

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMANIA



(11) Nr. brevet: **109207 B1**
(51) Int.Cl.⁵ C 08 L 23/16;
C 08 L 23/12; C 08 L 61/06;
C 08 L 91/00

BREVET DE INVENTIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **94-00564**

(22) Data de depozit: **06.04.94**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.94 BOPI nr. 12/94

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4271049; RO 101523

(71) Solicitant: **Institutul de Cercetări Chimice, ICECHIM, București, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Boborodea Miltiade, Toader Marina, Boborodea Carmen, Hoge Rodica, Grosariu Gheorghita,
Chirătescu Marin, Crișan Liviu, RO**

(54) Elastomeri termoplastici poliolefinici și procedeu de obținere a acestora

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la elastomeri termoplastici poliolefinici, ce constau din recepturi complexe, pe bază de cauciuc etilen-propilen-dienic și polipropilena, utilizați pentru repere auto, izolații, cabluri, țevi, furtune și bunuri de larg consum. Procedeu de obținere constă în amestecarea intensivă, în topitură, la viteze de forfecare mari, a tuturor componentelor, introduși, împreună sau într-o anumită ordine, în utilaje specifice, la temperaturi cuprinse între 170 și 210°C și timp minim de amestecare 4 min, când are loc vulcanizarea fazei elastomerice și

dispersarea acesteia, în matricea de polipropilenă, urmată sau nu de remalaxarea cu plastifianți. Elastomerii termoplastici poliolefinici, obținuți conform invenției, prezintă următoarele avantaje: se pot realiza sortimente cu durități între 80°Shore A și 60°Shore D, în funcție de proporția materiilor prime de bază și de formularea recepturilor; se prelucrează pe utilaje specifice materialelor plastice (mașini de injecție și extrudere); se pot prelucra.

Revendicări: 3

RO 109207 B1



Prezenta invenție se referă la elastomeri termoplastici, poliolefinici, pe bază de elastomer etilen-propilen-dienic și polipropilena, cu utilizări în obținerea reperelor auto, pentru izolații cabluri, țevi, tuburi, furtune, bunuri de larg consum și la un procedeu de obținere al acestora.

Din literatura de brevete, se cunosc o serie de compoziții complexe, cu caracter elasto-plastic, conținând, în principal, poliolefine (cel mai des polipropilena) și cauciucuri naturale sau sintetice (cel mai des EPDM).

Obținerea acestora se face obișnuit, prin procedeul denumit "vulcanizare dinamică", ce constă în vulcanizarea completă, a componentului elastomeric, în timpul amestecării intensive, în topitură, la viteze de forfecare mari, cu poliolefina, utilizând diferite sisteme de vulcanizare (pe bază de sulf, peroxizi organici, rășini fenolice).

Compoziții rețetei se introduc în malaxor, la o temperatură care permite menținerea poliolefinei, în stare topită și se omogenizează continuu, un timp suficient pentru realizarea reacției de vulcanizare.

Pentru îmbunătățirea proprietăților în receptură, se mai pot folosi negru de fum sau umpluturi albe, ulei de extindere, antioxidanți și stabilizatori UV.

Utilajele de prelucrare adecvate sunt amestecătorul Banbury, Brabender sau alte tipuri de amestecătoare continue.

Din păcate, aceste compoziții nu corespund integral tuturor exigențelor practice, impuse de anumite domenii de utilizare și, ca atare, în prezent se manifestă un interes permanent, pentru realizarea de produși caracterizați prin valori cât mai mari ale rezistenței la tracțiune, alungirii la rupere, durității, rezistenței la fisurare și sfâșiere, flexibilității la temperaturi scăzute, având în același timp o stabilitate termică, ridicată.

Elastomeri termoplastici, poliolefinici, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că sunt constituiți din:

- 30 ... 70 părți în greutate elastomer etilen-propilen-dienic parțial cristalin, de preferință, sub formă de peleți, având un conținut maxim de 35% propilenă, viscozitate Mooney (1+4) la 125°C de 50 ... 70 și M_v în

domeniul 100 000 ... 200 000.

- 70 ... 30 părți în greutate polipropilenă izotactică cu temperatura de topire $T_i > 165^\circ\text{C}$, I.P. $< 3,5$ g/10 min și M_v în domeniul 200 000 ... 400 000.

- 1,8 ... 11 părți în greutate (6 ... 15 % față de elastomer) rășini de tip metilolfenolice termoreactive simple sau bromurate.

- 0 ... 3 părți în greutate ZnO

- 0 ... 3 părți în greutate $\text{SmCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- 0 ... 60 părți în greutate umpluturi de tipul negru de fum caolin, carbonat de calciu, talc sau alte umpluturi specifice.

- 0 ... 100 părți în greutate uleiuri de extindere, preferate fiind uleiurile parafinice și naftenice.

- 0,1 ... 1 părți în greutate stabilizatori de tip fosfiți organici și antioxidanți de tip fenoli substituiți ca atare sau în amestec.

- 1 ... 30 părți în greutate lubrefianți de tipul acid stearic, ceară parafinică cu punct de topire 75° parafină clorosulfonată, ceară polietilenică cu $M_v < 20$ 000.

Procedeul pentru realizarea elastomerilor termoplastici, poliolefinici, conform invenției, constă în amestecarea în topitură, la viteze de forfecare, mai mari de 2 000 sec^{-1} (realizate în malaxoare discontinue, continue sau extrudere cu două șnecuri corotative) a tuturor componentelor recepturii, introduși împreună sau într-o anumită ordine, la temperaturi cuprinse între 170 și 220°C și timpi minimi de amestecare de 4 min, până la vulcanizarea completă a fazei elastomere, urmată sau nu de o remalaxare la 170 ... 220°C, timp de 2 min, cu adăugare de plastifianți, după care produsul se granulează.

Procedeul pentru realizarea etilen-propilen-oxidului ETP-O se poate executa și în trei etape distincte.

În prima etapă, se obține, prin malaxare, la 120 ... 140°C, timp de 3 ... 6 min, un preamestec format din 100 părți în greutate elastomer, 20 ... 80 părți în greutate umpluturi (negru de fum, caolin, talc, cretă, CaCO_3 , etc.), 20 ... 120 părți în greutate uleiuri de extindere (parafinic sau naftenic), 0 ... 5 părți în greutate ZnO, 0,2 ... 1,2 părți în greutate stabilizatori, 1 ... 2 părți în greutate lubrefianți.

În etapa a doua, se malaxează, la 180 ... 210°C, timp de 4 ... 7 min, preamestecul respectiv, împreună cu anumite cantități de polipropilenă și rășină, astfel ca în produsul final, să se realizeze un raport EPDM/i-PP de la 3:7 la 7:3, cu un conținut în rășină de 6 ... 15 față de elastomer.

În etapa a treia, se remalaxează, la 170 ... 200°C, timp de 2 ... 3 min, în prezență de 3 ... 15 părți în greutate plastifianți și lubrifianți externi.

Prin aceste amestecări intensive, la viteze de forfecare mai mari de 2 000 sec.⁻¹ elastomerul este vulcanizat complet, iar apoi este fin dispersat, sub formă de particule de cauciuc vulcanizat, în matricea continuă de polipropilenă.

Proprietățile acestei clase noi variază de la cele ale elastomerilor vulcanizați, până la cele ale termoplastelor cu rezistență mare la soc, la temperaturi scăzute.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- utilizarea elastomerului EPDM parțial cristalin, de preferință, sub formă de fulgi, permite obținerea ETP-O și pe utilaje continue, de mare productivitate (malaxoare continue de tip Farrell sau extrudere cu două șnecuri corotative), ceea ce conduce la reducerea consumurilor energetice, în fabricație. În același timp, dispersarea foarte fină a elastomerului vulcanizat se realizează mult mai

eficient și ușor, în timp de malaxare mai mic, decât în cazul cauciucului balotat, conducând astfel la obținerea unor amestecuri omogene.

2. Prelucrarea ETP-O se poate face prin tehnologii și utilaje de mare productivitate, identice cu cele pentru materialele termoplastice (injecție, extrudere, suflare, etc.), în timp ce procesul de vulcanizare, etapă indispensabilă, poluantă și foarte scumpă, în prelucrarea cauciucului, este complet eliminată. Consecințele eliminării fazei de vulcanizare sunt:

a) posibilitatea valorificării, prin reprelucrare, atât a deșeurilor din procesul de prelucrare, cât și a reperelor uzate, economisind astfel materia primă.

b) protecția mediului ambiant.

- reperatele obținute din ETP-O au un tușeu plăcut și sunt lipsite de miros.

- întrucât ETP-O sunt obținuți și cu umpluturi albe (talc, cretă, caolin etc.) pot fi realizați și colorați în masă, în culori pastel, ceea ce le conferă un aspect plăcut extinzându-le domeniile de utilizare, la bunuri de larg consum, jucării, articole de sport etc.

În continuare, se prezintă câteva exemple nelimitative de realizare a invenției.

Mai jos, se dau materialele folosite în exemple și caracteristicile acestora.

A. Cauciuc etilen-propilen-dienic (EPDM) marca ROMTER, produs de SC ARPECHIM SA Pitești.

Caracteristica	Loturi	
	A ₁	A ₂
- conținut în propilenă, %	31	28
- conținut în ENB %	3,8	4
- conținut în gel (ciclohexan la 30°C), %	6,6	8,9
- vâscozitatea Mooney (1+4) la 125°C	61	57
- punct de topire (DTA), °C	42	44
- masa moleculară medie vâscozimetrică, M _v	151 800	116 500
- forma de prezentare	peleți	peleți

B. Polipropilenă sortiment F 401 produs de SC PETROTEL SA Ploiești

Caracteristica	Loturi	
	B ₁	B ₂
- indice de fluiditate, I.F., g/10 min.	2,46	2,76
- punct de topire (DTA), °C	167	168
- masa moleculară medie vâscozimetrică, M _v	255	248
- conținut izotactic, fracție neextrasă în heptan la fierbere, %	300	300
- rezistența la tracțiune la rupere, MPa	99	98
- alungirea la rupere, %	23,7	21,3
- densitatea la 23°C, g/cm ³	735	613
	0,909	0,904

C. Rășină *p*-octil-fenolformaldehidică termoreactivă tip R 7530 E produsă de CECA SA ATOCHEM Franța.

- aspect: solzi galbeni
- densitate: 0,97 ... 1,05 g/cmc 5
- punct de înmuiere în bilă: 80 ... 90°C

- indice de aciditate: 30 ... 50 mg KOH/g probă
- grupe metilol: 7,5 ... 9,5% 10
- cenușă: maxim 0,1 %
- rășina prezintă solubilitate excelentă în hidrocarburi alifaticе, aromatice, solvenți clorurați și cetone.

D. Rășina *p*-octil-fenolformaldehidică bromurată termoreactivă. 15

Tip R 7502 produsă de CECA SA ATOCHEM Franța
- aspect: bucăți galbene - brun
- densitate: 1,0 ... 1,05 g/cmc 20
- punct de înmuiere în bilă: 80 ... 95°C

- indice de aciditate: 40 ... 60 mg KOH/g probă
- grupe metilol: 9 ... 12% 25
- cenușă: maxim 0,05%
- rășina este insolubilă în apă și solubilă în hidrocarburi alifaticе și aromatice, solvenți clorurați și cetone.

E. Oxid de zinc, puritate 99,5% 30

Produs de CHIMOFAR București
F. Clorură stanoasă SnCl₂ · 2H₂O puritate minim 98% produsă de CHIMOFAR București

G. Negru de fum produs de ARPECHIM SA Pitești sortiment FEF

- adsorbție iod: 48,4 mg/g
- adsorbție DBP: 112 ml/100 g
- pH: 7,2
- umiditate: 0,85%

H. Caolin: silicat de aluminiu hidratat, produs pur fabricat de LOBA-CHEMIE Austria

I. Uleiuri de extindere:

I₁ - ulei parafinic selecționat produs de SC ASTRA SA Ploiești
- vâscozitate cinematică la 40°C: 38,93 cSt

15
- densitate d = 0,887 g/cmc
15

- punct de inflamabilitate Cleveland: 200°C

I₂ - ulei naftenic produs de SC ASTRA SA Ploiești

- punct de inflamabilitate Cleveland: 240°C

- vâscozitatea la 100°C: 18,7°E

J. Acid stearic

- produs de CHIMOFAR București

- aspect: granule albe

- temperatura de topire 54°C

- indice de iod: 4 g iod / 100 g

- indice aciditate: 205 ... 215 mg KOH/g

K. Antioxidanți de tip fenoli substituiți ca atare sau în ameste cu Tris (2,4 diterț-butilfenil) fosfit.

L. Bioxid de titan - 820 produs BAYER

- greutate specifică: 4,2 g/cmc
- absorbție ulei: 26,7 %
- umiditate: 0,7%

M. Ceară polietilenică TIMWAX PE produs de SOLVENTUL Timișoara

- densitate: 0,93 g/cmc
- masă moleculară medie numerică:

800 ... 1000

- punct de înmuiere 100 ... 110°C

În tabelul 1, se prezintă rețeturile corespunzătoare exemplelor date, având componenții exprimați în părți în greutate.

Modul de lucru Exemplele 1 ... 5 au fost realizate pe un malaxor de laborator, având capacitatea cuvei de 85 cmc și turația rotorilor de 80 rot/min. La atingerea temperaturii de 180°C, s-au introdus în malaxor cantitățile conform rețetei de EPDM, *i*-PP, acid stearic și ZnO și s-au malaxat timp de 5 min, după care s-a introdus cantitatea de rășină și s-a continuat malaxarea, timp de încă 4 min. Descărcarea șarjei s-a făcut la temperatura de 215°C.

Exemplul 6 s-a realizat pe un malaxor cu capacitatea de 250 cmc. La temperatura de 180°C, s-au introdus în malaxor cantitățile conform rețetei de EPDM, *i*-PP, negru de fum, ulei, Zn O și s-au malaxat timp de 5 min, apoi s-a introdus cantitatea de rășină malaxându-se în continuare încă 4 ... 5 min până la atingerea temperaturii de 220°C când s-a descărcat.

Exemplul 7 s-a realizat pe același utilaj ca în exemplul 6. La temperatura de 180°C, s-au introdus în malaxor, conform rețetei, mai întâi cantitățile de EPDM, *i*-PP și ZnO și s-au malaxat timp de 5 min, apoi s-a introdus cantitatea de rășină, conținând malaxarea 4 ... 5 min, după care s-a introdus cantitatea de SnCl₂ 2H₂O malaxându-se încă 2 min. S-a descărcat șarja, s-a răcit, s-a granulat și s-a remalaxat, la 190 ... 210°C, la turația rotorilor de 160 rot/min adăugându-se cantitatea corespunzătoare, din rețetă, de lubrefianți (plastifianți).

Tabelul 1

Exemplul	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C	D	E	F	G	H	I ₁	I ₂	J	K	L	M
1	30	-	70	-	3,36	-	0,6	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-
2	40	-	60	-	4,5	-	0,8	-	-	-	-	-	0,4	-	-	-
3	50	-	50	-	5,63	-	1,0	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-
4	60	-	40	-	6,0	-	1,2	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-
5	70	-	30	-	7,84	-	1,4	-	-	-	-	-	0,7	-	-	-
6	-	42	-	58	4,2	-	0,8	-	10,0	-	42,0	-	-	-	-	-
7	-	60	-	40	-	6,0	0,2	1,0	-	-	-	-	-	-	-	3,0
8	-	60	-	40	-	6,0	3,0	1,0	10,0	-	5,0	-	0,6	-	-	1,0
9	40	-	60	-	-	4,0	0,8	0,67	15,0	-	50,0	-	-	0,1	-	3,0
10	63	-	37	-	-	6,3	1,26	1,1	23,2	-	-	50,3	-	0,34	-	3,1
11	47	-	53	-	-	4,7	0,94	0,76	-	15,0	30,0	-	0,5	0,3	5,0	-

Exemplul 8 s-a realizat pe un malaxor cu capacitatea cuvei de 2 l, având doi rotori cu profil specific, pentru poliolefine cu pasul elicei de 144 mm și respectiv 85 mm. La 180°C, s-au introdus, la început, cantitățile de EPDM, *i*-PP, negru de fum, ulei, ZnO, acid stearic și s-au malaxat, timp de 5 min. Apoi s-a introdus cantitatea de rășină și s-a continuat malaxarea, timp de 4 ... 5 min, după care s-a introdus cantitatea de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și s-a malaxat încă 2 min. Sarja s-a descărcat, s-a răcit, granulat și s-a reintrodus în malaxor, pentru remalaxare ca în exemplul 7.

Exemplul 9 s-a realizat pe același utilaj ca în exemplul 8.

Conform rețetei, s-au introdus la 180°C, la început cantitățile de EPDM, *i*-PP, negru de fum, ulei, ZnO și antioxidanți și s-au malaxat, timp de 5 min. Apoi s-a introdus cantitatea de rășină și s-a continuat malaxarea, timp de 4 ... 5 min, după care s-a introdus cantitatea de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și s-a malaxat încă 2 min. Sarja obținută a fost descărcată, prelucrată și remalaxată, ca în exemplul 7.

Exemplul 10 s-a realizat pe același utilaj din exemplul 8. La 180°C s-au introdus, împreună, cantitățile corespunzătoare de EPDM, *i*-PP, negru de fum, ZnO, antioxidanți, rășină și 2/3 din cantitatea totală de ulei naftenic, conform rețetei, și s-au malaxat timp de 5 min. Apoi s-a introdus cantitatea indicată de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și s-a continuat malaxarea, timp de 2 min. S-a introdus cantitatea rămasă de ulei (1/3 din cantitatea totală dată în rețetă) și s-a malaxat, în continuare, un timp suplimentar de 2 min. Sarja s-a descărcat, s-a tratat și ramalaxat similar cu exemplul 7.

Exemplul 11 s-a realizat pe același utilaj ca în exemplele 1 ... 5. În cuva malaxorului încălzit la 180°C, s-au introdus, conform rețetei, EPDM, *i*-PP, ZnO, caolin, ulei și TiO_2 și s-au malaxat timp de 4 min, apoi s-a introdus rășina malaxându-se în continuare 4 min, după care s-a introdus $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ malaxându-se încă un minut. Sarja s-a descărcat și s-a reintrodus în malaxor, împreună cu ceara polietilenică, remalaxându-se încă 2 min, la 190 ... 200°C.

Procedee de obținere a elastomerilor termoplastici poliolefinici, conform invenției, permite și realizarea, într-o primă etapă, a

unor preamestecuri pe bază de EPDM.

În a doua etapa preamestecul este introdus în procesul de malaxare împreună cu cantitățile necesare de polipropilenă și rășină, calculate astfel ca în produsul final să se realizeze un anumit raport EPDM/PP și să se finalizeze reacția de vulcanizare.

Eventual, poate exista și o a treia etapă de remalaxare în prezență de lubrefienți și plastifianți. În acest sens, în continuare se dau următoarele exemple:

Exemplul 12. În vederea obținerii unui preamestec pe bază de EPDM, într-un malaxor identic cu cel din exemplul 8, la temperatura de 130°C, s-a introdus o șarjă având următoarea compoziție:

EPDM	100 părți greutate
ulei UPS	62,3 părți greutate
negru de fum	30 părți greutate
ZnO	2 părți greutate
acid stearic	0,5 părți greutate
antioxidanți	0,9 părți greutate

și s-a remalaxat timp de 6 min. Apoi șarja s-a descărcat, s-a răcit și s-a granulat.

În faza a doua, în același malaxor de 2 l, la temperatura de 180°C, s-au introdus 124 părți în greutate preamestec obținut ca mai sus împreună cu 70 părți PP și s-au malaxat timp de 5 min. După aceea s-au introdus pe rând 6,2 părți rășină tip 7530 E, conținând malaxarea timp de 3 min, 1 parte $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ conținând malaxarea timp de încă 2 min, după care șarja s-a descărcat, răcit, granulat și s-a reintrodus în malaxor împreună cu 6,3 părți ceară polietilenică, la 190°C, remalaxându-se un timp de 2 min în vederea plasticizării.

Exemplul 13. Într-un malaxor identic cu cel din exemplul 8, la temperatura de 190°C, s-au introdus: 140 părți în greutate preamestec obținut ca în exemplul 11, împreună cu 40 părți polipropilenă și s-au malaxat timp de 5 min. Apoi s-au introdus 7 părți rășină 7502 și s-a continuat malaxarea timp de 4 min, după care șarja s-a descărcat, răcit, granulat și remalaxat cu 15 părți ceară polietilenică la 190°C timp de 2 min.

Exemplul 14. Într-un malaxor identic cu cel din exemplul 8, la 180°C, s-au introdus 100 părți în greutate preamestec obținut ca în

exemplul 11 împreună cu 73 părți i-PP și s-au malaxat timp de 6 min. Apoi s-au introdus 5 părți rășină 7530 E și s-a continuat malaxarea timp de 5 min, după care șarja s-a descărcat, răcit, granulat și remalaxat la 200°C încă 2 min adăugându-se 6 părți ceară polietilenică.

Proprietățile elastomerilor termoplastici poliolefinici, obținuți în exemplele 1 ... 14 sunt prezentate în tabelul 2.

Pe lângă proprietățile prezentate în tabelul 2, ETP-O se remarcă, în plus și printr-o foarte bună rezistență la oxidare și intemperii, precum și la ozon, acizi, baze și grăsimi. De asemenea, au o foarte bună rezistență la șoc, la temperaturi scăzute.

Elastomerii termoplastici poliolefinici, conform invenției, se folosesc la obținerea prin procedeele clasice de injecție și extrudare, pe utilajele uzuale de prelucrare a materialelor termoplastice, a diferitelor repere, utilizate în cea mai mare parte în industria auto. În acest domeniu aplicațiile ETP-O sunt deosebit de diversificate ele regăsindu-se în toate compartimentele autoturismelor: în compartimentul motor, în habitacul și în exterior.

De asemenea, ETP-O se utilizează:

- ca bunuri de larg consum
- la izolarea cablurilor electrice
- la obținerea tuburilor, țevilor
- ca modificatori de șoc a altor polimeri

Tabelul 2

Proprietăți	Duritate Shore	Densitate	Rezistențe la tracțiune la rupere	Alungire la rupere	Modulul 100%	Rezistența la sfășiere	Tensiunea remanentă	Deformare remanentă la compresie
Metode ASTM	D 2240 Scala A și D	D 792	D 412	D 412	D 412	D 624	D 412	D 635
Temperatura de testare, °C	23	23	23	23	23	23	23	22 ore 100°C
Unități	grade	G cmc	MPa	%	%	N/mm	%	%
Exemplul 1	58 D	-	29,3	560	14,6	108,7	12	-
2	57 D	-	30,8	580	11,4	96,0	14	-
3	56 D	-	29,7	592	9,5	82,0	12	-
4	50 D	-	23,8	480	7,2	60,0	12	-
5	35 D	-	18,0	440	6,0	53,7	8	-
6	40 D	0,950	19,6	580	8,1	48,0	26	50
7	45 D	-	23,4	540	7,0	55,0	15	-
8	50 D	0,965	23,7	460	7,8	65,0	14	-
9	88 A	0,957	11,8	400	8,5	48,2	22	46
10	86 A	0,950	9,6	450	4,2	41,0	22	42
11	78 A	1,020	10,4	410	6,0	56,6	16	55
12	93 A	0,940	19,5	460	6,8	45,3	20	38
13	82 A	0,960	12,0	550	4,0	43,0	12	35
14	93 A	0,949	16,0	500	10,0			