

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 084**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/00** (2006.01)

**C11D 3/40** (2006.01)

**C11D 3/04** (2006.01)

**C11D 3/08** (2006.01)

**C11D 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2011 PCT/EP2011/065153**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2012 WO12048950**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2011 E 11751903 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2627758**

54 Título: **Partículas de detergente para el lavado de ropa**

30 Prioridad:

**14.10.2010 EP 10187513**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**29.05.2017**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)**

**Weena 455**

**3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**BATCHELOR, STEPHEN, NORMAN;**

**CHAPPLE, ANDREW, PAUL;**

**KENINGLEY, STEPHEN, THOMAS y**

**ROSEBLADE, JENNIFER, SIAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 614 084 T3**

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**

Partículas de detergente para el lavado de ropa

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a partículas de detergente grandes.

**5 Antecedentes de la Invención**

Existe un deseo para productos detergentes sólidos, coloreados, desafortunadamente, se encuentra que tales productos puedan dar origen a manchado de color inaceptable.

10 El documento W09932599 describe un procedimiento para fabricar partículas de detergente para lavado de ropa, que es un procedimiento de extrusión en el cual un adyuvante y un tensioactivo, el último comprendiendo como componente principal un tensioactivo aniónico sulfatado o sulfonatado, se alimentan a un extrusor, se trabajan mecánicamente a una temperatura de al menos 40 °C, preferentemente al menos 60 °C, y se extruyen través de una cabeza de extrusión que tiene una pluralidad de aberturas de extrusión. En la mayoría de los ejemplos, el tensioactivo es alimentado al extrusor junto con el adyuvante en una proporción de no más de una parte del adyuvante a dos partes del tensioactivo. El extruido aparentemente requería secado adicional. En el ejemplo 6, la pasta PAS se secó y extruyó. Dichos fideos de PAS son bien conocidos en la técnica anterior. Los fideos tienen, típicamente, una forma cilíndrica y su longitud excede su diámetro, como se describe en el Ejemplo 2.

15 El documento 7.022.660 divulga un procedimiento para la preparación de una partícula de detergente que tiene un recubrimiento.

**Sumario de la invención**

20 Sorprendentemente, se ha encontrado que las partículas de detergente recubiertas, grandes, coloreadas con colorantes aniónicos y no iónicos en el núcleo dan bajos niveles de manchado. La invención puede también incrementar la fotoestabilidad del colorante en el producto con el almacenamiento. Se ha encontrado también que el colorante parece más brillante si ésta está en el núcleo en vez de en el recubrimiento.

25 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una partícula de detergente recubierta que es una formulación concentrada con más tensioactivo que sólido inorgánico. Únicamente al tener el recubrimiento que encierra al tensioactivo que es suave, se puede tener tal concentrado en partículas donde la dosis unitaria requerida para un lavado es reducida. La adición de solvente al núcleo podría dar como resultado la conversión de la partícula en una formulación líquida. Por otra parte, teniendo una mayor cantidad de sólido inorgánico podría dar como resultado una formulación menos concentrada; un alto contenido de material inorgánico podría regresar a un polvo granular de baja concentración de tensioactivo, convencional. La partícula detergente recubierta de la presente invención se asienta en la parte intermedia de dos formatos convencionales (líquido y granular).

30 En un aspecto, la presente invención proporciona una partícula de detergente recubierta que tiene dimensiones máximas perpendiculares x, y y z, en donde x es de 1 a 2 mm, y es de 2 a 8 mm (preferentemente de 3 a 8 mm), y z es 2 a 8 mm (preferentemente de 3 a 8 mm), en donde la partícula comprende:

- 35 (i) de 40 a 90 % en peso, preferentemente 50 a 90 % en peso, de tensioactivo seleccionado de: tensioactivo aniónico y tensioactivo no iónico;
- (ii) de 1 a 40 % en peso, preferentemente de 20 a 40 % en peso, de sales inorgánicas solubles en agua; y
- (iii) desde 0,0001 hasta 0,1 % en peso de pigmento, preferentemente de 0,001 a 0,01 % en peso de pigmento, en donde el pigmento se selecciona: de colorantes aniónicos y colorantes no iónicos.

40 en la que las sales inorgánicas están presentes sobre la partícula detergente como un recubrimiento, y el tensioactivo y el colorante están presentes como un núcleo.

A no ser que se indique de otro modo, todo el porcentaje en peso se refiere al porcentaje total en la partícula como pesos secos.

**Descripción detallada de la invención****45 FORMA**

Preferentemente, la partícula de detergente, recubierta, es curvada.

La partícula de detergente, recubierta, puede ser de forma lenticular (en forma como una lenteja completa, seca), una elipsoide achatada por los polos, donde z e y son los diámetros ecuatoriales y x es el diámetro polar; preferentemente  $y = z$ .

50 La partícula de detergente, recubierta, puede ser conformada como un disco.

Preferentemente, la partícula de detergente para lavado de ropa, recubierta, no tiene orificio; es decir; la partícula de detergente para lavado de ropa, recubierta, no tiene un conducto que pase a través de ésta, que pase a través del núcleo, es decir, la partícula de detergente recubierta tiene un orden topológico de cero.

#### NUCLEO

#### 5 TENSIOACTIVO

La partícula de detergente, comprende entre 40 y 90 % en peso, preferentemente de 50 a 90 % en peso de un tensioactivo, lo más preferentemente 70 a 90 % en peso. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema tensioactivo pueden ser elegidos de los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents", vol. 1, por Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 por Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 por Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergentes", publicado por Manufacturing Company, o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª. Edn., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente, los tensioactivos utilizados son saturados.

#### Tensioactivos aniónicos

15 Los compuestos detergentes aniónicos adecuados, que pueden ser utilizados, son usualmente sales de metal alcalino solubles en agua de sulfatos orgánicos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, siendo utilizado el término alquilo para incluir la porción alquilo de los radicales acilo superiores. Los ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos, adecuados, son alquil-sulfatos de sodio y de potasio, especialmente aquellos obtenidos mediante la sulfatación de alcoholes superiores de 8 a 18 átomos de carbono, producidos por ejemplo a partir de cebo o aceite de coco, (alquil de 9 a 20 átomos de carbono)- bencenosulfonatos de sodio y potasio, particularmente (alquil de 10 a 15 átomos de carbono)-bencenosulfonatos secundarios lineales, de sodio; y los éter-sulfatos de alquilglicerilo de sodio, especialmente aquellos éteres de los alcoholes superiores derivados de cebo o aceite de coco y alcoholes sintéticos derivados de petróleo. La mayoría de los tensioactivos aniónicos preferidos son lauril-éter-sulfato de sodio (SLES), particularmente preferido con 1 a 3 grupos etoxi, (alquil de 10 a 15 átomos de carbono)-bencenosulfonatos de sodio y (alquil de 2 a 18 átomos de carbono)-sulfatos de sodio. También aplicables son los tensioactivos tales como aquellos descritos en la Patente Europea EP-A-328,177 (Unilever), que muestran resistencia a la salificación, los tensioactivos de poliglucósido de alquilo descritos en la Patente Europea EP-A-070,074, y los monoglucósidos de alquilo. Las cadenas de los tensioactivos pueden ser ramificadas o lineales.

30 Los jabones pueden también estar presentes. El jabón de ácido graso utilizado contiene preferentemente de 16 a aproximadamente 22 átomos de carbono, preferentemente en una configuración de cadena lineal. La contribución aniónica del jabón es preferentemente de 0 a 30 % en peso del aniónico total.

Preferentemente, al menos 50 % en peso del tensioactivo aniónico se selecciona de: (alquil C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub>-bencenosulfonatos de sodio); y (alquil C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>)-sulfatos de sodio. Aun más preferentemente, el tensioactivo aniónico es (alquil alquil C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub>)-bencenosulfonatos de sodio.

35 Preferentemente, el tensioactivo aniónico está presente en la partícula de detergente para lavado de ropa a niveles de entre 15 y 85 % en peso, más preferentemente de 50 a 80 % en peso sobre el tensioactivo total.

#### Tensioactivos no iónicos

40 Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que pueden ser utilizados incluyen, en particular, los productos de reacción de los compuestos que tienen un grupo hidrofóbico y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquilfenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno ya sea solo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos preferidos son condensados de óxido de (alquil de 6 a 22 átomos de carbono)-fenol-etileno, en general de 5 a 25 unidades EO, es decir 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de los alcoholes lineales o ramificados primarios o secundarios alifáticos de 8 a 18 con óxido de etileno, en general de 5 a 50 EO, Preferentemente, el no iónico es 10 a 45 50 EO, más preferentemente 20 a 35 EO. Los etoxilatos de alquilo son particularmente preferidos.

Preferentemente, el tensioactivo no iónico está presente en la partícula de detergente para lavado de ropa, recubierta, a niveles entre 5 a 75 % en peso, sobre el tensioactivo total, más preferentemente de 10 a 40 % en peso sobre el tensioactivo total.

50 El tensioactivo catiónico puede estar presente como ingredientes menores a niveles preferentemente entre 0 a 5 % en peso sobre el tensioactivo total.

Preferentemente, todos los tensioactivos son mezclados entre sí antes de ser secados. Puede ser utilizado equipo de mezclado convencional. El núcleo de tensioactivo de la partícula de detergente para lavado de ropa, puede ser formado mediante extrusión o compactación con rodillo y subsecuentemente recubierto con una sal inorgánica.

Sistema de tensioactivo tolerante al calcio

En otro aspecto más, el sistema tensioactivo utilizado es tolerante al calcio y este es un aspecto preferido, debido a que esto reduce la necesidad para el adyuvante.

5 Las mezclas de tensioactivos que no requieren que estén presentes los adyuvantes para la detergencia efectiva en agua dura, son preferidas. Tales mezclas son llamadas mezclas de tensioactivos tolerantes al calcio si éstas pasan la prueba descrita más adelante en la presente. Sin embargo, la invención puede también ser de uso para el lavado con agua blanda, ya sea de origen natural o elaborada utilizando un suavizante de agua. En este caso, la tolerancia al calcio ya no es importante y pueden ser utilizadas mezclas diferentes de aquellas tolerantes al calcio.

La tolerancia al calcio de la mezcla de tensioactivos es probada como sigue:

10 La mezcla de tensioactivos en cuestión es preparada a una concentración de 0,7 gramos de sólidos tensioactivos por litro de agua que contiene suficientes iones calcio para dar una dureza de French de 40 ( $4 \times 10^{-3}$  Molar de  $\text{Ca}^{2+}$ ). Otros electrolitos libres de iones de dureza tales como el cloruro de sodio, sulfato de sodio e hidróxido de sodio son agregados a la solución para ajustar la fuerza iónica a 0,05 M y el pH a 10. La absorción de la luz de longitud de onda de 540 nm hasta 4 mm de la muestra, es medida 15 minutos después de la preparación de la muestra. Diez mediciones son realizadas y un valor promedio es calculado. Las muestras que dan un valor de absorción de menos de 0,08 son consideradas como tolerantes al calcio.

20 Los ejemplos de mezclas de tensioactivo que satisfacen la prueba anterior para la tolerancia al calcio incluyen aquellas que tienen una parte principal del tensioactivo LAS (que por sí mismo no es tolerante al calcio) mezclado con uno o más de otros tensioactivos (cotensioactivos) que son tolerantes al calcio para dar una mezcla que es suficientemente tolerante al calcio para ser utilizable con poco o ningún adyuvante, y para pasar la prueba dada. Los cotensioactivos tolerantes al calcio, adecuados incluyen SLES 1-7EO, y los tensioactivos no iónicos de etoxilato de alquilo, particularmente aquellos con puntos de fusión menores de 40 °C.

25 Una mezcla de tensioactivo LAS/SLES tiene un perfil de espuma superior a una mezcla de tensioactivo no iónico LAS, y es por lo tanto preferida para formulaciones de lavado de manos que requieren altos niveles de espuma. SLES puede ser utilizado a niveles de hasta 30 % en peso de la mezcla de tensioactivos.

Sales inorgánicas solubles en agua

30 Las sales inorgánicas solubles en agua son preferentemente seleccionadas de carbonato de sodio, cloruro de sodio, silicato de sodio y sulfato de sodio, o mezclas de los mismos, lo más preferentemente, 70 a 100 % en peso de carbonato de sodio sobre las sales inorgánicas solubles en agua, totales. La sal inorgánica soluble en agua está presente como un recubrimiento sobre la partícula. La sal inorgánica soluble en agua está preferentemente presente a un nivel que reduce la pegajosidad de la partícula de detergente para lavado de ropa hasta un punto donde las partículas están fluyendo libremente.

35 Los expertos en la materia apreciarán que mientras que los recubrimientos de capas múltiples, de los mismos o diferentes materiales de recubrimiento, pudieran ser aplicados, es preferida una capa de recubrimiento simple, para simplicidad de operación, y para elevar al máximo el espesor del recubrimiento. La cantidad de recubrimiento debe caer en el intervalo de 1 a 40 % en peso de la partícula, preferentemente 20 a 40 % en peso, más preferentemente 25 a 35 % en peso para los mejores resultados en términos de propiedades anti-formación de torta de las partículas de detergente.

40 El recubrimiento se aplica, preferentemente, a la superficie del núcleo del tensioactivo, mediante deposición a partir de una solución acuosa de la sal inorgánica soluble en agua. En una alternativa, el recubrimiento puede ser realizado utilizando una suspensión. La solución acuosa contiene preferentemente más de 50 gramo/litro, más preferentemente 200 gramo/litro de la sal. Se ha descubierto que un rociado acuoso de la solución de recubrimiento en un lecho fluidizado proporciona buenos resultados y puede también generar un ligero redondeo de las partículas de detergente durante el procedimiento de fluidización. El secado y/o el enfriamiento pueden ser necesarios para acabar el procedimiento.

45 Una partícula de detergente para lavado de ropa, tolerante al calcio, preferida, comprende 15 a 100 % en peso sobre el tensioactivo, de tensioactivo aniónico del cual 20 a 30 % en peso sobre el tensioactivo, es lauril-éter-sulfato de sodio.

Colorante

50 El colorante se añade a la mezcla de tensioactivo en el núcleo, preferentemente el colorante es disuelto en el tensioactivo antes de que se forme el núcleo

Los colorantes se describen en Industrial Dyes editada por K. Hunger 2003 Wiley-VCH ISBN 3-527-30426-6.

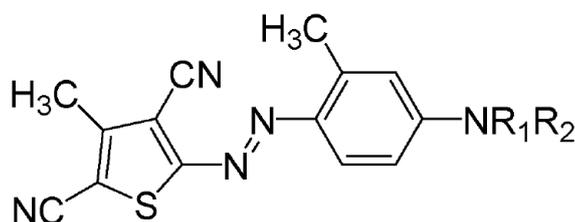
Los colorantes para su uso en la presente invención se seleccionan de los colorantes aniónicos y no iónicos. Los colorantes aniónicos son negativamente cargados en un medio acuoso a pH 7. Los ejemplos de colorantes

aniónicos son encontrados en las clases de los colorantes ácidos y colorantes directos en el Índice de Color (Sociedad de Teñidores y Coloristas (Society of Dyers and Colourists) y la Asociación Norteamericana de Químicos y Coloristas Textiles (American Association of Textile Chemists and Colourists). Los colorantes aniónicos contienen preferentemente al menos un grupo sulfonato o carboxilato. Los colorantes no iónicos permanecen sin cambio en un medio acuoso a pH 7, los ejemplos son encontrados en la clase de los colorantes dispersos en el índice de Color.

Los colorantes pueden estar alcoxilados. Los colorantes alcoxilados son preferentemente de la siguiente forma genérica: Colorante-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>. El grupo NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> está enlazado a un anillo aromático del colorante. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente seleccionados de las cadenas de polioxialquileo que tienen 2 o más unidades repetidas y tienen preferentemente 2 a 20 unidades repetidas. Los ejemplos de cadenas de polioxialquileo incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de glicidol, óxido de butileno y mezclas de los mismos.

Una cadena de polioxialquileo preferida es [(CH<sub>2</sub>CR<sub>3</sub>HO)<sub>x</sub>(CH<sub>2</sub>CR<sub>4</sub>HO)<sub>y</sub>R<sub>5</sub>] en la cual x + y = 5 en donde y = 0 a 5, R<sub>3</sub> se selecciona de: H; CH<sub>3</sub>; CH<sub>2</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>H, y mezclas de los mismos; R<sub>4</sub> se selecciona de: H; CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>H y mezclas de los mismos; y, R<sub>5</sub> se selecciona de: H y CH<sub>3</sub>.

Un colorante alcoxilado preferido para su uso en la invención es:



Preferentemente, el colorante se selecciona de los colorantes ácidos; colorantes dispersos y colorantes alcoxilados.

Lo más preferentemente, el colorante es un colorante no iónico.

Preferentemente, el colorante se selecciona de aquellos que tienen: cromóforos de antraquinona; mono-azo; bis-azo, xanteno; ftalocianina; y fenazina. Más preferentemente, el colorante se selecciona de aquellos que tienen: cromóforos de antraquinona y mono-azo.

El colorante es agregado a la suspensión de recubrimiento y agitado antes de aplicarse al núcleo de la partícula. La aplicación puede ser mediante cualquier procedimiento adecuado, preferentemente mediante rocío sobre las partículas de núcleo como se detalla anteriormente.

El colorante puede ser de cualquier color, preferentemente el colorante es azul, violeta, verde o rojo. Lo más preferentemente, el colorante es azul o violeta.

Preferentemente, el colorante se selecciona de: azul ácido 80, azul ácido 62, violeta ácido 43, verde ácido 25, azul directo 86, azul ácido 59, azul ácido 98, violeta directo 9, violeta directo 99, violeta directo 35, violeta directo 51, violeta ácido 50, amarillo ácido 3, rojo ácido 94, rojo ácido 51, rojo ácido 95, rojo ácido 92, rojo ácido 98, rojo ácido 87, amarillo ácido 73, rojo ácido 50, violeta ácido 9, rojo ácido 52, negro para alimentos 2, rojo ácido 163, negro ácido 1, naranja ácido 24, amarillo ácido 23, amarillo ácido 40, amarillo ácido 11, rojo ácido 180, rojo ácido 155, rojo ácido 1, rojo ácido 33, rojo ácido 41, rojo ácido 19, naranja ácido 10, rojo ácido 27, rojo ácido 26, naranja ácido 20, naranja ácido 6, ftalocianinas sulfonatadas de aluminio y cinc, violeta solvente 13, violeta disperso 26, violeta disperso 28, verde solvente 3, azul solvente 63, azul disperso 56, violeta disperso 27, amarillo solvente 33, azul disperso 79:1.

El colorante es preferentemente un colorante de matizado para impartir una percepción de blancura a un material textil de lavado de ropa, preferentemente, violeta ácido 50, violeta solvente 13, violeta disperso 27, violeta disperso 28, un tiofeno alcoxilado, o una fenazina catiónica como se describe en los documentos WO 2009/141172 y WO 2009/141173. Cuando un colorante de matizado está presente, preferentemente un colorante verde adicional está presente para cambiar el color de la partícula de violeta a azul verde.

El colorante puede estar unido covalentemente a la especie polimérica.

Puede usarse una combinación de colorantes.

Si el colorante es agregado al precursor de núcleo en una solución/suspensión que reduce la viscosidad del precursor de núcleo tal que la formación del núcleo no es óptima, entonces la solución en exceso, por ejemplo, agua, es eliminada, por ejemplo, por un evaporador de película blanca.

#### La partícula de detergente recubierta

Preferentemente, la partícula de recubierta comprende de 10 a 100 % en peso, más preferentemente de 50 a 100 %

en peso, aun más preferentemente de 80 a 100 % en peso, más preferentemente de 90 a 100 % en peso de una formulación de detergente en un envase.

El envase es aquel de una formulación comercial para la venta al público en general y está preferentemente en el intervalo de 0,01 kg a 5 kg, preferentemente de 0,02 kg a 2 kg, lo más preferentemente de 0,5 kg a 2 kg.

- 5 Preferentemente, la partícula de detergente, recubierta, es tal que al menos 90 a 100 % de las partículas de detergente para lavado de ropa, recubiertas, en las dimensiones x, y y z están dentro de un 20 %, preferentemente 10 %, variable de la partícula de detergente para lavado de ropa, recubierta, de la más grande a la más pequeña.

#### Contenido de agua

- 10 La partícula comprende preferentemente de 0 a 15 % en peso de agua, más preferentemente de 0 a 10 % en peso de agua, más preferentemente de 1 a 5 % en peso de agua, a 293 °K y 50 % de humedad relativa. Esto facilita la estabilidad al almacenamiento de la partícula y sus propiedades mecánicas.

#### Otros complementos

Los complementos como se describe más adelante pueden estar presentes en el recubrimiento o en el núcleo. Estos pueden estar en el núcleo o el recubrimiento.

- 15 Agente fluorescente.

- La partícula de detergente, recubierta, comprende preferentemente un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes son bien conocidos y muchos de tales agentes fluorescentes son comercialmente disponibles. Usualmente, estos agentes fluorescentes son suministrados y utilizados en la forma de sus sales de metal alcalino, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total del agente u agentes fluorescentes utilizados en la composición es en general de 0,005 a 2 % en peso, más preferentemente de 0,01 a 0,1 % en peso. Los agentes fluorescentes adecuados para el uso en la invención se describen en el capítulo 7 de Industrial Dyes editado por K. Hunger 2003 Wiley-VCH ISBN 3-527-30426-6.
- 20

- Los agentes fluorescentes preferidos son seleccionados de las clases de los diestirilbifenilos, triazinilaminoestilbenos, bis(1,2,3-triazol-2-il)estilbenos, bis(benzo[b]furan-2-il)bifenilos, 1,3-difenil-2-pirazolinas y cumarinas. El agente fluorescente está preferentemente sulfonato.
- 25

- Las clases preferidas del agente fluorescente son: los compuestos de Di-estiril-bifenilo, por ejemplo, Tinopal (Marca Registrada) CBS-X. Compuestos del ácido Di-amino-estilben-di-sulfónico, por ejemplo Tinopal DMS puro Extra y Blankophor (Marca Registrada) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo, Blankophor SN. Los agentes fluorescentes preferidos son: 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol sódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxi-etil)amino-1,3,5-triazin-2-il]]amino}estilben-2,2'-disulfonato disódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]]amino}estilben-2,2'-disulfonato disódico y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.
- 30

Tinopal® DMS es la sal disódica del 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3-triazin-2-il]]amino}estilben-2,2'-disulfonato disódico. Tinopal® CBS es la sal disódica del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.

#### Perfume

- 35 Preferentemente, la composición comprende un perfume. El perfume está preferentemente en el intervalo de 0,001 a 3 % en peso, lo más preferentemente a 0,1 a 1 % en peso. Muchos ejemplos adecuados de perfumes son proporcionados en la Guía de Compradores Internacionales 1992 de la CFTA (Asociación de Cosméticos, Productos de Tocador y Fragancias (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association)), Publicado por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80ª. Edición Anual, publicada por Schnell Publishing Co.

- 40 Es un asunto común para una pluralidad de componentes de perfume que estén presentes en una formulación. En las composiciones de la presente invención se considera que existirán cuatro o más, preferentemente cinco o más, más preferentemente seis o más o incluso siete o más componentes de perfume diferentes.

- En las mezclas de perfume preferentemente de 15 a 25 % son notas altas. Las notas altas son definidas por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1995]). Las notas altas preferidas son seleccionadas de aceites cítricos, linalool, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.
- 45

Se prefiere que la partícula de detergente, recubierta, no contenga un blanqueador de peroxígeno, por ejemplo, percarbonato de sodio, perborato de sodio y perácido.

#### Polímeros

- 50 La composición puede comprender uno o más polímeros adicionales. Los ejemplos son carboximetilcelulosa, poli(etilenglicol), poli(alcohol vinílico), polietileniminas, polietileniminas etoxiladas, polímeros de poliéster solubles en agua, policarboxilatos tales como poli(acrilatos), copolímeros de ácido maleico/acrílico y copolímeros de metacrilato

de laurilo/ácido acrílico.

### Enzimas

Una o más enzimas son preferidas y están presentes en una composición de la invención.

5 Preferentemente, el nivel de cada enzima es de 0,0001 % en peso hasta 0,5 % en peso de proteína sobre el producto.

Las enzimas especialmente contempladas incluyen las proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidadas/oxidadas, liasas de pectato, y mananasas, o mezclas de las mismas.

10 Las lipasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Los mutantes químicamente modificados o manipulados por ingeniería de proteínas son incluidos. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas provenientes de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), por ejemplo de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) como se describe en las Patentes Europeas 258,068 y EP 305,216 o de *H. insolens* como se describe en el documento WO 96/13580, una lipasa de *Pseudomonas*, por ejemplo de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (EP 218,272), *P. cepacia* (EP 331,376), *P. stutzeri* (GB 1,372,034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. Cepa SD 705 (WO 95/06720 y WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (WO 96/12012), una lipasa de *Bacillus*, por ejemplo de *B. subtilis* (Dartois et al. (1993), Biochemica et Biophysica Acta, 1131, 253-360), *B. stearrowthermophilus* (JP 64/744992) o *B. pumilus* (WO 91/16422).

Otros ejemplos son variantes de lipasas tales como aquellas descritas en WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 y WO 97/07202, WO 00/60063, WO 09/107091 y WO09/111258.

20 Las enzimas lipasas comercialmente disponibles, preferidas incluyen Lipolase<sup>MR</sup> y Lipolase Ultra<sup>MR</sup>, Lipex<sup>MR</sup> (Novozymes A/S) and Lipoclean<sup>MR</sup>.

El procedimiento de la invención puede ser llevado a cabo en presencia de fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Como se utiliza en la presente, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad hacia los fosfolípidos. Los fosfolípidos, tal como la lecitina o la fosfatidilcolina, consisten de glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una posición externa (sn-1) y posición intermedia (sn-2) y esterificados con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede ser esterificado a un aminoalcohol. Las fosfolipasas son enzimas que precipitan en la hidrólisis de los fosfolípidos. Varios tipos de actividad de fosfolipasa pueden ser distinguidos, incluyendo las fosfolipasas A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar el lisofosfolípido, y la lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso remanente en el lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan el diacilglicerol o el ácido fosfatídico respectivamente.

35 Las proteasas adecuadas incluyen aquellas de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere las de origen microbiano. Son incluidos los mutantes modificados químicamente o modificados por ingeniería de proteínas. La proteasa puede ser una proteasa de serina o una metaloproteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa similar a la tripsina. Las enzimas proteasas comercialmente disponibles, preferidas incluyen Alcalase<sup>MR</sup>, Savinase<sup>MR</sup>, Primase<sup>MR</sup>, Duralase<sup>MR</sup>, Dyrzym<sup>MR</sup>, Esperase<sup>MR</sup>, Everlase<sup>MR</sup>, Polarzyme<sup>MR</sup>, y Kannase<sup>MR</sup> (Novozymes A/S), Maxatase<sup>MR</sup>, Maxacal<sup>MR</sup>, Maxapen<sup>MR</sup>, Properase<sup>MR</sup>, Purafect<sup>MR</sup>, Purafect OxP<sup>MR</sup>, FN2<sup>MR</sup>, y FN3<sup>MR</sup> (Genencor International Inc.). El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en presencia de cutinasa, clasificada en EC 3.1.1.74. La cutinasa utilizada de acuerdo a la invención puede ser de cualquier origen. Preferentemente, las cutinasas son de origen microbiano, en particular de bacterias, de hongos o de levaduras.

40 Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o manipulados por ingeniería de proteínas. Las amilasas incluyen, por ejemplo, las alfa-amilasas obtenidas de *Bacillus*, por ejemplo, una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita con más detalle en la Patente Británica GB 1,296,839, o las cepas de *Bacillus* sp. descritas en los documentos WO 95/026397 o WO 00/0600060. Las amilasas comercialmente disponibles son Duramyl<sup>MR</sup>, Termamyl<sup>MR</sup>, Termamyl Ultra<sup>MR</sup>, Natalase<sup>MR</sup>, Stainzyme<sup>MR</sup>, Fungamyl<sup>MR</sup> y BAN<sup>MR</sup> (Novozymes A/S), Rapidase<sup>MR</sup> y Purastar<sup>MR</sup> (de Genencor International Inc.).

50 Las celulasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o modificados por ingeniería de proteínas. Las celulasas adecuadas incluyen las celulasas provenientes de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, por ejemplo, las celulasas fúngicas producidas a partir de *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Mycelophthora thermophila*, y *Fusarium oxysporum* descritos en los Documentos US 4,435,307, US 5,648,263, US 5,691,178, US 5,776,757, WO 89/09259, WO 96/029397, y WO 98/012307. Las celulasas comercialmente disponibles incluyen Celluzyme<sup>MR</sup>, Carezyme<sup>MR</sup>, Endolase<sup>MR</sup>, Renozyme<sup>MR</sup> (Novozymes A/S), Clazinase<sup>MR</sup> y Puradax HA<sup>MR</sup> (Genencor International Inc.), y KAC-500(B)<sup>MR</sup> (Kao Corporation).

55 Las peroxidadas/oxidadas adecuadas incluyen aquellas de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o manipulados por ingeniería de proteínas. Los ejemplos de peroxidadas útiles incluyen peroxidadas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus*, y variantes de las mismas como se describe en los

documentos WO 93/24618, WO 95/10602, y WO 98/15257. Las peroxidasas comercialmente disponibles incluyen Guardzyme<sup>MR</sup> y Novozym<sup>MR</sup> 51004 (Novozymes A/S).

Las enzimas adecuadas adicionales para el uso se describen en los documentos WO2009/087524, WO2009/090576, WO2009/148983 y WO2008/007318.

#### 5 Estabilizantes de enzimas

Cualquier enzima presente en la composición puede estabilizarse utilizando agentes estabilizantes convencionales, por ejemplo, un poliol tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster de borato aromático, o un derivado de ácido fenilborónico tal como el ácido 4-formilfenilborónico, y la composición puede ser formulada como se describe por ejemplo en los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

Cuando los grupos alquilo son suficientemente largos para formar cadenas ramificadas o cíclicas, los grupos alquilo abarcan las cadenas de alquilo ramificadas, cíclicas y lineales. Los grupos alquilo son, preferentemente, lineales o ramificados, lo más preferentemente lineales.

El artículo indefinido “un”, “uno” o “una” y su artículo definido correspondiente “el” y “la” como se utilizan en la presente significan al menos uno, o uno o más, a no ser que se especifique de otro modo. El singular abarca el plural a no ser que se especifique de otro modo.

Los secuestrantes pueden estar presentes en las partículas de detergente para lavado de ropa.

Es preferente que la partícula de detergente para lavado de ropa tenga una proporción de núcleo a recubrimiento de 3 a 1:1, lo más preferentemente de 2,5 a 1,5:1; la proporción óptima del núcleo al recubrimiento es de 2:1

#### 20 PARTE EXPERIMENTAL

LAS se refiere al alquilbencenosulfonato lineal. PAS se refiere al sulfato de alquilo primario. NI se refiere a un tensioactivo no iónico de alcohol etoxilado que tiene un promedio de 30 unidades etoxiladas y una cadena de alquilo de 12 a 14 átomos de carbono. Específicamente, fueron utilizados los siguientes LAS-UFASAN 65 de Unger, PAS-Stepanol CFAS70 de Stepan y NI-Leutensol AO 30 de BASF.

#### 25 **Ejemplo 1: (fabricación de partículas)**

Se creó una partícula de detergente, recubierta, de dos colores, que contenía Violeta Ácido 50 en el núcleo:

Las partículas eran elipsoides con polos achatados que tenían las siguientes dimensiones  $x = 1,1$  mm,  $y = 4,0$  mm,  $z = 5,0$  mm. Las partículas pesaban aproximadamente 0,013 g cada una. La partícula apareció violeta brillante a simple vista.

#### 30 Preparación del núcleo

1962,5 g de la mezcla de tensioactivos molidos, secos (LAS/PAS/NI68/17/15 en peso) se mezcló perfectamente con 37,38 g de aceite de perfume y 0,124 g de colorante violeta ácido 50. A continuación, se extruyó la mezcla utilizando un extrusor de husillo gemelo ThermoFisher 24HC, operando a una velocidad de 8 kg/h. La temperatura de entrada del extrusor se ajustó a 20 °C, elevándose hasta 40 °C justo antes de la placa de matriz. La placa de matriz utilizada se perforó con 6 orificios circulares de 5 mm de diámetro.

El producto extruido se cortó después de la placa de matriz utilizando un cortador de alta velocidad, ajustado para producir partículas con un espesor de aproximadamente 1,1 mm.

#### Recubrimiento de partícula

40 Se cargaron 764 g de los extruidos anteriores en la cámara de fluidización de un secador de lecho fluidizado para laboratorio Strea 1 (Aeromatic-Fielder AG) y se recubrieron mediante rociado utilizando 1069 g de una solución que contenía 320,7 g de carbonato de sodio en 748,3 g de agua, utilizando una configuración de rocío superior.

La solución de recubrimiento se alimentó a la boquilla de aspersión del aparato Strea 1 a través de una bomba peristáltica (Watson-Marlow modelo 101U/R) a una velocidad inicial de 3,3 g/minuto, elevándose hasta 9,1 g/minuto durante el curso de la prueba de recubrimiento.

45 El recubridor de lecho fluido se accionó con una temperatura de aire de entrada inicial de 55 °C incrementándose hasta 90 °C durante el curso de la prueba de recubrimiento, mientras que se mantenía la temperatura de salida en el intervalo de 45-50 °C a todo lo largo del procedimiento de recubrimiento.

#### **Ejemplo 2:(Color de partícula de detergente, recubierta)**

El color de las partículas del ejemplo 1 se midió utilizando un reflectómetro (excluido de UV) y se expresó como el

valor CIE  $L^* a^* b^*$ . Los resultados se muestran a continuación:

	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Partícula : Colorante en el Núcleo	76,2	2,9	-7,9
$L^*$ es la luminosidad, conforme los objetos se colorean $L^*$ disminuye $a^*$ es el eje rojo-verde con los valores +ve que indican un color rojo y -ve un color verde $b^*$ es el eje amarillo-azul, con los valores de +ve que indican un color amarillo y -ve un color azul.			

La partícula es claramente violeta con un valor  $b^*$  negativo.

**Ejemplo 3: (color del licor)**

5 2,25 g de la Partícula del ejemplo 2 se disolvieron en 100 ml de agua desmineralizada. Las soluciones se centrifugaron por 15 minutos a 11.000 rpm, y el color del líquido se midió en un espectrómetro de absorción de UV-VIS. EL líquido apareció de color violeta al ojo.

El espectro de UV-VIS dio el espectro del Violeta ácido 50 para ambas soluciones con una absorción máxima a 570 nm. Las densidades ópticas se dan en la tabla siguiente:

	Densidad óptica (5 cm) a 570 nm
Partícula: Colorante en el Núcleo	0,175

10

Ambas partículas dan efectivamente Violeta ácido 50 a la solución.

**Ejemplo 4:(tinción)**

15 Se dispersaron 25 g de cada partícula sobre una pieza de 20 por 20 cm de algodón tejido blanco que se sumergió en 500 ml de agua desmineralizada, de forma que la tela quedó cubierta con 2 cm de agua. Se dejaron las partículas durante 40 minutos y, a continuación, la tela se lavó, se aclaró y se secó . Se contó el número de manchas sobre cada tela y se calculó el % de manchas. El % de manchas es la fracción de partículas que da origen a las manchas:

$$\% \text{ de manchas} = 100 \times (\text{número de manchas})/(\text{número de partículas})$$

Los resultados se dan en la tabla siguiente:

	% de manchas
Partícula: colorante en el Núcleo	12

20 Sorprendentemente, las partículas muestran una capacidad de manchar muy baja.

**Ejemplo 5:(fabricación de partículas)**

Convenientemente se creó un color de partícula de detergente recubierta que contenía violeta ácido 50 en el núcleo:

Las partículas fueron elipsoides con polos achatados que tenían las siguientes dimensiones:  $x= 1,1 \text{ mm}$ ,  $y= 4,0 \text{ mm}$ ,  $z= 5, \text{ mm}$ . Las partículas pesaron aproximadamente 0,013 gramos cada una.

25 Preparación del núcleo

30 2000 g de la mezcla de tensioactivo, molida, seca (LAS/PAS/NI 68/17/15 en peso) se mezclaron perfectamente con 0,124 g de colorante Violeta ácido 50. A continuación, se extruyó la mezcla utilizando un extrusor de husillo gemelo ThermoFisher 24HC, operado a una velocidad de 8 kg/hora. La temperatura de entrada del extrusor se ajustó a 20 °C, elevándose hasta 40 °C justo antes de la placa de matriz. La placa de matriz utilizada estaba perforada con 6 orificios circulares de 5 mm de diámetro.

El producto extruido se cortó después de la placa de matriz utilizando un cortador de alta velocidad ajustado para producir partículas con un espesor de ~ 1,1 mm.

Recubrimiento de partícula

35 Se cargaron 764 g de los extruidos anteriores en la cámara de fluidización de un secador de lecho fluidizado para laboratorio Strea 1 (Aeromatic-Fielder AG) y se recubrieron mediante rociado utilizando 1069 g de una solución que

contenía 320,7 g de carbonato de sodio en 748,3 g de agua, utilizando una configuración de rocío superior.

La solución de recubrimiento se alimentó a la boquilla de rocío del aparato Strea 1 a través de una bomba peristáltica (Watson-Marlow modelo 101 U/R) a una velocidad inicial de 3,3 g/minuto, elevándose hasta 9,1 g/minuto durante el curso de la prueba de recubrimiento.

- 5 El recubridor de lecho fluidizado se accionó a una temperatura de aire inicial de entrada de 55 °C, incrementándose hasta 90 °C durante el curso de la prueba de recubrimiento, mientras que se mantenía la temperatura de salida en el intervalo de 45-50 °C a todo lo largo del procedimiento de recubrimiento.

**Ejemplo 6: (color del licor)**

- 10 Se disolvieron 2,04 g de la partícula del ejemplo en 100 ml de agua desmineralizada. Las soluciones se centrifugaron durante 15 minutos a 11.000 rpm y el color del líquido se midió sobre el espectrómetro de absorción de UV-VIS. El líquido apareció violeta a simple vista.

El espectro de UV-VIS dio el espectro del Violeta ácido 50 para ambas soluciones con una absorción máxima a 570 nm. Las densidades ópticas se dan en la tabla siguiente

	Densidad óptica (5 cm) a 570 nm
Partícula: Colorante en el Núcleo	0,15

- 15 Las partículas dan efectivamente Violeta ácido 50 a la solución.

**Ejemplo 7: (manchado punteado)**

- 20 Se dispersaron 25 g de cada partícula sobre una pieza de 20 por 20 cm de algodón tejido blanco que se sumergió en 500 ml de agua desmineralizada, de forma que la tela quedó cubierta con 2 cm de agua. Se dejaron las partículas durante 40 minutos y, a continuación, la tela se lavó, se aclaró y se secó. Se contó el número de manchas sobre cada tela y se calculó el % de manchas. El % de manchas punteadas es la fracción de partículas que da origen a las manchas punteadas:

$$\% \text{ de manchas punteadas} = 100 \times (\text{número de manchas punteadas}) / (\text{número de partículas})$$

Los resultados se dan en la tabla siguiente:

	% de manchas punteadas
Partícula: colorante en el Núcleo	12

- 25 Sorprendentemente, las partículas muestran un manchado punteado muy bajo. Las partículas no contenían perfume.

**REIVINDICACIONES**

1. Una partícula de detergente recubierta que tiene dimensiones máximas perpendiculares x, y y z, en la que x es de 1 a 2 mm, y es de 2 a 8 mm, y z es 2 a 8 mm, en la que la partícula comprende:
- 5 (i) de 40 a 90 % en peso, de tensioactivo seleccionado de: tensioactivo aniónico y tensioactivo no iónico;  
(ii) de 1 a 40 % en peso, de sales inorgánicas solubles en agua; y  
(iii) de 0,0001 a 0,1 % en peso de pigmento, en la que el pigmento se selecciona de: colorantes aniónicos y colorantes no iónicos,
- en la que las sales inorgánicas están presentes sobre la partícula de detergente como un recubrimiento, y el tensioactivo y el colorante están presentes como un núcleo.
- 10 2. Una partícula de detergente recubierta de conformidad con la reivindicación 1, en la que el colorante se selecciona de colorantes ácidos, colorantes dispersos y colorantes alcoxilados.
3. Una partícula de detergente recubierta de conformidad con la reivindicación 1 o 2, en la que el colorante se selecciona de aquellos que tienen: cromóforos de antraquinona; mono-azo; bis-azo; xanteno; ftalocianina; y de fenazina.
- 15 4. Una partícula de detergente recubierta de conformidad con la reivindicación 3, en la que el colorante se selecciona de aquellos que tienen: cromóforos de antraquinona y mono-azo.
5. Una partícula de detergente recubierta de conformidad con la reivindicación 1, en la que el colorante se selecciona de colorantes no iónicos.
- 20 6. Una partícula de detergente recubierta de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las sales inorgánicas actúan como un adyuvante.
7. Una partícula de detergente recubierta de conformidad con la reivindicación 6, en la que las sales inorgánicas comprenden carbonato de sodio.
8. Una partícula de detergente recubierta de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tensioactivo total de la partícula de detergente recubierta comprende de 15 a 85 % en peso de tensioactivo aniónico y de 5 a 75 % en peso de tensioactivo no iónico.
- 25 9. Una partícula de detergente recubierta de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el tensioactivo total de la partícula de detergente recubierta comprende 15 a 100 % en peso de tensioactivo aniónico del cual 20 a 30 % en peso es lauril-éter-sulfato de sodio.
- 30 10. Una partícula de detergente, recubierta, de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tensioactivo aniónico se selecciona de bencenosulfonatos de alquilo; étersulfatos de alquilo; sulfatos de alquilo.
11. Una partícula de detergente recubierta de conformidad con la reivindicación 10, en la que el tensioactivo aniónico se selecciona de lauril-éter-sulfato de sodio con 1 a 3 grupos etoxi, (alquil C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub>)-bencenosulfonatos de sodio y (alquil C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>)-sulfatos de sodio.
- 35 12. Una partícula de detergente, recubierta, de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tensioactivo no iónico es un tensioactivo no iónico de 10 a 50 EO.
13. Una partícula de detergente, recubierta, de conformidad con la reivindicación 12, en la que el tensioactivo no iónico es los productos de condensación de los alcoholes lineales o ramificados primarios o secundarios alifáticos de C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>, con de 20 a 35 grupos óxido de etileno.
- 40 14. Una partícula de detergente, recubierta, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la partícula de detergente recubierta comprende 20 a 40 % en peso de sales adyuvantes inorgánicas como un recubrimiento.
15. Una partícula de detergente, recubierta, de conformidad con la reivindicación 14, en la que la partícula de detergente recubierta comprende de 25 a 35 % en peso de sales adyuvantes inorgánicas como un recubrimiento.
- 45 16. Una partícula de detergente, recubierta, de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la partícula comprende de 0 a 15 % en peso de agua.
17. Una partícula de detergente, recubierta, de conformidad con la reivindicación 16, en la que la partícula comprende de 1 a 5 % en peso de agua.

18. Una partícula de detergente, recubierta, de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que al menos del 90 al 100 % de las partículas de detergente recubiertas en las dimensiones x, y y z están dentro de un 20 5 variable desde la partícula de detergente, recubierta más grande a la más pequeña.