



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480010230.0

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100503669C

[22] 申请日 2004.4.7

[21] 申请号 200480010230.0

[30] 优先权

[32] 2003.4.17 [33] US [31] 60/463,475

[86] 国际申请 PCT/US2004/010709 2004.4.7

[87] 国际公布 WO2004/094492 英 2004.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.17

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 R·M·阿滕

[56] 参考文献

CN1193328 A 1998.9.16

US4380618 A 1983.4.19

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郁 红 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

通过悬浮聚合制备的可熔融加工四氟乙烯/氟化乙烯基醚共聚物

[57] 摘要

一种可熔融加工、韧性四氟乙烯与氟化乙烯基醚的共聚物按悬浮聚合方法生产，包括：四氟乙烯与氟化乙烯基醚在装有水介质、自由基引发剂和调聚体的加压、搅拌的反应容器中进行共聚，该水介质基本上不含含氟有机溶剂。聚合反应期间对所述反应容器中的物料进行充分搅拌以便使四氟乙烯与氟化乙烯基醚的共聚物凝结。将熔体粘度小于约 $1 \times 10^6 \text{ Pa.s}$ 的该可熔融加工、韧性共聚物直接从反应容器中分离出来。

1. 一种按悬浮聚合方法生产可熔融加工、四氟乙烯与氟化乙烯基醚的韧性共聚物的方法，包括：

四氟乙烯与氟化乙烯基醚在含有水介质、热活化水溶性自由基引发剂和调聚体的加压、搅拌的反应容器中进行共聚，所述水介质基本上不含含氟有机溶剂，所述方法采用氟化乙烯基醚，其用量足以生产出含有1~20 wt%氟化乙烯基醚共聚单体单元的可熔融加工、四氟乙烯与氟化乙烯基醚的韧性共聚物；

在所述共聚反应期间对所述反应容器中的物料进行充分搅拌以便使四氟乙烯与氟化乙烯基醚的共聚物凝结；以及

将熔体粘度小于 1×10^6 Pa.s的所述可熔融加工、韧性共聚物直接从所述反应容器中分离出来。

2. 权利要求1的方法，其中所述方法采用氟化乙烯基醚，其用量足以生产出含有3~20 wt%氟化乙烯基醚共聚单体单元的可熔融加工、四氟乙烯与氟化乙烯基醚的韧性共聚物。

3. 权利要求1的方法，其中所述方法采用氟化乙烯基醚，其用量足以生产出含有3~15 wt%氟化乙烯基醚共聚单体单元的可熔融加工、四氟乙烯与氟化乙烯基醚的韧性共聚物。

4. 权利要求1的方法，其中所述方法采用氟化乙烯基醚，其用量足以生产出含有3~10 wt%氟化乙烯基醚共聚单体单元的可熔融加工、四氟乙烯与氟化乙烯基醚的韧性共聚物。

5. 权利要求1的方法，还包括采用含氟烯烃共聚单体，其用量足以生产出含有最高5 wt%含氟烯烃共聚单体单元的可熔融加工、四氟乙烯与氟化乙烯基醚的韧性共聚物。

6. 权利要求5的方法，其中所述含氟烯烃是六氟丙烯。

7. 权利要求1的方法，其中所述反应容器中的所述物料基本上不含表面活性剂。

8. 权利要求1的方法，其中所述调聚体包含非-含氟有机化合物。

9. 权利要求1的方法，其中所述调聚体是含有1~6个碳原子的脂族烃。

10. 权利要求1的方法，其中所述可熔融加工、四氟乙烯与氟化乙烯基醚的韧性共聚物的熔体粘度介于 1×10^2 Pa.s~ 1×10^6 Pa.s。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述可熔融加工、四氟乙烯与氟化乙烯基醚的韧性共聚物的熔体粘度介于 $5 \times 10^2 \text{ Pa.s} \sim 5 \times 10^4 \text{ Pa.s}$ 。
12. 权利要求 1 的方法，其中所述可熔融加工、四氟乙烯与氟化乙烯基醚的韧性共聚物的熔体粘度介于 $1 \times 10^3 \text{ Pa.s} \sim 3.5 \times 10^4 \text{ Pa.s}$ 。
13. 权利要求 1 的方法，其中所述反应容器中的所述物料的所述搅拌足以使大于 90 wt% 所述可熔融加工、四氟乙烯与氟化乙烯基醚的韧性共聚物凝结。
14. 权利要求 1 的方法，其中所述反应容器中的所述物料的所述搅拌足以使大于 95 wt% 所述可熔融加工、四氟乙烯与氟化乙烯基醚的韧性共聚物凝结。
15. 权利要求 1 的方法，其中所述反应容器中的所述物料的所述搅拌足以使大于 98 wt% 所述可熔融加工、四氟乙烯与氟化乙烯基醚的韧性共聚物凝结。
16. 权利要求 1 的方法，其中所述共聚是这样实施的：在所述反应容器中提供包含四氟乙烯、氟化乙烯基醚和调聚体的预加入料，并随着所述共聚的进行向所述反应容器中引入附加四氟乙烯，所述调聚体以 0.1 mol% ~ 20 mol% 的浓度存在，以所述预加入料中存在的全部四氟乙烯和调聚体为基准计。
17. 权利要求 16 的方法，其中随着所述共聚反应的进行向反应容器中加入附加氟化乙烯基醚。
18. 权利要求 1 的方法，其中所述氟化乙烯基醚是全氟（烷基乙烯基醚）并且烷基基团包含 1~6 个碳原子。
19. 权利要求 18 的方法，其中所述全氟（烷基乙烯基醚）是全氟（丙基乙烯基醚）。
20. 权利要求 18 的方法，其中所述全氟（烷基乙烯基醚）是全氟（乙基乙烯基醚）。
21. 权利要求 18 的方法，其中所述全氟（烷基乙烯基醚）是全氟（甲基乙烯基醚）。
22. 权利要求 18 的方法，其中所述全氟（烷基乙烯基醚）是全氟（甲基乙烯基醚）和全氟（丙基乙烯基醚）。

通过悬浮聚合制备的可熔融加工四氟乙烯/氯化乙烯基醚共聚物

技术领域

本发明涉及制备可熔融加工四氟乙烯/氯化乙烯基醚共聚物的改良方法。

背景技术

由氟化单体如四氟乙烯（TFE）制备的聚合物具有卓越物理性能，包括韧性、耐化学性和耐热性、防腐保护、可剥离性、可清洁性、低可燃性和耐天候老化性。高分子量聚四氟乙烯（PTFE）均聚物在氟聚合物当中提供最高热稳定性但具有极低的熔体流动，从而使此类聚合物的加工很困难。已知，TFE聚合物的熔体流动可通过与烯属不饱和单体共聚来增加从而创造出具有足够高的流动以允许通过熔体挤出或注塑进行加工的塑料。

美国专利 2,559,752, 授予 Berry 和 2,952,669, 授予 Bro 都公开 TFE 与烯属不饱和共聚单体的共聚，以制造可热压成能弯曲 180°而不断裂的透明薄膜的韧性聚合物。该聚合反应可按水分散聚合方法采用含氟表面活性剂实施，正如 Berry 所公开的，或者在氟化非水液态溶剂介质中进行，正如 Bro 所公开的。在美国专利 3,132,123 中，Harris, Jr. 等人，公开 TFE 尤其是与全氟（烷基乙烯基醚）（PAVE）在氟化溶剂中共聚，结果生成一种熔体流动足以允许熔融加工成有用最终产品的可熔融加工聚合物。

在 TFE 共聚的进一步研发中，美国专利 3,642,742, 授予 Carlson 和 3,635,926, 授予 Gresham 等人，公开在可熔融加工 TFE/PAVE 共聚物的聚合中采用链转移剂（CTA）的好处。链转移剂的使用能提供两项高度可心的二级属性而不降低熔融加工的容易程度，即，（1）不稳定端基的减少，能提高热稳定性，以及（2）分子量分布变窄，导致挤出后胀大的减轻。Carlson 进行了在含氟溶剂中的共聚，而 Gresham 进行了借助含氟表面活性剂的水分散聚合，结果生产出胶态稳定的 TFE/PAVE 共聚物的分散体。

已知有两大类用于聚合四氟乙烯（TFE）制造非-可熔融加工聚四

氟乙烯（PTFE）的方法——（1）分散聚合和（2）悬浮聚合。水悬浮聚合具有使用很少或不使用表面活性剂（分散剂）、无有机溶剂，以及能从水介质中直接离析聚合物等优点。所有这些与采用大量表面活性剂从而导致成本增加并要求循环和/或处置步骤的分散聚合形成对照。再者，分散聚合要求诸如凝结和洗涤以达到产品离析目的的后续步骤。

采用悬浮聚合生产四氟乙烯/氯代（烷基乙烯基醚）共聚物的努力描述在授予 Nakagawa 等人的美国专利 4,499,249 中。然而，所采用的介质是一种水与含氟烃或氯氟烃的混合介质。

所期望的是一种能消除或最小化表面活性剂和溶剂用量并能轻易地分离共聚物产物的生产四氟乙烯共聚物的改良方法。

发明概述

本发明提供一种按悬浮聚合方法生产可熔融加工、韧性四氟乙烯与氟化乙烯基醚的共聚物的方法，包括：四氟乙烯与氟化乙烯基醚在装有水介质、自由基引发剂和调聚体的加压、搅拌下的反应容器中进行共聚，其中水介质基本上不含含氟有机溶剂。聚合期间，反应容器的物料进行充分搅拌致使四氟乙烯与氟化乙烯基醚的共聚物凝结。将熔体粘度小于约 1×10^6 Pa.s 的可熔融加工、韧性共聚物直接从反应容器中分离出来。

在本发明的优选实施方案中，该方法在反应容器中的物料不含表面活性剂的条件下进行；调聚体包含非-含氟有机化合物；并且反应容器的搅拌足以使大于约 90 wt% 聚合生成的可熔融加工、韧性四氟乙烯与氟化乙烯基醚的共聚物凝结。

发明详述

本发明涉及采用悬浮聚合方法生产可熔融加工、韧性四氟乙烯（TFE）和氟化乙烯基醚（FVE）的共聚物。术语“共聚物”，就本发明的目的而言，意在涵盖在单一一种聚合物中，包含由 2 或更多种共聚单体衍生的重复单元的聚合物。

术语“可熔融加工”用于表征所生产的共聚物并将此种聚合物与被认为可熔融-流动的聚合物，例如，通常被称之为微粉末的低熔体粘

度 PTFE 聚合物区别开来。

正如在授予 Lahijani 的美国专利 6,013,719 中公开的，低熔体粘度 (MV) PTFE 具有类似于高 MV PTFE 的热稳定性、化学惰性、润滑性和高熔融温度。该 PTFE 的低得多的 MV 使得该 PTFE 可熔融流动，但是该 PTFE 低得多的分子量却削弱了其强度，因此由此种低 MV PTFE 利用熔体挤出所模型的制品操作时易断裂。例如，在 MV 测定 (ASTM D1238-527) 中挤出的沿条经受最轻微的弯曲就断裂，并且注塑成形的拉伸试验样品只在拉伸试验机上一夹便断裂，因此，该树脂没有可测量的拉伸强度。于是，虽然可熔融流动，但低 MV PTFE 不是可熔融加工的，从而使该微粉末降格为例如当作液态润滑剂中的和施涂到支撑基材上的涂层中的添加剂这类用途。

因此，所谓可熔融加工，是指，聚合物既可如 ASTM D1238-527 所描述的那样通过毛细管挤出，又具有足以制成诸如薄膜或薄壁管之类制品的韧性和整体性。

韧性聚合物被定义为能模型为薄的薄膜并可弯曲 180°而不破裂的聚合物。在本发明中对韧性做出贡献的两个主要性质是 (1) 氟化乙烯基醚的含量以及 (2) 聚合物的熔体粘度。

该方法优选地采用含量足以生产出可熔融加工、韧性四氟乙烯与氟化乙烯基醚共聚物的氟化乙烯基醚，它含有约 1~约 20 wt% 氟化乙烯基醚，更优选约 3~约 20 wt% 氟化乙烯基醚，进而更优选地约 3~约 15 wt% 氟化乙烯基醚，最优选约 3~10 wt% 氟化乙烯基醚，其中 wt% 以全部聚合物重量为基准计。

生产的共聚物的熔体粘度小于约 1×10^6 Pa.s，优选约 1×10^2 Pa.s~约 1×10^6 Pa.s，更优选约 5×10^2 Pa.s~约 5×10^4 Pa.s，最优选约 1×10^3 Pa.s~约 3.5×10^4 Pa.s。

氟化乙烯基醚共聚单体优选地是全氟(烷基乙烯基醚) (PAVE) 并且该烷基基团含有 1~6 个碳原子。PAVE 可以是，例如，全氟(甲基乙烯基醚) (PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚) (PEVE) 或全氟(丙基乙烯基醚) (PPVE)。若要求的话，可以使用一种以上氟化乙烯基醚，例如，PMVE 和 PPVE。

在本发明一种更优选的形式中，该方法采用，除了 FVE 之外，一种数量足以生产出可熔融加工、韧性 TFE 和 FVE 的共聚物的含氟烯

烃，共聚物含有最高 5 wt% 含氟烯烃共聚单体单元。在本发明最优先的形式中，含氟烯烃是六氟丙烯。

本发明方法可按照类似于技术上公知的用于高分子量 PTFE 的 TFE 悬浮聚合方式实施，涉及下列步骤：在搅拌的反应容器中预加入水，脱氧，以 TFE 充压至规定压力，加入氟化乙烯基醚（FVE）和若使用含氟烯烃共聚单体，并加入浓度足以引发和维持聚合反应的自由基引发剂。按照本发明，还加入调聚体，优选地加入到预加入料中。另外，按照本发明，该水介质基本上不含含氟有机溶剂。随着聚合反应的进行，按预先规定，例如，根据维持规定压力或者规定进料速率的标准，向反应容器中引入 TFE。在某些聚合中有利的是，随着反应的进行，在反应容器中加入附加氟化乙烯基醚（以及含氟烯烃共聚单体，若使用）。

任何切实可行的压力都可在本发明方法中使用。高压，与低压相比，提供增加反应速率的优点。低压，与高压相比，提供增加共聚单体的结合量的优点。一般而言，采用约 0.3~7 MPa 范围的压力，优选 0.7~3.5 MPa 范围的压力。更优选 0.7~2.5 MPa 范围的压力，尤其优选 0.7~1.9 MPa 范围的压力。

已知用于 TFE 的悬浮聚合的聚合温度也可用于本发明的实施。温度的选择一般取决于引发剂的温度依赖性。一般而言，按照本发明的共-聚合在约 0°C~约 100°C 的温度实施，更优选约 10°C~约 90°C，最优选约 15°C~约 75°C。

类似于诸如美国专利 3,245,972，授予 Anderson 等人，所述的标准悬浮聚合方法，据信，在本发明方法中，TFE 和氟化乙烯基醚共聚单体溶解在水中，并聚合生成细小的固体水-润湿的核。当水-润湿核的尺寸增加得足够时，它们将在施加到水介质上的搅拌作用下凝结，形成附聚的非-水润湿颗粒。进一步的聚合，据信，将基本上在附聚的非-水润湿颗粒表面以增加的速率发生，显然通过气态单体与非-水润湿附聚物之间的直接接触发生，优于通过溶解的单体与水润湿颗粒之间的接触发生。然而，与标准悬浮聚合的显著不同之处，除了采用氟化乙烯基醚共聚单体之外，还包括引发剂用量的增加以及调聚体的加入，以得到可熔融加工共聚物。

如同在高分子量 PTFE 的悬浮聚合中一样，本发明聚合方法中的

反应容器应维持足以使四氟乙烯共聚物凝结的搅拌。在优选的实施方案中，搅拌器操作在约 300 ~ 约 800 rpm 的范围，例如在美国专利 5,405,923，授予 Aten，中描述的那样。由于聚合物在聚合期间发生凝结，故可直接从水介质中进行分离，例如，通过让水介质从生成的聚合物中沥干，然后对聚合物进行干燥。所有这些都与分散聚合明显不同，后者的产物要求诸如凝结和洗涤的后续步骤才能达到分离。

在本发明的优选实施方案中，搅拌足以导致大于约 90 wt% 可熔融加工 TFE 共聚物的凝结，更优选大于约 95%，最优选大于约 98%。一般地，在本发明的实施方案中，搅拌足以导致大于约 90 wt% ~ 约 100 wt% 可熔融加工 TFE 共聚物的凝结。在本发明下面的实施例中将会看到，留在液相中的固体数量一般小于 2.0 wt%，通常小于 1.0 wt%。

该悬浮聚合方法在调聚体，亦称作链转移剂 (CTA)，的存在下进行，它能降低聚合物的分子量。据信，该机理包括氢或其它可轻易地从调聚体提取的基团被生长链聚合物自由基提取，从而导致生长聚合物链的终止。调聚体分子本身作为自由基剩下，即，通常所采用的术语“链转移剂”。本发明方法中使用的调聚体优选是一种非-含氟有机化合物。调聚体可以被定义为“活性”的，因为，反应要求较少数量就能实现低分子量聚合物的成功聚合。当聚合是通过将四氟乙烯、氯化乙烯基醚和调聚体以预加入料的形式预先加入到反应容器中，并随着聚合反应的进行引入附加四氟乙烯实施时，调聚体优选地以仅约 0.1 mol% ~ 约 20 mol% 的浓度存在于预加入料中，更优选约 0.5 mol% ~ 约 10 mol%，最优选约 0.5 mol% ~ 约 5 mol%，以预加入料中存在的全部四氟乙烯和调聚体为基准计。

在本发明更优选的实施方案中，调聚体是含 1 ~ 6 个碳原子的脂族烃。调聚体的优选例子是乙烷。

本发明悬浮聚合方法在单一液相中进行，即，该水介质基本不含有有机溶剂。水是一种方便、在宽温度范围的液体，便宜而且安全。

生产本发明共聚物用的该反应方法中采用的引发剂浓度比高分子量粒状 PTFE 的标准聚合通常所采用的高。提高引发剂浓度有助于降低分子量和维持聚合速率。引发剂数量依赖于聚合温度和引发剂类型，但本发明的用量可以是为获得高分子量粒状 PTFE 所采用用量的 10 ~ 500 倍。可用于实施本发明的引发剂包括任何在预计使用的温度范

国内有效的 TFE 聚合用自由基引发剂。水相聚合通常采用的引发剂为热活化水溶性自由基引发剂，例如，过硫酸铵(APS)、过硫酸钾(KPS)或其组合，或者化学活化的氧化还原体系，例如，高锰酸钾/草酸/亚硫酸氢钾、过硫酸钾/亚硫酸氢钾/硫酸铁，或者溴酸钾/亚硫酸氢钾/草酸等。

本发明方法的实施优选在反应容器中的物料基本上不含表面活性剂的条件下进行，即，表面活性剂的含量小于约 0.010 wt%，以存在的水量为基准计。按本发明的优选方法最小限度的使用或根本不用分散聚合中通常使用的含氟表面活性剂，含氟表面活性剂的使用将增加所要求的循环和/或聚合后处置所带来的花费。

本发明方法生产的聚合物可采用标准塑料加工方法加工，例如，挤出、注塑、滚塑和滚衬。该聚合物可制成诸如薄膜、片材和纤维之类的加工制品。该聚合物可用作阀门、管道、和容器衬里。它们可通过小孔挤出成为管材并适合用于线材涂覆。它们可模塑为诸如托盘、支架和容器之类的制品。

试验方法

通过毛细孔(毛细或挤出粘度)挤出测定的熔体粘度是在 372°C 按照 ASTM 方法 D1238-52T 并按照美国专利 4,380,618 所述修改确定的。

氟聚合物的组成是采用傅立叶变换红外(FTIR)光谱术对在 380°C 压制的 0.095 ~ 0.105 mm 厚薄膜测定的。4.25 μm 的 FTIR 吸收带被用作厚度内标。PPVE 含量是从在 10.1 μm 的 FTIR 带确定的，并按照 $0.97 \times (10.1 \mu\text{m} \text{ 吸收度与 } 4.25 \mu\text{m} \text{ 吸收度之比})$ 计算其以 wt% 为单位的数值。PEVE 含量是从在 9.18 μm 的 FTIR 带确定的，并按照 $0.75 + 1.28 \times (9.18 \mu\text{m} \text{ 的吸收度与 } 4.25 \mu\text{m} \text{ 吸收度之比})$ 计算其以 wt% 为单位的数值。PMVE 含量是从在 11.2 μm 的 FTIR 带确定的，并按照 $7 \times (11.2 \mu\text{m} \text{ 的吸收度与 } 4.25 \mu\text{m} \text{ 吸收度之比})$ 计算其以 wt% 为单位的数值。

聚合物的韧性采用弯曲试验确定。将聚合物热压成透明薄膜 5 cm × 5 cm，厚度约 2 密耳(50 μm) ~ 约 10 密耳(250 μm)。将薄膜对折成一半，即，挠曲 180°，正像折叠一张纸那样。一种聚合物将被认为是有弹性的，如果它可弯折而不破裂。

实施例

实施例 1

聚合反应在 37.9 L 不锈钢压热釜中进行，釜外包围着夹套，夹套里循环着传热流体，用于加热或冷却的目的。该压热釜备有一根 2-桨叶、45°角度、平直下吸搅拌器，安装在立式轴上。压力按绝压给出。

在压热釜中装入 21.3 L 软化水和 1 g 柠檬酸。脱氧以后，300 g 全氟（乙基乙烯基醚），PEVE，通过活栓通入。压热釜冷却至 25°C，引入乙烷以便使压力升高 3.4 kPa。压热釜在 65°C 以 TFE 充压至 1.83 MPa。注入总共 27 g APS，作为引发剂。制备开始以后，打开 TFE 进料阀并向压热釜中连续喂入附加 TFE 单体以便在随后的反应期间将压力维持在 1.83 MPa。APS 的溶液以每分钟向压热釜供应 0.225 g APS 的速率连续注入 80 min。与此同时，附加 PEVE 以 4.5 g/min 的速率向压热釜中注入 80 min，以便在反应开始后总共加入 360 g PEVE。反应进行期间，温度维持在 65°C。从反应开始算起反应 100 min 后，有 2449 g TFE 转化为聚合物。此刻，关闭 TFE 进料阀，将多余单体从压热釜中放出。将聚合物直接从反应容器中分离出来，即，排掉水介质，留下粒状形式湿聚合物。湿聚合产物通过在约 150°C 的循环风烘箱内干燥 24~48 h 而完成后处理。

获得的聚合物的共聚单体含量为：7.09 wt% PEVE，并且熔体粘度是 3.1×10^3 Pa.s，按照毛细管挤出法测定。分离后在水相中留下的聚合物固体是 0.58 wt%，以水相为基准计。制备的共聚物能通过弯曲试验而不破裂。

实施例 2~13

在实施例 2~13 中重复实施例 1 的程序，但工艺条件和生成的共聚物则如表 1 所示。所有生成的共聚物都能通过弯曲试验而不破裂。

表 1

实施例	共聚单体 类型	共聚单体 预加入量, g	引发剂 预加入量, g	乙烷 预加入量, kPa	共聚单体, 二次加入量, g	共聚单体二次 加入时间, min
2	PEVE	300	27	20.3	180	40
3	PEVE	300	27	13.5	180	40
4	PPVE	300	27	20.3	180	40
5	PPVE	300	27	20.3	180	40
6	PPVE	300	21	20.3	180	40
7	PPVE	450	27	27.1	0	0
8	PPVE	600	27	20.3	0	0
9	PPVE	300	27	13.5	180	40
10	PEVE	300	27	13.5	180	40
11	PMVE	300	27	13.5	180	40
12	PMVE	300	27	13.5	180	40
13	PMVE	300	27	13.5	180	40

表 1 (续)

实施例	引发剂 加入速率, g/min	消耗的 TFE, g	共聚单体 含量, wt%	熔体粘度, 10^3 Pa.s	水相中残留 聚合物, wt%
2	0.225	4899	5.24	2.1	0.60
3	0.225	5443	5.37	2.8	0.63
4	0.225	3583	4.17	4.7	0.59
5	0.225	3221	3.85	4.5	0.62
6	0.175	2404	3.64	4.2	0.52
7	0.225	3901	4.25	5.1	0.63
8	0.225	3266	4.38	4.5	0.70
9	0.225	4763	3.24	25.0	0.53
10	0.225	5443	4.75	3.4	0.53
11	0.225	1902	5.38	1.4	0.70
12	0.225	907	5.41	12.1	0.50
13	0.225	1814	5.32	63.4	0.66