



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 780**

51 Int. Cl.:

C08G 77/46 (2006.01)

C08L 33/10 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07765035 .6**

96 Fecha de presentación : **04.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2035487**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.03.2009**

54

Título: **Polisiloxanos polihidroxifuncionales, métodos para su preparación y su uso.**

30

Prioridad: **04.07.2006 DE 10 2006 031 152**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.09.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.09.2011

73

Titular/es: **BYK-CHEMIE GmbH**
Abelstrasse 45
46483 Wesel, DE

72

Inventor/es: **Frank, Albert;**
Griesel, Wolfgang;
Valentina, Petra, Della y
Vorderwülbeke, Michaela

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 364 780 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

Polisiloxanos polihidroxifuncionales, métodos para su preparación y su uso.

La presente invención se refiere a polisiloxanos polihidroxifuncionales que pueden prepararse mediante adición de poliéteres alílicos polihidroxifuncionales a siloxanos alquil-hidrógeno.

- 5 Se conoce el empleo de revestimientos y composiciones poliméricas moldeables de polisiloxanos para lograr propiedades determinadas, por ejemplo una resistencia mejorada al raspado o un proceso mejorado de pintura de muebles y automóviles. El empleo de los polisiloxanos es ampliamente difundido y muy complejo.

En teoría se conocen polisiloxanos polihidroxifuncionales a partir de numerosas publicaciones de patentes.

- 10 US 3,381,019 describe la preparación de éteres alcohol-siloxano mediante la reacción de compuestos alílicos polihidroxifuncionales con polisiloxanos Si-H-funcionales. Los compuestos resultantes se describen como estabilizadores de espuma y como antiespumantes para sistemas acuosos.

US 4,640,940 describe la preparación de siliconas terminadas en polioliol y el empleo de estos compuestos que tienen grupos OH libres o de sus derivados en composiciones curables o curables con radiación.

- 15 US 4,431,789 describe la preparación de organosiloxanos que tienen grupos hidroxilo de alcohol. Los compuestos se preparan mediante hidrosililación de siloxanos de metilo-hidrógeno y poliglicerinas que tienen un grupo terminal alilo. Los compuestos obtenidos de esta manera pueden emplearse como polisiloxanos tensioactivos no iónicos.

En la JP 10316540 se describen productos de reacción de siloxanos de metilo-hidrógeno y alilo-poliglicerinas, los cuales son muy similares a aquellos en la US 4,431,789, en calidad de productos de acondicionamiento de cabello.

- 20 US 6,916,992 y US 5,939,491 describen polisiloxanpolioles que tienen grupos OH primarios así como revestimientos curables que contienen estos polisiloxanpolioles. Estos revestimientos deben distinguirse por una adhesividad y resistencia al raspado mejoradas y un alto brillo.

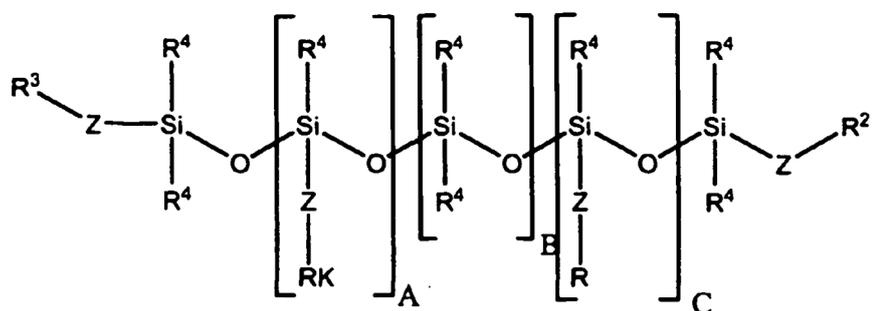
- 25 El objetivo de la presente invención consistió en el mejoramiento de las propiedades de los agentes de revestimiento, composiciones poliméricas moldeables y termoplásticos. Principalmente el objetivo consistió en suministrar agentes de revestimiento, composiciones poliméricas moldeables y termoplásticos que muestren un efecto mejorado antiadhesivo y/o repelente de mugre. Además, los aditivos empleados para la facilitación de estas propiedades mejoradas en lo más posible no deben perjudicar las otras propiedades de los agentes de revestimiento, las composiciones poliméricas moldeables o termoplásticos. Además, los aditivos adicionados deben poder desplegar su efectividad en cantidades relativamente bajas. Los agentes de revestimiento, las composiciones poliméricas moldeables y los termoplásticos deben mantener aproximadamente su efecto anti-adhesivo y/o repelente de mugre más allá durante un largo lapso de tiempo de varios años, también a la intemperie. Esto también debe demostrarse por medio de la permanencia del efecto antiadherente y/o repelente de mugre a través de varios ciclos de limpieza.

- 35 De manera sorprendente se ha mostrado que los objetivos arriba descritos se logran mediante polisiloxanos polihidroxifuncionales que se preparan mediante adición de al menos un poliéter alílico polihidroxifuncional dendrítico ramificado a un alquilo-polisiloxano Si-H-funcional, en cuyo caso el poliéter alílico puede prepararse mediante polimerización, con apertura de anillo, de hidroxí-oxoetano con compuestos alílicos iniciales que tienen uno o varios grupos hidroxilo. Los agentes de revestimiento, las composiciones poliméricas moldeables o los termoplásticos, a los cuales se agregan estos productos de adición, tienen excelentes propiedades anti-adhesivas y repelentes de mugre. Los productos de adición según la invención tampoco perjudican esencialmente las otras propiedades de los agentes de revestimiento, las composiciones poliméricas moldeables o los termoplásticos. En tal caso, estos polisiloxanos polihidroxifuncionales se adicionan a los agentes de revestimiento o a las composiciones poliméricas moldeables en cantidades relativamente bajas (cantidades de aditivos). Las propiedades físicas de los productos de revestimiento, composiciones poliméricas moldeables y termoplásticos originales, por ejemplo en referencia a la protección anticorrosión, el mantenimiento del brillo y la estabilidad a la intemperie, no se perjudican por las bajas concentraciones del aditivo. Los productos de revestimiento, las composiciones poliméricas moldeables y los termoplásticos, que contienen los productos de adición según la invención, regularmente también muestran las propiedades deseadas durante un lapso de tiempo de varios años y también mantienen estas propiedades a través de varios ciclos de limpieza.

5 El polisiloxano polihidrofucional según la invención, el cual puede adicionarse a agentes de revestimiento, a composiciones poliméricas moldeables y a termoplásticos, puede prepararse mediante la adición de al menos un poliéter alílico polihidrofucional ramificado a un polisiloxano Si-H-funcional. La expresión "poliéter ramificado" representa aquí un poliéter en el que la cadena principal y al menos una cadena lateral contienen puentes de poliéter. El al menos un poliéter ramificado tiene una estructura dendrítica.

10 El polisiloxano Si-H-funcional puede ser polímero lineal, un polímero cíclico, un polímero ramificado o un polímero reticulado. Preferiblemente es un polímero lineal o un polímero ramificado. De manera particularmente preferible es un polímero lineal. El alquilo-polisiloxano Si-H-funcional es preferiblemente yb polisiloxano alquilo-hidrógeno, el cual se sustituye con alquileno, arileno o aralquileno de C1-C14. Preferiblemente el polisiloxano alquilo-hidrógeno es un polisiloxano metilo-hidrógeno.

Son objeto preferido de la invención los polisiloxanos lineales, con forma de cadena, polihidroxifuncionales, que pueden representarse con la siguiente fórmula general (I):



(I)

En cuyo caso

- 15 Z = alquileno de C1-C14,
- RK = residuo de poliéter sin ramificar de unidades de óxido de alquileno con 1-6 átomos de carbono, y/o residuo de poliéster alifático y/o cicloalifático y/o aromático con un peso molecular promedio entre 200 y 4000 g/mol
- R = residuo de poliéter polihidrofucional ramificado,
- 20 R² y R³ independientemente uno de otro representan alquilo, arilo o aralquilo de C1-C14, -O(alquilo, arilo o aralquilo de C1-C14), -OCO(alquilo, arilo o aralquilo de C1-C14), -O-CO-O(alquilo, arilo o aralquilo de C1-C14), -OSO₂(alquilo, arilo o aralquilo de C1-C14), -H, -Cl, -F, -OH, -R, -RK,
- R⁴ es = alquilo, arilo o aralquilo de C1-C14,
- A es = 0 - 20, preferible 0 - 15, particularmente preferible 0 - 8,
- 25 B es = 2 - 300, preferible 10 - 200, particularmente preferible 15 - 100 y
- C es = 0 - 20, preferible 0 - 15, particularmente preferible 0 - 8;

En cuyo caso para C = 0 aplica que R³ es = R y/o R² es = R.

Si la unidad -[SiR⁴(Z-R)]-O- está presente, es decir si C es al menos 1, entonces es posible que R² y R³ sean distintas de R.

30 Se emplean ventajosamente compuestos de la fórmula general (I), en los que A es al menos 1, en tales sistemas que permiten un ajuste de compatibilidad.

5 Los copolímeros correspondientes a la fórmula estructural indicada arriba pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros alternantes o copolímeros en bloque. Mediante la secuencia de las cadenas laterales a lo largo de la columna vertebral de silicona también puede formarse un gradiente. Esto significa que las unidades A de la fórmula -[SiR⁴(Z-RK)]-O-, las unidades B -Si(R^o)₂-O- y las unidades C -[SiR⁴(Z-R)]-O- pueden disponerse en la cadena de polisiloxano en cualquier sucesión.

10 Los polisiloxanos polihidroxifuncionales lineales, en forma de cadena, según la invención, se componen, tal como puede inferirse de la estructura de la fórmula (I) y de las definiciones correspondientes de A, B y C, de 4 a 342 unidades de siloxano. Preferiblemente, los polisiloxanos polihidroxifuncionales lineales, en forma de cadena, según la invención, se componen de 10 a 100 unidades de siloxano, de manera preferida de 20 a 80 unidades de siloxano, de manera particularmente preferida de 30 a 70 unidades de siloxano.

15 Para incorporar el residuo de poliéter ramificado polihidrofucional -Z-R al polisiloxano Si-H-funcional, se sirve preferiblemente de poliéteres de alilo polihidroxifuncionales dendríticos, que pueden prepararse mediante polimerización con apertura de anillo de hidroxioxoetanos, es decir compuestos con un grupo oxoetano y al menos un grupo hidroxilo o grupo hidroxialquilo, con compuestos alílicos de partida que tienen uno o varios grupos hidroxilo. Estos poliéteres de alilo polihidroxifuncionales ramificados pueden introducirse al polisiloxano mediante adición.

Sin embargo, el residuo de poliéter polihidrofucional ramificado -Z-R también puede introducirse al polisiloxano mediante condensación de un hidroxialquilopoliéter polihidrofucional dendrítico. El hidroxialquilopoliéter puede prepararse mediante polimerización con apertura de anillo de hidroxioxoetanos con compuestos alílicos de partida que tienen uno o varios grupos hidroxilo y la adición posterior de agua.

20 Estos compuestos alílicos de partida pueden ser monofuncionales, tal como ejemplo alcohol alílico, con respecto a los grupos hidroxilo. Preferiblemente se emplean compuestos di-, tri- o polifuncionales de partida que muestran ventajas en vista a la polidispersidad y a algunas propiedades físicas. Los grupos hidroxilo del compuesto alílico polifuncional de partida preferiblemente se eterifican con un di-, tri- o polioliol, un dihidroxi-, trihidroxi- o polihidroxi-éster o -poliéster o un dihidroxi-, trihidroxi- o polihidroxi-éter o poliéter, como por ejemplo con un 5,5-dihidroxialquil-1,3-dioxano, un 5,5-di(hidroxialcoxi)-1,3-dioxano, un 5,5-di(hidroxialcoxialquil)-1,3-dioxano, un 2-alquil-1,3-propandiol, un 2,2-dialquil-1,3-propandiol, un 2-hidroxi-1,3-propandiol, un 2,2-dihidroxi-1,3-propandiol, un 2-hidroxi-2-alquil-1,3-propandiol, un 2-hidroxialquil-2-alquil-1,3-propandiol, un 2,2-di(hidroxialquil)-1,3-propandiol, un 2-hidroxialcoxi-2-alquil-1,3-propandiol, un 2,2-di(hidroxialcoxi)-1,3-propandiol, un 2-hidroxialcoxialquil-2-alquil-1,3-propandiol o un 2,2-di(hidroxialcoxialquil)-1,3-propandiol.

30 Modalidades preferidas del compuesto alílico di- o polifuncional de partida, previamente mencionado, se eterifican con dímeros, trímeros o polímeros de 5,5-dihidroxialquil-1,3-dioxanos, 5,5-di(hidroxialcoxi)-1,3-dioxanos, 5,5-di(hidroxi-alcoxialquil)-1,3-dioxanos, 2-alquil-1,3-propandioles, 2,2-dialquil-1,3-propandioles, 2-hidroxi-1,3-propandioles, 2,2-dihidroxi-1,3-propandioles, 2-hidroxi-2-alquil-1,3-propandioles, 2-hidroxialquil-2-alquil-1,3-propandioles, 2,2-di(hidroxialquil)-1,3-propandioles, 2-hidroxialcoxi-2-alquil-1,3-propandioles, 2,2-di(hidroxialcoxi)-1,3-propandioles, 2-hidroxialcoxialquil-2-alquil-1,3-propandioles y 2,2-di(hidroxi-alcoxialquil)-1,3-propandioles.

35 Los residuos mencionados de alquilo son, preferentemente, alquilos o alquenos lineales o ramificados de C₁-C₁₂ o C₁-C₈. Residuos alquilo particularmente preferidos son residuos de metilo y etilo. La expresión "alcoxi" representa preferentemente metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, feniletexi y comprende hasta 20 unidades alcoxilo o una combinación de dos o más unidades alcoxi.

40 Otras modalidades preferidas del compuesto alílico de partida con al menos dos grupos hidroxilo comprenden éteres monoalílicos o éteres monometalílicos de la glicerina, del trimetiloetano y trimetilolpropano, éter monoalílico, dialílico, mono(metalílico) o di(metalílico) del di(trimetilol)etano, di(trimetilol)propano y pentaeritritol, así como de 1,Ω-dioles, como por ejemplo mono-, di-, tri- y polietilenglicoles, mono-, di-, tri- y polipropilenglicoles, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,6-ciclohexandimetanol y sus análogos correspondientemente sustituidos de alquilo, alquilalcoxi y alcoxialquilo así como sus derivados. Las denominaciones "alquilo" y "alcoxi" corresponden aquí a las definiciones nombradas previamente.

50 Particularmente se prefiere el compuesto alílico de partida que tiene al menos dos grupos hidroxilo derivado de un compuesto del grupo que consiste en 5,5-dihidroximetil-1,3-dioxano, 2-metil-1,3-propandiol, 2-metil-2-etil-1,3-propandiol, 2-etil-2-butil-1,3-propandiol, neopentilglicol, dimetilolpropano, glicerina, trimetiloetano, trimetilolpropano, diglicerina, di(trimetiloetano), di(trimetilolpropano), pentaeritritol, di(pentaeritritol), anhidroenneaheptitol, sorbitol y manitol.

Para la polimerización de los poliéteres alílicos dendríticos particularmente se prefiere usar compuestos alílicos de partida que tienen dos grupos hidroxilo, como por ejemplo éter monoalílico de propantrimetilol o éter monoalílico de glicerina.

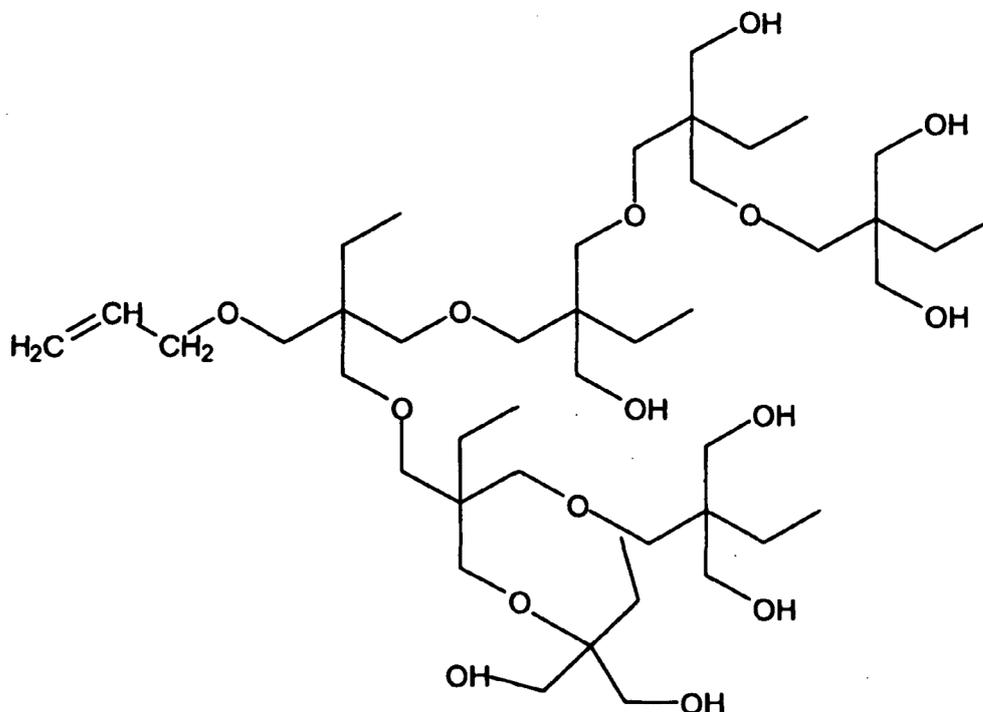
5 En compuestos alílicos de partida de este tipo tiene lugar la polimerización catiónica con apertura de anillo de hidroxioxetanos. Estos pueden ser alquil- o hidroxialquilo-sustituidos. Los hidroxioxetanos usados según la invención preferiblemente son al menos un 3-alquil-3-(hidroxialquilo)oxoetano, un 3,3-di(hidroxialquilo)oxoetano, un 3-alquil-3-(hidroxialcoxi)oxoetano, un 3-alquil-3-(hidroxialcoxialquilo)oxoetano o un dímero, trímero o polímero de un 3-alquil-3-(hidroxialquilo)oxoetano, de un 3,3-di(hidroxialquilo)oxoetanos, de un 3-alquil-3-(hidroxi-alcoxi)oxoetano o de un 3-alquil-3-(hidroxialcoxialquilo)oxoetano. "Alquilo" representa aquí preferiblemente alquilos o alquenos, lineales o ramificados, de C₁-C₂₄, como por ejemplo de C₁-C₁₂ o C₁-C₈. La expresión "alquilo" representa de manera particularmente preferida metilo y etilo. La expresión "alcoxi" representa preferentemente metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, feniletoxi y comprende hasta 20 unidades de alcoxi o una combinación de dos o más unidades alcoxi.

15 Como hidroxioxetano particularmente se prefiere usar un hidroxioxetano seleccionado del grupo que se compone de 3-metil-3-(hidroximetil)oxoetano, 3-etil-3-(hidroximetil)oxoetano, 3,3-di(hidroximetil)oxoetano (trimetilolpropanoxoetano). También pueden emplearse mezclas de estos compuestos.

Más detalles sobre reacciones, reactantes y procedimientos se describen, entre otros, en WO 02/40572.

20 Los compuestos alílicos dendríticos polihidroxifuncionales tienen al menos una generación ramificante, de manera preferida al menos dos generaciones ramificantes. La expresión "generación" también se usa en el presente caso, tal como en la WO 02/40572, para designar pseudo-generaciones. La polidispersidad de los compuestos alílicos dendríticos es preferiblemente < 2,8, particularmente preferible < 1,7.

La siguiente fórmula (II) muestra un producto de reacción obtenido preferiblemente del tipo dendrímero, el cual también puede obtenerse en segunda generación a partir de éter mono-alílico de trimetilolpropano y trimetilolpropanoxoetano. Tal como se desprende de la fórmula, se forma un dendrímero de segunda pseudo-generación.



25

Los polisiloxanos polihidroxifuncionales pueden prepararse por reacción de al menos un compuesto alílico de partida con al menos un oxoetano y adición posterior al alquil-polisiloxano Si-H-funcional. Una síntesis de los polisiloxanos

polihidroxifuncionales puede efectuarse, sin embargo, mediante adición del al menos un compuesto alílico de partida al alquilo-polisiloxano Si-H-funcional y siguiente conversión con al menos un oxoetano. Se prefiere una reacción del al menos un compuesto alílico de partida con al menos un oxoetano y adición siguiente al alquilo-polisiloxano Si-H-funcional.

- 5 Los polisiloxanos polihidroxifuncionales también pueden prepararse mediante reacción de un compuesto de partida que tiene un residuo de hidroxialquilo correspondiente en lugar del residuo de alilo, con al menos un oxoetano y condensación siguiente con el alquilo-polisiloxano Si-H-funcional. Una síntesis de los polisiloxanos polihidroxifuncionales puede efectuarse, sin embargo, mediante condensación del compuesto hidroxialquilofuncional de partida con el alquilo-polisiloxano Si-H-funcional y reacción siguiente con el al menos un oxoetano. También es posible una
10 conversión del compuesto alílico de partida con al menos un oxoetano, seguido de una adición de agua al enlace doble alílico, y condensación con el alquilo-polisiloxano Si-H-funcional.

La síntesis de los polisiloxanos polihidroxifuncionales se efectúa preferiblemente por una adición del poliéter alílico, obtenido mediante reacción del compuesto alílico de partida con al menos un oxoetano, al alquilo-polisiloxano Si-H-funcional.

- 15 Para establecer una mejor compatibilidad de los polisiloxanos polihidroxifuncionales preparados a partir de estos poliéteres alílicos polihidroxifuncionales los grupos hidroxilo libres de los poliéteres alílicos o de los poliéteres hidroxialquílicos también pueden alcoxilarse antes o después de la reacción de hidrosililación o condensación con el polisiloxano Si-H-funcional. Preferiblemente se etoxilan y/o propoxilan y/o butoxilan y/o se alcoxilan con óxido de estireno. Aquí pueden prepararse alcoxilatos puros o alcoxilatos mixtos. De manera particularmente preferida se
20 etoxilan los grupos hidroxilo libres de los poliéteres alílicos o de los poliéteres hidroxialquílicos.

- Además, aparte de una alcoxilación, los grupos hidroxilo libres también pueden modificarse químicamente de otra manera. A manera de ejemplo han de nombrarse la metilación, la acrilación, la acetilación, la esterificación y la conversión hasta uretano mediante una reacción con isocianatos. En esto, las reacciones químicas mencionadas no deben efectuarse completamente. Así, solo una parte de los grupos hidroxilo libres, es decir que principalmente al
25 menos un grupo hidroxilo, también puede modificarse químicamente.

La modificación se realiza preferiblemente antes de la reacción de hidrosililación. En este caso la modificación de los grupos hidroxilo libres también puede influir positivamente la siguiente reacción de hidrosililación.

- Mediante la fracción de los grupos hidroxilo libres en el poliéter alílico polihidroxifuncional también puede controlarse la capacidad de incorporarse o bien la densidad de reticulación del polisiloxano polihidroxifuncional en el aglutinante.
30 Si muchas o todas las funciones hidroxilo originales se mantienen, se obtiene una alta densidad de reticulación que puede conducir a una dureza mejorada del sistema de pintura. Si por el contrario se bloquean esencialmente todos los grupos hidroxilo, la molécula mantiene una cierta movilidad y puede desplazarse a través de las capas en una estructura multicapa de pintura de tal modo que no afecta negativamente la adherencia entre las capas.

- Para poder adecuar las compatibilidades de los polisiloxanos polihidroxifuncionales con los productos de revestimiento, a las composiciones poliméricas moldeables y a los termoplásticos puede ser conveniente emplear
35 también poliéteres alílicos en combinación con los compuestos alílicos polihidroxifuncionales; los poliéteres pueden prepararse mediante alxilación de alcohol alílico o éteres monoalílicos, que tienen uno o varios grupos hidroxilo, con óxidos de alquileo, principalmente óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno y/u óxido de estireno. Estos poliéteres alílicos conocidos desde hace mucho, se llaman en lo sucesivo "poliéteres alílicos no
40 ramificados" para una mejor diferenciación y conducen a "residuos no ramificados de poliéter" Z-RK en el polisiloxano. En esto pueden prepararse tanto alcoxilados puros como también alcoxilados mixtos. En el caso de alcoxilados, la alcoxilación puede ser en bloque, alternante o aleatoria. Los alcoxilados mixtos también pueden contener un gradiente de distribución con respecto a la alcoxilación.

- Los grupos extremos o el grupo extremo del poliéter alílico no ramificado puede ser hidroxifuncional, o convertirse tal como se describe arriba, por ejemplo mediante metilación o acetilación.
45

El residuo poliéter no ramificado RK es preferiblemente un óxido de etileno ([EO]), un óxido de propileno ([PO]) o un copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno de la siguiente fórmula (III)



donde $v = 0 - 70$; cuando $v = 0$, w es ≥ 1 ;

donde $w = 0 - 50$; cuando $w = 0$, v es ≥ 1 ;

en cuyo caso R^6 representa un compuesto alifático, aromático, aralifático que también puede contener heteroátomos como, por ejemplo, H, alquilo, ésteres, alilo, (met)acrilo, uretano.

5 Mediante distintas fracciones de ([EO]) y ([PO]) pueden influirse las propiedades del polisiloxano de la invención. De esta manera puede controlarse la hidrofobia del polisiloxano de la invención mediante la elección de proporciones adecuadas [EO]:[PO] especialmente debido a la mayor hidrofobia de las unidades de [PO] en comparación con las unidades de [EO].

10 Los copolímeros correspondientes a la fórmula estructural indicada arriba pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros alternantes o copolímeros de bloques. Mediante la sucesión de las unidades de óxido de alquileo también puede formarse un gradiente.

Es posible emplear no solamente un poliéter alílico no ramificado. Para un mejor control de la compatibilidad también pueden emplearse mezclas de distintos poliéteres alílicos no ramificados.

15 La reacción puede efectuarse de tal manera que los poliéteres alílicos no ramificados y los poliéteres alílicos ramificados se adicionan sucesivamente al alquil-polisiloxano Si-H-funcional. Pero los poliéteres alílicos también pueden mezclarse antes de la adición de tal modo que la mezcla de poliéter alílico se adiciona al alquilo-polisiloxano Si-H-funcional.

20 Como poliéteres no ramificados también se entienden poliéteres monohidrofuncionales correspondientes que se derivan de tri- y polioles como, por ejemplo, glicerina o alcoholes grasos en calidad de alcoholes de partida. Estos poliéteres monohidrofuncionales se preparan muchas veces mediante la etoxilación y/o propoxilación y/o butoxilación y/o alcoxilación con óxido de estireno de monoalcoholes, por ejemplo butanol, etanol, metanol, alcohol alílico u otros alcoholes de partida, como por ejemplo alcoholes grasos. Mediante condensación de los compuestos correspondientes HO-Z-RK con silano-átomos de hidrógeno pueden introducirse al polisiloxano. También pueden emplearse mezclas de distintos poliéteres monohidrofuncionales.

25 Aquí el método para la preparación de los polisiloxanos polihidroxifuncionales puede realizarse mediante la condensación de poliéteres de la invención y opcionalmente poliéteres monohidrofuncionales y/o la adición de poliéteres alílicos de la invención y opcionalmente poliéteres alílicos no ramificados en una etapa (es decir, hidroxialquilpoliéteres no ramificados en mezcla con hidroxialquilpoliéteres ramificados) o en dos etapas. Preferiblemente se realiza en dos etapas. En la primera etapa preferiblemente se condensa el o los poliéteres monohidrofuncionales no ramificados al alquilo polisiloxano Si-H-funcional. En la segunda etapa se efectúa luego la adición del o de los poliéteres alílicos polihidroxifuncionales al alquilo-polisiloxano Si-H-funcional.

30 Para poder adecuar compatibilidades de los polisiloxanos polihidroxifuncionales con los agentes de revestimiento, a las composiciones poliméricas moldeables y a los termoplásticos puede ser conveniente emplear también, en combinación con los compuestos alílicos polihidroxifuncionales usados según la invención, poliésteres alílicos que pueden obtenerse mediante esterificación de alcoholes que tienen doble enlace alílico (1-alquenoles, como por ejemplo 1-hexenol, o poliéteres alílicos hidrofuncionales, como por ejemplo éter monoalílico de etilenglicol, éter monoalílico de dietilglicol u homólogos superiores) con ácidos hidroxicarboxílicos o ésteres cíclicos. La esterificación se efectúa preferiblemente mediante una polimerización de apertura de anillo con propiolactona, caprolactona, valerolactona o dodecalactona, así como sus derivados. De manera particularmente preferida la polimerización de apertura de anillo se efectúa con caprolactona. En esto pueden prepararse tanto poliésteres puros como también poliésteres mixtos. En el caso de los poliésteres la esterificación puede ser por bloques, alternante o aleatoria. Los poliésteres mixtos también pueden contener un gradiente de distribución con respecto a la esterificación.

Los grupos extremos del poliéster alílico pueden ser hidroxifuncionales, o pueden convertirse mediante metilación o acetilación.

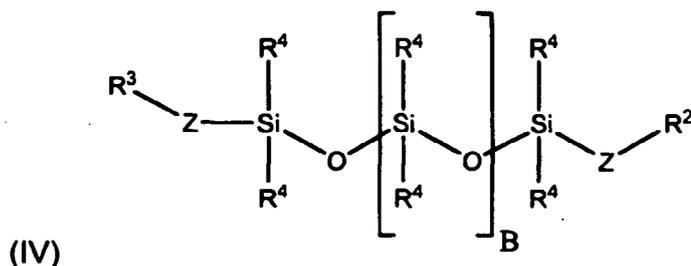
45 Los pesos moleculares promedios en peso pueden estar entre 2 y 4000 g/mol, preferible entre 300 y 2000 g/mol y particularmente preferible entre 400 y 1000 g/mol.

La reacción puede efectuarse de tal manera que los poliésteres alílicos y los poliéteres alílicos ramificados se adicionan sucesivamente al alquilo-polisiloxano Si-H-funcional. Pero los poliéteres alílicos ramificados y los poliésteres alílicos también pueden mezclarse antes de la adición de tal modo que esta mezcla se adiciona al alquilo-polisiloxano Si-H-funcional.

Para poder adecuar compatibilidades de los polisiloxanos polihidroxifuncionales con los agentes de revestimiento, a las composiciones poliméricas moldeables y a los termoplásticos puede ser conveniente emplear también mezclas de los poliéteres y poliésteres no ramificados, arriba mencionados, en combinación con los compuestos alílicos polihidroxifuncionales usados según la invención.

- 5 En general las compatibilidades de los polisiloxanos polihidroxifuncionales se adecúan a las más diferentes matrices. Para emplear polisiloxanos polihidroxifuncionales en policarbonatos, por ejemplo, pueden incorporarse modificaciones correspondientes de policarbonato a los polisiloxanos polihidroxifuncionales, tal como esto se describe, por ejemplo, en la US 6,072,011.

- 10 De manera particular se prefieren para el empleo en productos de revestimiento, composiciones poliméricas moldeables y termoplásticos sin problemas de compatibilidad polisiloxanos de la fórmula general (IV)



donde

Z = alquileo de C₁-C₁₄,

- 15 y en cuyo caso al menos un sustituyente del grupo compuesto de R₂ y R₃ representa R y el otro representa alquilo, arilo o aralquilo de C₁-C₁₄, -O(alquilo, arilo o aralquilo de C₁-C₁₄), -OCO(alquilo, arilo o aralquilo de C₁-C₁₄), -O-CO-O(alquilo, arilo o aralquilo de C₁-C₁₄), -OSO₂(alquilo, arilo o aralquilo de C₁-C₁₄), -H, -Cl, -F, -OH, -R, o -RK, donde RK = residuo de poliéter no ramificado de unidades de óxido de alquileo que tienen 1-6 átomos de carbono o residuo de poliéster alifático y/o cicloalifático y/o aromático con un peso molecular promedio en peso entre 200 y 4000 g/mol y

- 20 R = residuo de poliéter polihidrofucional ramificado,

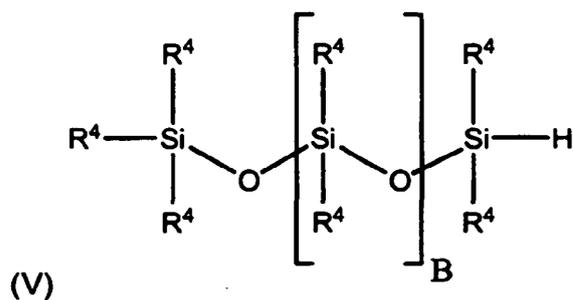
R⁴ = alquilo, arilo o aralquilo de C₁-C₁₄,

B = 2 - 300, preferible 10 - 200, particularmente preferible 15 - 100.

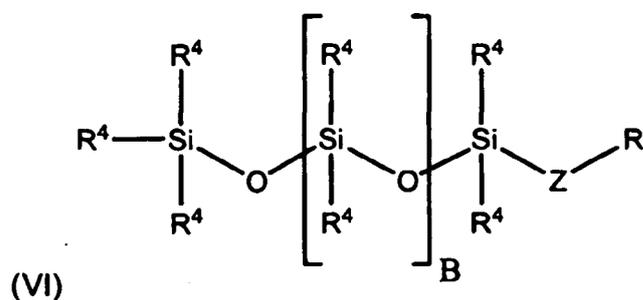
- 25 Estos compuestos corresponden a los compuestos representados en la fórmula general (I) para el caso A=0 y C=0 para el caso que al menos uno de los dos sustituyentes R² o R³ sea un residuo de poliéter polihidrofucional ramificado R.

- 30 Compuestos particularmente preferidos son los compuestos de la fórmula general (IV), para la cual R² = R³ = R. Debido a los residuos de poliéter ramificados polihidroxifuncionales ubicados a los extremos, éstos muestran una efectividad mejorada muchas veces. Pueden emplearse ventajosamente en productos de revestimiento, composiciones poliméricas moldeables y termoplásticos que no requieren ajuste de compatibilidad mediante residuos RK.

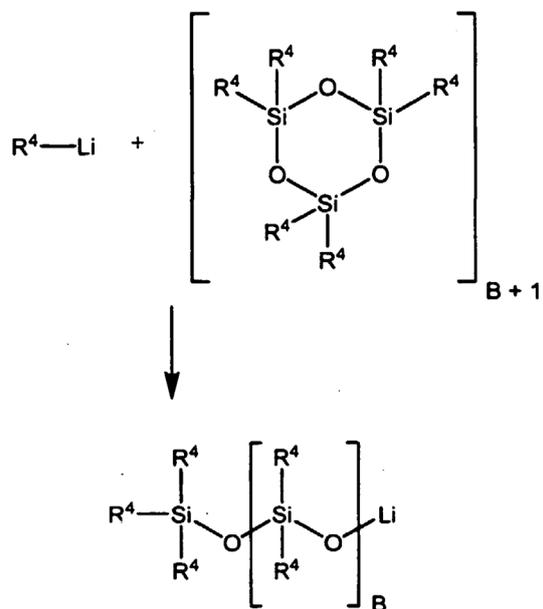
Los alquilo-polisiloxanos Si-H-funcionales empleados también pueden ser estrictamente monofuncionales, es decir que tienen solo un silano - átomo de hidrógeno. Con ellos pueden generarse compuestos preferidos en los que exactamente uno de los grupos R² o R³ representa un residuo R. Los alquil-polisiloxanos Si-H-funcionales pueden representarse, por ejemplo, mediante la fórmula general siguiente (V):



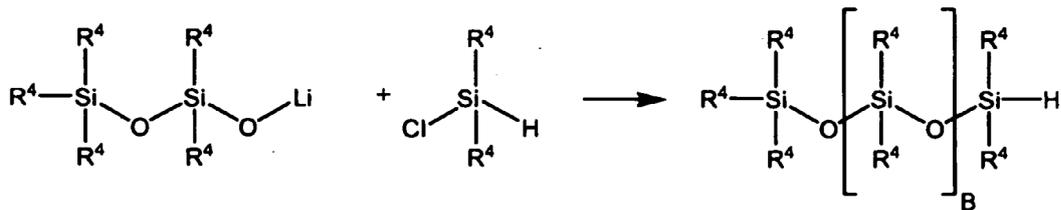
Para la cual son válidas las definiciones arriba nombradas para R^4 y B. Estos compuestos suministran polisiloxanos polihidroxifuncionales de la fórmula general (VI)



- 5 La síntesis de estos polisiloxanos lineales monofuncionales puede efectuarse, por ejemplo, mediante una polimerización aniónica viva de polisiloxanos cíclicos. Este proceso se describe, entre otros, por T. Suzuki en *Polymer*, 30 (1989) 333. La reacción se representa, por ejemplo, en el siguiente esquema de reacción:



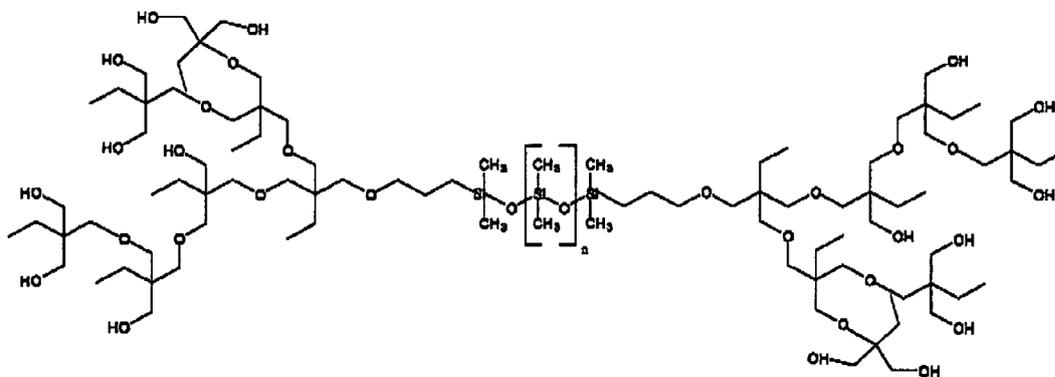
- 10 La funcionalización $\text{SiH}(\text{R}^4)_2$ del grupo extremo puede efectuarse con clorosilanos funcionales, por ejemplo dialquiloclorosilano, según el método conocido por el experto medio de manera análoga al siguiente esquema de reacción.



Otra posibilidad para preparar polisiloxanos lineales, monofuncionales es el equilibrio de polidialquilsiloxanos de cadena abierta con polidialquilsiloxanos Si-H-difuncionales ubicados en el extremo, tal como se describe por Noll (Chemie und Technologie der Silicone (Química y Tecnología de las siliconas), VCH, Weinheim, 1984). Por razones estadísticas el producto de reacción se compone de una mezcla de siloxanos cíclicos, difuncionales, monofuncionales y no funcionales. La fracción de siloxanos lineales en la mezcla de reacción puede elevarse mediante una separación por destilación de los ciclos inferiores. Dentro de los polisiloxanos lineales la fracción de polisiloxanos monofuncionales $\text{SiH}(\text{R}^4)_2$ en el producto de reacción del equilibrio debe ser lo más alta posible. Si se emplean mezclas de polisiloxanos lineales, entonces para la efectividad de los productos tardíos de la invención es válido que ésta sea más alta, cuanto más alta sea la fracción de los productos finales monofuncionales de la invención. Al emplear mezclas, la fracción de los productos finales monofuncionales de la invención debe ser la más alta en la mezcla y debe alcanzar preferiblemente más de 40 % en peso. Productos típicos de equilibrio, empobrecidos de impurezas cíclicas, contienen preferiblemente menos de 40 % en peso de polisiloxanos bifuncionales y menos de 15 % en peso de polisiloxanos lineales no funcionales, en cuyo caso los últimos principalmente están contenidos en menos de 5 % en peso, y de la mejor manera no están contenidos.

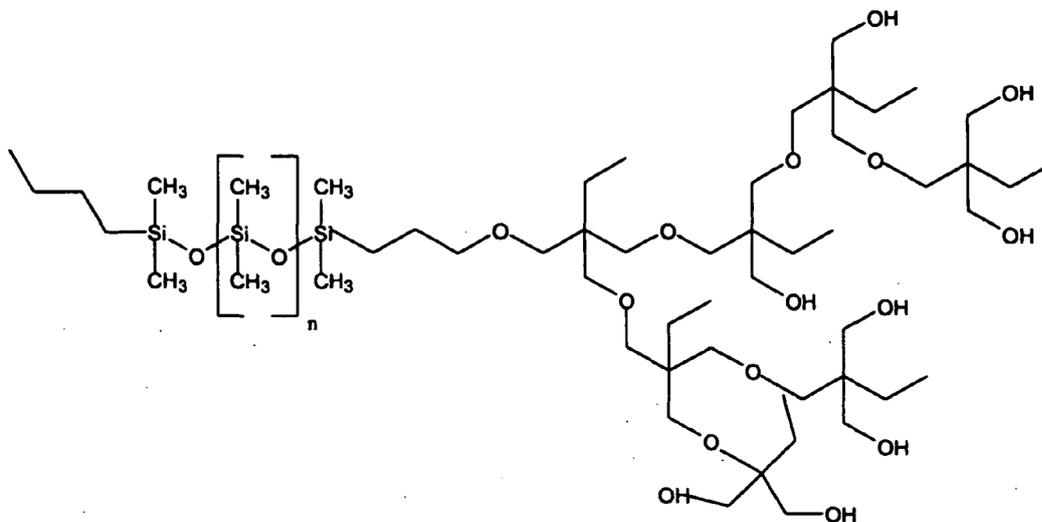
Un ejemplo de un polisiloxano polihidroxifuncional de acuerdo con la invención con funcionalización ubicada en los extremos a partir de un polisiloxano con grupos Si-H ubicados en los extremos muestra la siguiente fórmula (VII):

(VII)



Un ejemplo de conversión de un polisiloxano monofuncional con un residuo de poliéter del tipo dendrimérico muestra la siguiente fórmula (VIII):

(VIII)



De manera típica la hidrosilación se efectúa en las siguientes condiciones: el alquilo-polisiloxano Si-H-funcional se carga a temperatura ambiente. Luego se adicionan a manera de ejemplo 25 a 100 ppm de una solución de acetato de potasio para reprimir reacciones secundarias que transcurran eventualmente. Dependiendo de la exotermia a esperar de la reacción se adiciona una parte o la cantidad total de los compuestos alílicos. Bajo una atmósfera de nitrógeno se calienta el interior del reactor a 75°C a 80°C. Luego se adiciona un catalizador como un metal de transición, por ejemplo níquel, sales de níquel, sales de iridio o preferiblemente un metal noble del grupo VIII, como por ejemplo ácido de hexacloroplatino o cis-diamminodicloroplatino(II). La temperatura se incrementa por la reacción exotérmica que transcurre luego. Normalmente se intenta mantener la temperatura en un rango de 90°C a 120°C. Si una parte de los compuestos alílicos debe dosificarse aún, la dosificación se efectúa de tal manera que la temperatura no sobrepase de 90°C a 120°C pero también que no baje de una temperatura de 70°C. Después de una dosificación completa, la temperatura se mantiene aún por un tiempo en 90°C a 120°C. El desarrollo de la reacción puede vigilarse mediante espectroscopía de infrarrojo sobre el desaparecimiento de la banda de absorción del hidruro de silicio (Si-H: 2150 cm⁻¹).

Los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención aún pueden modificarse químicamente con posterioridad para incorporar, a manera de ejemplo, determinadas compatibilidades con aglutinantes. Las modificaciones pueden ser una acetilación, una metilación, una conversión con monoisocianatos, o una conversión parcial con diisocianatos. Además, a través de la reacción con anhídridos de ácido carboxílico, por ejemplo con anhídrido de ácido ftálico o anhídrido de ácido succínico, pueden incorporarse funciones ácidas. Aquí pueden reaccionar los grupos hidroxilo de manera parcial o total. Mediante reacción con anhídridos insaturados correspondientes, por ejemplo anhídrido de ácido maleico, junto con un grupo carboxilo también puede incorporarse a la molécula uno o varios enlaces dobles reactivos. Aquí las funciones hidroxilo también pueden reaccionar con anhídridos estructuralmente diferentes. Los grupos carboxilo también pueden salarse además con alcanolaminas con el fin de lograr una mejor solubilidad en agua. Además, mediante acrilación o metacrilación con posterioridad en los grupos hidroxilo, pueden obtenerse productos que también pueden incorporarse de manera fija en sistemas de pinturas durante procesos de curación mediante radiación, tales como curación UV o de radiación electrónica. Los grupos hidroxilo también pueden esterificarse mediante polimerización con apertura de anillo de propiolactona, caprolactona, valerolactona o dodecalactona, así como sus derivados. De manera particularmente preferida se efectúa la polimerización con apertura de anillo de caprolactona. En tal caso pueden prepararse tanto poliésteres puros como también poliésteres mixtos. En el caso de poliésteres mixtos, las esterificación puede ser a manera de bloques, alternantes o aleatoria. Los poliésteres mixtos también pueden contener un gradiente de distribución con respecto a la esterificación.

También son objeto de la invención los productos para revestimiento, las composiciones poliméricas moldeables y los termoplásticos que contienen polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención.

Los productos para revestimiento, composiciones poliméricas moldeables y termoplásticos preparados con los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención pueden emplearse pigmentados o sin pigmentar, los productos para revestimiento, las composiciones poliméricas moldeables y los termoplásticos además pueden contener

5 materiales de relleno como carbonato de calcio, hidróxido de calcio, hidróxido de aluminio, fibras de refuerzo como fibras de vidrio, fibras de C y fibras de aramida. Los productos para revestimiento, las composiciones poliméricas moldeables, los termoplásticos, preparados con los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención, contienen otros aditivos usuales, como por ejemplo productos surfactantes y dispersantes, productos protectores de la luz, productos de protección ante el envejecimiento y similares.

10 Los productos para revestimiento preparados con los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención contienen preferiblemente al menos un aglutinante. Los productos para revestimiento preparados con los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención son preferiblemente productos para revestimiento para la preparación de revestimientos anti-grafiti, revestimientos anti-adherentes, revestimientos de fachadas que se limpian solos, revestimientos repelentes de hielo (por ejemplo para aeronaves), revestimientos para los rines de las llantas, revestimientos repelentes de mugre para máquinas y aparatos, revestimientos para embarcaciones (revestimientos antifouling o anti-incrustaciones), así como revestimientos repelentes de mugre para muebles y papel de colgadura. Condicionados por la muy buena compatibilidad de los polisiloxanos polihidroxifuncionales, éstos también son adecuados de manera sobresaliente para la preparación de revestimientos transparentes.

15 Los productos para revestimiento y composiciones poliméricas moldeables según la invención contienen a los polisiloxanos polihidroxifuncionales como aditivo en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, preferible de 0,5 a 7,5 % en peso, muy particularmente preferible de 1 a 5 % en peso con respecto del contenido de sólidos del producto para revestimiento o de las composiciones poliméricas moldeables. Los polisiloxanos polihidroxifuncionales se adicionan preferiblemente como solución o como emulsiones a los productos para revestimientos o a las composiciones poliméricas moldeables de acuerdo con la invención.

20 Los termoplásticos de acuerdo con la invención contienen los polisiloxanos polihidroxifuncionales como aditivo en cantidad de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 2,0 % en peso, muy particularmente preferible de 0,5 a 1 % en peso respecto del contenido de sólidos del termoplástico. Los polisiloxanos polihidroxifuncionales se adicionan preferiblemente como sólido a los termoplásticos de la invención.

25 Los productos para revestimiento preparados con los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención pueden aplicarse a una gran cantidad de sustratos, como por ejemplo madera, papel, vidrio, cerámica, enlucido, concreto y metal. Los revestimientos también pueden aplicarse a las imprimaciones, al polvo de relleno o a las pinturas de base según un proceso de varias capas. La curación de los productos para revestimiento depende del tipo correspondiente de reticulación y puede efectuarse en un rango amplio de temperaturas de, por ejemplo, -10°C a 250°C. De manera sorprendente, al curarse a temperatura ambiente los productos para revestimiento preparados con los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención también muestran muy buenas propiedades antiadhesivas y repelentes de mugre. Además, los productos para revestimiento preparados con los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención presentan buenas propiedades anti-estáticas.

35 Debido a la extraordinariamente buena adhesión de los productos para revestimiento de acuerdo con la invención, también se repelen las sustancias que contienen aceite como, por ejemplo, aceites minerales, aceites vegetales o preparaciones oleaginosas, de tal modo que se posibilita una evacuación de residuos de los respectivos barriles que contienen aceite. Los productos para revestimiento adicionados de esta manera también son adecuados a consecuencia de esto para revestimientos del interior de las latas o los botes y para pinturas del interior de envases. Debido a las propiedades anti-estáticas de los productos adicionados de manera correspondiente, su empleo siempre es adecuado entonces cuando deben evitarse los efectos desventajosos que surgen por la carga electroestática.

40 Las composiciones poliméricas moldeables preparadas con los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención son preferiblemente resinas de pintura, resinas alquídicas, resinas poliéstericas, resinas epoxídicas, resinas poliuretánicas, resinas poliéstericas insaturadas, resinas vinilo-éstericas, polietileno, polipropileno, poliamidas, tereftalato de polietileno, PVC, poliestireno, poliácridnitrilo, polibutadieno, polivinilcloruro o mezclas de estos polímeros.

50 Los termoplásticos preparados con los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención son poli(met)acrilatos, poliácridnitrilo, poliestireno, plásticos de estireno (por ejemplo ABS, SEBS, SBS), poliésteres, polivinilesteres, policarbonatos, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, poliamidas, poliuretanos termoplásticos (TPU), polivinilcloruro, polioximetileno, polietileno, o polipropileno. Los termoplásticos pueden tener material de carga y/o pigmentos. Bajo el término "termoplásticos" en el contexto de la invención caben también mezclas (blends) de diferentes tipos de termoplásticos. Los termoplásticos también pueden ser, por ejemplo, fibras termoplásticas capaces de hilarse, conocidas a la persona medianamente versada en la materia, como por ejemplo fibras de poliéster y de poliamida.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin afectarla de manera limitante:

Ejemplo 1

Conversión de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio $M_H D_{66} M_H$ y poliéteres alílicos 1.

- 5 En un matraz de 3 cuellos de 250 ml con mezclador, termómetro, condensador con reflujo, se cargan a temperatura ambiente 91,0 g de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio $M_H D_{66} M_H$ y 39,13 g de poliéter alílico 1 y se calienta bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C. Al alcanzar esta temperatura se adicionan 3 mg de cisplatino. Por la cantidad de calor que se libera durante la reacción, la temperatura se eleva a 105°C. Después de 60 minutos a 105°C la temperatura se eleva a 120°C por dos horas. Una determinación gas-volumétrica de los grupos Si-H que quedan da como resultado una conversión completa. Se obtiene un producto incoloro, ligeramente turbio y pastoso.

10 Ejemplo 2

Reacción de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio $M_H D_{28} M_H$ y poliéter alílico 2.

- 15 En un matraz de 3 cuellos de 250 ml con mezclador, termómetro, condensador de reflujo, se cargan a temperatura ambiente 77,0 g de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio $M_H D_{28} M_H$ y 36,95 g de poliéter alílico 2 y se calienta bajo atmósfera de nitrógeno a 80°C. Al alcanzar esta temperatura se adicionan 3 mg de cisplatino. Por la cantidad de calor que se libera durante la reacción, la temperatura se eleva a 112°C. Dentro de 30 minutos la temperatura se eleva a 115°C y se mantiene por dos horas. Una determinación gas-volumétrica de los grupos Si-H da como resultado una conversión completa. Se obtiene un producto incoloro, ligeramente turbio, pastoso.

Ejemplo 3

Reacción de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio $M_H D_{66} D_{H2} M_H$ y poliéter alílico 1 y poliéter alílico K1.

- 20 En un matraz de 3 cuellos de 250 ml con mezclador, termómetro, condensador de reflujo, se cargan a temperatura ambiente 49,36 g de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio $M_H D_{66} D_{H2} M_H$, 10,92 g de poliéter alílico K1 y 19,72 g de poliéter alílico 1 y se calienta bajo atmósfera de nitrógeno a 80°C. Al alcanzar esta temperatura se adiciona aproximadamente 1 mg de cisplatino. La temperatura se eleva a 120°C y la tanda se mantiene por 150 minutos en estas condiciones. Una determinación gas-volumétrica de los grupos Si-H que quedan da como resultado un grado de conversión de > 99%. Se obtiene un producto marrón claro, casi transparente, altamente viscoso.
- 25

Ejemplo 4

Reacción de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio $M_H D_{66} M_H$ y poliéter alílico 3.

- 30 En un matraz de 3 cuellos de 250 ml con mezclador, termómetro, condensador de reflujo, se cargan a temperatura ambiente 60,00 g de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio $M_H D_{66} M_H$, 50,20 g de poliéter alílico 3 y 47,19 g de xileno y se calienta bajo atmósfera de nitrógeno a 80°C. Al alcanzar esta temperatura se adicionan aproximadamente 4 mg de cisplatino. La temperatura se eleva por exotermia a 114°C. La tanda se mantiene por 120 minutos a una temperatura de 110°C. Una determinación gas-volumétrica de los grupos Si-H que quedan da como resultado una conversión completa después del transcurso de este tiempo. En la destilación que sigue se separan por destilación todos los componentes volátiles en un vacío de aproximadamente 20 mbar a 130°C en una hora. Se obtiene un producto marrón claro, casi transparente, altamente viscoso.
- 35

Ejemplo 5

Reacción de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio $M_H D_{48} D_{H2} M_H$ y poliéter alílico 1 y poliéter alílico K2.

- 40 En un matraz de 3 cuellos de 250 ml con mezclador, termómetro, condensador de reflujo, se cargan a temperatura ambiente 39,53 g de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio $M_H D_{48} D_{H2} M_H$, 19,9 g de poliéter alílico K1, 20,57 g de poliéter alílico 1 y 31,12 g de xileno y se calienta bajo atmósfera de nitrógeno a 80°C. Al alcanzar esta temperatura se adicionan cerca de 5 mg de cisplatino. La temperatura se eleva a 120°C y el lote se mantiene por 240 minutos en estas condiciones. Una determinación gas-volumétrica de los grupos Si-H que quedan dan como resultado un grado de conversión de 100%. En la destilación que sigue se separan por destilación todos los

componentes volátiles en un vacío de aproximadamente 20 mbar a 130°C en una hora. Se obtiene un producto marrón claro, transparente, altamente viscoso.

Ejemplo 6

5 Reacción de un macrómero de silicona mono-Si-H-funcional ubicado en el extremo con la fórmula promedio MD₁₄MH y poliéter alílico 2.

10 En un matraz de 3 cuellos de 250 ml con mezclador, termómetro, condensador de reflujo, se cargan a temperatura ambiente 100,0 g de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio MD₁₄MH y 49,25 g de poliéter alílico 2 y se calienta bajo atmósfera de nitrógeno a 80°C. Al alcanzar esta temperatura se adicionan cerca de 5 mg de cisplatino. La temperatura se eleva a 110°C y el lote se mantiene por 120 minutos en estas condiciones. Una determinación gas-volumétrica de los grupos Si-H que quedan da como resultado un grado de conversión de 100%. Se obtiene un producto marrón claro, turbio y altamente viscoso.

Ejemplo 7

Reacción de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio MD₁₈MH y poliéter alílico 1.

15 En un matraz de 3 cuellos de 250 ml con mezclador, termómetro, condensador de reflujo se cargan a temperatura ambiente 71,8 g de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio MD₁₈MH, 54,74 g de poliéter alílico 1 y 23,46 g de xileno y se calienta bajo una atmósfera de nitrógeno a 80°C. Al lograr esta temperatura se adicionan cerca de 5 mg de cisplatino. La temperatura se eleva a 110°C y el lote se mantiene por 120 minutos en estas condiciones. Una determinación gas-volumétrica de los grupos Si-H que quedan da como resultado un grado de conversión de 100%. Se obtiene un producto marrón claro, turbio, altamente viscoso.

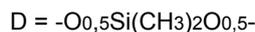
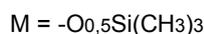
20 Ejemplo 8

Reacción de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio MHD₄₈DH₂MH y poliéter alílico 1 y poliéster alílico 1.

25 En un matraz de 3 cuellos de 250 ml con mezclador, termómetro, condensador de flujo se cargan a temperatura ambiente 70,40 g de un metilhidrosiloxano con la fórmula promedio MHD₄₈DH₂MH, 36,64 g de poliéter alílico 1, 28,26 g de poliéster alílico y 15,19 g de xileno y se calienta bajo atmósfera de nitrógeno a 80°C. Al alcanzar esta temperatura se adicionan cerca de 5 mg de cisplatino. La temperatura se eleva a 110°C y la tanda se mantiene en estas condiciones por 150 minutos. Una determinación gas-volumétrica de los grupos Si-H que quedan da como resultado un grado de conversión de 100%. En la destilación que sigue se separan todos los componentes volátiles a un vacío de cerca de 20 mbar a 130°C en una hora. Se obtiene un producto marrón claro, ligeramente turbio, altamente viscoso.

30 Leyendas:

Para los metilhidrosiloxanos arriba indicados, los significados de las abreviaturas listadas se definen tal como sigue:



Siglas también usadas:

Poliéter alílico 1 = Poliéter alílico teóricamente con 8 grupos OH de la reacción de éter monoalílico de trimetilolpropano con trimetilolpropanoxetano en proporción de 1:6.

Número de OH = 517 mg de KOH/g

40 Número de yodo = 29,9 g I₂/100g

Peso molecular $M_w = 2094$ g/mol (medido en THF)

Polidispersidad 1,3

Poliéter alílico 2 = Poliéter alílico teóricamente con 4 grupos OH de la reacción de éter monoalílico de trimetilolpropano con trimetilolpropanoxoetano en proporción de 1:2.

5 Número de yodo = 63,3 g de I₂/100g

Poliéter alílico 3 = etoxilado de poliéter alílico teóricamente con 8 grupos OH de la reacción de éter monoalílico de trimetilolpropano con trimetilolpropanoxoetano en proporción de 1:6 y etoxilación a continuación con cerca de 18 mol de óxido de etileno.

Número de OH = 264 mg de KOH/g

10 Número de yodo = 15,2 g de I₂/100g

Poliéter alílico K1 =

Poliéter alílico no ramificado, poliéter de óxido de etileno preparado a partir de alcohol alílico, Peso molecular aproximadamente 450 g/mol

Número de yodo = 54,3 g I/100 g

15 Poliéter alílico K2 =

Poliéter alílico no ramificado, poliéter de óxido de etileno-óxido de propileno, iniciado a partir de alcohol alílico con 75 % molar de óxido de etileno y 25 % molar de óxido de propileno,

peso molecular de cerca de 750 g/mol

número de yodo = 30,5 g I/100 g

20 Poliéster alílico 1 =

Poliéster de caprolactona preparado a partir de hexenol con 5 mol en promedio de caprolactono. (NY= 37,3 g I₂/100g)

Cisplatino = cis-diamminplatino (II) dicloruro

Pruebas de desempeño de los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención:

25 La prueba de desempeño de los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención se efectuó en varios sistemas de pintura. Sistema acuoso de 2 componentes a base de Bayhidrol VP LS 2235/Bayhidur 3100

Componente 1 (pintura de origen):

Bayhidrol VP LS 2235¹⁾ 70,90

BYK-011²⁾ 1,40

30 Agua 1,10

La mezcla se homogeniza revolviendo

Componente 2 (Agente de curado):

Bayhidur 3100³⁾ 22,00

Dowanol PMA 4,60

La mezcla se homogeniza revolviendo.

1) Dispersión de poliacrilato, Bayer Material Science AG, D-Leverkusen

2) Antiespumante, BYK-Chemie GmbH, D-Wesel

5 3) Componentes para curar a base de isocianato, Bayer Material Science AG, D-Leverkusen

La mezcla madre de pintura y la solución de curado se preparan independientemente uno de otro. Los aditivos según la invención y los productos de comparación se incorporan a la mezcla madre de pintura en una concentración de 1 % en peso respecto de la totalidad de la pintura.

10 Brevemente antes de la aplicación se mezcla la mezcla madre de pintura y la solución de curado en una proporción de 100:36,2. La viscosidad se ajusta adicionando agua en un tiempo de flujo de 30 segundos en la copa DIN de 4 mm.

Después de la incorporación, las lacas adicionadas se aplican en una película húmeda de 100µm con una rasqueta en espiral sobre una lámina de aluminio imprimada. Después se secan las láminas por 60 horas temperatura ambiente. Las láminas secas se someten luego a los ensayos que se indican abajo.

15 Sistemas de horneado de acrilato/melamina diluibles con agua a base de Neocryl XK101 y Cymel 303.

Neocryl XK 101⁴⁾ 78,90

Agua 6,20

Cymel 303⁵⁾ 8,30

NMP 6,20

20 DMEA 0,40

⁴⁾ Emulsión de acrilato, DSM

Neoresins, NL-Waalwijk

⁵⁾ Agente de reticulación, Cytec Industries

Inc., USA-West Paterson, NJ

25 Todos los componentes se mezclan y se homogenizan por 10 minutos con un solvente a una velocidad periférica de 5 m/s. Los aditivos a ensayar se incorporan a la pintura en una concentración de 1 % de sustancia activa durante 10 minutos usando un agitador Skandex.

30 Después de la incorporación las lacas adicionadas se aplican en una película húmeda de 100 µm con una rasqueta en espiral sobre una lámina de aluminio imprimada. Después de un tiempo de evaporación de 30 minutos a temperatura ambiente se hornean las láminas por 30 minutos a 130°C en una estufa de aire en circulación.

Las películas obtenidas de pintura se evalúan según los siguientes criterios respecto de su efecto repelente de mugre, de agua y de aceite:

Prueba de Edding:

35 Se hace una inscripción sobre la superficie de la pintura con marcador permanente del tipo "Edding 400" y se hace una evaluación visual sobre si se puede inscribir sobre la superficie. Se evalúa si la tinta se esparce sobre la superficie o si se recoge. Después del secado de la tinta se intenta limpiarla con un paño seco.

Evaluación: 1 - 5

1 = la tinta se recoge, puede retirarse sin residuos con un paño de papel.

5 = La tinta se esparce muy bien sobre el sustrato, prácticamente no se deja retirar.

Prueba de Bitumen:

- 5 Se calienta bitumen hasta que se licúa tanto que puede aplicarse sobre la superficie de pintura. Después de enfriar la masa se evalúa visualmente qué tan bien puede despegarse la masa de bitumen de la superficie manualmente sin residuos.

Evaluación: 1 - 5:

1 = el bitumen puede retirarse fácilmente y sin residuos

- 10 5 = el bitumen se adhiere fijamente sobre la superficie y prácticamente no puede retirarse

Ensuciamiento con polvo de Bayferrox:

Sobre la superficie de pintura se esparcieron 3 cucharadas de Bayferrox 130M, pigmento de óxido de hierro, Bayer AG, y se enjuagó con agua destilada en 5 ciclos de riego con ayuda de una botella para riego. Se evaluó visualmente la superficie lo más libre de residuos posible.

- 15 Evaluación: 1 - 5:

1 = el polvo Bayferrox puede lavarse sin residuos con agua

5 = no hay ningún efecto de limpieza al lavar con agua, queda una gran mancha roja

Ensayo de flujo de agua:

- 20 Se pone una gota de agua sobre la superficie. A continuación la superficie revestida de pintura se voltea hasta que la gota se desagua. Se evalúa visualmente en qué ángulo fluye la gota y si la gota fluye sin residuos.

Evaluación: 1 - 5:

1 = basta un ángulo pequeño y la gota fluye completamente sin formar rastro de agua ni gotitas de residuo

5 = La lámina revestida debe inclinarse fuertemente hasta que fluya la gota, eventualmente quedan residuos de agua sobre la superficie revestida.

- 25 Ensayo de flujo de aceite mineral:

Se pone una gota de aceite mineral usual en el comercio. A continuación se voltea la superficie revestida de pintura hasta que la gota recorra 10 cm. Después de pasar 5 minutos se evalúa visualmente el rastro de aceite o una renovada formación de gotas.

Evaluación: 1 - 5:

- 30 1 = El rastro de aceite se forma inmediatamente en gotas individuales

5 = el rastro de aceite no se forma sino que se sigue esparciendo eventualmente

Sistema acuoso de 2 componentes a base de Bayhydrol VP LS 2235/Bayhydur 3100:

	Aceite	Bitumen	Edding	Edding lavado
Muestra nula	5	5	5	5
Ejemplo 1	1	1	3	2
Ejemplo 2	1	1	3	3
Ejemplo 3	2	1	3	2
Ejemplo 4	2	1	1	1
Ejemplo 5	1	1	1	1
Tego Protect 5100	1	1	4	2
Worlee Add 720	3	3	5	5

Worlee Add 720: Fenoldimetilsiloxano modificado para la preparación de revestimientos anti-grafti, acuosos o con contenido de solvente (Worlee-Chemie, D-Hamburg)

5 Sistema horneable diluible con agua de acrilato/melamina a base de Neocril XK101 y Cimel 303:

	Bayferrox	Aceite	Bitumen	Edding	Edding fregado
Muestra nula	3	5	5	5	5
Ejemplo 3	1	2	1	1	1
Ejemplo 4	1	1	1	1	1
Ejemplo 6	1	1	1	1	1
Ejemplo 7	1	1	1	1	1
Worlee Add 720	5	2	1	1	2

Worlee Add 720: modifiziertes fenoldimetilsiloxano modificado para preparar revestimientos anti-grafti, acuosos y con contenido de solvente, solución al 50% en mezcla de solventes, (Worlee-Chemie, D-Hamburg)

10 Ensayo de desempeño de los polisiloxanos polihidroxifuncionales de la invención en composiciones poliméricas moldeables

Del polisiloxano polihidroxifuncional del ejemplo 3 se prepara una solución al 50% en 1-metoxi-2-propilacetato. Esta solución de polisiloxano se hace reaccionar de manera correspondiente con la siguiente tabla hasta formar las composiciones poliméricas moldeables A y B (= mezcla de gel-revestimiento A y mezcla de gel revestimiento B).

Formulación del gel de revestimiento:

Palatal 400-01 84,75%, Resina poliéster, DSM Resins

Aerosil 200	1,25%, ácido silícico pirogénico, Degussa
Tronox R-KB-2	10,00%, Dióxido de titanio, Tronox
Acelerante NL-49 P	1,00%, octoato de cobalto, al 1 %, Akzo Nobel
Estireno	8,00%

Palatal 400-01, Tronox R-KB-2 y Aerosil 200 se pre-mezclan con un solvente cinco minutos a aproximadamente 2800 rpm. Después se agrega a la mezcla estireno a 900 rpm antes usar el acelerante NL49 P. En la mezcla de gel de revestimiento A se agrega adicionalmente la solución de polisiloxano del ejemplo 3.

Formulación (en porcentaje en peso) para las mezclas de gel para revestimiento:

	Mezcla de gel de revestimiento A	Mezcla de gel de revestimiento B
Revestimiento de gel	98,5	98
Acelerante NL-49 P	1	2
Solución de de polisiloxano del ejemplo ejemplo 3	0,5	

5

Las propiedades anti-adhesivas de estas mezclas de revestimiento de gel (gel-coat) se determinan mediante la adherencia de estos gel-coats sobre placas de vidrio. Para esto primero se desengrasan minuciosamente las placas de vidrio de dimensiones 40 x 10 x 0,05 cm lavando con acetato de etilo.

10 A continuación las mezclas para recubrimiento de gel (gel-coat) A y B se aplican sobre la placa de vidrio con una rasqueta tipo marco (ranura de 750 μm). Todos los revestimientos de gel se dejan curando por una noche a temperatura ambiente. Después de curar, el revestimiento de gel se retira de la placa con ayuda de un cuchillo para tapiz.

Resultados

15 La mezcla de gel para revestimiento B no puede retirarse de la placa de vidrio. La mezcla de gel para revestimiento A equipada con un agente removedor interno puede retirarse fácilmente de la placa metálica no lavada. La superficie de la placa metálica con mezcla de revestimiento de gel A equipada con un removedor interno es absolutamente tersa y muestra un brillo alto.

Ensayo de desempeño de los polisiloxanos polihidroxi-funcionales de la invención en termoplásticos

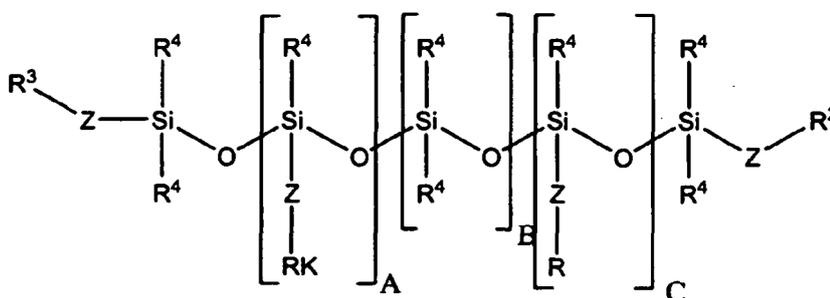
20 En cada 100 g de una solución al 10 % de polimetilmetacrilato en n-etilacetato se disolvieron de a 0,05 g de los productos de los ejemplos 6 y 7. Sobre una placa de vidrio de 100 x 250 mm se preparó de a una película de 200 μm de gruesa. Después de retirar el solvente resultó un revestimiento con un espesor de capa de aproximadamente 20 μm. Como muestra de comparación sirvió un revestimiento correspondiente sobre vidrio sin aditivo. Para medir la resistencia al deslizamiento se usó un aparato eléctrico aplicador de película con un avance constante. En el dispositivo fijador para el aparato aplicador de película se fijó un registrador de fuerza – tensión a la tracción que
25 registra por medio de un ordenador cada resistencia opuesta al cuerpo deslizante. El cuerpo deslizante se mueve en dirección a la tracción por la superficie a medir. Como cuerpo deslizante se usó una pesa de 500 g con un fondo definido de fieltro.

La evaluación de la transparencia / enturbiamiento del revestimiento se realizó visualmente.

Muestra	Resistencia al deslizamiento en Newton	Transparencia
Muestra nula sin aditivo	5,3	Transparente
Ejemplo 6	1,5	Transparente
Ejemplo 7	1,7	Transparente
Worlee Add 720	2,3	Transparente

REIVINDICACIONES

1. Polisiloxano polihidroxifuncional, caracterizado porque puede prepararse mediante la adición de al menos un poliéter alílico polihidroxifuncional dendrítico ramificado a un alquilo-polisiloxano Si-H-funcional, en cuyo caso el poliéter alílico puede prepararse por polimerización con apertura de anillo de hidroxioxoetanos con compuestos alílicos de partida que tienen uno o varios grupos hidroxilo.
2. Polisiloxano polihidroxifuncional según la reivindicación 1, caracterizado porque el alquil-polisiloxano es un metilhidropolisiloxano.
3. Polisiloxano polihidroxifuncional según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el polisiloxano Si-H-funcional es un polímero lineal, un polímero cíclico, un polímero ramificado o un polímero reticulado.
- 10 4. Polisiloxano polihidroxifuncional lineal, con forma de cadena, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque puede representarse mediante la fórmula general



En cuyo caso es válido que

Z = alquileno de C1-C14,

- 15 RK = residuo de poliéter no ramificado de unidades de óxido de alquileno con 1-6 átomos de carbono, y/o residuo de poliéster alifático y/o cicloalifático y/o aromático con un peso molecular promedio en peso entre 200 y 4000 g/mol

R = residuo de poliéter polihidroxifuncional ramificado,

- 20 R² y R³ independientemente uno de otro representan alquilo, arilo o aralquilo de C1-C14, -O(alquilo, arilo o aralquilo de C1-C14), -OCO(alquilo, arilo o aralquilo de C1-C14), -O-CO-O(alquilo, arilo o aralquilo de C1-C14), -OSO₂(alquilo, arilo o aralquilo de C1-C14), H, Cl, F, OH, R, RK,

R⁴ = alquilo, arilo o aralquilo de C1-C14,

A = 0 - 20, preferible 0 - 15, particularmente preferible 0 - 8,

B = 2 - 300, preferible 10 - 200, particularmente preferible 15 - 100 y

C = 0 - 20, preferible 0 - 15, particularmente preferible 0 - 8;

- 25 En cuyo caso para C = 0 aplica que R³ = R y/o R² = R.

5. Polisiloxano polihidroxifuncional lineal según la reivindicación 4, caracterizado porque se compone de 10 a 100 unidades de siloxano, de manera preferida de 20 a 80 unidades de siloxano, particularmente preferible de 30 a 70 unidades de siloxano.

6. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque

- 30 el residuo de poliéter alquílico polihidroxifuncional ramificado -Z-R se introduce por adición de un poliéter alílico polihidroxifuncional dendrítico al polisiloxano.

7. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque el residuo de poliéter alquílico polihidroxifuncional ramificado -Z-R se introduce mediante condensación de poliéter hidroxialquílico polihidroxifuncional dendrítico al polisiloxano y porque el poliéter hidroxialquílico puede prepararse mediante polimerización con apertura de anillo de hidroxioxoetanos con compuestos alílicos de partida que tienen uno o más grupos hidroxilo y la adición subsiguiente de agua.
8. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el poliéter alílico polihidroxifuncional dendrítico puede prepararse mediante polimerización con apertura de anillo de hidroxioxoetanos con compuesto alílico de partida que se deriva de un compuesto del grupo compuesto por 5,5-dihidroximetil-1,3-dioxano, 2-metil-1,3-propandiol, 2-metil-2-etil-1,3-propandiol, 2-etil-2-butil-1,3-propandiol, neopentilglicol, dimetilolpropano, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, diglicerina, di(trimetiloletano), di(trimetilolpropano), pentaeritritol, di(pentaeritritol), anhidroenneaheptitol, sorbitol y manitol.
9. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según la reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto de partida es éter monoalílico de trimetilolpropano o éter monoalílico de glicerina.
10. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como hidroxioxetano se usa al menos un 3-alquil-3-(hidroxialquil)oxoetano, 3,3-di(hidroxialquil)oxoetal, 3-alquil-3-(hidroxialcoxi)oxoetano, 3-alquil-3-(hidroxialcoxialquil)oxoetano o un dímero, trímero o polímero de un 3-alquil-3-(hidroxialquil)oxoetano, de un 3,3-di(hidroxialquil)oxoetano, de un 3-alquil-3-(hidroxialcoxi)oxoetano o de un 3-alquil-3-(hidroxialcoxialquil)oxoetano.
11. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según la reivindicación 10, caracterizado porque como hidroxioxetano se usa al menos un hidroxioxetano seleccionado del grupo que se compone de 3-metil-3-(hidroximetil)oxoetano, 3-etil-3-(hidroximetil)oxoetano, 3,3-di(hidroximetil)oxoetano (trimetilolpropanoxoetano).
12. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el compuesto alílico polihidroxifuncional dendrítico tiene al menos dos generaciones ramificantes.
13. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según la reivindicación 12, caracterizado porque la polidispersidad de los compuestos alílicos dendríticos es $< 2,8$, particularmente preferible $< 1,7$.
14. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según una de las reivindicaciones 4 a 12, caracterizado porque al menos un grupo hidroxilo libre del poliéter alílico está modificado químicamente.
15. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según una de las reivindicaciones 4 a 12, caracterizado porque el sustituyente Z-RK se introduce por adición de un poliéter alílico no ramificado y porque el poliéter alílico puede prepararse mediante alcoxilación de alcohol alílico o éteres monoalílicos que tienen uno o varios grupos hidroxilo con óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno y/u óxido de estireno.
16. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según la reivindicación 15, caracterizado porque el residuo de poliéter no ramificado RK puede contener un óxido de etileno, un óxido de propileno o un copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno de la siguiente fórmula
- $$RK = -O-[EO]_v-[PO]_w-R^6$$
- con $v = 0 - 70$; cuando $v = 0$, w es ≥ 1 ;
- con $w = 0 - 50$; cuando $w = 0$, v es ≥ 1 ;
- en cuyo caso R^6 representa un compuesto alifático, aromático, aralifático que también puede contener heteroátomos.
17. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según la reivindicación 4, caracterizado porque el sustituyente Z-RK se introduce mediante condensación de compuestos correspondientes HO-Z-RK.
18. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según la reivindicación 4, en cuyo caso A y C son iguales a 0 y al menos uno de los grupos R^2 o R^3 representan un residuo R.

19. Polisiloxano lineal polihidroxifuncional según la reivindicación 18, donde exactamente uno de los grupos R^2 o R^3 representa un residuo R.
- 5 20. Método para la preparación de polisiloxano polihidroxifuncional de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque primero se hace reaccionar al menos un compuesto alílico de partida con al menos un oxoetano y luego se adicionan el o los poliéteres alquílicos al alquilo-polisiloxano Si-H-funcional.
21. Método para la preparación de los polisiloxanos polihidroxifuncionales de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque primero se adiciona al menos un compuesto alílico de partida al alquilo-polisiloxano Si-H-funcional y luego el compuesto enlazado de partida reacciona con al menos un oxoetano.
- 10 22. Método para la preparación de los polisiloxanos polihidroxifuncionales de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque primero se hace reaccionar al menos un compuesto de partida que tiene un residuo hidroxilo con al menos un oxoetano y luego el o los poliéteres hidroxialquílicos se condensan al alquilo-polisiloxano Si-H-funcional.
- 15 23. Método para la preparación de los polisiloxanos polihidroxifuncionales de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque primero se condensa al menos un compuesto de partida que tiene un residuo hidroxialquilo al alquil-polisiloxano Si-H-funcional y luego el compuesto de partida enlazado reacciona con al menos un oxoetano.
24. Método para la preparación de los polisiloxanos polihidroxifuncionales según una de las reivindicaciones 20 a 23, caracterizado porque los grupos hidroxilo libres del poliéter alílico o del poliéter hidroxialquílico se modifican químicamente antes o después de la hidrosililación o condensación con el polisiloxano Si-H-funcional.
- 20 25. Método para la preparación de los polisiloxanos polihidroxifuncionales según una de las reivindicaciones 20 a 24, caracterizado porque el poliéter alílico y/o poliéster alílico, no ramificados, se adicionan posteriormente al polisiloxano.
26. Método para la preparación de los polisiloxanos polihidroxifuncionales según una de las reivindicaciones 20 a 24, caracterizado porque el poliéter alílico y/o poliéster alílico se adicionan en mezcla con poliéteres alílicos ramificados al polisiloxano.
- 25 27. Método para la preparación de los polisiloxanos polihidroxifuncionales según una de las reivindicaciones 20 a 24, caracterizado porque los poliéteres hidroxialquílicos no ramificados se condensan posteriormente al polisiloxano.
28. Método para la preparación de los polisiloxanos polihidroxifuncionales según una de las reivindicaciones 20 a 24, caracterizado porque poliéteres hidroxialquílicos no ramificados en mezcla con poliéteres hidroxialquílicos ramificados se condensan al polisiloxano.
- 30 29. Uso de un polisiloxano polihidroxifuncional según una de las reivindicaciones 1 a 19 como aditivo en productos para revestimiento, composiciones poliméricas moldeables o termoplásticos.
30. Productos de revestimiento, composiciones poliméricas moldeables o termoplásticos que contienen un polisiloxano polihidroxifuncional según una de las reivindicaciones 1 a 19.
- 35 31. Productos de revestimiento que contienen 0,1 - 10 % en peso, preferible 0,5 - 7,5 % en peso, particularmente preferible 1 - 5 % en peso de un polisiloxano polihidroxifuncional según una de las reivindicaciones 1 a 19.
32. Composiciones poliméricas moldeables que contienen 0,1 - 10 % en peso, preferible 0,5 - 7,5 % en peso, particularmente preferible 1 - 5 % en peso de un polisiloxano polihidroxifuncional según una de las reivindicaciones 1 a 19.
- 40 33. Termoplástico que contiene 0,1 - 5 % en peso, preferible 0,2 - 2 % en peso, particularmente preferible 0,5 - 1 % en peso de un polisiloxano polihidroxifuncional según una de las reivindicaciones 1 a 19.