



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109880099 A

(43)申请公布日 2019.06.14

(21)申请号 201910145051.6

(22)申请日 2013.09.03

(30)优先权数据

12182763.8 2012.09.03 EP

(62)分案原申请数据

201380057576.5 2013.09.03

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 F-A·艾尔-托费里 A·斯坦默

S·格拉姆利克 A·尤兹霍弗

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 侯婧 钟守期

(51)Int.Cl.

C08G 75/23(2006.01)

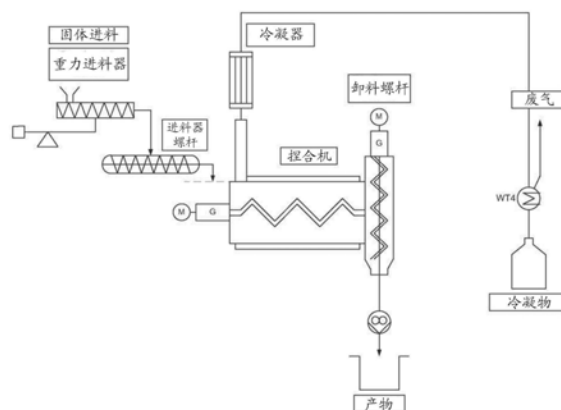
权利要求书3页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

用于制备芳族聚醚砜的方法

(57)摘要

通过在碱金属碳酸盐的存在下且在不存在溶剂和稀释剂的条件下使作为单体的二氯二苯砜组分与双酚组分以熔体形式反应制备芳族聚醚砜的方法,其特征在于所述反应在以剪切速率为5至500s⁻¹范围内运转的混合捏合机中进行。



1. 一种制备芳族聚醚砜的方法,在碱金属碳酸盐的存在下且在不存在溶剂和稀释剂的情况下使作为单体的二氯二苯砜组分与双酚组分以熔体形式反应,所述方法包括在以料位为0.2至0.64且剪切速率为10至 250s^{-1} 运转的混合捏合机中进行反应,其中所述方法连续地进行,并且混合捏合机能使气态缩合产物排出。

2. 权利要求1的方法,其中混合捏合机的剪切速率为25至 100s^{-1} 。

3. 权利要求1或2的方法,其中混合捏合机的转予以每分钟5至50转的转速运转。

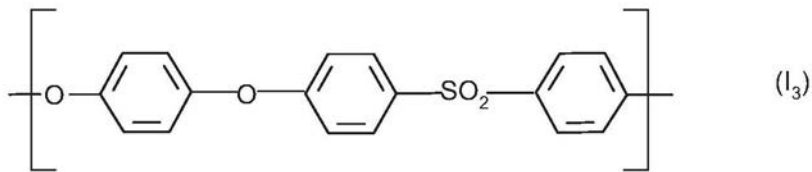
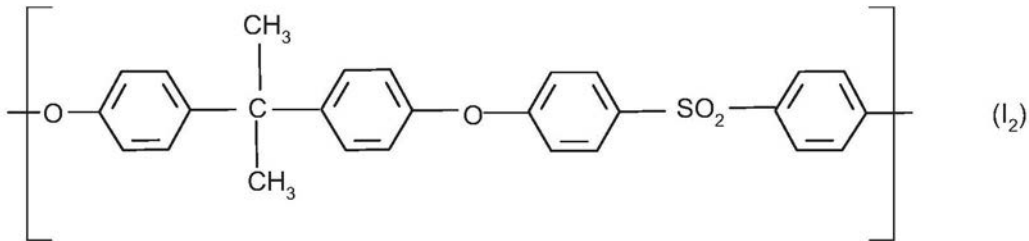
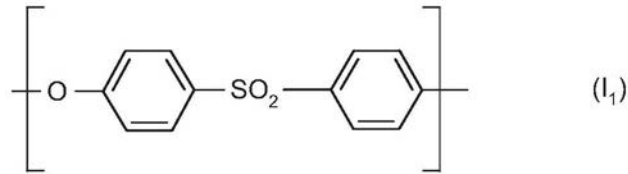
4. 权利要求1或2的方法,其中碱金属碳酸盐为无水的。

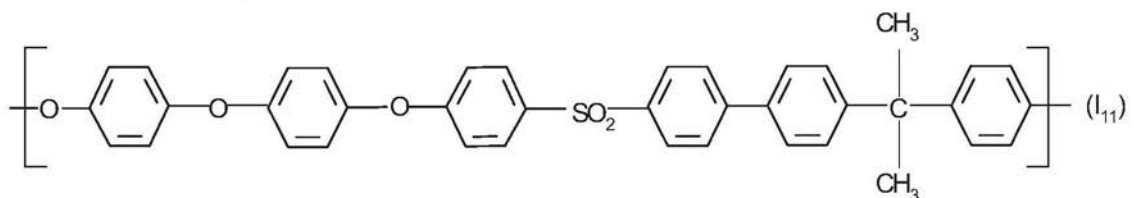
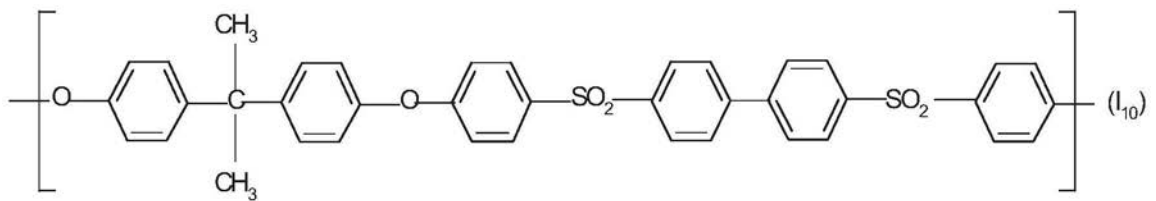
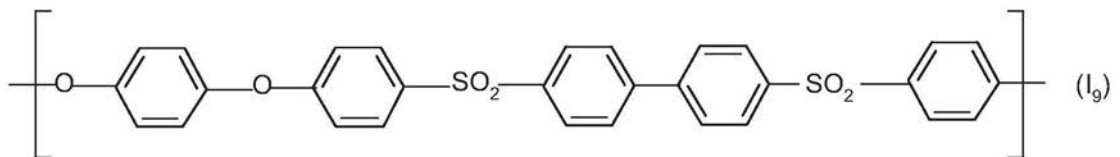
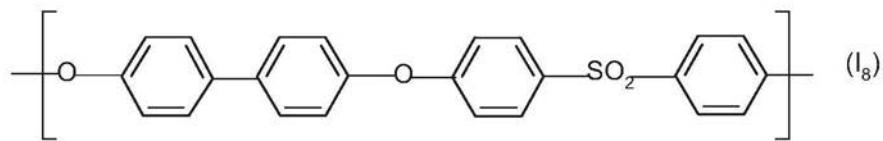
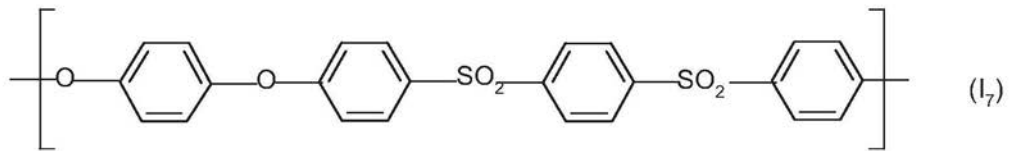
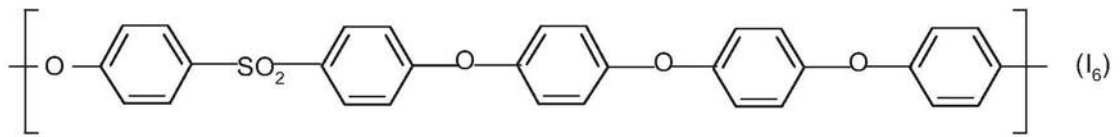
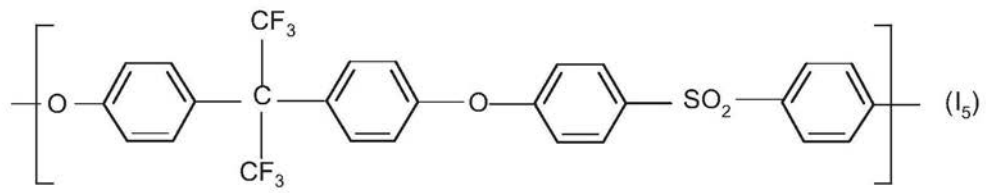
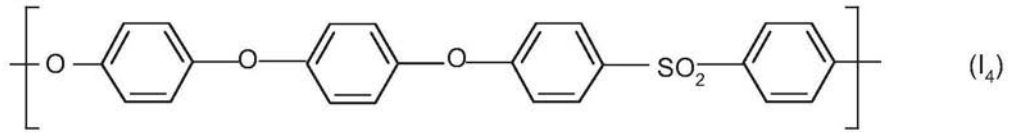
5. 权利要求1或2的方法,其中混合捏合机具有用于冷凝蒸发单体的回流冷凝器,且所冷凝的单体返回到混合捏合机中。

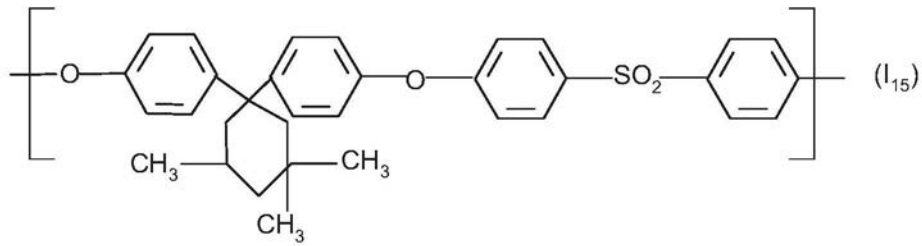
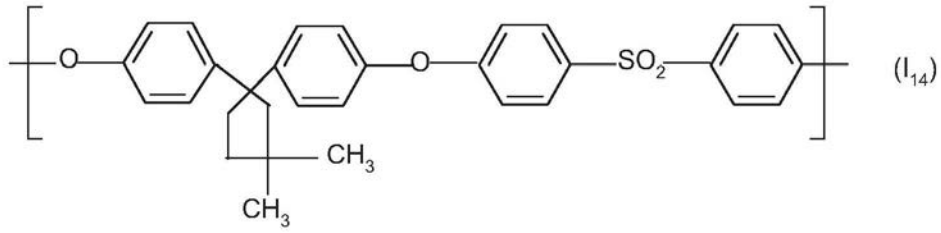
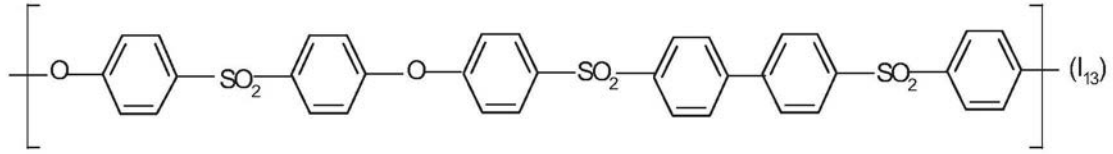
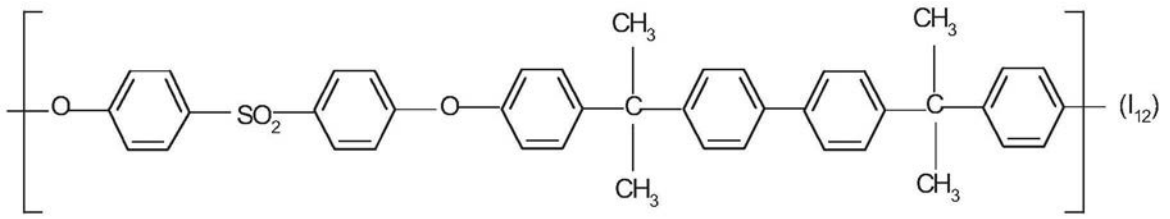
6. 权利要求1或2的方法,其在 250 至 350°C 的温度下进行。

7. 权利要求1或2的方法,其中碱金属碳酸盐以与至少一种所述单体的预混合物的形式使用。

8. 权利要求1或2的方法,其中芳族聚醚砜具有至少一种以下结构单元:







用于制备芳族聚醚砜的方法

[0001] 本申请是申请日为2013年9月3日、申请号为201380057576.5、发明名称为“用于制备芳族聚醚砜的方法”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种用于制备芳族聚醚砜的方法及可通过所述方法获得的聚醚砜。

[0003] 芳族聚醚砜通常通过在碱金属碳酸盐的存在下使作为单体的二氯二苯砜组分与双酚组分缩合而制备。缩聚反应通常在溶剂(例如N-甲基吡咯烷酮(NMP))中进行。这种方法的缺点是其需要处理有毒溶剂,所述有毒溶剂在反应后必须与产物分离且如果需要的话进行纯化并返回到反应中。

[0004] DE-A-27 49 645涉及一种通过在不存在溶剂和稀释剂但存在无水碱金属碳酸盐的条件下使基本上等量的双酚和二卤代苯化合物缩合而制备聚醚砜的方法。所提及的装置为通常用于聚合物的捏合机或挤出机,其中这些装置具有用于去除挥发性成分的装置。实施例没有提供所用装置的进一步细节。

[0005] 本发明的目的是提供一种制备芳族聚醚砜的方法,在碱金属碳酸盐的存在下且在不存在溶剂和稀释剂的条件下使作为单体的二氯二苯砜组分与双酚组分以熔体形式反应,其中要可获得高分子量且要使所述芳族聚醚砜表现出最小的变色性。

[0006] 本发明通过一种通过在碱金属碳酸盐的存在下且在不存在溶剂和稀释剂的条件下使作为单体的二氯二苯砜组分与双酚组分以熔体形式反应制备芳族聚醚砜的方法实现所述目的,其中所述反应在以剪切速率为5至500s⁻¹运转的混合捏合机中进行。

[0007] 本发明中的混合捏合机的料位(fill level)优选在0.2至0.8的范围内,更优选0.22至0.7,特别是0.3至0.7,尤其是0.35至0.64。

[0008] “料位”为所填充的起始单体占可用单体填充且允许混合的捏合机中的体积容量的比例。因此,在0.2至0.8的料位意指20至80%的可用于填充单体并将其混合的体积容量用于在所述方法中填充单体和碱金属碳酸盐。

[0009] 剪切速率定义为在旋转的捏合元件和壁之间的间隙中的捏合材料中的速度梯度(velocity gradient), $s = 2n \cdot \pi \cdot d_{rot} / (d_i - d_{rot})$,其中旋转速率是n[s⁻¹],转子直径是d_{rot}[m],装置的内径是d_i[m]。它描述了由捏合机中的混合元件产生的剪切的量,通常是转子和外壁之间或元件和定子之间的剪切的量。

[0010] 剪切速率为5至500s⁻¹,优选10至250s⁻¹,特别是20至100s⁻¹。

[0011] 如果使用s/2的s值,则剪切速率为5至500s⁻¹,优选25至100s⁻¹,特别是35至70s⁻¹。

[0012] 所用的混合捏合机可包括任何已知的合适的混合捏合机,其允许加热到所述单体的熔点以上并能使气态缩合产物排出。

[0013] 合适的混合捏合机通常具有一个或优选至少两个平行于轴线的转轴(rotating shaft),其中主轴可具有捏合元件设置于其圆周上的区域。DE-A-41 18 884和DE-A-199 40 521通过举例的方式描述了合适的混合捏合机。

[0014] 混合捏合机优选具有转子,转子在以每分钟5至50转,特别优选每分钟7.5至40转,且特别是每分钟10至30转的转速下运转。

[0015] 本发明中所用的混合捏合机的优点在于,停留时间可显著长于在挤出机中的停留

时间。此外,排气明显更容易并可进行到更大的程度,因此使得气态缩聚产物能够容易地排出。此外,本发明的剪切速率可更容易地在混合捏合机中构建。

[0016] 本发明的方法可以间歇法(batch process)或连续法(continuous process)进行。所述方法优选连续地进行,且在本文中优选使用连续运转式双轴混合捏合机(continuously operated double-axis mixing kneader),如可例如以LIST TCF或BUSS SMS的形式获得。

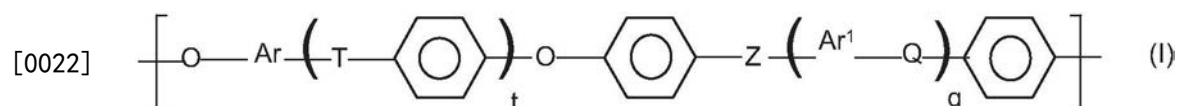
[0017] 本发明中混合捏合机、料位和剪切速率的组合能够实现高分子量的芳族聚醚砜,且没有产物变色的缺点。

[0018] 本发明的方法可通过使作为单体的一种或多种二氯二苯砜组分与一种或多种双酚组分反应来制备各种不同的聚醚砜。

[0019] 聚醚砜的芳基(也称为亚芳基)可以相同或不同,各自独立地为具有6至18个碳原子的芳族部分。

[0020] 合适的亚芳基的实例为亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基、1,5-亚萘基、1,6-亚萘基、1,5-亚蒎基、9,10-亚蒎基和2,6-亚蒎基。其中,优选1,4-亚苯基和4,4'-亚联苯基。优选的是这些芳族部分是未被取代的。然而,它们可具有一个或多个取代基。合适的取代基的实例是烷基、芳基烷基、芳基、硝基、氰基或烷氧基,以及杂芳族化合物(例如吡啶),和卤素原子。其中,优选的取代基为具有最高达10个碳原子的烷基部分,如甲基、乙基、异丙基、正己基、异己基;C₁-C₁₀-烷氧基部分,如甲氧基、乙氧基、正丙氧基和正丁氧基;具有最高达20个碳原子的芳族部分,如苯基或萘基;以及氟和氯。其他优选的取代基为可通过使聚芳醚砜与除C-C双键或三键之外还包含一个或多个以下基团的反应性化合物反应而获得的那些:羰基、羧酸基团、羧酸根(carboxylate)基团、酸酐基团、酰胺基、酰亚胺基团、羧酸酯基团、氨基、羟基、环氧基、噁唑啉基团、氨基甲酸酯基、脲基、内酰胺基团或卤代苄基。聚芳醚砜中亚芳基彼此之间的键合不仅可通过-SO₂-实现,还可通过例如-O-、-S-、-SO-、-CO-、-N=N-、-COO-、亚烷基部分(其可任选地具有取代基)或化学键实现。

[0021] 本发明中使用的聚芳醚砜可含有式I的重复单元



[0023] 其中

[0024] t和q各自独立地为0、1、2或3,

[0025] Q、T和Z各自独立地分别为化学键或选自-O-、-S-、-SO₂-、S=O、C=O、-N=N-、-R^aC=CR^b-和-CR^cR^d-的基团,

[0026] 其中

[0027] R^a和R^b各自独立地分别为氢原子或C₁-C₁₂-烷基,且

[0028] R^c和R^d各自独立地分别为氢原子或C₁-C₁₂-烷基、C₁-C₁₂-烷氧基或C₆-C₁₈-芳基,

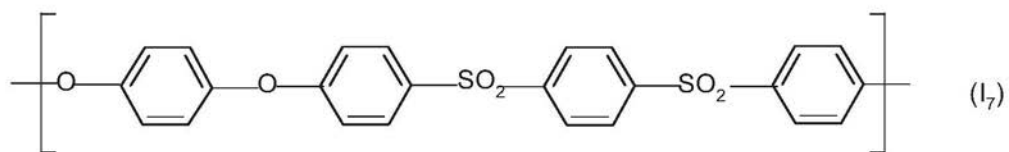
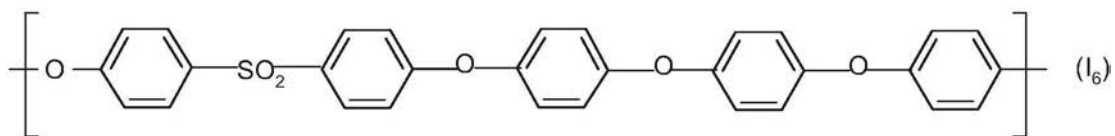
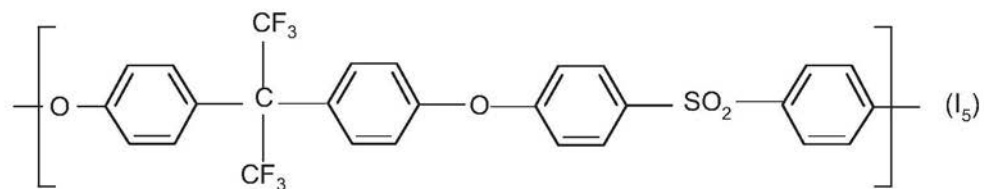
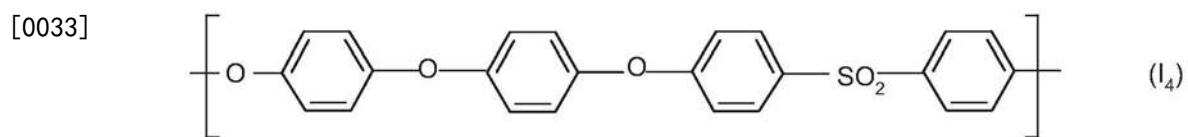
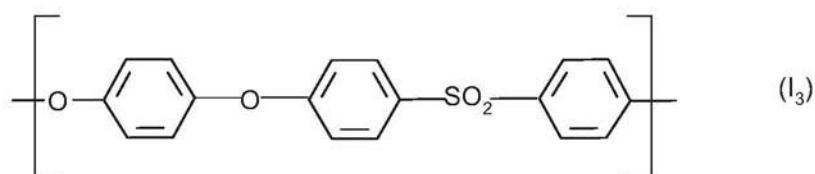
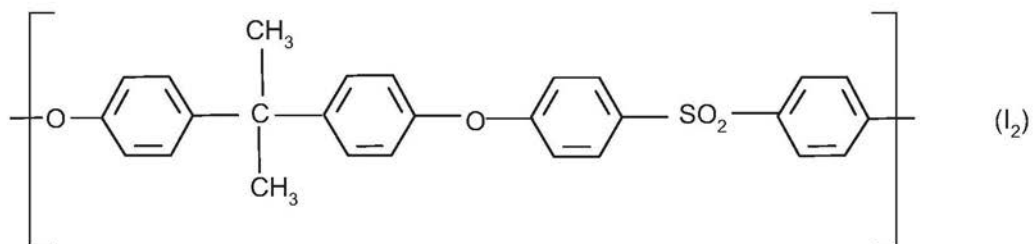
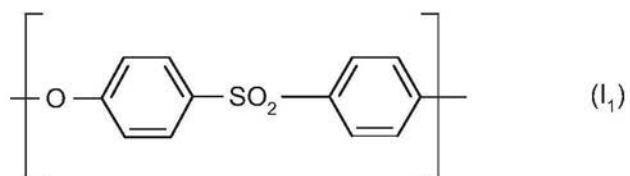
[0029] 其中

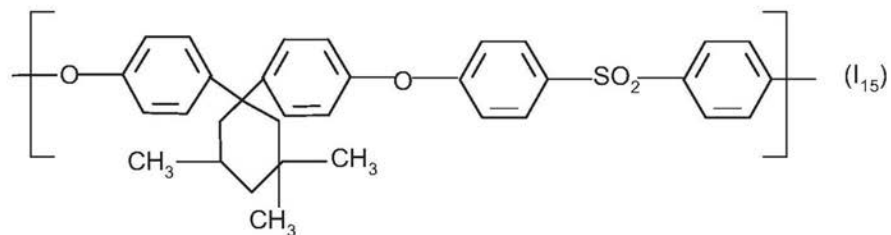
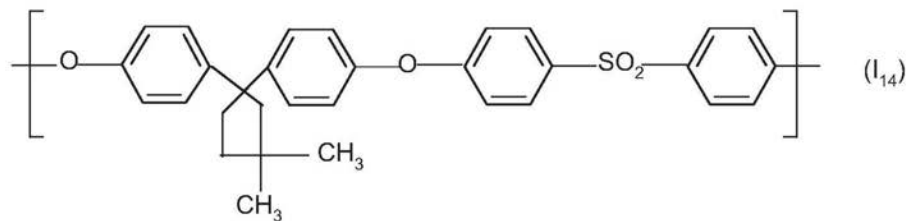
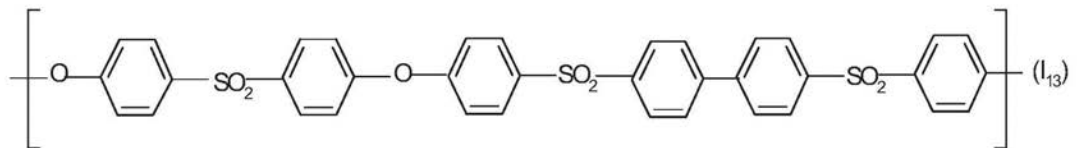
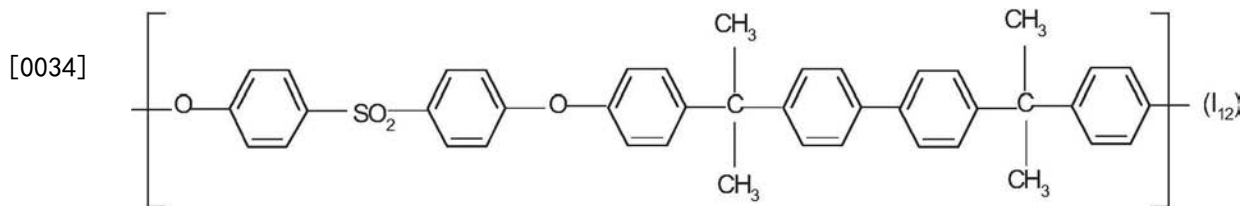
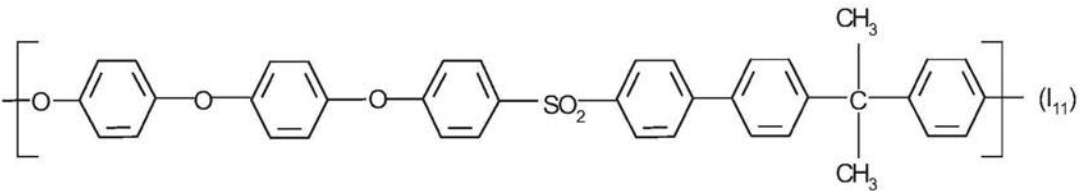
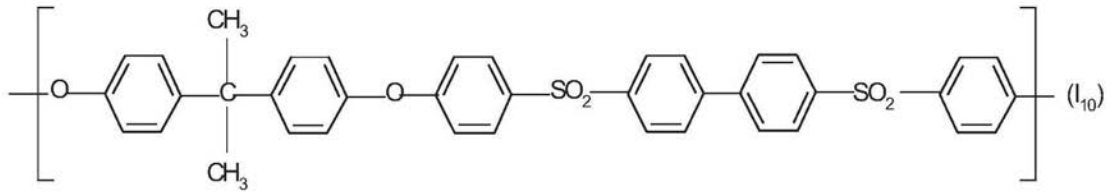
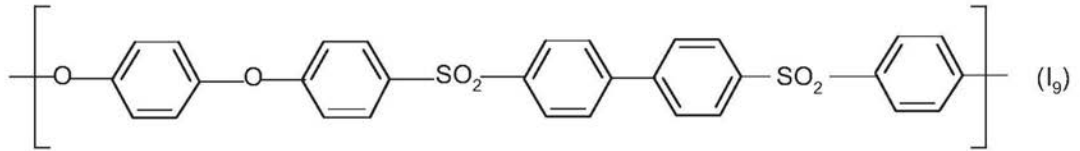
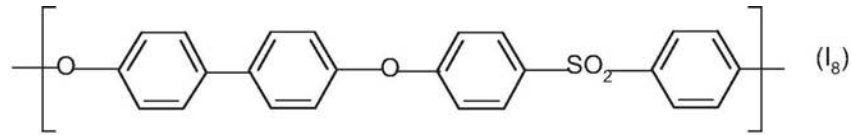
[0030] R^c和R^d任选各自独立地被氟和/或氯原子取代,或任选地与其键合的C原子一起形成任选地被一个或多个C₁-C₆烷基取代的C₃-C₁₂-环烷基,条件是基团T、Q和Z中的至少一个为-SO₂-,且如果t和q为0则Z为-SO₂-,

[0031] Ar和Ar¹各自独立地为C₆-C₁₈-亚芳基,其中这些基团可任选地被C₁-C₁₂-烷基、C₆-

C₁₈-芳基或C₁-C₁₂-烷氧基,或被卤素原子取代。

[0032] 优选的是芳族聚醚砜具有至少一种以下结构单元:





[0035] 在本文中用作单体的二氯二苯砜组分和双酚组衍生自这些结构。例如，二氯二苯砜和二羟基二苯砜用于制备聚醚砜。这种产物可例如以购自BASF SE的 **Ultrason[®]E** 获

得。

[0036] 二氯二苯砜和4,4'-联苯二酚的反应产生聚亚苯基砜,其可以购自BASF SE的 **Ultrason[®]P**获得。

[0037] 其他合适的单体记载于例如DE-A-27 49 645、WO 01/83618和WO 2010/146052中。

[0038] 所述反应可使用等摩尔量的二氯二苯砜组分和双酚组分,或可以过量使用组分中的一种,通常是更易挥发的组分。

[0039] 如果混合捏合机配备有用于冷凝蒸发单体的回流冷凝器,且如果所冷凝的单体返回到混合捏合机中,则可使用等摩尔量的所述两种单体组分,或稍微偏离等摩尔量的所述两种单体组分进行操作。

[0040] 本发明的方法可在任何所需的合适的温度下进行,只要所述单体以熔体的形式存在。优选在250至350°C范围内的温度下进行所述反应。

[0041] 混合捏合机中的反应优选在大气压力下进行,于是在缩聚过程中产生的低分子量缩合产物以气态形式排出。

[0042] 碱金属碳酸盐——优选碳酸钾——可在反应中以单独组分的形式引入至混合捏合机中。然而,还可以以与至少一种所述单体的预混合料的形式使用。在双酚与二卤代苯化合物缩合的情况下,双酚和碱金属碳酸盐可首先进行反应,于是产物随后在混合捏合机中与二卤代苯化合物进行缩聚。另一种可能性是通过混合至二卤代苯化合物中而引入。

[0043] 各种用于单体和碱金属碳酸盐的供料系统可用于连续运转式混合捏合机中。当计量熔融单体时可使用液体计量。如上所述,优选将碱金属碳酸盐预分散于至少一种单体组分中,优选预分散于含卤素的单体中,这是因为其可与苯酚基团反应并形成盐。

[0044] 还可通过重量计量或通过侧进料螺杆(lateral feed screw)实现以固体形式计量至系统中。在通过混合捏合机的上套管(upper casing)引入的情况下,必须要确保固体不会引起任何堵塞。上套管的最小直径为150mm是有利的,且固体粉末在其到达捏合元件之前的垂直降落距离短也是有利的。此外,可以使单体的流动特性适当的方式使所述单体粒化。如果使用侧进料螺杆,则单体和碱金属碳酸盐必须以粉末形式引入至侧进料螺杆中,并通过所述螺杆引入至混合捏合机中。

[0045] 混合捏合机中的料位可通过操作卸料螺杆(discharge screw)进行控制,所述卸料螺杆根据材料向混合捏合机中的引入来移除产物。

[0046] 混合捏合机中的反应时间可自由地进行选择,其取决于所需的芳族聚醚砜的分子量。混合捏合机中的反应时间优选为1至3.5小时,特别是1.5至3小时。

[0047] 如果不使用回流冷凝器,则所用的二氯二苯砜的量通常应增加约4至6摩尔%,这是因为这种化合物的蒸汽压(vapor pressure)(在300°C的温度下约为100毫巴)使得其与二羟基二苯砜组分相比更易于蒸发。

[0048] 本发明还提供可通过上述方法获得的芳族聚醚砜。这种类型的芳族聚醚砜的数均分子量优选为10000以上,且这种数均分子量优选在10000至26000的范围内。对于联苯二酚类产物而言,本文中多分散度优选为2至7.5,特别优选2.4至3.2,而对于DHDPS类产物而言,多分散度特别优选3至7.5。

[0049] 以下实施例进一步解释本发明。

实施例

[0050] 一般操作说明

[0051] 聚醚砜 (PESU) 通过在碳酸钾作为碱的存在下使二氯二苯砜 (DCDPS) 与二羟基二苯砜 (DHDPS) 反应而制备。所产生的缩合副产物为呈微粒状盐形式的氯化钾、水和二氧化碳。由于DHDPS的熔点为247℃,因此反应通常在约300℃的温度下进行。

[0052] 二氯二苯砜 (DCDPS) 与4,4'-联苯二酚 (BPhOH) 产生聚亚苯基砜 (PPSU) 的反应类似地进行。所述反应发生于LIST DTB混合捏合机中,所述LIST DTB混合捏合机为由捏合元件和钩形计量元件 (hook-shaped counter element) 构成的具有自清洁系统的单轴混合捏合机。实验室实验中的混合捏合机的空隙体积 (void volume) 为约770ml。

[0053] 所述混合捏合机在恒温器的协助下进行加热,且在此仅外壁可加热。所述三种起始物质以固体粉末的形式引入至反应器中。在用氩气吹扫之后,反应器加热至反应温度,在此温度下保持所要求的反应时间,然后进行冷却。在反应过程中混合捏合机的电机的转速通常为每分钟20转。在冷却时,反应器中的温度降到聚合物的玻璃化转变温度以下,且必须关闭转子,在冷却之后,将所述聚合物机械地移除。反应器在环境压力下进行操作。

[0054] 在反应过程中,缩合产物水和二氧化碳通过蒸馏去除,并用以10l/h流过所述系统的氩气从反应器中排出。如果没有使用回流冷凝器,则一些DCDPS单体会一起排出,这是因为其蒸汽压高。如果不使用回流冷凝器,为了获得高分子量,则必须使用过量约4摩尔%的DCDPS。

[0055] 在所有的实验中,碳酸钾与DHDPS的摩尔比设为1.06。

[0056] 实施例1

[0057] 表1示出了用于制备聚醚砜的实验条件和结果。除了反应温度、转子转速、单体的量和摩尔比外,还给出了间歇循环时间 (batch cycle time) t_c 。

[0058] 反应之后,产物从混合捏合机中机械地排出,碾磨成粒径为约2mm,并在80℃下用水洗涤两次,进行三小时。由此可移除80重量%的作为副产物形成的氯化钾。所测定的固有粘度IV因残留含量的氯化钾而小于纯聚合物的固有粘度。分子量通过GPC法确定。

[0059] 表1

[0060]

实验编号	1	2	3	4	5	6	7	8	c50	c51
DCDPS (A) [g]	129.29	129.29	129.29	129.29	129.29	126.69	127.41	128.12	129.29	129.29
DHDPS (B) [g]	108.32	108.32	108.32	108.32	108.32	109.32	108.87	108.42	108.32	108.32
摩尔比 A/B	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.01	1.02	1.03	1.04	1.04
转速 [rpm]	20	20	20	20	20	20	20	20	0	200
T_r [°C]	300	290	280	300	300	300	300	300	300	300
t_c [hr]	3	3	3	1.5	2.5	3	3	3	2.5	2.5
IV [ml/g]	83.9	79.6	36.6	55.1	60.8	80.8	60.5	48.2	10.1	16.1
Mn [g/mol]	26400	25400	18000	17800	22300	20450	17900	15900	5673	8390
Mw [g/mol]	95600	100000	44100	48600	87200	78760	46600	42500	13560	19736
Mw/Mn	3.6	3.9	2.5	2.7	3.9	3.9	2.6	2.7	2.4	2.3

[0061] 在这些实施例中混合捏合机的料位为0.22。每分钟20转的转速对应于 $100s^{-1}$ 的剪

切速率。

[0062] 从表1中的结果可看出,很显然,固有粘度随着温度增加而增加,且还随着停留时间增加而增加。摩尔比与化学计量的偏差越大,固有粘度越低。

[0063] 在对比实验c50和c51中,改变混合机的转速,且在此可通过停止转子或通过使用高转速而获得较低的分子量。在不存在足够的旋转的条件下,没有在气相和熔体之间形成新的界面,因此不可能实现对缩合产物水和二氧化碳的充分移除。过大的转速使熔体上产生10倍的剪切载荷。产物的颜色与实施例5相比明显更黑。还形成凝胶颗粒。

[0064] 实施例2

[0065] 在另一个实验中,改变混合捏合机的料位。碳酸钾相对于DHDPS的摩尔比降低,并因此还观察到IV的稍微减小。下表2示出了结果。

[0066] 表2

[0067]

实验编号	9	10	11	c110	c111
DCDPS (A) [g]	127.41	254.81	212.35	467.16	24.63
DHDPS (B) [g]	108.87	217.73	181.44	399.18	21.05
K2CO3 (C) [g]	63.73	127.45	106.21	233.66	12.32
摩尔比A/B	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
摩尔比C/B	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06
料位	0.22	0.44	0.38	0.95	0.05
搅拌器速度[1/min]	20	20	20	20	20
Tr[°C]	300	300	300	300	300
tc[hr]	3	3	3	3	3
IV[ml/g]	104	77.5	111.5	5.1	10.2
Mn[g/mol]	19 000	25 220	22 890	2455	4837
Mw[g/mol]	104 000	92 200	166 900	4925	9980
Mw/Mn	5.5	3.7	7.3	2.0	2.0

[0068] 每分钟20转的搅拌器速度同样对应于 100s^{-1} 的剪切速率。

[0069] 从结果可看出,很显然当料位过高或过低时获得明显减小的分子量。

[0070] 实施例3

[0071] 针对DCDPS与4,4'-联苯二酚的反应进行类似的实验。下表3整理了结果。

[0072]

实验编号	12	13	14	15	16	17	18	19
DCDPS (A) [g]	140.46	139.72	141.18	140.46	140.46	140.46	140.46	140.46
联苯二酚 (B) [g]	89.29	89.71	88.89	89.29	89.29	89.29	89.29	89.29
K2CO3 [g]	70.25	70.58	69.93	70.25	70.25	70.25	70.25	70.25
摩尔比A/B	1.02	1.01	1.03	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
Tr[°C]	300	300	30	300	300	310	290	300/310
tc[hr]	3	3	3	2	4	3	3	0.5/2.5
IV[ml/g]	55.6	61.1	44.1	56.1	36.6	60.3	35.9	62.2
Mn[g/mol]	16 400	26 000	15 800	19 300	11 000	22 200	12 300	21 600

Mw[g/mol]	50 300	63 600	39 000	51 200	29 500	62 600	30 800	63 000
Mw/Mn	3.1	2.5	2.5	2.7	2.7	2.8	2.5	2.9

[0073] 所述方法和后处理如表1的实验进行。搅拌器速度为每分钟20转,剪切速率为 100s^{-1} ,料位为0.22。

[0074] 也观察到固有粘度随着反应时间增加而降低。过长的停留时间似乎导致分解。因此,混合捏合机中的反应时间优选为至多三小时。

[0075] 实施例4

[0076] 为了允许在混合捏合机和挤出机的使用之间进行比较,使用双螺杆捏合机(LIST TCP),其具有3.21的空隙体积和用于所述单体的回流系统。碳酸钾的用量为过量6摩尔%。搅拌器速度为每分钟20转,料位为0.22,且剪切速率为 30s^{-1} 。对比实验使用用于缩聚反应的实验室用挤出机。由于所述挤出机不允许反应时间多于30分钟,因此在这个实验中反应时间统一限定为30分钟。下表4整理了结果。

[0077] 表4

[0078]

实验编号	20	c20
DCDPS (A) [g]	127.41	127.41
DHDPS (B) [g]	108.87	108.87
摩尔比A/B	1.02	1.02
Tr[°C]	300	300
t _c [hr]	0.5	0.5
IV[ml/g]	15.1	5.6
Mn[g/mol]	7350	2500
Mw[g/mol]	14 800	5600
Mw/Mn	2.0	2.2

[0079] 从可从结果明显看出的,混合捏合机的使用使得分子量的显著更高。所得的产物还具有明显灰白的固有颜色,而挤出机中的产物具有褐色。因此很明显在本发明中使用混合捏合机是有利的。

[0080] 实施例5

[0081] 单体DCDPS、DHDPS和 K_2CO_3 以表5指定的摩尔组成在图1示意性绘出的装置中预混合,并将混合物装入重量计量螺杆(重力进料器)的初始进料容器(固体进料)。借助于重量计量,将反应物按照设置的生产率(throughput rate)连续不断地输送至进料器螺杆中,并从进料器螺杆进入捏合机中。冷却进料器螺杆,以便反应物仍以固体形式存在。在捏合机中,熔融反应物DCDPS和DHDPS并开始与碳酸钾反应。在这个反应中,形成聚合物以及副产物 H_2O 、 CO_2 和 KCl 。将气态组分 H_2O 和 CO_2 脱气(作为废气)并通过废气管道离开反应室。一部分单体DCDPS升华为气相且也被排出,但通过回流冷凝器被冷凝为冷凝物并返回到过程室中。

[0082] 所述反应物通过旋转捏合机混合并在轴向方向上传输通过捏合机时经历聚合。在捏合机的出口有卸料螺杆,其将仍含有 KCl 的聚合物熔体(产物)从捏合机中排出。在卸料螺杆的下游可任选地配置熔体泵(melt pump),用其可计量所排出的量,并可在其上添加线料造粒机或水下造粒机。

[0083] 旋转速度(以 min^{-1} 计)对应于以下剪切速率(以 s^{-1} 计)

	5	-7.4
	15	-22.2
[0084]	30	-44.2
	50	-74.

[0085] 表5

[0086]

摩尔分数		分析, 未经处理的 (VZ 平均)						VZ					
		温度 I [°C]	生产量 [g/h]	旋转速度 [min ⁻¹]	ADS %	DCDPS [mol]	DHDPS [mol]				K ₂ CO ₃ [mol]	固有粘度 [ml/g]	相对偏差
280	500	5	10	1.000	1.000	1.000	1.060	35.5	0.127	19 600	49 500	2.5	46.9
280	500	15	10	1.000	1.000	1.000	1.060	37.4	0.13	16 710	45 540	2.7	49.4
280	500	15	10	1.000	1.000	1.000	1.060	41.0	0.07				54.2
280	500	15	10	1.000	1.000	1.000	1.060	39.2	0.07				51.8
280	750	15	10	1.000	1.000	1.000	1.060	27.4	0.137				36.2
280	750	15	10	1.000	1.000	1.000	1.060	25.6	0.11				33.8
280	750	15	10	1.000	1.000	1.000	1.060	25.8	0.2				34.1
285	600	15	10	1.000	1.000	1.000	1.060	34.1	0.078				45.0
290	500	5	10	1.000	1.000	1.000	1.060	26.5	0.05				35.0
290	500	5	10	1.000	1.000	1.000	1.060	29.4	0.05				38.8
290	500	15	10	1.000	1.000	1.000	1.060	44.2	0.16				58.4
290	500	30	10	1.000	1.000	1.000	1.060	35.1	0.06	14 500	32 100	2.2	46.4
290	500	50	10	1.000	1.000	1.000	1.060	34.0	0.26				44.9
290	750	15	10	1.000	1.000	1.000	1.060	41.7	0.12				55.1
290	750	15	7.5	1.000	1.000	1.000	1.060	38.1	0.085	17 400	41 000	2.4	50.3
290	750	15	5	1.000	1.000	1.000	1.060	42.3	0.11	15 200	35 700	2.3	55.9
290	750	50	10	1.000	1.000	1.000	1.060	38.2	0.189				50.5
290	1000	15	10	1.000	1.000	1.000	1.060	28.4	0.22				37.5
300	500	15	10	1.000	1.000	1.000	1.060	28.8	0.099	10 700	23 000	2.1	38.0
300	500	30	10	1.000	1.000	1.000	1.060	34.7	0.284	13 200	30 000	2.3	45.8
300	1000	30	10	1.000	1.000	1.000	1.060	32.1	0.137	13 300	30 500	2.3	42.4
280	500	15	10	1.010	1.000	1.000	1.060	32.3	0.06				42.7
290	500	15	10	1.010	1.000	1.000	1.060	43.2	0.1				57.1
290	500	30	10	1.010	1.000	1.000	1.060	36.5	0.08				48.2
280	500	15	10	1.020	1.000	1.000	1.060	24.3	0.13				32.1
290	500	5	10	1.020	1.000	1.000	1.060	42.1	0.1				55.7
290	500	15	10	1.020	1.000	1.000	1.060	37.6	0.15				49.7

[0087]

290	500	15	10	1.020	1.000	1.060	32.6	0.09				43.1
290	500	15	10	1.020	1.000	1.100	39.5	0.29				52.2
290	500	30	10	1.020	1.000	1.060	34.8	0.04				46.0
290	750	15	10	1.020	1.000	1.060	38.1	0.16				50.4
290	750	15	10	1.020	1.000	1.100	39.5	0.22	12 200	27 600	2.3	52.2
290	900	15	10	1.020	1.000	1.060	24.7	0.34				32.6
280	500	15	3	1.030	1.000	1.060	22.7	0.14	10 800	28 200	2.6	30.0
290	500	15	3	1.030	1.000	1.060	40.4	0.06	20 200	43 800	2.2	53.4
290	500	15	1.5	1.030	1.000	1.060	50.1	0.09	25 000	56 500	2.3	66.2

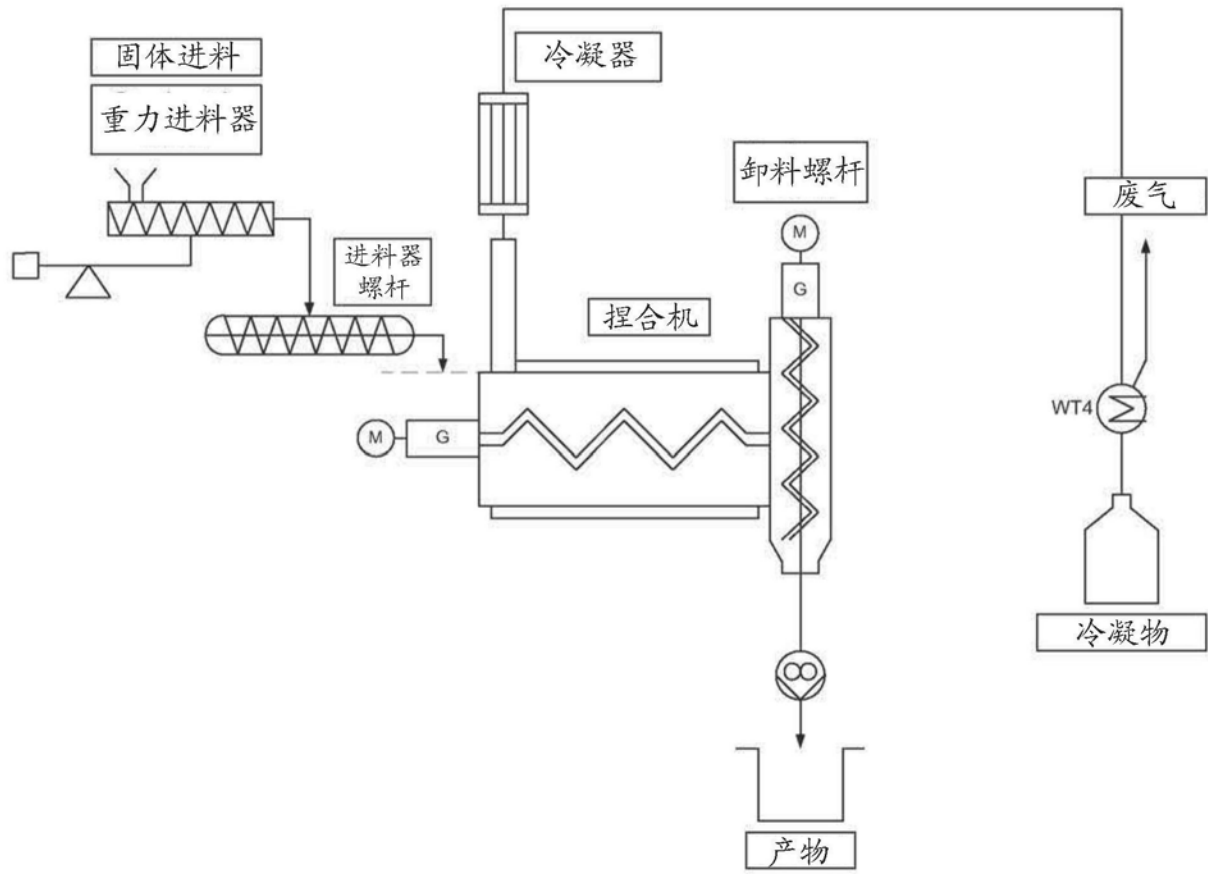


图1