmente con mezclas de estos polímeros y fosfonatos orgánicos. Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos 4.584.105. Aunque estos polímeros son eficaces contra una diversidad de escamas, no siempre son totalmente eficaces contra escamas de fosfato cálcico, y su uso es costoso.

35 Se conoce también el uso de fosfonatos para el control de escamas de carbonato cálcico y/o para potenciar la inhibición de la corrosión. Para la inhibición de las escamas, la dosificación del fosfonato típicamente es del orden de 0,5-5 ppm, mientras que para la inhibición de la corrosión, es del orden de 5-8 ppm. Sin embargo, el uso de fosfonatos para estos fines no es deseable desde un punto de vista medioambiental o económico.

40 La Patente de Estados Unidos 5.152.902 describe que los ácidos poliaspárticos inhiben la cristalización de fosfato cálcico. Sin embargo, no se dan datos en la patente y se sabe que el ácido poliaspártico es un inhibidor de escamas de fosfato muy débil, suponiendo que lo hiciera en absoluto, y es necesario bajar el pH para proporcionar una estabilización del fosfato cálcico. Para todos los fines prácticos, el ácido poliaspártico tiene una eficacia casi cero contra escamas de fosfato cálcico.

45 La Patente de Estados Unidos 5.523.023 se refiere a composiciones que comprenden ácido poliaspártico y ácido fosfonobutano tricarboxílico, que se usan para limpiadores alcalinos. La Patente de Estados Unidos 5.386.038 describe una mezcla soluble en agua de oligómeros fosfonatados que inhiben la formación de escamas y/o la corrosión de metal expuesto a los sistemas acuosos. El documento WO 00/44677 muestra que ciertas mezclas de ácido poliaspártico y ciertas mezclas solubles en agua de oligómeros fosfonatados inhiben eficazmente la formación de escamas de carbonato cálcico y también son inhibidores de corrosión eficaces.

50 Las composiciones que comprenden ácido poliaspártico se conocen también de la Patente de Estados Unidos 5.525.257. Las composiciones que comprenden poliaspartato se conocen también de la Patente Alemana DE 196 47 293.

Breve resumen de la invención

60 Esta invención se refiere a un método para inhibir la formación de precipitación y depósitos de fosfato en un sistema acuoso de acuerdo con la reivindicación 1. Las composiciones estabilizan eficazmente los fosfatos, inhibiendo la formación de escamas de fosfato cálcico. La invención se refiere también a un proceso de estabilización de fosfatos a partir de la formación de escamas de fosfato cálcico en sistemas de tratamiento de agua. Las composiciones proporcionan estabilización sinérgica de fosfato en aguas de refrigeración, que se consigue sin el uso de un fosfonato u oligómero de fosfonato.

Las composiciones son sinérgicas porque, aunque los ácidos poliaspárticos no son estabilizadores de fosfato eficaces, mezclar el ácido poliaspártico con inhibidores poliméricos de fosfato conocidos mejora el rendimiento de los estabilizadores de fosfato conocidos. Esto fue sorprendente porque el ácido poliaspártico solo no tiene ningún efecto de estabilización de fosfato significativo. Las mezclas estabilizan los fosfatos más de lo esperado en vista de la actividad de inhibición de fosfato de los componentes individuales. Aunque los polímeros carboxílicos solos proporcionan alguna estabilización de fosfato, no son biodegradables y su uso es caro. Por otro lado, el ácido poliaspártico es biodegradable, menos caro e inhibe la corrosión.

El proceso es particularmente útil para aplicaciones de agua de refrigeración, que se realizan a un pH de 8,0 a 9,3, preferiblemente de 8,0 a 8,6.

Aunque no es necesario o proferido, un oligómero fosfonatado, soluble en agua, que tiene la fórmula general puede añadirse a la composición:



en la que al menos un grupo R en cada unidad es un grupo COOM, CH₂OH, sulfono o fosfona y el otro grupo R, que puede ser igual o diferente del primer grupo R, es hidrógeno o un grupo COOM, hidroxifosfona sulfona, sulfato, alquilo C₁₋₇, alqueno C₁₋₇ o un grupo alquilo C₁₋₇ o alqueno C₁₋₇ sustituido con carboxilato, fosfona, sulfona, sulfato y/o hidroxilo, y cada M es un catión, tal que el oligómero fosfonatado sea soluble en agua y n es de 1 a 6, típicamente < 6. Estos oligómeros fosfonatados solubles en agua se añaden típicamente a la composición para inhibir la formación de escamas de carbonato cálcico y/o corrosión. Sin embargo, la cantidad de oligómero de fosfonato soluble en agua usada en las composiciones de esta invención es tal que la proporción en peso de oligómero de fosfonato soluble en agua a ácido poliaspártico es < 1:1 o mayor de 1:9.

Breve descripción de las diversas vistas de los dibujos

No aplicable.

Descripción detallada de la invención

La descripción detallada y los ejemplos ilustrarán realizaciones específicas de la invención que permitirán a un experto en la materia la realización práctica de la invención, incluyendo el mejor modo. Se contempla que muchas realizaciones equivalentes de la invención sean operativas, aparte de las descritas específicamente. Todas las unidades están en el sistema métrico, y todos los porcentajes son porcentajes en peso, a menos que se especifique otra cosa.

El componente (a) de la composición de inhibición de escamas es un ácido poliaspártico soluble en agua. Para los fines de esta invención, la expresión "ácido poliaspártico" se entenderá que incluye sales y derivados de ácido poliaspártico. El ácido poliaspártico, las sales del mismo y derivados de ácido poliaspártico se conocen bien y se describen en la Patente de Estados Unidos 5.523.023. Se usa preferiblemente ácido poliaspártico que tiene un peso molecular promedio, de acuerdo con un análisis cromatográfico de permeación en gel, de 500 a 10.000, preferiblemente de 1.000 a 5.000, aún más preferiblemente de 2.000 a 4.000. El ácido poliaspártico se usa preferiblemente como una sal, en particular como una sal de sodio o una sal de potasio. Que el ácido poliaspártico se use en forma de un ácido o una sal depende del pH del sistema acuoso tratado. Preferiblemente, las sales de ácido poliaspártico son sales sódicas. Pueden usarse también derivados de ácido poliaspártico, por ejemplo anhídridos de ácido poliaspártico, que pueden convertirse en ácido poliaspártico por hidrólisis en las condiciones de uso.

El componente (b) es un polímero carboxílico aniónico, o una sal del mismo, que estabiliza fosfatos contra la precipitación en un sistema acuoso. Para los fines de descripción de esta invención, se entenderá que el polímero es cualquier producto formado por la polimerización de uno de los monómeros, e incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, etc. El polímero carboxílico aniónico preferible tiene algún efecto de estabilización contra la formación de escamas de fosfato cálcico, cuando se usa en solitario. El polímero carboxílico aniónico típicamente tiene un peso molecular promedio de 1.000 a 50.000, según se determina por análisis cromatográfico de permeación en gel, preferiblemente de 2.000 a 10.000. Estos polímeros y su método de síntesis se conocen bien en la técnica.

Los ejemplos de monómeros que pueden proporcionar la fuente para la funcionalidad carboxílica para el polímero carboxílico aniónico incluyen ácido acrílico, ácido maleico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido fumárico e itacónico.

Pueden polimerizarse numerosos co-monómeros con el monómero que es la fuente de la funcionalidad carboxílica.

Los ejemplos de dicho monómero incluyen ésteres de vinilo, alilo, acrilamida y (met) acrilato, o hidroxi ésteres, por ejemplo hidroxipropil ésteres, vinilpirrolidona, vinil acetato, acrilonitrilo, vinil metil éter, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, ácido vinil o alil sulfónico y ácido estireno sulfónico. La proporción molar del monómero con funcionalidad carboxílico a otro monómero varía en amplios intervalos, por ejemplo de 99:1 a 1:99, aunque más típicamente de 95:5 a 25:75.

Los ejemplos de acrilamidas/acrilatos hidrolizados o parcialmente hidrolizados se describen en la Patente de Estados Unidos 4.001.161. Preferiblemente, como las acrilamidas/acrilatos hidrolizados o parcialmente hidrolizados se usan polímeros solubles, de bajo peso molecular, que tienen un peso molecular promedio de 500-10.000, más preferiblemente de 2.000-6.000. Un ejemplo de polímeros de acrilamida/acrilatos hidrolizados o parcialmente hidrolizados, solubles en agua, disponibles en el mercado, es Cyanamer P-70 de Cytec Industries, comercializado como una solución acuosa al 50%.

Los copolímeros de estireno sulfonatado/anhídrido maleico son polímeros solubles en agua, de alto peso molecular, que típicamente tienen un peso molecular medio de 1.000 a 70.000, preferiblemente de 15.000 a 70.000. Los ejemplos de copolímero de estireno sulfonatado/anhídrido maleico se muestran en las Patentes de Estados Unidos 4.255.259 y 4.306.991. Los Ejemplos de copolímeros de estireno sulfonatado/anhídrido maleico solubles en agua, disponibles en el mercado son Versa TL-4 comercializado como una solución acuosa al 25% y Versa TL-3 comercializado como un 95% de sólidos, disponible en Alco Chemical.

También es posible emplear polímeros de ácido carboxílico que contienen una cadena de átomos de fósforo, que forma parte de un grupo ácido, preferiblemente ácidos fosfino policarboxílicos. Para una descripción de dichos polímeros, véanse, por ejemplo los documentos U.S. 4.692.317 y U.S. 2.957.931. El peso molecular de dichos polímeros es relativamente bajo, generalmente está por debajo de 6.000, siendo el peso molecular preferido de 500 a 6.000. Un polímero particularmente adecuado es el comercializado como Belclene 500 y DP-3385 comercializado como una solución acuosa al 40% y Belsperse 161 comercializado como una solución acuosa al 50%, que está disponible en Biolab.

La proporción eficaz de polímero carboxílico a ácido poliaspártico es de aproximadamente 1:9 a 9:1, siendo la mejor eficacia sinérgica de 1:4 a 2:1. Las composiciones son eficaces en un intervalo de pH 8,0 a 9,3, preferiblemente a un intervalo de pH a 8,0 a 8,9 y aún más preferiblemente a un intervalo de pH de 8,2 a 8,6 a temperaturas de 5°C a 98°C. Las composiciones de estabilización de fosfatos se usan en una concentración de 1,0 ppm a 20,0 ppm.

Otros componentes opcionales incluyen ácido fosfonobutano tricarboxílico, toliltriazol, ortofosfato, polifosfatos, fosfatos, ácido hidroxietiliden difosfónico, ácido aminoácido tri (metilen fosfónico).

Ejemplos

Aunque la invención se ha descrito con referencia a una realización preferida, los expertos en la materia entenderán que pueden hacerse diversos cambios y que los equivalentes pueden sustituirse por elementos de los mismos sin alejarse del alcance de la invención. Además, pueden hacerse muchas modificaciones para adaptar una situación o material particular a las enseñanzas de la invención, sin alejarse del alcance esencial de la misma. Por lo tanto, se pretende que la invención no se limite a la realización particular descrita como el mejor modo contemplado para realizar esta invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. En esta solicitud, todas las unidades están en el sistema métrico y todas las cantidades y porcentajes son en peso, a menos que se indique expresamente otra cosa.

Abreviaturas y nombres comerciales

Se usan las siguientes abreviaturas:

Acumer 3100	copolímero acrílico comercializado por Rohm & Hass con la marca comercial Acumer.
AA:AMPS	copolímero [acrílico]:[ácido metacrílico y ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico].
AR-540	copolímero de ácido acrílico sulfonatado, comercializado por Alco Chemical, comercializado con la marca comercial AQUATREAT.
AR-545	copolímero AA:AMPS comercializado por Alco Chemical, comercializado con la marca comercial AQUATREAT.

AR MPS	copolímero acrílico sulfonatado, comercializado por Alco Chemical, comercializado con la marca comercial AQUATREAT.
Belclene 283	copolímero de maleico/acrilato de etilo/acetato de vinilo, comercializado por Biolab.
Belclene 400	copolímero de ácido fosfinocarboxílico, comercializado por Biolab
Cyanamer P-70	copolímero de acrilamida y acrilato, comercializado por Cytec Industries, con la marca comercial Cyanamer.
K-797	copolímero acrílico/AMPS/estireno sulfonatado, comercializado por B.F. Goodrich, con la marca comercial Good-Rite.
KXP-123	copolímero acrílico/etoxilado/acrilamida, comercializado por B.F. Goodrich con la marca comercial Good-Rite.
PAA	ácido poliaspártico, conocido como VP OC 2401, comercializado por Bayer.

Los ejemplos 1 a 5 demuestran la sinergia para la estabilización de fosfato. Todas las cantidades están en ppm de sólidos, a menos que se indique otra cosa. En los ejemplos se usa el mismo método de ensayo descrito a continuación:

5

Método de ensayo

Se preparó en primer lugar un agua de ensayo, que tenía un pH inicial de 8,0, un contenido de calcio inicial de 200 ppm (como CaCO_3), y un contenido de ortofosfato inicial de 10,0 ppm (como PO_4^{3-}), en lo sucesivo en este documento denominado Control. Un recipiente que contenía el agua de ensayo se puso en un agitador New Brunswick G-24 Environmental Incubator a 250 rpm, a 50°C durante, 16 horas. El agua de ensayo se filtró después con un filtro Whatman del N° 5; se determinó el ortofosfato residual en el filtrado; y se calculó el porcentaje de inhibición de ortofosfato. El cálculo se realizó de la siguiente manera:

15

$$\% \text{ de inhibición de } \text{PO}_4^{3-} = (\text{R}_x - \text{R}_0)/(\text{R}_i - \text{R}_0)100,$$

donde R_x = ppm residuales de PO_4^{3-} de la muestra x, R_0 = ppm residuales de PO_4^{3-} del Control y R_i = ppm iniciales de PO_4^{3-} (10,0 ppm). Un mayor % de inhibición de PO_4^{3-} indica que el compuesto de ensayo es más eficaz para estabilizar fosfatos de la precipitación en forma de escamas de fosfato cálcico en sistemas acuosos.

20

Los datos en la Tabla 1 muestran el efecto de añadir PAA solo al Control, a diversas concentraciones, para estabilizar fosfatos de la formación de escamas de fosfato cálcico.

TABLA I
(% inhibición/estabilización PO_4^{3-} para PAA solo)

PAA (ppm sólidos)	% inhibición PO_4^{3-}
5,0	0,0
7,5	0,0
10,0	0,0
12,5	0,0
15,0	0,0
20,0	0,0

Los datos en la Tabla I indican que el PAA solo no actúa como estabilizador contra la formación de escamas de fosfato cálcico.

Los datos en las Tablas II-III muestran la eficacia de ciertos estabilizadores de fosfato cuando se usan solos. Muestran también el efecto de añadir PAA a estos estabilizadores de fosfato conocidos.

30

La “diferencia sinérgica”, como se muestra en la última columna, es igual a la diferencia entre el % de inhibición de la mezcla y el % de inhibición de los inhibidores de fosfato individuales. Esta diferencia sinérgica es una medida de la eficacia mejorada obtenida mezclando PAA con el estabilizador de fosfato conocido.

5

Tabla II

(Adición de PAA a AR-545 a diversas proporciones)						
Ejemplo	AR-545 (ppm sólidos)	PAA (ppm sólidos)	Proporción de sólidos	Sólidos totales	% inhibición PO_4^{-3}	Diferencia sinérgica
A	4	0	4:0	0	0	ND
1	4	16	1:4	20	4,56±0,0	4,5
2	5	15	1:3	20	14,1±0,5	11,5
3	6	14	1:23	20	92,6±0,5	90,4
4	5	10	1:2	15	5,9±0,5	3,3
5	10	10	1:1	20	89,6±2,6	77,5

Los datos en la Tabla II indican que la adición de PAA a AR-545 mejora el efecto de estabilización de fosfato del AR-545 a diversas proporciones.

10 Ejemplo 6

Se siguió el procedimiento para los Ejemplos 1-5, excepto que se usó AR-540 como el polímero aniónico. Los resultados se exponen en la Tabla III.

15

Tabla III

(Mezclas sinérgicas de AR-540 con PAA)						
Ejemplo	AR-540 (ppm sólidos)	PAA (ppm sólidos)	Proporción de sólidos	Sólidos totales	% inhibición PO_4^{-3}	Diferencia sinérgica
B	5	0	0	5	6,3 ± 1,5	ND
6	5	10	1:2	15	14,9 ± 1,8	8,6
7	10	10	1:1	20	91,3 ± 2,1	+12,1
C	7,5	0	0	7,5	17,4 ± 2,6	ND
8	7,5	7,5	1:1	15	84,4 ± 1,5	+ 67,0

Los datos en la Tabla III muestran resultados similares cuando se usa AR-540, PAA solo no tiene ningún efecto, pero cuando se combina con AR-540 potencia la eficacia de AR-540.

20 Los datos en la Tabla IV comparan la estabilización de fosfato para estabilizadores polimérico de fosfato conocidos, con mezclas de estos estabilizadores con PAA a una proporción 1:1.

Tabla IV

(Efecto de inhibición de los estabilizadores de fosfato conocidos, en comparación con mezclas que contienen PAA a una proporción 1:1)					
Ejemplo	Inhibidor	Cantidad de inhibidor (ppm sólidos)	PAA (ppm sólidos)	% inhibición PO_4^{-3}	Diferencia sinérgica
D	Versa TL-4	10	0	7,8 ± 2,4	ND
9	Versa TL-4	10	10	82,5 ± 5,0	74,7
B	GR K-797	7,5	0	6,9 ± 1,6	ND
10	GR K-797	7,5	7,5	84,0 ± 1,9	77,1
F	KXP-123	7,5	0	3,8 ± 1,4	ND

(Efecto de inhibición de los estabilizadores de fosfato conocidos, en comparación con mezclas que contienen PAA a una proporción 1:1)					
Ejemplo	Inhibidor	Cantidad de inhibidor (ppm sólidos)	PAA (ppm sólidos)	% inhibición PO_4^{3-}	Diferencia sinérgica
11	KXP-123	7,5	7,5	83,6 ±	79,8
G	Acumer 3100	7,5	0	66,7 ± 6,5	ND
12	Acumer 3100	7,5	7,5	88,5 ± 2,1	21,8
H	Belclene 400	7,5	0	8,5 ± 2,3	ND
13	Belclene 400	7,5	7,5	34,8 ± 6,9	26,3
I	Belclene 283	20	0	5,6 ± 1/6	ND
14	Belclene 283	20	20	28,5 ± 3,7	22,9
J	Cyanamer P-70	20	0	0	NA
15	Cyanamer P-70	10	10	23,8 ± 1,8	25,8
K	Aquatreat MPS	1,5	0	5,9 ± 1,4	NA
16	Aquatreat MPS	7,5	7,5	84,0 ± 1,0	78,1

Los datos en la Tabla IV indican que la adición de PAA a una diversidad de estabilizadores de fosfato conocidos mejora la capacidad de estos estabilizadores de fosfato cuando se usan en una proporción en peso de 1:1.

REIVINDICACIONES

1. Un método para inhibir la formación de precipitación y depósitos de fosfato, en un sistema acuoso, que comprende:
5 introducir una composición de estabilización de fosfato, que comprende:
 (a) ácido poliaspártico y
 (b) un polímero carboxílico aniónico
en la que la proporción de polímero carboxílico aniónico (b) a ácido poliaspártico (a) es de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 9:1 y en el que la composición está libre de un oligómero de fosfonato soluble en agua,
10 en un sistema acuoso que contiene un inhibidor de corrosión de fosfato, en el que la composición se usa a una concentración de 1,0 a 20,0 ppm y en el que el pH del sistema acuoso tratado es de 8,0 a 9,3.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido poliaspártico (a) tiene un peso molecular promedio de 1.000 a 10.000 y la proporción de (a) a (b) es de 4:1 a 1:2.
15
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el copolímero carboxílico aniónico (b) tiene un peso molecular promedio de 500 a 20.000.
- 20 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero carboxílico aniónico (b) se selecciona entre el grupo que consiste en copolímeros acrílico/sulfónico, copolímeros acrílico/maleico, fosfinocarboxílico, acrílico/maleico/estireno sulfonatado, acrílico/etoxilado/acrilamida, maleico/acrilato de etilo/acetato de vinilo, y mezclas de los mismos.
- 25 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero carboxílico aniónico (b) es un copolímero acrílico/sulfónico que tiene una proporción molar de acrílico a sulfónico de 98:2 a 20:80.
- 30 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de estabilización de fosfato comprende, al menos, un componente adicional, seleccionado entre el grupo que consiste en toliltriazol, benzotriazol, fosfonatos, molibdatos, cinc, ortofosfato y polifosfatos.