



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 251 684 A3

4(51) C 08 F 220/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 f / 188 880 0	(22)	16.10.75	(45)	25.11.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, 4212, DD

(72) Taschen, Günter, Dipl.-Chem.; Petzold, Brigitte, Dipl.-Chem.; Medrow, Hans, Dipl.-Chem.; Denecke, Liselotte; Helm, Marlies; Gaßdorf, Gudrun; Feicke, Horst, Dipl.-Chem.; Weinert, Karl-Heinz; Kunze, Hartmut, Dipl.-Chem.; Beck, Lothar, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, 4212, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Copolymerdispersionen für wasserfeste Filme und Überzüge

(57) Die Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für wasserfeste Bindemittel in wäßriger Dispersion auf dem Wege der Emulsionspolymerisation nach einem Zulaufverfahren. Nach den anwendungstechnischen Erfordernissen werden als „Innere Weichmacher“ insbesondere Acrylsäurealkylester mit harstellenden Monomeren copolymerisiert und erfindungsgemäß auf den hydrophilen bzw. hydrophoben Charakter dieser Monomeren bestimmte Anteile an ungesättigten, polymerisierbaren Carbonsäuren in den Polymerisationsprozeß einbezogen und der pH-Wert der entstandenen Dispersion auf einen Wert über 7 mit wäßrigen Alkalien eingestellt.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Copolymerdispersionen für wasserfeste Filme und Überzüge durch Emulsionspolymerisation von

- A) Estern ungesättigter Carbonsäuren und Diestern ungesättigter Dicarbonsäuren, wie Estern der Acrylsäure und Methacrylsäure oder Diestern der Maleinsäure mit einwertigen, vorzugsweise aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C_1 bis C_{16} ,
- B) weiteren Monomeren wie Vinylhalogeniden, Styren, Styrenderivaten, Vinylestern, Olefinen sowie Diolefinen und
- C) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 5 Gew.-%, ungesättigten Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Mischungen, vorzugsweise Acrylsäure und Methacrylsäure, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Anteil der unter C) aufgeführten Monomeren auf den hydrophilen Charakter der am Aufbau des Polymeren beteiligten Comonomeren abgestimmt und die wäßrige Copolymerdispersion nach der Polymerisation mit Alkalien, vorzugsweise Ammoniak oder flüchtigen Aminen, bei einer Temperatur unter 50°C auf einen pH-Wert über 7 eingestellt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Copolymerdispersionen für wasserfeste Filme und Überzüge durch Emulsionspolymerisation.

Die Dispersionen sind für die Herstellung witterungsbeständiger Beschichtungs- und Anstrichsysteme auf unterschiedlichen Substraten geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, auf der Basis von Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure, vor allem solchen mit einwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C_1 bis C_{16} , Polymere und Copolymere herzustellen, die ausgezeichnete Filmmaterialien für pigmentierte und nichtpigmentierte Überzüge auf Substraten der verschiedensten Art ergeben (Ullmanns Encyklopädie, Bd. 14, S. 270).

Je nach dem Molekulargewicht der Alkoholkomponente des oder der für den Aufbau der Polymeren verwendeten Acrylsäure- oder Methacrylsäureester regeln sich wichtige Eigenschaften, wie die Filmhärte, die Resistenz gegenüber chemischen und physikalischen Einflüssen, Haftung auf dem jeweiligen Substrat, Pigmentbindevermögen u. a. (Ullmanns Encyklopädie, Bd. 14, S. 266–275).

Weiterhin ist es üblich, für den Aufbau solcher Bindemittel eine Reihe von technisch gebräuchlichen Monomeren, wie Styren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat oder Olefine einzusetzen, die auf Grund ihrer charakterisierenden Eigenschaften und des Anteils ihrer Verwendung die Eigenschaften der Copolymeren beeinflussen (Ullmanns Encyklopädie, Bd. 14, S. 266–275). Eine weitere Verbesserung der Eigenschaften kann für die verschiedenen Verwendungszwecke erzielt werden, wenn zusätzlich zu den erwähnten Monomeren solche Verbindungen zum Einsatz kommen, die außer der zur Polymerisation bzw. Copolymerisation befähigten Kohlenstoffdoppelbindungen noch über funktionelle Gruppen verfügen, die unter Wärmeeinwirkung und/oder Katalyse entweder untereinander oder mit geeigneten polyfunktionellen Verbindungen unter Vernetzung der Polymerkette reagieren. Solche Systeme sind bereits beschrieben und werden technisch genutzt (DT-AS 1519441, H. Spoor, Reaktive Polyacrylate ..., Deutsche Farbenzeitschrift, 22/7/1968, S. 307–312).

Die DT-AS 1056827 und DT-AS 1076371 beschreiben Verfahren, die sich auf die Herstellung und auf den Einsatz von vernetzungsfähigen Polymeren beziehen, die durch die Verwendung von epoxigruppenhaltigen, polymerisierbaren Verbindungen und solchen die über Aldehydgruppen verfügen, hergestellt werden. Auch die Carboxylgruppe (Verwendung von Acrylsäure oder Methacrylsäure bei der Copolymerisation) ist zusammen mit der Epoxigruppe zu Vernetzungsreaktionen befähigt. Die Zugabe von Ammoniak oder anderen basischen Verbindungen katalysiert die von der Epoxigruppe ausgehende Vernetzung und wurde also aus diesem Grunde der Polymerdispersion zugesetzt.

In Anwendungsbereichen, wo neben anderen Eigenschaften vor allem eine hohe Resistenz gegenüber der Einwirkung von Wasser erforderlich ist, insbesondere auf dem Lack- und Anstrichmittelsektor, haben sich Polymere auf der Basis der bereits erwähnten Monomeren und vor allem unter Verwendung der eine Vernetzung der Polymerkette bewirkenden Monomeren, in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln, Wasser oder als wasserverdünnbare Lösungen bewährt (Ullmanns Encyklopädie, Bd. 14, Deutsche Farbenzeitschrift, 22/7/1968, S. 307–312).

Bei Anwendung wäßriger Polymerdispersionen ist es jedoch schwierig, bei einer möglichst niedrigen Filmbildungstemperatur eine hohe, z. B. die Kraftfestigkeit des Filmes gewährleistende Härte bei gleichzeitiger Resistenz gegenüber der Einwirkung von Wasser zu erreichen.

So weisen derartige durch Eintrocknen aus Polymerdispersionen erhaltene Filme den Nachteil auf, daß sie eine hohe Wasseraufnahme zeigen, zu Trübungen und Weißfärbung sowie Blasenbildung neigen. Außerdem treten Ablösungen vom Untergrund bei Lagerung auf einem Träger im Wasser bzw. in Umgebung mit hoher Luftfeuchtigkeit auf. Ebenso wie bei der Anwendung von Polymerlösungen besteht ein Weg, die Wasserempfindlichkeit von aus Polymerdispersionen erzeugten Filmen zu reduzieren. Man verwendet in diesem Falle besonders hydrophobe Monomere zum Aufbau der Polymeren.

Als geeigneter haben sich Acrylsäurebutylester, Acrylsäure-2-äthylhexylester oder Styrol gegenüber den Monomeren wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäureäthylester oder Vinylacetat erwiesen (Houben-Weyl. Bd. XIV/1044).

Alle die genannten Maßnahmen reichen jedoch nicht aus, um die Wasserresistenz der gebildeten Filme auf das notwendige Maß anzuheben.

Stark polare, wasserlösliche Monomere wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid bewirken nach dem bekannten Stand der Technik beim Aufbau von Polymeren, deren Lösungen oder Dispersionen Filme bilden, eine Steigerung der Wasserempfindlichkeit der Filme. Sie wächst mit der Menge der obengenannten Monomeren und wird durch Salzbildung z. B. mit Alkalien oder Ammoniak bei Vorhandensein ausreichender Mengen der ungesättigten Säuren bis zur Wasserlöslichkeit gesteigert. Zum anderen ist für das Einstellen bestimmter Eigenschaften der Polymerdispersion und der daraus hergestellten Polymerfilme bzw. -überzüge die Verwendung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Acrylamid und/oder Methacrylamid erforderlich.

Allgemein ist bekannt, daß insbesondere die Stabilität der Dispersion gegenüber mechanischer Beanspruchung, das Lagerverhalten, das Aufnahmevermögen für Pigmente und Füllstoffe sowie die Haftung auf vielen Substraten durch diese Monomere günstig beeinflusst wird. (Makromol. Chemie 69, 220-240 [1963], Hölscher, Teil I, S. 35, Ullmanns Enzyklopädie, Bd. 14, S. 272-275).

Auch die Patentschrift OS 3350339 bezieht sich auf den Einsatz von epoxigruppenhaltigen Monomeren bzw. epoxigruppenhaltigen Polymeren, die mit Ammoniak oder Aminen umgesetzt werden (aminated oxirane groups bzw. ammoniated oxirane groups).

Weiter haben die Art und Menge der zur Herstellung der Polymerdispersionen eingesetzten Polymerisationshilfsstoffe Einfluß auf die Wasserfestigkeit des Polymerfilms. Es ist deshalb naheliegend, die in der Regel wasserlöslichen Emulgatoren und Initiatoren auf ein Mindestmaß zu beschränken.

Bekannt ist auch der Zusammenhang zwischen der Größe der in wäßriger Dispersion verteilten Polymerteilchen und den Filmeigenschaften.

Es ist auch bekannt, die Wasserresistenz der Polymerfilme dadurch zu verbessern, indem spezielle Monomere, z. B.

Glycidylverbindungen polymerisierbarer Monomere, reaktive Acrylsäure- oder Methacrylsäureamidderivate, Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure verwendet werden, die eine Vernetzung der Polymerkette ermöglichen.

Die Erzeugung feindisperser wäßriger Dispersionen und die Anwendung der bereits erwähnten Verfahren reicht jedoch nicht aus, um die Wasserresistenz der aus den erhaltenen Dispersionen hergestellten Filme wesentlich zu verbessern.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Copolymere herzustellen, deren wäßrige Dispersionen Filme ergeben, die neben einer guten Haftung auf verschiedenen Substraten, Glanz, Härte und einem guten Bindevermögen für Pigmente und Füllstoffe, insbesondere eine hohe Resistenz gegen Wasser aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Copolymerdispersionen zu entwickeln, die Filme mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften vorzugsweise mit einer hohen Wasserresistenz ergeben.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß für den Aufbau eines Copolymeren

- A) Ester ungesättigter Carbonsäuren und Diester ungesättigter Dicarbonsäuren, wie Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, mit einwertigen, vorzugsweise aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C₁ bis C₁₆,
- B) Monomere wie Vinylhalogenide, Styren, Styrenderivate, Vinylester, Olefine sowie Diolefine,
- C) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 5 Gew.-%, ungesättigte Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Halbestern von Dicarbonsäuren oder Mischungen derselben, vorzugsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure

Verwendung finden, wobei der Anteil der unter C) aufgeführten Monomeren auf den hydrophilen Charakter der am Aufbau des Polymeren beteiligten Comonomeren abgestimmt und die wäßrige Copolymerdispersion nach der Polymerisation mit Alkalien, vorzugsweise Ammoniak oder flüchtigen Aminen, bei einer Temperatur unter 50°C auf einen pH-Wert über 7 eingestellt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es, wäßrige Copolymerdispersionen herzustellen, die neben guten anwendungstechnischen Eigenschaften, wie Glanz, Härte, Haftvermögen, Aufnahmevermögen für Pigmente und Füllstoffe usw. eine besonders hohe Wasserresistenz aufweisen, wobei auf aufwendige und komplizierte Vernetzungsprozesse verzichtet werden kann.

Nicht vorhersehbar war, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren, d. h. durch den Einbau der unter C) beschriebenen hydrophilen Monomeren, die oben beschriebenen Vorteile eintreten.

Die Mitverwendung von geringen Mengen Acrylsäure, Acrylamid und anderen Spezialmonomeren wird in der Literatur erwähnt, ist jedoch nicht abgestimmt auf die hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften des Polymeren.

Es war deshalb aus der Sicht des Fachmannes außerordentlich überraschend festzustellen, daß es für die in der Erfindung angeführten in wäßriger Emulsion hergestellten Copolymerensysteme einen jeweils charakteristischen Acrylsäureanteil gibt, der nach der teilweisen oder besser vollständigen Neutralisation mit Ammoniak oder anderen Basen eine hohe Wasserresistenz der Polymerfilme gewährleistet. Die aufgeführten Beispiele charakterisieren diesen Effekt deutlich.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der wäßrigen Copolymerdispersion ist zu beachten, daß der Anteil der ungesättigten Carbon- oder Dicarbonsäure auf den durch die unter A) und B) aufgeführten Monomeren bedingten hydrophoben bzw. hydrophilen Charakter des Copolymeren abgestimmt wird.

Wesentlich ist weiterhin, daß der Anteil der ungesättigten Carbon- oder Dicarbonsäure im Copolymeren allein keine Wasserresistenz sondern im Gegenteil, in Übereinstimmung mit dem bekannten Stand der Technik, eine erhöhte Wasserempfindlichkeit gegenüber Copolymeren und Polymeren, die keine ungesättigten Carbonsäuren enthalten, bewirkt. Der Anteil der unter A) und B) aufgeführten Monomeren läßt sich in weiten Bereichen variieren. Er wird im wesentlichen von den Erfordernissen an Härte und Filmbildungstemperatur bestimmt.

Die Polymerisation kann nach dem Prinzip der Emulsionspolymerisation in bekannter Weise vorgenommen werden. Es ist zweckmäßig, die wäßrige Phase, die den Emulgator bzw. das Emulgatorsystem und den Initiator enthält, vorzulegen und bei der vorgegebenen Polymerisationstemperatur von z. B. 80°C die Monomerenmischung zuzugeben. Auch die Verwendung eines Teils der wäßrigen Phase mit Anteilen der Polymerisationshilfsstoffe zur Bereitung einer Mischung mit den Monomeren und die Dosierung der Mischung in die vorgelegte restliche wäßrige Phase ist möglich.

Als Emulgatoren können Alkylsulfonate bzw. Alkylsulfate mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C₁₀ bis C₁₈, vorzugsweise C₁₂ bis C₁₆, in einer Menge von 0,12 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomerenmischung, verwendet werden. Neben den genannten anionischen Emulgatoren können zur Erzielung bestimmter Stabilisierungseffekte nichtionogene Emulgatoren, z. B. Addukte von 5 bis 50 Molen Ethylenoxid an Alkylphenole, höhere Carbonsäuren, höhere Alkohole oder Polypropylenoxid in Mengen von 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Monomerenmischung, eingesetzt werden.

Als Initiatoren können radikalbildende Substanzen, beispielsweise anorganische Peroxide oder Mischungen derselben oder Redoxinitiatoren in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Monomerenmischung, verwendet werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

In einem in üblicher Weise mit Heizung bzw. Kühlung zur Steuerung der Innentemperatur versehenen Rührreaktor wird nach Verdrängen der Luftatmosphäre durch Inertgas eine aus nachstehenden Bestandteilen zusammengesetzte Vorlage bereitet:

337 Gew.-Teile deionisiertes Wasser
2,4 Gew.-Teile Emulgator E 30¹⁾
1,2 Gew.-Teile Präwozell WON 100²⁾
1,2 Gew.-Teile Kaliumperoxydisulfat

Nach dem Anheizen auf 80°C wird ein Gemisch bestehend aus

213 Gew.-Teilen Wasser
1,6 Gew.-Teilen Emulgator E 30¹⁾
0,4 Gew.-Teilen Kaliumperoxydisulfat
165 Gew.-Teilen Methacrylsäuremethylester
195 Gew.-Teilen Acrylsäurebutylester
32 Gew.-Teilen Styrol
8 Gew.-Teilen Acrylsäure

über einen Zeitraum von 2 Stunden im gleichmäßigen Strom zudosiert. Nach Beendigung der Dosierung wird über weitere 30 min. die Reaktionstemperatur beibehalten, anschließend gekühlt und bei einer Temperatur 50°C mit Ammoniak auf einen p_H-Wert von 8 eingestellt.

¹⁾Substanz vom Typ des Alkylsulfonats, aus der Verkaufspalette des Kombines VEB Leunawerke „Walter Ulbricht“

²⁾Substanz vom Typ des Äthylenoxydadduktes an Alkylphenole, aus der Verkaufspalette des Kombines VEB Chemische Werke Buna

Beispiel 2

Nach der im Beispiel 1 dargelegten Verfahrensweise wird unter Beibehaltung der Wasseranteile und der Polymerisationshilfsstoffe folgende Monomerenmischung verwendet:

155 Gew.-Teile Methacrylsäuremethylester
107 Gew.-Teile Acrylsäure-2-äthylhexylester
94 Gew.-Teile Acrylsäureäthylester
36 Gew.-Teile Styrol
8 Gew.-Teile Acrylsäure

Die Einstellung des p_H-Wertes erfolgt wie im Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 3

Nach der im Beispiel 1 erwähnten Verfahrensweise wird die nachstehend aufgeführte Rezeptur für die Polymerisation zu Grunde gelegt:

Für die Vorlage im Rührreaktor:

290 Gew.-Teile Wasser
2,8 Gew.-Teile Emulgator E 30
1,5 Gew.-Teile Präwozell WON 100
1,8 Gew.-Teil Kaliumperoxydisulfat

Der Zulauf stellt ein Gemisch aus

210 Gew.-Teilen Wasser
1,6 Gew.-Teilen Emulgator E 30
1,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxydisulfat
176 Gew.-Teilen Styrol
208 Gew.-Teilen Acrylsäurebutylester
16 Gew.-Teilen Methacrylsäure

dar.

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt wie im Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 4

Es gilt die Verfahrensweise von Beispiel 1 mit folgender Rezeptur:

Vorlage:

285 Gew.-Teile Wasser
2,5 Gew.-Teile Emulgator E 30
1,2 Gew.-Teile Präwozell WON 100
1,1 Gew.-Teile Kaliumperoxydisulfat

Zulauf:

210 Gew.-Teile Wasser
1,5 Gew.-Teile Emulgator E 30
1,2 Gew.-Teile Kaliumperoxydisulfat
124 Gew.-Teile Styrol
270 Gew.-Teile Acrylsäureäthylester
6 Gew.-Teile Acrylsäure

Die Einstellung des p_H -Wertes erfolgt wie im Beispiel 1 angegeben.

Beispiel 5

Nach den Rezepturen und Verfahrensweisen von Beispiel 1–4 einschließlich der Einstellung des p_H -Wertes mit Ammoniak werden jeweils ohne Acrylsäure bzw. Methacrylsäure Copolymerdispersionen hergestellt. Die anderen am Polymeraufbau beteiligten Monomere werden im Verhältnis ihrer Gewichtsanteile um den Gewichtsanteil der fehlenden ungesättigten Carbonsäure angehoben. Die Aufzeichnung der Prüfergebnisse erfolgt unter der Bezeichnung Beispiel 1 a, 2 a, 3 a und 4 a. Die Prüfung der nach den Beispielen 1–5 erhaltenen Dispersionen ergibt die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte.

Tabelle 1

Beispiel	Konzentration (Gew.-%)	Viskosität* (cp)	Gehalt an nicht umgesetzten Mono- meren (Gew.-%)
1	42,5	220	0,02
1 a	42,4	150	0,05
2	42,6	240	0,03
2 a	42,5	120	0,06
3	45,0	150	0,30
3 a	44,9	120	0,40
4	45,0	120	0,05
4 a	44,8	110	0,10

* Gemessen im Rotationsviskosimeter „Rheotest II“ (Meßsystem S 1) VEB Prüfgerätewerkes Medingen, Schergefälle $145,8 \text{ sec}^{-1}$, 25°C

Aus den nach den Beispielen 1–5 erhaltenen Dispersionen wird eine Prüfung auf Wasserresistenz der Filme wie folgt durchgeführt:

1. Lagerung $30 \mu\text{m}$ starker, 48 Stunden bei Raumtemperatur getrockneter Filme auf Glasplatte in deionisiertem Wasser und Beurteilung nach den in Tabelle 2 angegebenen Zeiten
2. Lagerung freier, $30 \mu\text{m}$ starker, 48 Stunden bei Raumtemperatur getrockneter Filme in Wasser und Bestimmung des von den Filmen durch Quellung aufgenommenen Wassers durch Wägung

Tabelle 2

Prüfung der nach den Beispielen 1 bis 5 erhaltenen Filme auf Wasserfestigkeit

Film nach Beispiel	Wasseraufnahme nach 24stündiger Wasser- lagerung (Gew.-%)	Aussehen der Filme nach			
		24 h	48 h	90 h	7 Tagen
1	7,5	klar	klar	klar	klar
1 a	17	weiß			
2	8	klar	klar	klar	klar
2 a	16	weiß			
3	12	klar	klar	leichte Trübung	leichte Trübung
3 a	20	weiß			
4	20	leichte Trüb.	leichte Trüb.	Trüb.	weiß
4 a	31	weiß			

Der Einfluß des z. B. mit wäßrigem Ammoniak eingestellten p_H -Wertes der Dispersion auf die Wasserfestigkeit der Filme ist in Tabelle 3 dargestellt.

Zur Demonstration des Effektes wurden Proben einer nach Beispiel 1 hergestellten Dispersion auf die im einzelnen aufgeführten p_H -Werte eingestellt und die daraus erhaltenen Filme, wie bereits beschrieben, geprüft.

Tabelle 3

Abhängigkeit der Wasserfestigkeit der Filme vom pH-Wert der Dispersion vom Beispiel 1

pH-Wert der Dispersion	Wasseraufnahme nach Wasserlagerung in (Gew.-%)		Aussehen der Filme nach einer Wasserlagerung von			
	24 h	48 h	24 h	48 h	90 h	7 Tagen
2,9	11,5	38,2	weiß			
4	12,6	37,7	weiß			
5	9,8	38,0	weiß			
6	9,2	32,3	klar	trüb	weiß	
7	7,0	18,6	klar	klar	klar	schwach trüb
8	7,5	19,1	klar	klar	klar	klar
9	8,6	23,0	klar	klar	klar	klar
10	10,3	24,0	klar	klar	schw. trüb	trüb