



PATENTE DE INVENCION

Cas 217
=====

311078

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento continuo de preparaci3n de derivados
funcionales de alcoholes".

Solicitante: LES USINES DE MELLE, entidad francesa, residentes en
Saint-L3ger-l3s-Melle, Deux-S3vres, Francia.

El invento concierne a un procedi-
miento continuo de preparaci3n de derivados funcio-
nales de alcoholes a punto de ebullici3n m3s eleva-
do que el del alcohol que les ha dado origen, per-
teneciendo estos derivados a la categor3a de los
5.



éteres y de los ésteres.

- Más especialmente, el invento concierne a un procedimiento continuo de separación de estos derivados de alcoholes a partir de la mezcla reaccional bruta de la que han tomado origen. La separación se efectúa esencialmente en una columna de destilación dividida en dos sectores distintos, con preferencia superpuesta. En la descripción que sigue, se denominará "sección de agotamiento" el sector (sector inferior) donde se ejecuta el agotamiento del derivado funcional de alcohol, y "sección de deshidratación" el sector (sector superior) donde se efectúa la eliminación del agua.

- De acuerdo con el invento, la mezcla reaccional bruta salida del reactor y que contiene, además del derivado funcional de alcohol, una parte inalterada del alcohol que le ha dado origen, agua y eventualmente un ácido, se introduce en continuo en la parte media de la columna de destilación designada anteriormente, efectuándose esencialmente esta introducción en la base de la sección de deshidratación. Los vapores de la parte superior de la sección de agotamiento alimentan la base de la sección de deshidratación, y líquido proveniente de la base de esta última es enviado de nuevo para alimentación del reactor. La parte superior de la sección de agotamiento recibe líquido cuya composición corresponde al menos aproximadamente a la del líquido de la parte final de la sección de deshidratación, siendo extraído el líquido alimentador, a



311078

- este efecto, a un nivel de instalación que corresponde a la base de esta última sección. Por destilación en estas condiciones, se elimina el agua cuantitativamente, por hetero-azeotropismo, en la
5. parte superior de la sección de deshidratación. En la base de la sección de agotamiento, se obtiene el derivado funcional de alcohol, en su totalidad, en estado puro. El alcohol excedente se acumula en la base de la sección de deshidratación para -
10. ser enviado de nuevo al reactor.
- La eliminación del agua en cabeza de la sección de deshidratación se efectúa por decantación de un hetero-azeótropo, siendo la solubilidad de los constituyentes orgánicos de este azeótropo en la capa acuosa suficientemente débil para
15. que la parte que resulte, cuando se elimine el agua, sea despreciable. El hetero-azeótropo puede estar formado a partir del alcohol y-o del derivado funcional de alcohol y de agua si el alcohol y-o su
20. derivado funcional responden a las condiciones de débil solubilidad fijadas anteriormente; en el caso contrario, conforme al invento, se introduce en la sección de deshidratación un tercer cuerpo prácticamente insoluble en agua y que sea capaz de dar
25. origen al hetero-azeótropo acuoso necesario para la eliminación del agua en cabeza. Quede bien entendido que este tercer cuerpo es fácilmente separable del alcohol y del derivado funcional de alcohol. Se escogerá, por ejemplo, un hidrocarburo.
30. La descripción más detallada que si-



5. que hará comprender mejor el funcionamiento del procedimiento y el interés de su aplicación a la preparación de los éteres o de los ésteres que - tengan un punto de ebullición más elevado que el del alcohol que les ha dado origen.

10. Para poder seguir mejor esta descripción, haremos referencia a los planos anexos, que representan, a título de ejemplos no limitativos, aparatos en los cuales puede ejecutarse el procedimiento objeto del invento. Las particularidades que surjan, tanto en los planos como en el texto, queda entendido forman parte de dicho invento.

15. En el aparato de la figura 1, la reacción tiene lugar en un reactor I, que se carga con un catalizador sólido, insoluble en la mezcla reaccional, más particularmente una resina cambiadora de iones. El alcohol reaccional se introduce en un punto cualquiera de un circuito constituido por el reactor I, un tubo 7, la base de un sector de columna 12 que define la sección de deshidratación, un tubo 11, una bomba 4 y un tubo 5; puede por ejemplo introducirse por un tubo 2 situado justamente más arriba de la bomba 4.

25. Si el alcohol alimenticio está hidratado, es conveniente introducirlo por un tubo 2' en el sector de columna 12 donde tiene lugar la eliminación del agua; de esta manera, el alcohol hidratado se beneficia, para su hidratación, del paso del flujo de vapores que provienen del sector

30.

311078

- 5 -



13, el cual define la sección de agotamiento y calentado en su base.

5. Si hay necesidad, se introduce un reactivo suplementario, por ejemplo un ácido en el caso de una esterificación de alcohol, bien sea por el tubo 3 o bien, si es hidratado, en el interior de la columna, en 2', con el alcohol. Sale de nuevo de la columna, siempre con el alcohol, ambos en estado concentrado, por un tubo 9. La mezcla de los reactivos es enviada por la bomba 4 al interior del reactor 1, por intermedio del tubo 5 que puede ser calentado por un trocador de calor 6.

10. La mezcla reaccional surgida del reactor por el tubo 7, generalmente líquida, es enviada en parte a través de una válvula 9, en la base de la sección de deshidratación 12 de la columna de destilación 12-13, y en parte por el tubo 9 y una válvula 10, en la parte superior de la sección de agotamiento 13 de esta columna. Bajo la acción de calentamiento suministrada en 14, el derivado funcional de alcohol (éter o éster) se concentra rápidamente en dirección a la base de la sección 13 y es atraído al estado puro en 15.

20. Los vapores que emanan de la parte superior de la sección de agotamiento 13 pasan por un tubo 16 en la base de la sección de deshidratación 12, a la cual restituyen de este modo el alcohol excedente (así como el ácido excedente en el caso de la fabricación de un éster). En esta sección 25. 12 se opera, en cabeza, la separación de toda el -



agua (agua de reacción y eventualmente agua introducida con el o los reactivos si éstos son hidratados) que es arrastrada en forma de un hetero-azeótropo. La cabeza de la sección 12 está dispuesta para separar las capas heterogéneas producidas después de la condensación del azeótropo. Así, los vapores de cabeza abandonan la sección 12 por un tubo 17 y son licuados en un condensador 18, pasando el condensado por un tubo 19 en un decantador 20. La capa acuosa es sacada por 21. Si contiene un poco de alcohol disuelto, éste puede recuperarse tratando esta capa en la columna de agotamiento clásica, no representada.

La capa orgánica del decantador 20 es retrogradada por un tubo 22 sobre la parte superior del sector 12.

A título de variante, el decantador puede instalarse en la parte superior del sector 12, en 20', y el agua se elimina entonces en 21'. De este modo pueden conservarse los dos decantadores 20 y 20'; en este caso, el agua se elimina en 21', y se eliminan por el tubo 23, por extracción de una fracción de la capa superior del decantador 20, las pequeñas cantidades de impurezas ligeras que hayan podido formarse en el curso de la reacción o que existieran previamente en los reactivos empleados.

El aparato de la figura 2, está concebido para el empleo de un catalizador líquido y no volátil, por ejemplo el ácido sulfúrico. La diferencia de concepción del aparato, en este caso,

311078



se manifiesta solamente en la disposición del circuito reaccional, y es solamente esta parte la que se representa para comparación con la figura 1.

5. El reactor 1, constituido por una cuba mantenida en ebullición, es calentado en 6'.

10. Los productos de la reacción se introducen en forma de vapores por el tubo 7 en la base de la sección de deshidratación 12. De la base de esta sección, la parte superior de la sección de agotamiento es alimentada en líquido por un tubo 9' ramificado sobre el tubo 11, estando regulado el caudal por una válvula 10'. El excedente del líquido del tubo 11 regresa al reactor 1 por el tubo 5.

15. En el caso de la fabricación de un éter a punto de ebullición más elevado que el del alcohol original, por ejemplo el óxido de butilo, conviene ejecutar la reacción en un aparato del género del de la figura 1, por paso de los reactivos sobre un catalizador sólido (resina cambiadora de

20. iones) mantenido en un reactor de forma cónica como el que se describe en la patente española nº 240.810 de 18 de marzo de 1958. La mezcla de los reactivos admitidos sobre el catalizador contiene de 0,5 a 2% de agua y 20 a 60% de éter, siendo el complemento del alcohol correspondiente al éter.

25. Los tiempos de contacto a observar son inferiores a dos horas; están definidos por la relación del volumen del catalizador, medido bajo agua en reposo, al volumen de reactivos medido a 20° e introducido en 1 hora. El régimen de las temperaturas

30.



- de reacción está comprendido entre 120 y 160° y, teniendo en cuenta la combinación de las diversas condiciones escogidas, el grado de transformación del butanol, por ejemplo, en óxido de butilo varía de 5 a 40%.
5. Aún cuando el éter formado sea un producto de la reacción, su presencia en cantidad relativamente importante en la alimentación del reactor es deseable, de forma que a la salida del reactor exista la relación éter / (butanol + éter superior) en / la concentración del azeótropo binario. Así, la separación ulterior del éter puede efectuarse por simple agotamiento de los productos de la reacción en una columna de destilación.
10. El flujo de calor necesario para el funcionamiento de la sección de agotamiento 13 se utiliza entonces, en la sección de deshidratación 12, por una parte, para restituir a éste el butanol no transformado, en mezcla con la proporción deseada de éter (proporción que se regula actuando sobre el grado de retrogradación en la columna en función del calentamiento de esta última), y, por otra, para provocar en cabeza de la sección 12 la formación del hetero-azeótropo ternario agua-alcohol-éter, a partir del cual el agua de reacción se elimina totalmente. Este agua, que puede contener pequeñas cantidades de alcohol (2 a 3% en el caso del butanol) puede tratarse según los principios clásicos de destilación para la recuperación de este alcohol.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

311078



- Gracias al regreso al reactor, por el tubo II, del alcohol mezclado con una fuerte proporción de éter, puede mantenerse la concentración del éter a la entrada del reactor lo más elevada posible, en los límites compatibles con la conservación de una velocidad de transformación conveniente, determinada por un índice de productividad del reactor en éter generalmente comprendido entre 50 y 200 g de éter por hora y por litro de catalizador medido bajo agua en reposo. Prácticamente, la concentración del éter es, por esta razón, próxima a un 50% aunque no esté teóricamente limitada a este valor.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 1:

15. El reactor 1 de la figura 1 se alimenta, por hora, con 225 kgs. de butanol puro introducido por el tubo 2 y 2275 kg de un líquido que representa el refluo de la sección de deshidratación 12, conducido por el tubo 11.
20. Después de la transformación por paso a través del reactor cargado a la salida con 1650 litros (medidos bajo agua en reposo) de resina del tipo polistireno sulfonado, la composición de las mezclas reaccional en equilibrio, en el tubo 7, es la siguiente:
- 25.

Butanol	45,1 % en peso
Oxido de butilo	53,0 % "
Agua	1,9 % "

Por el tubo 9, se introducen en la sección de agotamiento 13, sobre la plancha supe-

311078



- rior, 1650 kg de esta mezcla, siendo in el resto por el tubo 8 en la sección de deshidratación 12. En la sección 13, la mezcla se separa para dar finalmente 196 kg de óxido de butilo
5. que se extraen por el extremo del tubo 15. En cabeza de columna, se recogen por el tubo 21', alrededor de 47 kg de agua que contienen menos de 1 kg de butanol, así como vestigios de óxido de butilo. Por el tubo 23, se practica una extrac
10. ción de productos ligeros que corresponde a una pérdida máxima que equivale a la evacuación de 2 kg de butanol con residuos de hidrocarburos no saturados y vestigios de impurezas de reacción aldehídica.
15. En el caso de la fabricación, por los procedimientos clásicos, de un éster de punto de ebullición más elevado que los del alcohol y del ácido que le han dado origen, principalmente los ésteres que destilan por encima de 130° bajo
20. la presión atmosférica, es sabido que los heteroazeótropos agua-éster son tan ricos en agua como la temperatura de ebullición propia del éster es más elevada. La cantidad de calor que se precisa entonces producir para separar el éster por decan
25. tación del hetero-azeótropo se hace más y más elevada para ésteres a punto de ebullición más y más alto, en razón del reflujó de agua creciente que es necesario soportar, lo que termina por hacer la operación muy dispendiosa para los ésteres de
30. punto de ebullición muy elevado. Por otra parte

311078



ocurre que ciertos ésteres, tales como el acetato de metoxietanol, dan con el agua una mezcla azeótropica homogénea. Se necesita entonces resolver ésta por adición de coadyuvantes de extracción para separar el éster del agua, lo que supone una complicación suplementaria.

El presente invento, tal como se ha descrito más arriba, aporta una solución a estos problemas. Aplicándolo a las mezclas reaccionales brutas de fabricación de ésteres de alto punto de ebullición, principalmente superior a 130°, y más especialmente comprendido entre 130 y 270°, y obtenidos a partir de alcoholes y de ácidos que posean un punto de ebullición inferior, pueden obtenerse simultáneamente, y totalmente separados, por una parte, en cabeza de la sección de deshidratación 12, agua en estado puro, es decir, completamente despejada de otros productos principales de la reacción (alcohol, ácido y éster), y, por otra parte, en la base de la sección de agotamiento 13, el éster puro que no contiene ni alcohol, ni ácido ni agua. En cuanto al alcohol y al ácido, son expulsados simultáneamente, en su totalidad, hacia la parte media de la columna, de donde se extraen y envían nuevamente al esterificador (reactor 1). Así la reacción es total en el conjunto constituido por el reactor y la columna de separación, de la cual se extraen las cantidades estequiométricas de éster y de agua, o sea justamente la producción de la reacción de esterificación.

311078



ficación.

- El agua se elimina en la parte superior de la columna de destilación 12-13 por decantación de los hetero-azeótropos que pueden estar formados a partir de alcohol y de agua, de éster y de agua, o de estos tres cuerpos conjuntamente, cuando los constituyentes orgánicos de la mezcla (alcohol y éster) son insolubles en la capa acuosa del decantador. Si el alcohol y el éster, o uno de ellos, forman una mezcla hetero-azeótropica de constituyentes parcialmente mezclables en agua, es entonces preferible formar un hetero-azeótropo auxiliar, de punto de ebullición inferior a los que darían el alcohol y-o el éster; esto se consigue introduciendo un tercer cuerpo en la parte superior de la columna de destilación, como ya se ha explicado más arriba. A este efecto, puede emplearse un hidrocarburo, más, en ciertos casos particulares, puede utilizarse como tercer cuerpo un sub-producto de la reacción de esterificación, como por ejemplo un éster más ligero que se formaría por reacción de pequeñas cantidades de ácido o de alcohol más volátiles que el ácido y el alcohol constitutivos del éster principalmente producido. En este caso, estos compuestos auxiliares pueden ser, sin inconveniente, parcialmente mezclables en agua.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Es evidente que la selección de la presión aplicada en cabeza de la columna de destilación puede variar en función de la temperatura

311078

- 13 -



de ebullición del éster formado bajo la presión considerada, de la posibilidad de contener normalmente el hetero-azeótropo y del potencial térmico del vapor disponible para el calentamiento de la columna. Esta presión puede variar entre 40 y 760 mm de mercurio.

5. Los ésteres a los cuales se aplica el presente invento pueden producirse a partir de ácidos alifáticos y de alcoholes alifáticos o cíclicos. Pero pueden igualmente ser ésteres de ácidos minerales y de alcoholes alifáticos o cíclicos como por ejemplo los cloruros de hexilo, heptilo, octilo y benzilo.

10. El éster obtenido es siempre puro y exento de todo vestigio residual de catalizador.

EJEMPLO 2:

Este ejemplo ilustra la fabricación de acetato de etoxi-etanol

15. El circuito de reacción de la figura 1, que produce un caudal de 7000 lts por hora, por regulación con ayuda de la válvula 8, es alimentado por hora con:

135 kg de etoxi-etanol por el tubo 2

90 kg de ácido acético por el tubo 3

20. En el reactor 1, que es del tipo cónico como el que se describe en la memoria española citada más arriba, se suspenden, bajo la acción de la corriente líquida, 2000 litros de resina - cambiadora de iones, del tipo polistireno sulfonado.

25.

30.



La composición de la mezcla de reacción, que es llevada a la temperatura de 135°, se establece como sigue en el tubo 7:

Acetato de etoxi-etanol	50%	en peso
Etoxi-etanol	36,7%	"
Acido acético	12%	"
Agua	1,3%	"

5. La sección de agotamiento 13 está alimentada por el tubo 9 a razón de 2200 kgs. de mezcla de reacción por hora, penetrando el resto en la sección de deshidratación 12 por el tubo 8.

10. La parte superior de la sección 12 está cargada con benzol (190 kg) para formar un hetero-azeótropo auxiliar.

Se extrae por hora:

- por el tubo 15; 198 kgs de acetato de etoxi-etanol puro,
- por el tubo 21: 24 kgs de agua.

15. La pérdida de acetato de etoxi-etanol en cabeza de la columna es inferior a 0,2% de la producción, y la pérdida de etoxi-etanol es inferior a 0,3 % del alcohol de alimentación.

EJEMPLO 3:

Manteniéndose las condiciones operativas del ejemplo 2, el aparato recibe por hora:

- por el tubo 2: 130 kgs de etoxi-etanol
 - 2 kgs. de etanol
 - 1 kgs de butanol
- 20. - por el tubo 3: 90 kgs. de ácido acético.

311078

- 15 -



5. La composición de la mezcla de reacción no es sensiblemente afectada con relación al ejemplo 2, pero el agua de reacción (24kg) contiene 1,2 kg de acetato de etilo y 0,2 kg de acetato de butilo.

Por el tubo 23 se eliminan simultáneamente 2 kg de acetato de etilo y aproximadamente 1,4 kg de acetato de butilo,

10. Estos dos ésteres ligeros se utilizan como terceros cuerpos que forman hetero-azeótropo auxiliar. Las pérdidas de acetato de etoxi-etanol y de etoxi-etanol en cabeza de la columna son inferiores, respectivamente, a 0,3 % y 0,3 %, expresadas como en el ejemplo 2.

15. EJEMPLO 4:

Este ejemplo ilustra la fabricación de acetato de octilo en el aparato modificado conforme a la figura 2.

El aparato recibe por hora:

20. - por el tubo 2: 130 kg de octanol
- por el tubo 3: 60 kg de ácido acético.

25. La cuba de reacción 1 contiene 1000 litros de mezcla reaccional, mantenida en ebullición bajo la presión reducida de 50 mm de mercurio aplicada en cabeza de la columna de destilación, siendo la composición de esta mezcla la siguiente:

Acetato de octilo	45 % en peso
Octanol	35 % "
Agua	0,5 % "



Acido acético 19 % en peso
Acido sulfúrico 0,5 % "

Los vapores emitidos por el reactor se introducen en la sección de deshidratación 12 por el tubo 7.

5. En cabeza de la columna, el azeótropo octanol-agua, de constituyentes prácticamente no mezclables, permite eliminar por hora 18 kg de agua por el tubo 21.

10. En la base de la columna, por el tubo 15, se extraen por hora 172 kg de acetato de octilo. El reflujo de la columna, expresado como reflujo molecular, es de 15.

Por comparación, el caudal en el tubo 11 es de 5000 kg por hora.

N O T A

15. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 6 de abril de 1.964, bajo el número 969.896, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO CONTINUO DE PREPARACION

20.

25.

311078

- 17 -



DE DERIVADOS FUNCIONALES DE ALCOHOLES"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento continuo de preparación de derivados funcionales de alcoholes que pertenecen a la categoría de los ésteres y de los éteres y con un punto de ebullición más elevado que el del alcohol que les ha dado origen, caracterizado, porque la mezcla reaccional bruta salida del reactor y que contiene alcohol, derivado funcional de este alcohol y agua, se introduce en continuo en la parte media de una columna de destilación dividida en dos sectores distintos, con preferencia su perpuestos y que sirven, uno para el agotamiento del derivado funcional de alcohol, y, el otro para la deshidratación de la mezcla, calentándose la sec ción de agotamiento en su base, se introducen los vapores emanados de la parte superior de la sección de agotamiento en la base de la sección de deshidrata ción, se envia nuevamente al reactor una parte al menos del líquido final de la sección de deshidrta ción, que contiene el alcohol excedente, se introduce en la parte superior de la sección de ago tamiento un líquido cuya composición corresponde al menos aproximadamente a la del líquido final de la sección de deshidratación, separándose previamente este líquido, a este efecto, a un nivel de la instalación correspondiente a la base de esta última sección, se extrae el derivado funcional de alcohol de la base de la sección de agotamiento y se extrae el agua de la parte superior de la sección de des-



hidratación después de decantación de un azeótropo acuoso formado en esta última sección.

5. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque, en el caso de la fabricación de un éster, la mezcla reaccional - emanada del reactor contiene además un ácido de punto de ebullición inferior al del éster, y este ácido, que se une con el alcohol excedente en el sector final de la sección de deshidratación, se envía de nuevo al reactor con este alcohol.
10. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque, en el caso de la fabricación de un éter, se regula el calentamiento de la columna y el grado de retrogradación en ésta de tal manera que el líquido reenviado desde la base de la sección de deshidratación hacia el reactor contiene tal proporción de éter que la mezcla líquida introducida en el reactor contiene de 20 a 60% de éter.
15. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, porque la mezcla reaccional bruta del reactor es introducida en la base de la sección de deshidratación de la columna.
20. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado, porque, en el caso de empleo, en el reactor, de un catalizador sólido insoluble en el medio reaccional, el líquido introducido en la parte superior de la sección de agotamiento de la -
- 25.
- 30.



columna es extraído de la corriente de la mezcla reaccional bruta que va del reactor a la base de la sección de deshidratación.

5. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado, porque, en el caso de empleo, en el reactor, de un catalizador líquido no volátil, el líquido introducido en la parte superior de la sección de agotamiento de la columna es extraído de la base de la sección de deshidratación.
10. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado, porque, se introduce, en la parte superior de la columna de destilación, un tercer cuerpo insoluble en agua y fácilmente separable del alcohol y del derivado funcional de alcohol a fin de que contribuya a la formación del hetero-azeótropo acuoso.
15. 8ª.- Procedimiento según reivindicación 7, caracterizado porque, el tercer cuerpo es un hidrocarburo.
20. 9ª.- Procedimiento según reivindicación 1 o 2, caracterizado porque, en el caso de la fabricación de un éster, se introduce, en pequeña cantidad, un ácido o un alcohol más volátiles, respectivamente, que el ácido y el alcohol constitutivos del éster principal a producir, a fin de engendrar, como tercer cuerpo, un éster más ligero que el éster principal de la reacción.
25. 10ª.- Procedimiento según cualquiera
- 30.



- ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, porque se extrae una fracción de la capa orgánica del decantador para eliminar las impurezas ligeras que hayan podido formarse en el curso de la reacción o que existieran previamente en los reactivos empleados.
- 5.

- 11ª.- Procedimiento continuo de preparación de derivados funcionales de alcoholes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los adjuntos dibujos.
- 10.

Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara,

Madrid,

27 MAR. 1965

LES USINES DE MELLE,

GOMEZ ACEBO Y MODER

10
27 MAR. 1965
GOMEZ ACEBO Y MODI

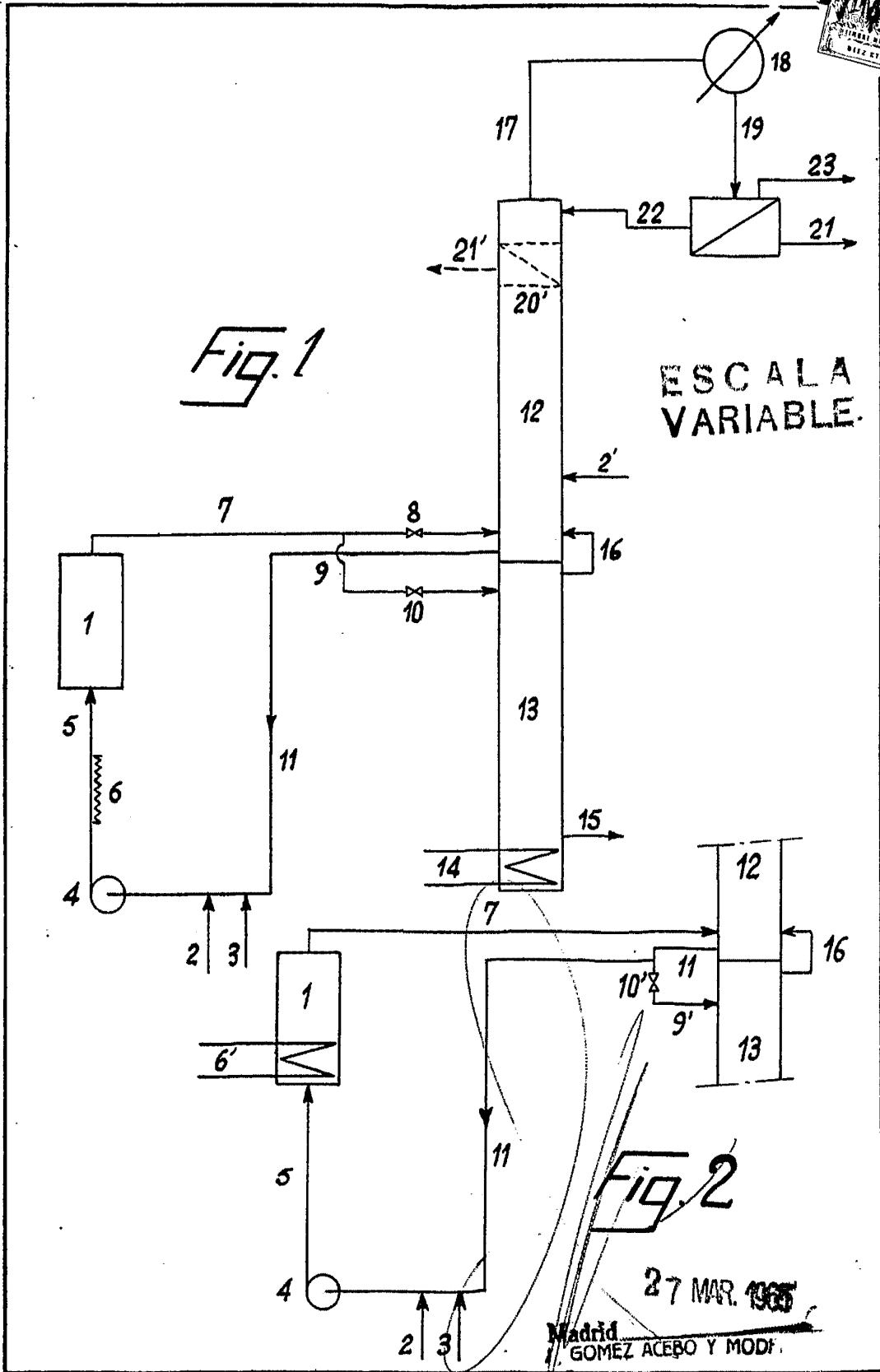


Fig. 1

ESCALA VARIABLE.

Fig. 2

27 MAR. 1965

Madrid GOMEZ ACEBO Y MODI.