



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89104750.6

[51]Int.Cl⁵

C08L 43 / 04

[45]授权公告日 1994 年 11 月 23 日

[24]颁证日 94.9.25

[21]申请号 89104750.6

[22]申请日 89.7.12

[30]优先权

[32]88.7.13 [33]GB[31]8816657.4

[73]专利权人 BP化学有限公司

地址 英国伦敦

[72]发明人 大卫·约翰·布来恩

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 吴大建

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 可交联甲硅烷基聚合物组合物及其制造方法

[57]摘要

将 4~14 碳直链二元酸和 4~14 碳支链醇的酯加入包括甲硅烷基聚合物和有机金属硅烷醇缩合催化剂的组合物可提高组合物在环境条件下进行交联的趋势。本发明包括在水作用下可交联的组合物及其制法,组合物中包括甲硅烷基聚合物,二元羧酸酯和有机金属硅烷醇缩合催化剂。

权 利 要 求 书

1. 可在水作用下交联的组合物,其中包括:

(A) 甲硅烷烷基聚合物,为含可水解硅烷基的乙烯聚合物,

(B) 4—14 碳直链二元酸和 4—14 碳支链醇的酯,和

(C) 有机金属硅烷醇缩合催化剂。

2. 权利要求 1 的组合物,其中甲硅烷基聚合物是在自由基聚合引发剂存在下于 150—400°C 温度和 1000—4000 巴 (100—400MP_a) 压力下将乙烯和带一个或多个可水解基团的不饱和硅烷化合物共聚而制得的。

3. 权利要求 1 的组合物,其中酯为选自 庚二酸, 辛二酸,丙二酸,戊二酸和己二酸的二元酸的酯。

4. 权利要求 1 的组合物,其中用于形成酯的支链醇选自 2—戊醇,2—乙基戊醇,2—丙醇,2—乙基己醇,2—辛醇,2—乙基辛醇,2—丙基辛醇,2—丁烯基辛醇和 2—戊基辛醇。

5. 权利要求 1 的组合物,其中酯为二(2—乙基己基)己二酸酯。

6. 权利要求 1—6 中任一项的组合物,其中酯与硅烷醇缩合催化剂的 mol 比为 10 : 1—1 : 3。

7. 权利要求 1 的组合物,其中包括:

(A) 乙烯和选自乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三乙酰氧基硅烷的不饱和硅烷的共聚物

(B) 二(2-乙基己基)己二酸酯

(C) 有机金属硅烷醇缩合催化剂。

8. 制取可在水作用下交联的组合物的方法, 其中包括一起混合:

(A) 甲硅烷基聚合物, 为含可水解硅烷基的乙烯聚合物,

(B) 4-14 碳直链二元酸和 4-14 碳支链醇的酯, 和

(C) 有机金属硅烷醇缩合催化剂。

9. 制取可在水作用下交联的组合物的方法, 其中包括一起混合:

(A) 可一起反应形成甲硅烷基聚合物的各成分

(B) 4-14 碳直链二元酸和 4-14 碳支链醇的酯

(C) 有机金属硅烷醇缩合催化剂并且将该混合物置于(A)中各成分可一起反应形成甲硅烷基聚合物的条件下。

说明书

可交联甲硅烷基聚合物组合物及其制造方法

本发明涉及可交联有机聚合物组合物，特别是包括含可水解硅烷基的可交联组合物，该聚合物可热成型制成电缆绝缘套或管等制品，然后将其与水或蒸汽接触而在所谓的“硅烷醇缩合催化剂”存在下交联。

已知含可水解硅烷基有机聚合物可在水作用下并优选在硅烷醇缩合催化剂存在下进行交联。已提出多种生成这类可交联有机聚合物的方法。方法之一是将不饱和有机单体如烯属不饱和或乙烯基单体与含可水解基团的不饱和硅烷化合物共聚。实例见于GB-A-2028831和GB-A-2039513，其中公开了乙烯和烯属不饱和硅烷化合物的可交联共聚物制法，其中在自由基聚合引发剂存在下高温高压将单体聚合。这种共聚方法的另一实例见于GB-A-1415194，其中公开了在聚合条件并优选在高温高压下将乙烯和端部不饱和硅烷化合物并必要时与其它烯属不饱和共单体一起与某些齐格勒催化剂接触制取可交联共聚物的方法。

还已知水和硅烷醇缩合催化剂作用下可交联单体可将不饱和硅烷化合物接枝到预成型聚合材料上而制得。这种接枝方法是将基质聚合物如聚乙烯，带一个或多个可水解基团的不饱和硅烷化合物接枝引发剂和必要时的硅烷醇缩合催化剂一起在可将不饱和硅烷化合物接枝到基质聚合物上的条件下加热。该法实例见于GB-A

-1357549, GB-A-1234034和GB-A-1286460。应用这种接枝反应的工业方法例子为SIOPLAS和MONOSIL方法。

(SIOPLAS和MONOSIL为注册商标)。在SIOPLAS方法中, 基质聚合物在接枝引发剂存在下与不饱和硅烷一起加热并将产品挤出成丸而制成丸状硅烷接枝热塑性聚合物。该丸状聚合物然后与硅烷醇缩合催化剂一起送入热成型工艺而制成成型制品。这些成型制品之后送入水或蒸汽中进行交联。而在MONOSIL法中, 基质聚合物, 不饱和硅烷, 接枝引发剂和硅烷醇缩合催化剂同时送入特殊挤出机中, “就地”接枝后直接挤出可交联产品如电缆或管。这些产品可送入蒸汽或水中于硅烷醇缩合催化剂影响下进行交联。

其它已知带可水解硅烷基团的聚合材料成型方法有“酯基转移”法, 其中带可交换官能团如烷氧基的共聚物(如在乙烯/丙烯酸乙酯共聚物中)或带羧基的共聚物(如在乙烯/乙酸乙烯酯共聚物中)在特殊酯基交换催化剂存在下用适当硅烷化合物处理。

例如, EP-A-4752公开了水溶性硅烷改性链烯-丙烯酸烷基酯共聚物制法, 其中是将链烯-丙烯酸烷基酯共聚物如乙烯-丙烯酸乙酯在有机钛酸酯催化剂如四异丙醇钛存在下与硅烷反应。适当硅烷化合物例子为乙酰氧丙基三甲氧基硅烷, 乙酰氧丙基三乙氧基硅烷, 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷, 乙酰氧丙基三乙氧基硅烷, 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷, 丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷。在酯基转移法的另一例中, 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物与适当硅烷化合物反应, 该化合物带有可水解基团和可与聚合物上乙酸根交

换的酯化羧酸根。适当硅烷化合物为 4-1三(甲)乙氧基甲硅烷基)丁酸(甲)乙酯。

已知聚硅氧烷改性共聚物可在有机钛酸酯催化剂存在下将含链烯-丙烯酸烷基酯共聚物和聚硅氧烷的混合物进行反应制得。例如, EP-49155公开了这种聚硅氧烷改性共聚物的制法, 而EP-A-120115公开了包括聚硅氧烷和有机钛酸酯的组合物及其在制备这种聚硅氧烷改性的链烯-丙烯酸烷基酯共聚物过程中的应用。

尽管聚硅氧烷改性链烯-丙烯酸烷基酯共聚物为水溶性的, 但其分子结构与用硅烷单体制得的共聚物极为不同。按照EP-49155, 采用聚硅氧烷的优点为所制得的聚硅氧烷改性链烯-丙烯酸烷基酯共聚物不含不希望有的挥发性物质。

本发明涉及可交联有机聚合物, 其中带来自聚硅氧烷的分离态可水解硅烷基团。这些聚合物以下称为“甲硅烷基聚合物”, 如上所述, 可将不饱和有机单体与含可水解基团的不饱和硅烷化合物共聚, 将不饱和硅烷化合物接枝到预成型聚合材料上或象EP-A-4752所述采用硅烷单体进行酯基转移方法而制得。该甲硅烷基聚合物可制成许多有用制品, 其中可采用例如挤出, 注模, 吹塑和吹膜等常规技术。

交联步骤一般在制品制成之后进行, 因为交联聚合物一般不能满意地进行热成型。例如, 挤出过程中涂有含硅烷醇缩合催化剂的甲硅烷基聚合物的线或电缆转筒或鼓通常在送入高温潮湿环境中即可进行甲硅烷基聚合物的交联。这样送入潮湿环境可采用浸没在约80℃的热水罐中或送入一般称之为“sauna”的容器中的约100℃

低压蒸汽中。让甲硅烷基聚合物交联到符合适当要求的程度所需时间取决于升高线或电缆温度所需时间和甲硅烷基聚合物涂层的厚度。一般来说，绕有2km 涂有1.5mm 厚的甲硅烷基聚合物绝缘层的25mm电缆的卷筒必须处理约8 小时才能达到采用该工艺的符合要求的交联程度。

含硅烷醇缩合催化剂的甲硅烷基聚合物在贮存环境条件下因大气中湿份渗透甲硅烷基聚合物而可以逐渐进行交联。绕有2km 涂有1.5mm 厚甲硅烷基聚合物绝缘层的25mm 电缆在环境温度和湿度条件下经过10~14天就会交联到适当程度。

现已发现在可交联组合物中加入某些二羧酸酯可提高环境温度，压力和湿度条件下组合物进行交联的趋势。本发明组合物在环境条件下交联特别快。例如，在本发明的一个实施方案中，乙烯和带可水解基团的不饱和硅烷共聚物可在环境温度，压力和湿度条件下于挤出之后48小时内得以交联。因此不要求或至少是降低了将甲硅烷基聚合物送入高温水或蒸汽中的要求。

所以，按照本发明，在水作用下可交联的组合物包括

- (A) 甲硅烷基聚合物
- (B) 4~14碳直链二元酸和4~14碳支链醇的酯和
- (C) 有机金属硅烷醇缩合催化剂。

本发明组合物中所用甲硅烷基聚合物可为任何带可水解硅烷基因而可在硅烷醇缩合催化剂存在下以水的作用进行交联的有机聚合物。特别是，甲硅烷基聚合物可基本上包括聚烯烃单元。优选的是甲硅烷基聚合物为带可水解基团的乙烯聚合物。这类乙烯聚合物可

包括直至30wt%除硅烷单元而外的单体单元。但优选的是，乙烯聚合物包括少于10wt%的这类其它单体。更为优选的是，甲硅烷基聚合物仅为乙烯单元和硅烷单元的共聚物。以上已叙述了适当甲硅烷基聚合物的例子和对制造方法的参考文献。优选的甲硅烷基聚合物是将乙烯和带一个或多个可水解基团的不饱和硅烷化合物优选在自由基聚合引发剂存在下并且必要时与可与之共聚的一种或多种其它单体进行共聚而制得的，或在接枝引发剂存在下将不饱和硅烷接枝共聚到基质聚合物上而制得的。特别优选的甲硅烷基聚合物是在自由基聚合引发剂存在下于150 ~ 400 °C和1000 ~ 4000巴(100 ~ 400 MPa)将乙烯和带一个或多个可水解基团的不饱和硅烷化合物，必要时还与一种或多种其它不饱和化合物一起共聚而得的。

该法中所用不饱和硅烷化合物优选为通式 $XSiX_nY_{3-n}$ 的化合物，其中X为烯属不饱和烃基或烃氧基，X为脂族不饱和烃基，Y为可水解有机基团，而n为0, 1或2。X可为例如乙烯基，烯丙基，异丙烯基，丁烯基，环己烯基或γ-甲基丙烯酰氧丙基。Y可为例如甲氧基，乙氧基，甲酰氧基，乙酰氧基，丙酰氧基，烷氨基或芳氨基。X可为例如甲基，乙基，丙基，己基，辛基，癸基或苯基。X优选为乙烯基，Y优选为甲氧基，乙氧基或乙酰氧基。优选不饱和硅烷化合物为乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三乙酰氧基硅烷。

甲硅烷基聚合物可含0.1 ~ 10，优选为0.5 ~ 5，更优选为0.7 ~ 2wt%不饱和硅烷化合物中的共聚或接枝单元（以甲硅烷基聚合物计）。

直链二元羧酸和支链醇的酯可为单酯或混合酯。可单独或混合用来形成本发明酯的二元羧酸例子为庚二酸，辛二酸，丙二酸，戊二酸和己二酸。可单独或混合用来形成本发明酯的支链醇例子为2-戊醇，2-乙基戊醇，2-丙醇，2-乙基己醇，2-辛醇，2-乙基辛醇，2-丙基辛醇，2-丁烯基辛醇和2-戊基辛醇。

酯优选为500 Pa 下的沸点达到至少200 °C，更优选为至少220 °C。优选在20 °C 或以下为液体。酯粘度20 °C 下优选低于300m Pa.s 并且100 °C 下低于15m Pa.s 。

适宜于本发明的特殊酯例子为二(2-乙基己基)己二酸酯，已由BP Chemicals 以Bisoflex DOA (BISOFLEX为商标) 投放市场。

酯与硅烷醇缩合催化剂量的mol 比可为10 : 1 ~ 1 : 3, 优选为6 : 1 ~ 1 : 2, 更优选为6 : 1 ~ 3 : 1 。

酯与其它成分混合可形成本发明组合物有用“母体”的具体混合物包括例如：

1. 包括酯和适当聚合载体如低密度聚乙烯的母炼胶，
2. 包括酯，硅烷醇缩合催化剂和适当聚合载体如低密度聚乙烯的母炼胶，必要时还含其它成分如抗氧化剂和工艺稳定剂等，
3. 酯与可水解不饱和硅烷化合物，环氧化合物接枝引发剂和硅烷醇缩合催化剂的混合物。

母体(1) 的用途是与硅烷醇缩合催化剂和甲硅烷基聚合物如乙烯/ 不饱和硅烷共聚物或聚乙烯与不饱和硅烷的接枝聚合物母炼胶混合而形成本发明组合物。这种混合是在熔融加工成制品之前或之

中进行。同样，母体(2)也可与甲硅烷基聚合物如乙烯/不饱和硅烷共聚物或聚乙烯与不饱和硅烷的接枝共聚物混合而形成本发明组合物。这种混合可在熔融加工成制品之前或之中进行。母体(3)可例如直接用于生成以聚乙烯与不饱和硅烷的接枝聚合物为基础的可交联制品，其中采用例如GB-A-1526398 (B I C C Limited and Etablissements Maillefer S A)所述类型的挤出装置。

本发明可采用任何本专业已知可用于甲硅烷基聚合物交联的有机金属硅烷醇缩合催化剂。以常规用量得以应用。有机金属硅烷醇缩合催化剂的适当例子为例如铅，钴，铁，镍，锌和锡的络合物或羧酸盐。硅烷醇缩合催化剂的具体例子为二月桂酸二丁基锡，二乙酸二丁基锡，二辛酸二丁基锡，乙酸亚锡，辛酸亚锡，环烷酸铅，辛酸锌，环烷酸钴；优选为锡的羧酸盐。特别优选的硅烷醇缩合催化剂为羧酸二烷基锡，如二月桂酸二丁基锡，二棕榈酸二丁基锡，二硬脂酸二丁基锡，二月桂酸二辛基锡和马来酸二丁基锡。

本发明可交联组合物中所用硅烷醇缩合催化剂量为0.0001~0.5mol，优选为0.0005~0.05mol/mol 甲硅烷基聚合物中可水解甲硅烷基单元。

一般说来，硅烷醇缩合催化剂用量以组合物中甲硅烷基聚合物量计为0.01~5wt %，更优选为0.03~0.2wt %。

本发明包括甲硅烷基聚合物，酯和硅烷醇缩合催化剂和/或任何其它组合成分的组合物可采用各种方法制得，其中包括直接将各成分混合或复合，采用母炼胶技术或在酯存在下进行“就地”接枝

而形成甲硅烷基聚合物或将酯和硅烷醇缩合催化剂分别或以混合物直接注入甲硅烷基聚合物熔体中。

本发明还包括可在水作用下进行交联的组合物制法，其中包括一起混合：

- (A) 甲硅烷基聚合物
- (B) 4 ~ 14碳直链二元酸和4 ~ 14碳支链醇的酯，和
- (C) 有机金属硅氧烷缩合催化剂。

本发明还包括可在水作用下进行交联的组合物制法，其中包括一起混合：

- (A) 可在一起反应形成甲硅烷基聚合物的成分
- (B) 4 ~ 14碳直链二元酸和4 ~ 14碳支链醇的酯，和
- (C) 有机金属硅烷醇缩合催化剂

并将混合物置于(A)中各成分可反应形成甲硅烷基聚合物的条件下。可一起反应形成甲硅烷基聚合物的各成分可为例如聚合物如聚乙烯，带一个或多个可水解基团的不饱和硅烷化合物以及可一起反应形成接枝共聚物的接枝引发剂。

该组合物制法是例如将粒状甲硅烷基聚合物(如其粉状或丸状)与酯和有机金属硅烷醇缩合催化剂接触，条件是让酯和硅烷醇缩合催化剂被聚合物颗粒吸收。必要时还可采用同样的“浸入”办法让聚合物吸入其它添加剂如抗氧化剂。因此必要时，粒状聚合物可与酯，硅烷醇缩合催化剂和抗氧化剂的混合物一起振荡直到各成分基本上被吸收完为止。必要时采取高温和/或密切混合可提高吸收速度。必要时还可加入吸收助剂如白垩，二氧化硅或滑石，这有

助于催化剂和酯吸入组合物。

在制备本发明组合物的又一方法中，酯和硅烷醇缩合催化剂以及必要时需加入组合物的任何其它成分一起加入母炼胶中，这在将母炼胶与甲硅烷基聚合物或与可一起反应“就地”形成甲硅烷基聚合物的各成分复合之前进行。

在甲硅烷基聚合物是将不饱和硅烷接枝到基质聚合物如低密度聚乙烯，线性低密度聚乙烯，乙烯/丙烯酸乙酯共聚物或乙烯/乙酸乙酯共聚物上而制得的情况下，可在例如接枝反应进行之前或之中将酯和/或硅烷醇缩合催化剂加入基质聚合物中。

包括甲硅烷基聚合物，酯，硅烷醇缩合催化剂以及必要时的其它成分的本发明可交联组合物可例如直接制成可交联成型制品，其中将基质聚合物如聚乙烯与本说明书前述类型的酯，不饱和硅烷化合物，自由基聚合引发剂即接枝引发剂（如有机环氧化合物）以及硅烷醇缩合催化剂一起挤出。该法已在例如众所周知的MONOSIL (RTM) 方法中用来生成绝缘线和电缆。

本发明组合物可含本专业常用添加剂如抗氧化剂，填充剂，金属钝化剂（如水杨醛肟或肼），润滑剂，水簇阻止剂，发泡剂，阻燃剂和颜料。这类添加剂一般可直接或通过母炼胶工艺加入组合物中。

组合物还可与其它相容聚合材料如聚乙烯，聚丙烯，乙烯/丙烯酸乙酯共聚物和乙烯/1-烯烃共聚物（如LLDPE）共混。

本发明组合物可用于制取交联产品，其中采用制取常见甲硅烷基聚合物制品过程中熟知的技术。例如，该组合物可用于吹塑，注

塑，吹膜，压延，挤出，转模和挤出涂层工艺。该组合物特别优选是作成线和电缆。用本发明组合物经过挤出涂层法制成的线和电缆在环境压力，温度和湿度下具有更快的交联速度。

已发现组合物在其刚制得完毕紧接着制成制品即可得到最好的结果。特别是本发明组合物应优选在酯和硅烷醇缩合催化剂结合在一起之后紧接着使用。优选的是，本发明组合物在酯和硅烷醇缩合催化剂相互接触之后约两天，更优选是24小时之内制成制品。

本发明还包括采用4～14碳直链二元酸和4～14碳支链醇的酯来提高包括甲硅烷基聚合物和有机金属硅烷醇缩合催化剂的组合物交联速度。

本发明组合物制成的制品很容易在液态或蒸汽态水或湿空气作用下进行交联。

下述实例和对比试验详细说明本发明。

实例1～3 和对比试验A-E

二月桂酸二丁基锡和二(2-乙基己基)己二酸酯以不同量进行混合而制成不同mol比的一系列混合物。每一混合物用Mitsubishi CA-02 测湿仪测定湿含量。然后将混合物密闭在防空气管瓶中以阻止再吸收大气中的水份。酯为市售产品，由BP Chemicals Limited投放市场，商名为Bisoflex DOA，500 Pa下沸点236℃，20℃下粘度13m Pa.s，100℃下2.2mPa.s。

制成24小时之后，将混合物加到100g硅烷共聚物样品中，其量足以让每一种可交联甲硅烷基聚合物组合物中含0.1wt份硅烷醇缩

合催化剂/100wt份硅烷共聚物。该硅烷共聚物为含1.5wt %乙烯基三甲氧基硅烷共聚单元的乙烯和乙烯基三甲氧基硅烷共聚物。每一种可交联组合物在加塞子烧瓶中用Microid烧瓶振荡装置完全混合后从装有标准3 : 1 压率“聚乙烯”螺旋和0.25英寸(1.016mm)棒模的18 : 1, 1.0英寸(25.4mm) Brabender挤出机挤出。挤出机中从料斗到棒模的筒温定为140 °C, 160 °C和180 °C。棒模本身维持在220 °C。螺旋速度为30rpm, 因此停留时间大约3.5分钟。向挤出物吹冷空气即可使其迅速冷却下来。采用导出装置来维持基本上恒定直径的棒, 挤出机中吹入无添加剂低密度聚乙烯直至挤出物中观察不到凝胶为止。低密度聚乙烯熔流指数0.9dg/min, 密度926kg/m。

可交联甲硅烷基聚合物组合物挤出后48小时, 将样品进行凝胶含量分析。采用沸点140 °C的二甲苯混合异构体以ASTMD2765为基础进行试验而确定凝胶含量。这样可测出挤出过程中和后续48小时内出现的交联量; 因此这可指示出组合物在环境条件即大气压, 大致20 °C和60~75%相对湿度下经历固化的趋势。

以对每一种可交联组合物挤出物的表面进行触觉评价为基础, 选取具有平均粗糙度的代表性样品测定表面粗糙度, 其中采用Takysurf 4 测量装置, 由Rank Taylor Hobson 销售 (Taly-surf 为商标)。Taly surf 4 的设计基于经过周密试验而得以证实的原理并且符合英国标准1134: 1961。Taly surf 仪器采用削尖的描形针描出表面不规则性图形。平导板或滑块可提供所需数据。带描形针和导板或滑块的测试架横过挤出物表面的水平距离为90

mm。采用转换仪即可将描形针相对于导板或滑块的上下运动转化为电压变化，这又可放大后用于控制描图仪，从而描出挤出物表面构造的图形。再用计算机算出表面粗糙度值，其中由描形针横过的表面即90mm构型图线长度 (μm)除以水平长度(mm)而得出。

每一种挤出的可交联甲硅烷基聚合物组合物的表面粗糙度值和凝胶含量示于表1中。

为进行比较，还给出了比较试验结果，其中包括单纯的硅烷共聚物（比较试验A），含0.1wt %二月桂酸二丁基锡但不含酯的硅烷共聚物（比较试验B）以及含不同mol比的不同己二酸酯的硅烷共聚物（C，D和E），其中所说酯以(a)己二酸和(b)主要为平均8碳直链醇为基础，该酯由BP Chemicals Limited以商名BISOFLEX DL79A销售。重复进行挤出试验并且两者的凝胶含量结果均列在表中。

本发明组合物48小时后的凝胶含量大于含不同己二酸酯的比较试验C-E的结果2.5倍以上，并且为不含己二酸酯的比较试验B的凝胶含量的2倍以上。本发明组合物的表面粗糙度值至少与含二月桂酸二丁基锡硅烷醇缩合催化剂但不含己二酸酯（比较试验B）的组合物一样好。

表1

| 实例或 比较试验 | 二月桂酸二丁基 锡与芳族酯的 mol 比 | 二月桂酸二丁基 锡与芳族酯的混 合物湿含量(ppm) | 48小时后 凝胶含量 (%) | 表面粗 糙度 |
|-------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------|-----------|
| A | - | - | 0.2 | 9.26 |
| B | - | 1000 | 31.8/36.1 | 45.14 |
| C | 1:2 | 1600 | 31.3/30.6 | 32.14 |
| D | 1:4 | 1600 | 25.9/28.0 | 29.44 |
| E | 1:6 | 1600 | 28.0/27.3 | 30.31 |
| 1 | 1:2 | 1200 | 77.3/77.6 | 40.31 |
| 2 | 1:4 | 1000 | 73.1/71.0 | 37.76 |
| 3 | 1:6 | 900 | 75.1/75.4 | 45.42 |