

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63 202

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 02.IX.1966 (P 116 314)

Pierwszeństwo: 22.VIII.1966 Wielka Brytania

Opublikowano: 15.IX.1971

Kl. 39 b⁵, 41/00

MKP C 08 g, 41/00

UKD

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Kompozycja polioliowa do wytwarzania pianek poliuretanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja polioliowa do wytwarzania pianek poliuretanowych.

Powszechnie stosuje się pewne estry kwasu fosforowego jako czynniki ognioodporne w poliuretanowych mieszaninach pianotwórczych, które to mieszaniny zawierają zwykle co najmniej pięć składników, a często osiem lub więcej. W związku z tym, w celu zredukowania liczby strumieni reagentów doprowadzanych do głowicy mieszającej lub pistoletu natryskowego, przygotowuje się mieszanki niektórych z tych składników przed spienieniem. Głównymi składnikami reaktywnymi pianotwórczej mieszaniny reakcyjnej są poliizocyjaniany organiczny i polioli o ciężarze cząsteczkowym co najmniej 250. Często szczególnie korzystne jest przygotować mieszaninę polioli z dodatkami, a poliizocyjaniany wprowadzać do głowicy lub pistoletu oddzielnie, przy czym dogodnie jest wówczas połączyć czynnik ognioodporny z poliolem. Zastosowanie w takiej mieszance fosforanu trój-2-chloroetylowego jako czynnika ognioodpornego często nie spełnia założonego zadania, gdyż w wielu przypadkach, jak stwierdzono, związek ten szybko wytrąca się w postaci osadu krystalicznego, który może spowodować zatykanie filtrów, przewodów, pomp oraz dysz w aparaturze pianotwórczej. Poza tym reaktywność mieszanek ulega zmianie w okresie przechowywania.

Stwierdzono, że stosując fosforan trójchloropropylowy zamiast fosforanu trój-2-chloroetylowego

2

otrzymuje się mieszaniny o znacznie większej trwałości.

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja złożona z co najmniej jednego polioliu o ciężarze cząsteczkowym co najmniej 250 i fosforanu trójchloropropylowego.

Sposoby wytwarzania fosforanu trójchloropropylowego są znane, jednym z nich jest na przykład reakcja tlenku propylenu z tlenochlorkiem fosforu w obecności różnych katalizatorów, takich jak halogenki tytanu lub cyrkonu. Otrzymany produkt jest zwykle mieszaniną izomerów zawierającą w szczególności fosforan trój-2-chloropropylowy, fosforan trój-2-chloroizopropylowy i estry kwasu fosforowego, w których obecny jest zarówno rodnik 2-chloropropylowy, jak i 2-chloroizopropylowy. Mieszaniny te są szczególnie odpowiednie dla celów wynalazku.

Poliole o ciężarze cząsteczkowym co najmniej 250 są powszechnie znane, a sposoby ich wytwarzania są szczegółowo opisane w literaturze. Szczególnie korzystne dla niniejszego wynalazku są poliole wytworzone drogą reakcji jednego lub kilku tlenków alkilenu ze związkiem zawierającym aktywne atomy wodoru. Odpowiednimi tlenkami alkilenu są tlenek etylenu, epichlorohydryna, tlenek 1,2-propylenu, tlenek 1,2-butyleny i tlenek 2,3-butyleny. Można też stosować mieszaniny dwóch lub więcej tlenków, bądź też można związek zawierający aktywne atomy wodoru poddać

reakcji kolejno z dwoma lub więcej tlenkami alkilenu, na przykład z tlenkiem propylenu, a następnie z tlenkiem etylenu. Związkami zawierającymi aktywne atomy wodoru, które poddaje się reakcji z tlenkami alkilenu są woda, amoniak, hydrazyna, kwas cyjanurowy, związki wielohydroksylowe, na przykład glikol etylenowy, glikol propylenowy, glikol dwuetylenowy, gliceryna, trójmetylopropan, trójetanoloamina, pentaerytryt, sorbit, sacharoza, produkty reakcji fenolu z formaldehydem, rezorcyna i floroglucyna, aminoalkohole, na przykład etanoloamina i dwuetanoloamina, wieloaminy, na przykład etylenodwuamina, sześciometylenodwuamina, tolilenodwuamina i dwuaminodwufenylometan oraz kwasy wielokarboksylowe, na przykład kwas adypinowy, kwas tereftalowy i kwas trójmezynowy. Warunki reakcji tlenku alkilenu ze związkiem zawierającym aktywne atomy wodoru są opisane w literaturze.

Jako katalizatory reakcji stosuje się związki o charakterze zasadowym, takie jak wodorotlenek potasowy, lub kwaśnym, takie jak fluorek borowy. Produkty reakcji mają ciężary cząsteczkowe w granicach 250—8000, w zależności od ilości tlenku alkilenu reagującego ze związkiem zawierającym aktywne atomy wodoru.

Innymi odpowiednimi polioliolami są poliole poliestrowe, które wytwarza się na przykład z kwasów dwukarboksylowych i alkoholi wielowodorotlenowych. Odpowiednimi kwasami dwukarboksylowymi są kwas bursztynowy, glutarowy, adypinowy, suberynowy, azelainowy i sebacynowy oraz kwasy aromatyczne, takie jak kwas ftalowy, izoftalowy i tereftalowy. Można również stosować mieszaniny tych kwasów. Przykładami alkoholi wielowodorotlenowych są glikole, takie jak glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol czterometylenowy, glikol pięciometylenowy, glikol sześciometylenowy, glikol dziesięciometylenowy i glikol 2,2-dwumetylotrójmetylenowy. Można również stosować mieszaniny glikoli oraz inne alkohole wielowodorotlenowe, takie jak trójmetylopropan, pentaerytryt lub glicerynę, w ilościach zależnych od żądanych własności produktów.

Poliestry mogą zawierać grupy amidowe wprowadzone dzięki obecności dwuaminy lub aminoalkoholu w mieszaninie reakcyjnej tworzącej poliestr. Odpowiednimi dwuaminami i aminoalkoholami są etylenodwuamina, sześciometylenodwuamina, tolilenodwuamina i etanoloamina. Ciężar cząsteczkowy poliestrów wynosi korzystnie 250—6000.

Szczególnie korzystne są kompozycje, które zawierają polioliol o 3—8 grupach hydroksylowych w cząsteczce i liczbie hydroksylowej 200—750 mg KOH/g, a zwłaszcza poliole o 3—8 grupach hydroksylowych w cząsteczce i ciężarze cząsteczkowym 25—150 jednostek na każdą grupę hydroksylową. Takie kompozycje mają szczególnie zastosowanie do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych.

Szczególnie korzystnymi kompozycjami według wynalazku są mieszaniny zawierające 10—60, a zwłaszcza 20—40 części wagowych fosforanu trójkloropropylowego na każde 100 części wagowych

poliolu o ciężarze cząsteczkowym co najmniej 250.

Większa trwałość kompozycji według wynalazku w porównaniu z odpowiednimi kompozycjami zawierającymi fosforan trójkloroetylowy zamiast fosforanu trójkloropropylowego uwydatnia się najwyraźniej, gdy kompozycje zawierają zasadową substancję reaktywną, na przykład pozostałość katalizatora alkalicznego stosowanego w reakcji tlenku alkilenu ze związkiem zawierającym aktywne atomy wodoru. Substancją zasadową może być też celowo dodany składnik kompozycji, na przykład trzeciorzędowa amina pełniąca rolę katalizatora w mieszaninie poliuretanowej. Ponadto sam polioliol może reagować zasadowo wskutek obecności w nim pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowych grup aminowych.

Powszechnie znane jest zastosowanie trzeciorzędowych amin jako katalizatorów w technologii wytwarzania pianek poliuretanowych oraz zastosowanie trzeciorzędowych amin reagujących z izocyjanianem, takich jak trójetanoloamina i tetrakis-2-hydroksypropyloetylenodwuamina, jako czynników sieciujących. Ze względu na to, że aminy stosuje się w stosunkowo małych ilościach, dogodnie jest zmieszać je z polioliem przed wytworzeniem końcowej mieszaniny reakcyjnej. Stwierdzono, że obecność trzeciorzędowych amin w polioliach, które zawierają również czynniki ognioodporne, takie jak fosforan trójkloroetylowy, zmniejsza trwałość kompozycji. Natomiast podobne mieszaniny zawierające fosforan trójkloropropylowy wykazują znacznie większą trwałość.

Korzystną odmianą produktu według wynalazku jest zatem kompozycja zawierająca co najmniej jeden polioliol o ciężarze cząsteczkowym co najmniej 250, fosforan trójkloropropylowy i trzeciorzędową aminę.

Odpowiednimi trzeciorzędowymi aminami są szczególnie te, które stosuje się jako katalizatory w procesach poliuretanowych czyli trójetyloamina, dwumetyloetyloamina, dwumetylobenzyloamina, dwumetylocykloheksyloamina, dwumetylofenyloetyloamina, czterometylo-1,3-butanodwuamina, trójetylenodwuamina, N-alkilomorfoliny, N-alkilopirolidyny, N-alkilopiperidyny, pirolidyna, β -dwumetyloaminopropionamid, N-(2-dwumetyloaminoetylo)-N'-metylopiperazyna, 1,1'-dwumetylo-4,4'-dwupiperidyl i całkowicie N-podstawione 4-amino-pirydyny, takie jak 4-dwumetyloaminopirydyna.

Szczególnie korzystne są trzeciorzędowe aminy, które stosuje się jako czynniki sieciujące, takie jak N-metylodwuetanoloamina, trójetanoloamina, trójizopropanoloamina, tetrakis-2-hydroksyetyloetylenodwuamina i tetrakis-2-hydroksypropyloetylenodwuamina.

Ilość trzeciorzędowej aminy w kompozycji będącej przedmiotem wynalazku wynosi do 30, korzystnie do 20 części wagowych na każde 100 części wagowych polioliu o ciężarze cząsteczkowym co najmniej 250. W przypadku gdy aminę tę stosuje się tylko do celów katalitycznych a nie jako czynnik sieciujący, ilość jej wynosi zwykle do 5 części wagowych na każde 100 części wagowe polioliu.

W pewnych przypadkach sam polioliol może zawierać jedną lub kilka grup aminowych, powsta-

łych w wyniku reakcji tlenku propylenu z trójetanoloaminą lub tolilenodwuaminą. Kompozycje według wynalazku zawierające wymienione poliole są szczególnie korzystne w połączeniu z jednym lub kilkoma innymi polioliolami o ciężarze cząsteczkowym co najmniej 250.

Kompozycje według wynalazku mogą również zawierać inne konwencjonalne składniki pianotwórcze, a zwłaszcza chlorowcowane węglowodory o temperaturze wrzenia nie przekraczającej 75°C, przy ciśnieniu atmosferycznym, korzystnie o temperaturze wrzenia od -40°C do 50°C; związki takie stosuje się często w mieszaninach pianotwórczych jako czynniki gazotwórcze. Przykładami takich chlorowcowanych węglowodorów są chlorek metylenu, chlorek winylidenu, a zwłaszcza fluorowane węglowodory takie jak tróchlorofluorometan, dwuchlorodwufuorometan, dwuchlorofluorometan, chlorodwufuorometan, dwuchloroczterofluoroetan, 1,1,2-tróchloro-1,2,2-trójf fluoroetan, dwubromodwufuorometan i bromotrójf fluoroetan. Czynniki te występują w kompozycjach według wynalazku w ilości do 100, korzystnie 20—70 części wagowych na każde 100 części wagowych polioliu o ciężarze cząsteczkowym co najmniej 250.

Innymi składnikami, które ewentualnie występują w kompozycjach według wynalazku, są woda, silikony ciekłe, takie jak kopolimery siloksanowo-oksyalkilenowe, katalizatory zawierające metal, takie jak związki cyny, czynniki sieciujące nie posiadające trzeciorzędowych grup aminowych, na przykład gliceryna, etanoloamina, dwuetanoloamina i trójmetylolopropan, substancje barwiące, plastyfikatory, wypełniacze i antyutleniacze.

Kompozycje według wynalazku wytwarza się po prostu przez wymieszanie składników, korzystnie z zastosowaniem mieszania.

Kompozycje według wynalazku w porównaniu z podobnymi kompozycjami, lecz zawierającymi jako czynnik ognioodporny fosforan trój-2-chloroetylowy, wykazują dużo lepszą trwałość. W niektórych przypadkach różnice między tymi kompozycjami można stwierdzić wizualnie — w mieszaninach zawierających fosforan trój-2-chloroetylowy wytrąca się osad krystaliczny, podczas gdy mieszanina według wynalazku pozostaje jednorodną. Różnice między tymi kompozycjami dają się również zauważyć w szybkości reakcji wytwarzania pianki poliuretanowej, jak również w jakości otrzymanego wyrobu.

W celu wykazania różnic można posłużyć się zwykłą analizą chemiczną określającą w porównywanych kompozycjach zawartość chloru podatnego do jonizacji.

Jak powiedziano wyżej, kompozycje według wynalazku mają szczególne zastosowanie do wytwarzania pianek poliuretanowych drogą reakcji z organicznymi polizocyjanianami, takimi jak dwuizocyjaniany tolilenu lub dwuizocyjaniany dwufenylometanu w postaci czystych związków lub w stanie surowym. Inne konwencjonalne składniki pianotwórcze mogą być również wprowadzone do kompozycji w razie potrzeby.

Poniższe przykłady, w których części i procenty podano wagowo, objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Mieszaninę składającą się z 100 części polioliu wytworzonego przez propoksylowanie trójmetylolopropanu, o liczbie hydroksylowej 540 mg KOH/g, 30 części fosforanu tróchloropropylowego, 1 części wody, 2 części N,N-dwumetylocykloheksyloaminy, 25 części tróchlorofluorometanu i 2 części kopolimeru siloksanowo-oksyalkilenowego miesza się w sposób ciągły z 180 częściami nieoczyszczonego dwuizocyjanianu dwufenylometanu, po czym otrzymaną mieszaninę wprowadza się do formy i po 10 minutach otrzymuje się sztywną piankę o gęstości 0,040 g/cm³.

Przykład II. Mieszaninę składającą się z 100 części polioliu wytworzonego przez propoksylowanie trójmetylolopropanu o liczbie hydroksylowej 550 mg KOH/g, 15 części trójetanoloaminy, 1 części trójetylenodwuaminy, 30 części fosforanu tróchloropropylowego i 2 części wody, miesza się w sposób ciągły z 280 częściami mieszaniny składającej się z 227 części nieoczyszczonego dwuizocyjanianu dwufenylometanu, 50 części tróchlorofluorometanu i 3 części kopolimeru siloksanowo-oksyalkilenowego, po czym otrzymaną mieszaninę wtryskuje się do formy i po upływie 10 minut otrzymuje się sztywną piankę o gęstości 0,035 g/cm³.

Przykład III. Mieszaninę składającą się z 100 części polioliu wytworzonego przez propoksylowanie trójmetylolopropanu, o liczbie hydroksylowej 535 mg KOH/g, 30 części fosforanu tróchloropropylowego, 15 części trójetanoloaminy, 2 części N,N-dwumetylocykloheksyloaminy, 2 części wody, 2 części kopolimeru siloksanowo-oksyalkilenowego i 50 części tróchlorofluorometanu, miesza się z 227 częściami nieoczyszczonego dwuizocyjanianu dwufenylometanu, po czym otrzymaną mieszaninę wlewa się do formy i po upływie 10 minut otrzymuje się sztywną piankę o gęstości 0,037 g/cm³.

Przykład IV. Mieszaninę 112 części polioliu wytworzonego przez propoksylowanie trójetanoloaminy, o liczbie hydroksylowej 520 mg KOH/g, 2 części wody, 1,5 części trójetylenodwuaminy, 35 części fosforanu tróchloropropylowego, 50 części tróchlorofluorometanu i 3 części kopolimeru siloksanowo-oksyalkilenowego, miesza się w sposób ciągły z 190 częściami nieoczyszczonego dwuizocyjanianu dwufenylometanu, po czym otrzymaną mieszaninę rozpyla się na oczyszczoną pionową płytę żelazną otrzymując po upływie 15 minut powłokę ze sztywnej pianki o gładkiej powierzchni, dobrej przyczepności do żelaza i gęstości 0,048—0,064 g/cm³.

Przykład V. Mieszaninę składającą się z 100 części polioliu wytworzonego przez propoksylowanie tolilenodwuaminy, o liczbie hydroksylowej 480 mg KOH/g, 25 części fosforanu tróchloropropylowego, 18 części tróchlorofluorometanu, 1 części kopolimeru siloksanowo-oksyalkilenowego, 0,25 części dwulaurynianu dwubutylocynowego i 10 części gliceryny, miesza się w sposób ciągły z 188 częściami nieoczyszczonego dwuizocyjanianu dwu-

fenylometanu, po czym otrzymaną mieszaninę wylewa się na ruchomy, pochyły przenośnik, otrzymując blok sztywnej pianki o gęstości 0,064 g/cm³.

Przykład VI. Mieszaninę składającą się z 100 części polioliu wytworzonego przez propoksylo-

10

15

20

25

30

35

40

45

50

60

70

80

90

100

110

120

130

140

150

160

170

180

190

200

210

220

230

240

250

260

270

280

290

300

310

320

330

340

350

360

370

380

390

400

410

420

430

440

450

460

470

480

490

500

510

520

530

540

550

560

570

580

590

600

610

620

630

640

650

660

670

680

690

700

710

720

730

740

750

760

770

780

790

800

810

820

830

840

850

860

870

880

890

900

910

920

930

940

950

960

970

980

990

1000

1010

1020

1030

1040

1050

1060

1070

1080

1090

1100

1110

1120

1130

1140

1150

1160

1170

1180

1190

1200

1210

1220

1230

1240

1250

1260

1270

1280

1290

1300

1310

1320

1330

1340

1350

1360

1370

1380

1390

1400

1410

1420

1430

1440

1450

1460

1470

1480

1490

1500

1510

1520

1530

1540

1550

1560

1570

1580

1590

1600

1610

1620

1630

1640

1650

1660

1670

1680

1690

1700

1710

1720

1730

1740

1750

1760

1770

1780

1790

1800

1810

1820

1830

1840

1850

1860

1870

1880

1890

1900

1910

1920

1930

1940

1950

1960

1970

1980

1990

2000

2010

2020

2030

2040

2050

2060

2070

2080

2090

2100

2110

2120

2130

2140

2150

2160

2170

2180

2190

2200

2210

2220

2230

2240

2250

2260

2270

2280

2290

2300

2310

2320

2330

2340

2350

2360

2370

2380

2390

2400

2410

2420

2430

2440

2450

2460

2470

2480

2490

2500

2510

2520

2530

2540

2550

2560

2570

2580

2590

2600

2610

2620

2630

2640

2650

2660

2670

2680

2690

2700

2710

2720

2730

2740

2750

2760

2770

2780

2790

2800

2810

2820

2830

2840

2850

2860

2870

2880

2890

2900

2910

2920

2930

2940

2950

2960

2970

2980

2990

3000

3010

3020

3030

3040

3050

3060

3070

3080

3090

3100

3110

3120

3130

3140

3150

3160

3170

3180

3190

3200

3210

3220

3230

3240

3250

3260

3270

3280

3290

3300

3310

3320

3330

3340

3350

3360

3370

3380

3390

3400

3410

3420

3430

3440

3450

3460

3470

3480

3490

3500

3510

3520

3530

3540

3550

3560

3570

3580

3590

3600

3610

3620

3630

3640

3650

3660

3670

3680

3690

3700

3710

3720

3730

3740

3750

3760

3770

3780

3790

3800

3810

3820

3830

3840

3850

3860

3870

3880

3890

3900

3910

3920

3930

3940

3950

3960

3970

3980

3990

4000

4010

4020

4030

4040

4050

4060

4070

4080

4090

4100

4110

4120

4130

4140

4150

4160

4170

4180

4190

4200

4210

4220

4230

4240

4250

4260

4270

4280

4290

4300

4310

4320

4330

4340

4350

4360

4370

4380

4390

4400

4410

4420

4430

4440

4450

4460

4470

4480

4490

4500

4510

4520

4530

4540

4550

4560

4570

4580

4590

4600

4610

4620

4630

4640

4650

4660

4670

4680

4690

4700

4710

4720

4730

4740

4750

4760

4770

4780

4790

4800

4810

4820

4830

4840

4850

4860

4870

4880

4890

4900

4910

4920

4930

4940

4950

4960

4970

4980

4990

5000

5010

5020

5030

5040

5050

5060

5070

5080

5090

5100

5110

5120

5130

5140

5150

5160

5170

5180

5190

5200

5210

5220

5230

5240

5250

5260

5270

5280

5290

5300

5310

5320

5330

5340

5350

5360

5370

5380

5390

5400

5410

5420

5430

5440

5450

5460

5470

5480

5490

5500

5510

5520

5530

5540

5550

5560

5570

5580

5590

5600

5610

5620

5630

5640

5650

5660

5670

5680

5690

5700

5710

5720

5730

5740

5750

5760

5770

5780

5790

5800

5810

5820

5830

5840

5850

5860

5870

5880

5890

5900

5910

5920

5930

5940

5950

5960

5970

5980

5990

6000

6010

6020

6030

6040

6050

6060

6070

6080

6090

6100

6110

6120

6130

6140

6150

6160

6170

6180

6190

6200

6210

6220

6230

6240

6250

6260

6270

6280

6290

6300

6310

6320

6330

6340

6350

6360

6370

6380

6390

6400

6410

6420

6430

6440

6450

6460

6470

6480

6490

6500

6510

6520

6530

6540

6550

6560

6570

6580

6590

6600

6610

6620

6630

6640

6650

6660

6670

6680

6690

6700

6710

6720

6730

6740

6750

6760

6770

6780

6790

6800

6810

6820

6830

6840

6850

6860

6870

6880

6890

6900

6910

6920

6930

6940

6950

6960

6970

6980

6990

7000

7010

7020

7030

7040

7050

7060

7070

7080

7090

7100

7110

7120

7130

7140

7150

7160

7170

7180

7190

7200

7210

7220

7230

7240

7250

7260

7270

7280

7290

7300

7310

7320

7330

7340

7350

7360

7370

7380

7390

7400

7410

7420

7430

7440

7450

7460

7470

7480

7490

7500

7510

7520

7530

7540

7550

7560

7570

7580

7590

7600

7610

7620

7630

7640

7650

7660

7670

7680

7690

7700

7710

7720

7730

7740

7750

7760

7770

7780

7790

7800

7810

7820

7830

7840

7850

7860

7870

7880

7890

7900

7910

7920

7930

7940

7950

7960

7970

7980

7990

8000

8010

8020

8030

8040

8050

8060

8070

8080

8090

8100

8110

8120

8130

8140

8150

8160

8170

8180

8190

8200

8210

8220

8230

8240

8250

8260

8270

8280

8290

8300

8310

8320

8330

8340

8350

8360

8370

8380

8390

8400

8410

8420

8430

8440

8450

8460

8470

8480

8490

8500

8510

8520

8530

8540

8550

8560

8570

8580

8590

8600

8610

8620

8630

8640

8650

8660

8670

8680

8690

8700

8710

8720

8730

8740

8750

8760

8770

8780

8790

8800

8810

8820

8830

8840

8850

8860

8870

8880

8890

8900

8910

8920

8930

8940

8950

8960

8970

8980

8990

9000

9010

9020

9030

9040

9050

9060

9070

9080

9090

9100

9110

9120

9130

9140

9150

9160

9170

9180

9190

9200

9210

9220

9230

9240

9250

9260

9270

9280

9290

9300

9310

9320

9330

9340

9350

9360

9370

9380

9390

9400

9410

9420

9430

9440

9450

9460

9470

9480

9490

9500

9510

9520

9530

9540

9550

9560

9570

9580

9590

9600

9610

9620

9630

9640

9650

9660

9670

9680

9690

9700

9710

9720

9730

9740

9750

9760

9770

9780

9790

9800

9810

9820

9830

9840

9850

9860

9870

9880

9890

9900

9910

9920

9930

9940

9950

9960

9970

9980

9990

10000

10010

10020

10030

10040

10050

10060

10070

10080

10090

10100

10110

10120

10130

10140

10150

10160

10170

10180

10190

10200

10210

10220

10230

10240

10250

10260

10270

10280

10290

10300

10310

10320

10330

10340

10350

10360

10370

10380

10390

10400

10410

10420

10430

10440

10450

10460

10470

10480

10490

10500

10510

10520

10530

10540

10550

10560

10570

10580

10590

10600

10610

10620

10630

10640

10650

10660

10670

10680

10690

10700

10710

10720

10730

10740

10750

10760

10770

10780

10790

10800

10810

10820

10830

10840

10850

10860

10870

10880

10890

10900

10910

10920

10930

10940

10950

10960

10970

10980

10990

11000

11010

11020

11030

11040

11050

11060

11070

11080

11090

11100

11110

11120

11130

11140

11150

11160

11170

11180

11190

11200

11210

11220

11230

11240

11250

11260

11270

11280

11290

11300

11310

11320

11330

11340

11350

11360

11370

11380

11390

11400

11410

11420

11430

11440

11450

11460

11470

11480

11490

11500

11510

11520

11530

11540

11550

11560

11570

11580

11590

11600

11610

11620

11630

11640

11650

11660

11670

11680

11690

11700

11710

11720

11730

11740

11750

11760

11770

11780

11790

11800

11810

11820

11830

11840

11850

11860

11870

11880

11890

11900

11910

11920

11930

11940

11950

11960

11970

11980

11990

12000

12010

12020

12030

12