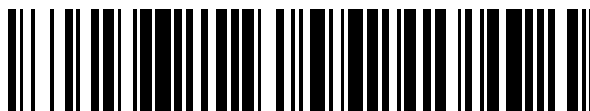


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 843**

51 Int. Cl.:

C07F 7/02 (2006.01)

C01B 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07722281 .8**

96 Fecha de presentación: **19.04.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2007775**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.12.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE CICLOSILOXANOS RICOS EN HIDRÓGENO.**

30 Prioridad:
19.04.2006 DE 102006019015

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2012

73 Titular/es:
**Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:
**FESTER, Gerrit;
ROEWER, Gerhard y
KROKE, Edwin**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 374 843 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

Procedimiento para la preparación de ciclosiloxanos ricos en hidrógeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis preestablecida de ciclosiloxanos del tipo $(\text{H}_2\text{SiO})_n$ ricos en hidrógeno. Estos compuestos pueden encontrar aplicación, p. ej., como aditivo para agentes de estanqueidad y endurecedores o como agentes hidrogenantes.

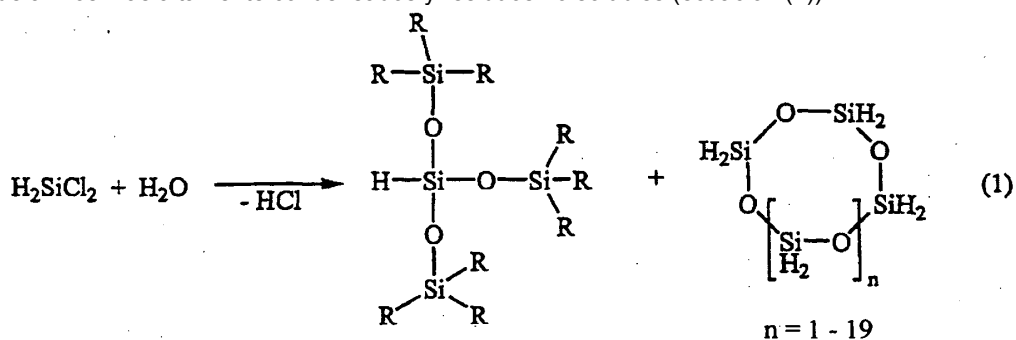
10 Ciclosiloxanos ricos en hidrógeno han sido investigados hasta ahora principalmente con ayuda de cálculos. Por medio de cálculos ab initio se pudieron predecir para pequeños ciclos $(\text{H}_2\text{SiO})_n$ con $n = 3, 4, 5$ – los datos de la estructura cristalina y, por consiguiente, la simetría de los compuestos (T. Kudo, F. Hashimoto, M.S. Gordon, Journal of Computational Chemistry 17 (1996) 1163).

15 Los primeros ciclosiloxanos del tipo $(\text{H}_2\text{SiO})_n$ ricos en hidrógeno ya se mencionaron en los trabajos de Stock et al. del año 1919 y se designaron como "prosiloxano" (A. Stock, C. Somieski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52** (1919) 695).

20 En las décadas siguientes hubo en este sector, presumiblemente en virtud de la elevada reactividad de los ciclosiloxanos no sustituidos, muy pocas investigaciones en este sector. En la fase gaseosa, el H_2SiO , formado a partir de diclorosilano y agua, polimeriza sólo lentamente. En la fase líquida, a partir de diclorosilano y agua resultan policondensados.

25 El enlace silicio-hidrógeno es inestable frente a bases, pero también frente a ácidos fuertes a valores del pH inferiores a 1 (véase el documento US 2810628). En la síntesis de ciclosiloxanos esto conduce, a menudo, a una elevada reticulación del siloxano por parte de unidades T. Con el fin de prevenir esto, pueden aplicarse diferentes técnicas (D. Seyferth, C. Prud'Homme, G.H. Wiseman, Inorg. Chem. 22 (1983) 2163).

30 De acuerdo con el documento US 2810628, en el caso de utilizar una mezcla a base de un disolvente no prótico (p. ej. hexano o dietiléter) y pequeñas cantidades de agua, resulta una mezcla de productos imprevisible que contiene anillos de siloxano $(\text{H}_2\text{SiO})_n$, con $n = 4-23$. Adicionalmente, en virtud del enlace cloruro de hidrógeno, resultan sistemas de anillos más altamente condensados y residuos no solubles (ecuación (1)):

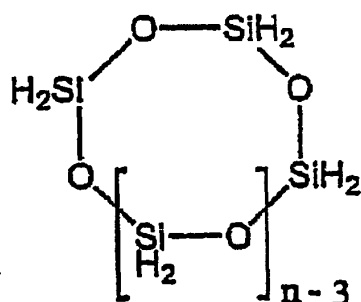


35 El tetrámero cíclico $(\text{H}_2\text{SiO})_4$, el pentámero $(\text{H}_2\text{SiO})_5$ y el hexámero $(\text{H}_2\text{SiO})_6$ se detectaron como productos principales en la reacción de diclorosilano con disolventes acuosos (D. Seyferth, C. Prud'Homme, Inorg. Chem. 23 (1984) 4412).

Seyferth y colaboradores intentaron la hidrólisis "controlada" de diclorosilano con cloruro de níquel con contenido en agua de hidratación $(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ en hexano, pero sin éxito en relación con el estrechamiento del espectro de productos (D. Seyferth, C. Prud'Homme, G. H. Wiseman, Inorg. Chem. 22 (1983) 2163).

40 Misión de la presente invención es indicar un procedimiento mejorado para la preparación de ciclosiloxanos ricos en hidrógeno.

El problema se resuelve, de acuerdo con la invención, mediante un procedimiento para la preparación de ciclosiloxanos ricos en hidrógeno del tipo



en donde n es un número entero mayor que o igual a 3,
mediante reacción:

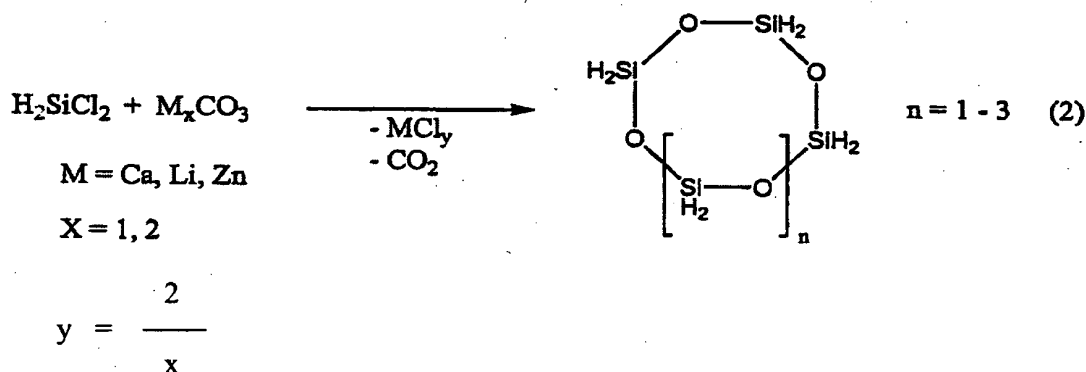
- a.) de un halogenosilano del tipo H_2SiX_2 con X = halógeno, con
- b.) una sal de litio, sal de cobre (II) o una sal de un metal del 2º grupo principal o del 2º grupo secundario del Sistema Periódico de los Elementos o de una mezcla de estas sales,

en donde la reacción se lleva a cabo en un disolvente aprótico.

El procedimiento de acuerdo con la invención es ventajosamente un procedimiento de una etapa, no requiere adiciones de catalizadores y conduce selectivamente a ciclosiloxanos ricos en hidrógeno (no sustituidos).

El tamaño del anillo puede ajustarse ventajosamente a $n = 3, 4, 5, 6$ (en particular, $n = 4$ a 6), de modo que no se forman anillos mayores. Además, existe la posibilidad de crear moléculas de polisiloxano ricas en hidrógeno definidas mediante una polimerización con apertura del anillo.

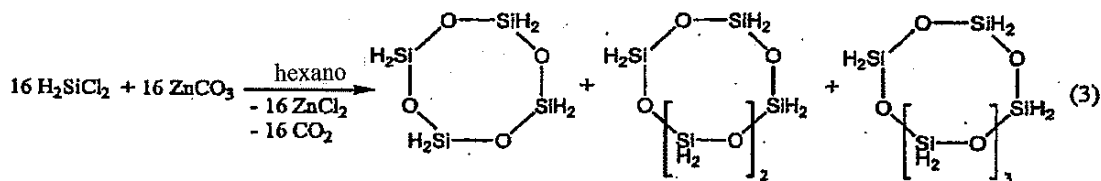
Con el fin de iniciar la hidrólisis de halogenosilano en la práctica, es suficiente ya con una pequeña concentración de protones. En el caso de un control de la hidrólisis exclusivamente con un carbonato metálico, éste sirve como donante de agua controlado y como captador de cloruro de hidrógeno, bajo formación de los correspondientes cloruros de metales, véase la ecuación (2), que describe el procedimiento con ayuda de los carbonatos de los metales Li ($x = 2$), Ca y Zn ($x = 1$) empleados de manera preferida:



Factores de influencia utilizados de acuerdo con la invención para el control de la hidrólisis con sales de metales son el tipo de los iones metálicos utilizados, los aniones empleados, la proporción de agua química y físicamente ligada en la sal metálica y las propiedades del disolvente orgánico utilizado, en particular la polaridad.

En calidad de disolventes para la reacción pasan a emplearse, de manera preferida, disolventes apróticos, de manera particularmente preferida tolueno, n-hexano, n-pentano, éter de petróleo, tetrahidrofurano, dioxano, éster etílico del ácido acético y glimas y mezclas de estos disolventes. Con el fin de evitar reacciones secundarias, el disolvente es, en la medida de lo posible, anhidro y tiene preferiblemente un contenido en agua máximo inferior a

- 0,1%, de manera particularmente preferida inferior a 0,01%. Resultados particularmente buenos se alcanzaron con disolventes apróticos, no polares, en particular n-hexano, tolueno, ciclohexano, n-pentano, n-heptano. En los disolventes apróticos polares tales como, p. ej., éster etílico del ácido acético y THF, se produce la formación de ciclos mayores con $n > 6$.
- 5 En calidad de cationes de las sales de metales se prefieren iones de litio, cobre (II) y metálicos de un metal del 2º grupo principal o del 2º grupo secundario del Sistema Periódico de los Elementos tales como, p. ej., Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , siendo particularmente preferidos Li^+ , Zn^{2+} y Ca^{2+} . Menos preferido es Mg^{2+} .
- 10 En calidad de aniones de las sales de metales se prefieren iones hidrógeno-carbonato y carbonato. Bajo la acción de protones, éstos se descomponen en agua y dióxido de carbono gaseoso. Mediante la disipación del dióxido de carbono, el equilibrio de la reacción se desplaza ventajosamente hacia el lado del producto.
- 15 El procedimiento se lleva a cabo en condiciones casi anhidras. Las sales de metales empleadas, en particular carbonatos e hidrógeno-carbonatos son, por lo tanto, anhidras en la medida de lo posible (preferiblemente por debajo de 1%, de manera particularmente preferida por debajo de 0,1% de H_2O) y están exentas de impurezas hidróxido en la medida de lo posible.
- 20 Las sales de metales elegidas tienen ventajosamente una basicidad limitada e iones de metales duros que ejercen un efecto de molde en el proceso de hidrólisis/condensación del dihalogenosilano. Las sales son también estables en redox frente al enlace silicio-hidrógeno de los anillos de siloxano.
- 25 En disolventes apolares, carbonato de calcio, litio y zinc se adecuan particularmente para el control de la hidrólisis. Al emplear hidróxido-carbonato de magnesio de carácter básico, con contenido en agua ($4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – denominado frecuentemente carbonato de magnesio básico) y el carbonato de sodio de carácter más fuertemente básico, se manifiestan reacciones secundarias indeseadas. El efecto demasiado básico de las sales mencionadas en último lugar determina un ataque nucleófilo indeseado sobre los enlaces silicio-hidrógeno. Sin embargo, es posible el empleo de carbonato de magnesio puro y exento de hidróxido.
- 30 En calidad de dihalogenosilano pasa a emplearse, preferiblemente, diclorosilano H_2SiCl_2 y H_2SiF_2 , así como, de manera algo menos preferida, también dibromosilano H_2SiBr_2 . El diclorosilano se prepara en grandes cantidades para la industria de los semiconductores y, por lo tanto, ventajosamente es un producto de partida económico.
- 35 El dihalogenosilano se hidroliza preferiblemente con 0,5 a 2, de manera particularmente preferida con 0,75 a 1,25 equivalentes molares (referido al halogenosilano) de sal metálica para formar el ciclosiloxano deseado. Preferiblemente, se emplean 20 mmol de H_2SiCl_2 por cada 10 ml a 80 ml de disolvente, preferiblemente 15 ml a 25 ml de disolvente.
- 40 Los siloxanos cíclicos $(\text{H}_2\text{SiO})_n$ preparados con el procedimiento de acuerdo con la invención son estables al almacenamiento en disolución.
- 45 La formación de tamaños del anillo menores discurre preferiblemente a bajas temperaturas. Otro motivo para llevar a cabo la reacción bajo enfriamiento es el bajo punto de ebullición del diclorosilano (8,9°C). La síntesis se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -80 a +40°C, preferiblemente -70 a +10°C, de manera particularmente preferida -20°C a +5°C. Particularmente en el caso de anillos pequeños ($n = 3$ a 6, en particular en el caso de $n = 3$), la temperatura se elige por debajo de 10°C, preferiblemente -70 a -0°C. Dado que la reacción es exotérmica, la mezcla de reacción se enfría a la temperatura correspondiente, preferiblemente con un baño de hielo o con una mezcla de alcohol/hielo seco.
- 50 La mezcla de carbonato de zinc en calidad de sal metálica y hexano o tolueno como disolvente proporcionó los mejores resultados, ecuación (3):



Según la reacción descrita, las sales inorgánicas se separan, p. ej., mediante decantación o filtración.

- 5 En una ejecución particularmente ventajosa del procedimiento, para la preparación selectiva de ciclohexasiloxano (H_2SiO_6) el disolvente es separado, al menos en parte, después de la reacción arriba descrita (después de la separación de las sales) y, a continuación, se agrega de nuevo disolvente.

10 Sorprendentemente, mediante una simple concentración y subsiguiente dilución se alcanza una reacción por transposición de los anillos de cicloxiloxano más pequeños (H_2SiO_4) y (H_2SiO_5) para dar ciclohexasiloxano (H_2SiO_6) y, por consiguiente, se posibilita una síntesis muy selectiva de ciclohexasiloxano (H_2SiO_6).

15 La separación del disolvente tiene lugar preferiblemente mediante una destilación, de manera particularmente preferida una destilación en frío a una temperatura en torno a la temperatura ambiente (inferior a 40°C , preferiblemente inferior a 25°C) y un vacío (una presión menor que 100 hPa, preferiblemente menor que 10 hPa).

20 Después de la separación por destilación del disolvente, se presenta un líquido transparente y después de adición renovada de disolvente, preferiblemente n-hexano, se obtiene el producto principal ciclohexasiloxano (H_2SiO_6), con una proporción de bastante más de 90%. Esta observación confirma que en el caso del siloxano hexámero se debe tratar de una molécula relativamente estable. Los homólogos del anillo más pequeños se acumulan en torno a éste. Esta es una vía totalmente nueva para acceder de forma preestablecida a un tamaño del anillo de cicloxiloxano del tipo (H_2SiO_6).

25 En el caso de la separación provisional del disolvente, el hexámero parece formarse como un producto intermedio meta-estable. Este reacciona por transposición, en el caso de ausencia de disolvente, lentamente para formar homólogos del anillo superiores. Por lo tanto, preferiblemente después de la separación del disolvente se agrega de nuevo disolvente de forma inmediata o, al menos, en el espacio de 30 min, preferiblemente en el espacio de 5 min.

30 La adición renovada de disolvente conduce a una extinción del proceso de transposición. Si el disolvente se elimina durante un espacio de tiempo mayor que 1 hora, se forman de manera desventajosa impurezas por parte anillos de cicloxiloxano superiores con $n > 6$.

35 El ciclohexasiloxano (H_2SiO_6) generado y preparado de forma tan selectiva, es estable al almacenamiento en disolución.

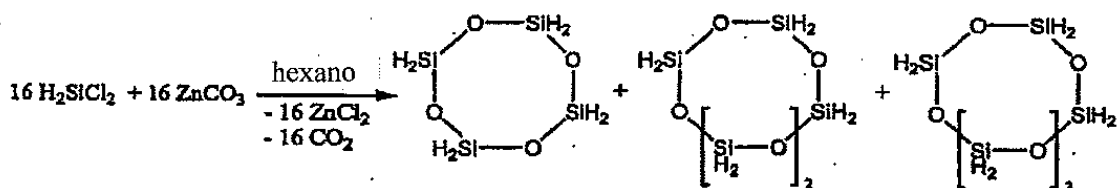
En calidad de disolventes para la reacción de transposición para formar (H_2SiO_6) se emplea preferiblemente un disolvente aprótico apolar, de manera particularmente preferida n-hexano, n-pentano, ciclohexano o tolueno.

40 Para la reacción de transposición, el halogenosilano empleado originalmente se disuelve, después de la separación del disolvente, preferiblemente en 0,25 ml a 1 ml, de manera particularmente preferida 0,4 a 0,6 ml por cada mmol.

45 La invención se explica más detalladamente en lo sigue mediante ejemplos de realización. Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo gas protector con la técnica Schlenk.

Se utilizaron materiales de partida adquiribles en el comercio y éstos se secaron según prescripciones de laboratorio correspondientes.

50 Ejemplo de realización 1: Preparación de cicloxiloxanos del tipo (H_2SiO_n), $n = 4-6$ en n-hexano con carbonato de zinc:



En un tubo Schlenk (100 ml) con varilla agitadora magnética se disponen bajo enfriamiento con hielo 2,51 g (20 mmol) de carbonato de zinc en 40 ml de n-hexano. A través de un tabique se agregan, con una jeringuilla, 4,23 ml (20 mmol de diclorosilano) de una mezcla al 40% a base de n-hexano y diclorosilano. Después de finalizar el desprendimiento de gas, el sólido (principalmente ZnCl_2 y ZnCO_3 en exceso) se separa por filtración de la disolución a través de una frita de Schlenk, y la disolución se examina por espectroscopía de RMN (resonancia magnética nuclear – DPX 400 Avance de la razón social Bruker, Rheinstetten, Alemania, según el método DEPT 135) así como mediante GC-MS (HP 5890 serie II acoplada con un detector selectivo de masa HP 5971, empleo de una columna de polimetilpolisiloxano (30 m * 0,25 mm * 0,25 μm), temperatura del inyector y del detector, 180°C). El sólido se lava varias veces con n-hexano y se seca, con el fin de eliminar eventuales restos de siloxano adheridos.

Espectro de ^{29}Si -RMN:

δ (H_2SiO)₄ = -46,6 ppm, δ (H_2SiO)₅ = -48,4 ppm, δ (H_2SiO)₆ = -48,7 ppm,

Relación tetramero (H_2SiO)₄: pentámero (H_2SiO)₅: hexámero (H_2SiO)₆:
17,5%: 14,0% : 68,5%

Espectro de ^1H -RMN:

δ (H_2SiO)₄ = aprox. 4,9 ppm, δ (H_2SiO)₅ = aprox. 4,8 ppm, aprox. δ (H_2SiO)₆ = 4,7 ppm

Caracterización por GC-MS:

183 m/z (H_2SiO)₄; 229 m/z (H_2SiO)₅; 275 m/z (H_2SiO)₆

a un tiempo de retención de t = 10,575 min.

Los resultados del análisis demuestran que, en el caso del producto sintetizado se trata de los ciclosiloxanos del tipo (H_2SiO)_n, n = 4-6 deseados con una muy elevada pureza (mínima de 98%).

Ejemplo de realización 2: Preparación de ciclosiloxanos del tipo (H_2SiO)_n en tolueno con carbonato de zinc:

En un tubo Schlenk (100 ml) con varilla agitadora magnética se disponen bajo enfriamiento con hielo 2,51 g (20 mmol) de carbonato de zinc en 40 ml de tolueno. A través de un tabique se agregan, con una jeringuilla, 4,23 ml (20 mmol de diclorosilano) de una mezcla al 40% a base de tolueno y diclorosilano. Después de finalizar el desprendimiento de gas, el sólido se separa por filtración de la disolución a través de una frita de Schlenk, y la disolución se examina por espectroscopía de RMN, tal como se describe en el Ejemplo de realización 1.

Espectro de ^{29}Si -RMN:

δ (H_2SiO)₄ = -47,0 ppm, δ (H_2SiO)₅ = -48,6 ppm, δ (H_2SiO)₆ = -48,8 ppm,
homólogos superiores a δ = -48,9 ppm, δ = -49,0 ppm y δ = -50,0 ppm.

Los resultados del análisis demuestran que en el caso del producto sintetizado se trata de los ciclosiloxanos del tipo (H_2SiO)_n, n = 4-6 (~ 95%) deseados, pudiéndose detectar pequeñas impurezas (4-5%) de homólogos del anillo superiores.

Ejemplo de realización 3: Preparación de ciclosiloxanos del tipo (H_2SiO)_n en acetato de etilo con carbonato de calcio:

En un tubo Schlenk (100 ml) con varilla agitadora magnética se disponen bajo enfriamiento con hielo 2,0 g (20 mmol) de carbonato de calcio en 40 ml de acetato de etilo (éster etílico del ácido acético). A través de un tabique

se agregan, con una jeringuilla, 4,23 ml (20 mmol de diclorosilano) de una mezcla al 40% a base de éster etílico del ácido acético y diclorosilano. Después de finalizar el desprendimiento de gas, el sólido se separa por filtración de la disolución, y ésta se examina por espectroscopía de RMN, tal como se describe en el Ejemplo de realización 1.

5

Espectro de ^{29}Si -RMN:

δ (H_2SiO_4) = -46,6 ppm, δ (H_2SiO_5) = -47,9 ppm, δ (H_2SiO_6) = -48,3 ppm, homólogos superiores a δ = -48,4 ppm, δ = -48,5 ppm, δ = -49,5 ppm

10

Relación tetrámero (H_2SiO_4): pentámero (H_2SiO_5): hexámero (H_2SiO_6):
20,4%: 24,0%: 55,6%.

Los resultados del análisis demuestran que en el caso del producto sintetizado se trata de los ciclosiloxanos del tipo (H_2SiO_n), n = 4-6 (aproximadamente 85%) deseados, pero éstos están impurificados con homólogos del anillo superiores (aproximadamente 15%).

15

Ejemplo de realización 4: Preparación de ciclosiloxanos del tipo (H_2SiO_n) en acetato de etilo con carbonato de litio:

En un tubo Schlenk (100 ml) con varilla agitadora magnética se disponen bajo enfriamiento con hielo 1,48 g (20 mmol) de carbonato de litio en 40 ml de acetato de etilo. A través de un tabique se agregan, con una jeringuilla, 4,23 ml (20 mmol de diclorosilano) de una mezcla al 40% a base de éster etílico del ácido acético y diclorosilano. Después de finalizar el desprendimiento de gas, el sólido se separa por filtración de la disolución a través de una frita de Schlenk.

20

Espectro de ^{29}Si -RMN:

δ (H_2SiO_4) = -46,6 ppm, δ (H_2SiO_5) = -48,0 ppm, δ (H_2SiO_6) = -48,3 ppm, homólogos superiores a δ = -48,5 ppm, δ = -49,5 ppm, δ = -49,7 ppm

25

Relación tetrámero (H_2SiO_4): pentámero (H_2SiO_5): hexámero (H_2SiO_6):
24,7%: 53,4%: 21,9%.

Los resultados del análisis demuestran que en el caso del producto sintetizado se trata de los ciclosiloxanos deseados (aproximadamente 85%), pero éstos están impurificados con homólogos del anillo superiores (aproximadamente 15%).

30

Ejemplo de realización 5: Preparación de (H_2SiO_n) en n-hexano con carbonato de zinc:

En un tubo Schlenk (100 ml) con varilla agitadora magnética se disponen bajo enfriamiento con hielo 2,51 g (20 mmol) de carbonato de zinc en 40 ml de n-hexano. A través de un tabique se agregan, con una jeringuilla, 4,23 ml (20 mmol de diclorosilano) de una mezcla al 40% a base de n-hexano y diclorosilano. Después de finalizar el desprendimiento de gas, el sólido se separa por filtración de la disolución a través de una frita de Schlenk, y el disolvente se separa por medio de una destilación en frío (generación de vacío con nitrógeno líquido, temperatura ambiente y presión menor que 100 hPa). Al cabo de 5 min, se añadió nuevo n-hexano y a continuación tuvo lugar la caracterización por medio de espectroscopía de RMN tal como se describe en el Ejemplo de realización 1 (rendimiento 57,6%).

35

40

Espectro de ^{29}Si -RMN:

δ (H_2SiO_6) = -48,8 ppm

45

Espectro de ^1H -RMN:

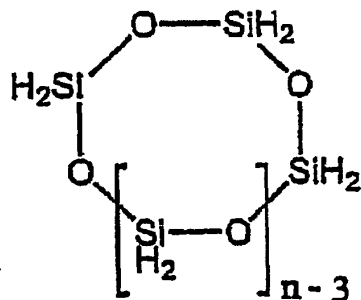
δ (H_2SiO_6) = aprox. 4,7 ppm

50

Los datos de RMN demuestran que el compuesto deseado (H_2SiO_6) está presente con una pureza mayor que 95%.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la preparación de ciclosiloxanos del tipo



en donde n es igual a o mayor que 3,
mediante reacción:

- 10 a.) de un halogenosilano del tipo H₂SiX₂ con X = halógeno, con
b.) una sal de litio, sal de cobre (II) o una sal de un metal del 2° grupo principal o del 2° grupo secundario del Sistema Periódico de los Elementos o de una mezcla de estas sales,
en donde la reacción se lleva a cabo en un disolvente aprótico.

- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el anión de la sal metálica es carbonato o hidrógeno-carbonato.

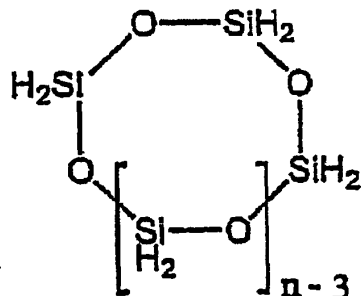
3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la sal metálica se selecciona de carbonato de zinc, carbonato de calcio, carbonato de litio, carbonato de cobre, carbonato de magnesio.

- 20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el halogenosilano es diclorosilano.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura de -80 a 40°C, preferiblemente -70 a +10°C.

- 25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el disolvente se selecciona de n-hexano, n-pentano, éster etílico del ácido acético, tetrahidrofurano, dioxano, tolueno, ciclohexano, glima y mezclas de estos disolventes.

- 30 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, para la síntesis selectiva de



caracterizado porque después de la reacción, el producto se concentra mediante la separación, al menos parcial, del disolvente y, a continuación, se diluye de nuevo mediante adición renovada de disolvente.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la separación del disolvente se lleva a cabo por destilación a una temperatura inferior a 40°C y una presión menor que 100 hPa.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque después de la separación del disolvente se añade de nuevo disolvente en el espacio de 30 min.