

①9



Octrooiraad
Nederland

①1

Publikatienummer: **9301412**

①2 **A TERINZAGELEGGING**

②1

Aanvraagnummer: **9301412**

②2

Indieningsdatum: **16.08.93**

⑤1

Int.Cl.⁶:
**C08G 63/183, C08G 63/78,
C08L 67/02, C08L 69/00**

④3

Ter inzage gelegd:
16.03.95 I.E. 95/06

⑦1

Aanvrager(s):
**General Electric Company te Schenectady, New
York, Ver. St. v. Am.**

⑦2

Uitvinder(s):
**Patrick Carolus Juliette van Ende te Brasschaat,
België. Wilhelmus Marinus Maria Roovers te
Steenbergen. Franciscus Johannes Maria van
Beek te Zundert**

⑦4

Gemachtigde:
**Mr.Ir. F. Grever
Postbus 117
4600 AC Bergen op Zoom**

⑤4

Polybutyleentereftalaat en mengsels die dit polybutyleentereftalaat en aromatisch polycarbonaat bevatten, alsmede uit deze materialen vervaardigde voorwerpen

⑤7

De uitvinding heeft betrekking op polybutyleentereftalaten met een gehalte aan eindstandige COH-groepen van minder dan 30 meg/kg en een aantal – gemiddeld moleculegewicht van ten minste 30.000 en op polymeemengsels die een dergelijk polybutyleentereftalaat bevatten. Het polybutyleentereftalaat volgens de uitvinding en de polymeemengsels die dit polybutyleentereftalaat bevatten, bezitten een goede lakhechting.

1

5 Polybutyleentereftalaat en mengsels die dit polybutyleentereftalaat en aromatisch polycarbonaat bevatten, alsmede uit deze materialen vervaardigde voorwerpen.

10 De uitvinding heeft betrekking op polybutyleentereftalaat en mengsels die dit polybutyleentereftalaat en een aromatisch polycarbonaat bevatten, alsmede op voorwerpen die uit deze materialen zijn vervaardigd.

15 Polybutyleentereftalaat (PBT) en PBT-bevattende mengsels, met name mengsels van PBT en aromatisch polycarbonaat, zijn onder meer geschikt voor onderdelen van auto's, zoals bumpers, wegens de goede mechanische eigenschappen en de bestandheid tegen organische oplosmiddelen. Deze materialen vertonen echter
20 tekortkomingen v.w.b. de hechting voor lakken, zowel laksystemen op waterbasis als laksystemen op basis van organisch oplosmiddelen.

25 Uit de Nederlandse octrooiaanvraag 8902313 van aanvraagster is het bekend de hechting van lak aan polybutyleentereftalaat-polycarbonaatmengsels te verbeteren met polyalkyleenglycolen zoals polyethyleenglycol. Deze toevoegsels hebben echter het nadeel dat de Vicat-temperatuur belangrijk verlaagd
30 wordt, hetgeen met name bij het lakproces nadelig is.

9301412

1 De uitvinding heeft betrekking op
polybutyleentereftalaat met een gehalte aan eindstandige
COOH groepen van minder dan 30 meq/kg en een
aantal-gemiddeld molecuulgewicht (M_n) van ten minste
5 30.000, bepaald ten opzichte van polystyreen als
standaard. De uitvinding heeft tevens betrekking op
polymeermengsels die dit polybutyleentereftalaat en
aromatisch polycarbonaat bevatten.

10 Het is aanvraagster bekend dat in de handel een
polybutyleentereftalaat met een gehalte eindstandige
COOH groepen van 30 meq/kg en een aantal gemiddeld
molecuulgewicht M_n van 26,000 verkrijgbaar is. Voor
zover bekend worden uit dit materiaal geen voorwerpen
15 gevormd die van een laklaag voorzien worden.

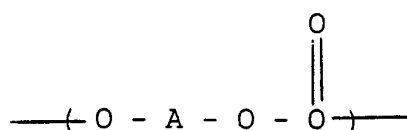
Gebleken is dat polybutyleentereftalaat met een
gehalte aan eindstandige COOH groepen en een M_n waarde
als hierboven vermeld, alsmede mengsels die dergelijke
20 polybutyleentereftalaat en aromatisch polycarbonaat
bevatten, een voortreffelijke hechting voor lak
vertonen. Dit geldt zowel voor laksystemen op waterbasis
als ook voor laksystemen op basis van een organisch
oplosmiddel, terwijl verder andere eigenschappen, zoals
25 de mechanische, voortreffelijk zijn.

Bij voorkeur bedraagt de M_n waarde ten minste
35.000 en het gehalte aan eindstandige COOH groepen
bedraagt bij voorkeur minder dan 25 meq/kg. Algemeen
30 geldt dat hoe geringer het gehalte aan eindstandige COOH
groepen is, des te beter de lakhechting blijkt te zijn.

- 1 De hoeveelheid aromatisch polycarbonaat in de
PBT-polycarbonaatmengsels kan geschikt 0-60 gew.%
bedragen, betrokken op de combinatie van
polybutyleentereftalaat en aromatisch polycarbonaat.
- 5 Bij voorkeur bedraagt de hoeveelheid polycarbonaat
20-50gew.%.

- Polybutyleentereftalaat is afgeleid van
butaan-1,4-diol en tereftaalzuur. Het is mogelijk in de
10 polymeermengsels copolyesters toe te passen waarin een
gedeelte van de diolverbinding en/of een gedeelte van
het tereftaalzuur door een ander diol en/of carbonzuur
is vervangen. Het verdient voor de polymeermengsels
volgens de uitvinding de voorkeur een
- 15 polybutyleentereftalaat toe te passen dat voor meer dan
70 mol% is opgebouwd uit eenheden afgeleid van
butaan-1,4-diol en tereftaalzuur. Onder
polybutyleentereftalaat (PBT) wordt hier zowel een
homo-polyester als een co-polyester verstaan.
- 20 Het is ook mogelijk polybutyleentereftalaat toe te
passen waarin een vertakkingsmiddel, bijv. een glycol
met drie of meer hydroxylgroepen of een 3- of meervoudig
carbonzuur, is opgenomen.

- 25 Aromatische polycarbonaten zijn op zich bekende
materialen. Ze worden over het algemeen bereid door een
tweewaardige fenolverbinding met een
carbonaat-voorprodukt, zoals fosgeen, een
halogeenformiaat of een carbonaatester, te laten
- 30 reageren. Aromatische polycarbonaten zijn polymeren die
eenheden bevatten met de formule



9301412

1 waarin A een tweewaardige aromatische groep voorstelt
die is afgeleid van het tweewaardige fenol dat bij de
bereiding van het polymeer is toegepast. Als
tweewaardige fenolen kunnen bij de bereiding van de
5 aromatische polycarbonaten eenkernige of veelkernige
aromatische verbindingen worden toegepast die twee
hydroxyradicalen bevatten die elk direkt aan een
koolstofatoom van een aromatische kern zijn gebonden.
Ook geschikt zijn de op zich bekende vertakte
10 polycarbonaten zoals bijv. beschreven in US-A-4,001,184.
Geschikte aromatische polycarbonaten zijn ook de
zogenaamde polyestercarbonaten, die worden verkregen
door de polymerisatiereactie uit te voeren aanwezigheid
van een ester-voorprodukt, zoals een bifunctioneel
15 carbonzuur, bijv. tereftaalzuur of een ester-vormend
derivaat daarvan. Deze polyestercarbonaten bezitten in
de polymere keten ester- en carbonaatbindingen.
Polyestercarbonaten zijn bijv. beschreven in
US-A-3.169.121.

20

Het polymeermengsel volgens de uitvinding kan
verder een of meer additieven bevatten. Voorbeelden van
geschikte additieven zijn stabilisatoren,
transesterings-inhibitoren, kleurstoffen, pigmenten,
25 vulstoffen en versterkende vezels, zoals glasvezels,
losmiddelen. Het polymeermengsel volgens de uitvinding
kan tevens een of meer middelen voor het verbeteren van
de slagvastheid bevatten. Voorbeelden van middelen voor
het verbeteren van de slagvastheid zijn MBS
30 (methylmethacrylaat-butadieen-styreen) rubber van het
kern-manteltype en ABS (acrylonitrile-butadieen-styreen),
welke materialen in een concentratie tot 30 gew.% aan-
wezig kunnen zijn.

1 Voor de bereiding van de PBT-materialen volgens
de uitvinding die een relatief laag gehalte aan
eindstandige COOH groepen en daarmee een relatief hoog
gehalte aan eindstandige OH groepen bezitten, geldt dat
5 lagere temperaturen en kortere reactietijden tot een
lager eindstandig COOH gehalte leiden. Verder geven
langere reactietijden een hoger gehalte aan eindstandige
COOH groepen en een hoger molecuulgewicht. Door een
lagere druk wordt tevens een hoger molecuulgewicht
10 gerealiseerd.

Men bereidde een viertal PBT materialen volgens
de uitvinding met een relatief laag gehalte aan
eindstandige COOH groepen, alsmede twee andere PBT
15 materialen die niet onder de uitvinding vallen en een
relatief hoog gehalte aan eindstandige COOH groepen
bezaten.

Voor de PBT-synthese bracht men 11,7 kg
dimethyltereftalaat, 8,1 kg butaandiol en 17 ml
20 2-ethylhexyltitanaat in een reactor die was voorzien van
een roerder, een koeler, een stikstofgasinlaat en een
drukregelsysteem. Het reactiemengsel werd verhit op ca.
150-220°C en de ontwikkelde methanol werd bovenuit
afgevoerd. Het reactiemengsel werd verder verhit op de
25 gewenste uiteindelijke polymerisatietemperatuur (ca.
240-265°C) terwijl de druk van het systeem verlaagd
wordt. De combinatie van de uiteindelijke druk en de
temperatuur, alsmede de reactietijd bepalen in hoofdzaak
de concentraties van de eindstandige groepen (-COOH en
30 -OH). Door de reactietijd kan men het molecuulgewicht
variëren.

- 1 De PBT-materialen die niet onder de uitvinding vallen en
hier als vergelijkingsmaterialen dienen, zijn hier
aangeduid als PBT-Verg.A en PBT-Verg.B. PBT-Verg.A bezat
een M_n waarde van 36.700 en een gehalte aan eindstandige
5 COOH groepen van 52 meq/kg. PBT-Verg.B bezat een M_n
waarde van 44.000 en een gehalte aan eindstandige COOH
groepen van 42 meq/kg.
PBT-Verg.A en PBT-Verg.B werden volgens de boven
beschreven algemene werkwijze bereid bij een verlaagde
10 druk van resp. 800 Pa en ongeveer 10 Pa en een
uiteindelijke polymerisatietemperatuur van 255°C. In het
geval van PBT-Verg.A bedroeg de totale reactietijd 4 uur
3 minuten en in het geval van PBT-Verg.B 2 uur 37
minuten. Voor de bereiding van de materialen volgens de
15 uitvinding (PBT-1, PBT-2, PBT-3) bedroeg de
polymerisatietemperatuur resp. 245°C, 245°C en 255°C, de
druk resp. 270 Pa, 530 Pa en 800 Pa en de totale
reactietijd resp. 2 uur 46 min, 3 uur 57 min en 3 uur 28
min.
- 20 Bij vergelijking van de bereidingsomstandigheden van
enerzijds PBT-Verg. A en anderzijds PBT-1 blijken de in
het laatste geval toegepaste lagere reactietemperatuur
(245°C vs 255°C) en kortere reactietijd (2 uur 46 min.
vs 4 uur 3 min.) tot een duidelijk lager gehalte aan
25 eindstandige COOH groepen te leiden. De
molecuulgewichten van PBT-1 en PBT-Verg. A zijn
praktisch gelijk: bij de bereiding van PBT-1 is de druk
(270 Pa) weliswaar lager dan bij de bereiding van
PBT-Verg. A (800 Pa), hetgeen op zich tot een hoger
30 molecuulgewicht voor PBT-1 zou leiden, maar daar staat
weer een veel kortere reaktietijd in het geval van de
bereiding van PBT-1 tegenover.

- 1 Bij vergelijking van de bereidingsomstandigheden van
enerzijds PBT-Verg.A en anderzijds PBT-2 wordt het
lagere gehalte van PBT-2 aan eindstandig -COOH verklaard
door de lagere temperatuur in het geval van de bereiding
5 van PBT-2 (245°C vs 255°C) (de reactietijden zijn van
dezelfde grootte-orde).

- Bij vergelijking van de bereidingsomstandigheden van
PBT-Verg. A en PBT-3 ziet men dat de reactietemperatuur
en -druk dezelfde zijn en dat in het geval van PBT-3
10 door de kortere reactietijd het gehalte aan eindstandige
-COOH groepen kleiner is. (Het molecuulgewicht van
PBT-Verg. A is ondanks de langere reactietijd enigszins
lager dan van PBT-3, hetgeen wordt veroorzaakt door
ketenafbraak bij deze langere reactietijd).
- 15 Het relatief hoge molecuulgewicht van 44000 in het geval
van PBT-Verg. B vindt zijn oorzaak in de zeer lage druk
(ongeveer 10 Pa).

- PBT-4 werd verkregen door postcondensatie in
20 solid state van een PBT met een aantal gemiddeld
molecuulgewicht van 25.000 en een gehalte COOH-groepen
van 28 meg/kg.

- Kwantitatieve bepaling van het aantal eindstandige -
25 COOH groepen -
Het monster wordt onder reflux opgelost in een mengsel
van o.cresol en dichloormethaan (75/25). Na afkoelen tot
kamertemperatuur worden de eindstandige carboxylgroepen
getitreerd met 0,02 N tetrabutylammoniumhydroxide. Het
30 omslagpunt wordt potentiometrisch bepaald. De
hoeveelheid eindstandige carboxylgroepen (RS1) wordt
uitgedrukt in milli-equivalent per kilogram. Men

9 3 0 1 4 1 2

1 gebruikt de volgende formule:

$$RS1 = (EP1 - C30) \times C31 \times 1000 / COO$$

5 EP1 = ml titrant tot omslagpunt
 C30 = ml o.cresol, blankobepaling
 C31 = normaliteit van de titrant
 COO = hoeveelheid monster in gram

10 Bepaling van het molecuulgewicht (M_n)
Het molecuulgewicht werd bepaald door GPC
(gelpermeatiechromatografie) tegen polystyreen als
standaard gecalibreerd.

15 De PBT materialen werden na verwerking tot een
extrudaat in een Werner-Pfleiderer extrudeermachine en
fijnhakken tot korrels, door spuitgieten tot plaatjes
van 175 x 175 x 3 mm (lxbxd) gevormd; met deze plaatjes
werd de lakhechting met de hieronder beschreven proeven
20 bepaald.

De onderstaande laksystemen en lakomstandigheden
werden toegepast:

- 1) Akzo 03-79541 (aanduiding handelsprodukt) met
25 hardingsmiddel 07-20810 (een één-laag systeem)
Dit laksysteem is samengesteld op basis van een
oplosmiddel. De lak wordt in één laag met een dikte van
ca. 15-20 micrometer opgebracht, waarna men het gelakte
plaatje gedurende 5-10 minuten in een stofvrije kast bij
30 kamertemperatuur hield ('flash off'). Ten slotte werd
gedurende 30 minuten bij 80°C gehard.
- 2) Een drie-lagen systeem van Wörlag:
a) R 1300, een grondlaagsamenstelling op waterbasis;
opgebracht in een laagdikte van ca. 20-30 micrometer; 5
minuten "flash off"; 15 minuten harden bij 80°C.

- 1 b) R 62612 ("Altograu") verdund met 63817, een
bekledingsmateriaal op oplosmiddelbasis. Opgebracht in
een laagdikte van ca. 10-15 micrometer; 10 minuten
"flash off".
- 5 c) 66253 met 57859 als hardingsmiddel, helder
bekledingsmateriaal op oplosmiddelbasis; opgebracht in
een laagdikte van ca. 40 micrometer; 10 minuten "flash
off"; 45 minuten bij 80°C.
- 3) Een twee-lagen systeem van Herberts:
- 10 a) Nordic Green R 65349.7, een
basisbekledingsmateriaal op waterbasis. Opgebracht in
een laagdikte van ca. 10-15 micrometer; 2 minuten "flash
off"; 3 minuten bij 70°C; 2 minuten "flash off".
- b) R 47761 met R 65430 als hardingsmiddel; een helder
15 bekledingsmateriaal op oplosmiddelbasis; opgebracht in
een laagdikte van ca. 30-40 micrometer; 10 minuten
"flash off"; 40 minuten bij 90°C.

Proeven voor het bepalen van de lakhechting:

- 20 1) Gt ("Gitterschnitt")-proef ("Cross hatch").
Op het gelakte plaatje wordt met behulp van een speciaal
mesje een ruitjesmotief gesneden. Op deze ingekraste
plaat wordt goed plakkende plakband stevig op de
ingesneden laklaag geplakt. Hierna wordt de plakband in
25 één ruk van het plaatje losgetrokken. De lakhechting
wordt gewaardeerd volgens 5 klassen (Gt 0 t/m Gt 5) naar
gelang het uiterlijk van het ingekraste gebied. Gt 0:
geen lak van het substraat losgetrokken; Gt 5: meer dan
65% van de lak binnen het ruitjesmotief losgetrokken.
- 30 2) Stoomstraalproef:
Men spuit hierbij heet water met hoge druk op het
gelakte plaatje. De lakhechting wordt gewaardeerd als
"slecht" (aangeduid als NOK) of "goed" (aangeduid als OK).
Vooraf snijdt men met een mes een kruis dwars door de
35 laklagen tot op het substraat. Het monster wordt op een
mal vastgezet en men spuit de heetwaterstraal met
constante druk en met een constante temperatuur tegen
het kruis.

8-CB-10.727

-10-

1

Tabel I

Laksystemen/Beproevingsmethoden

5 Gehalte eind-
standige COOH
groepen (meg/kg)

AKZO

Wörwag

Herberts

10

M_n Gt-proef Stoomstraal- Stoomstraal- Gt-Proef Stoomstraal-
proef (R) * proef (R) * proef (R) *

15	PBT-1	7	36800	GtO	OK	OK	GtO	OK
	PBT-2	15	39100	GtO	OK	OK	GtO	OK
	PBT-3	17	39400	GtO	OK	OK	GtO	NOK
	PBT-Verg.A	52	36700	Gt5	NOK	NOK	Gt5	NOK
	PBT-4	7,5	41200	GtO	OK	OK	GtO	OK
20	PBT-Verg.B	42	44000	Gt5	NOK	NOK	Gt5	NOK

*R = omstandigheden: 60°C, 6000 k Pa, 15 cm, 1 minuut.

25 Gt O, OK: goede hechting

Gt 5, NOK: slechte hechting

9301412

1 Uit de bovenstaande resultaten blijkt dat met
ongemengd PBT volgens de uitvinding voortreffelijke
resultaten voor wat betreft de lakhechting verkregen
worden, zowel met lak op waterbasis als met lak op
5 oplosmiddelbasis.

Verder werd gevonden dat de PBT-materialen
volgens de uitvinding een voortreffelijke bestandheid
tegen hydrolyse vertoonden, hetgeen bleek uit de
10 smeltvolume-index (MVI), bepaald na veroudering bij
120°C en 300 k Pa en een relatieve vochtigheid van 100%.
De MVI wordt volgens ISO 1133 bepaald door de polymere
korrels te smelten en hier een gewicht op te zetten.
Door de druk van het gewicht stroomt het gesmolten
15 materiaal door een cappillair en men meet de hoeveelheid
doorgestroomd materiaal per 10 minuten. Hieronder zijn
de MVI waarden voor PBT-Verg.A en voor PBT-1 na resp. 0,
4 en 8 uur vergeleken.

20	MVI (250°C/5 kg)	PBT-Verg.A	PBT-1
	na 0 uur	23	23
	na 4 uur	41	29
	na 8 uur	57	32

25 Verder werden de in tabel I vermelde PBT
materialen volgens de uitvinding gemengd met
polycarbonaat, waarna de lakhechting van de op de boven
beschreven wijze gevormde plaatjes werd onderzocht.
Men onderzocht twee samenstellingen, A en B.
30 Samenstelling A bevatte 60% PBT, 20% aromatisch
polycarbonaat (bereid uit bisfenol A en fosgeen;
intrinsieke viscositeit 53 ml/g bij 25°C) en 18% ABS
(acrylonitrile-butadiëen-styreen)rubber als
slagvastheidsmodificeermiddel en voor het overige
35 gebruikelijke stabiliseermiddelen zoals anti-oxidantia
en hydrolyse-stabiliseermiddel. Samenstelling B bevatte

- 1 60% PBT, 16,7% van het bovengenoemde aromatische
 polycarbonaat, 20% MBS (methylmethacrylaatebutadien-
 styreen)rubber als slagvastheidsmodificeermiddel en voor
 het overige stabiliseermiddelen (anti-oxidantia en
 5 hydrolyse- stabiliseermiddel) en een tot vloeien in
 staat zijnd polydimethylsiloxan (viscositeit 500 cst bij
 25°C) als vormlosmiddel.

De resultaten zijn in de onderstaande tabellen II en III
 samengevat.

10

Tabel II (Samenstelling A met 60% PBT; 20% PC; 18% ABS)

15	Wörwag		Herberts	
	Stoomstraalproef (D.B.)		Gt-proef Stoomstraalproef (D.B.)*	
20	PBT-Verg.A	OK	Gt0	NOK
	PBT-1	OK	Gt0	OK
	PBT-2	OK	Gt0	OK
	PBT-3	OK	Gt0	OK
	PBT-Verg.B	OK	Gt0	NOK
	PBT-4	OK	Gt0	OK
25				

* DB = omstandigheden : 80°C, 10.000 k Pa, 10 cm, 2 minuten

- 30 Hoewel de toevoeging van polycarbonaat op zich al
 een verbetering van de lakhechting geeft (vergelijk
 bijv. de resultaten in Tabel II met PBT-Verg.A met die
 van PBT-Verg.A in Tabel I), blijkt dat de combinatie van
 PBT-Verg.A of PBT-Verg.B met polycarbonaat bij de
 stoomstraalproef bij toepassing van het Herberts

- 1 laksysteem niet voldoet, welke proef voor de lakhechting
de meest kritische is. Bij toepassing van een
PBT-materiaal volgens de uitvinding blijkt de
samenstelling ook bij deze proef een voortreffelijke
5 lakhechting te vertonen.

Tabel III (Samenstelling B met 60% PBT, 16,7% PC, 20%
MBS)

		AKZO		Herberts		
10		Gt-proef	Stoom- straal proef (R)	Gt-proef	Stoom- straal proef (R)	Stoom- straal proef (D.B.)
15						
	PBT-Verg.A	Gt0	NOK	Gt0	OK	NOK
	PBT-1	Gt0	OK	Gt0	OK	OK
	PBT-2	Gt0	OK	Gt0	OK	OK
20	PBT-3	Gt0	OK	Gt0	OK	NOK
	PBT-Verg.B	Gt0	OK	Gt0	NOK	NOK
	PBT-4	Gt0	OK	Gt0	OK	OK

25

30

9301412

1 C O N C L U S I E S

1. Polybutyleentereftalaat met een gehalte aan eindstandige COOH groepen van minder dan 30 meq/kg en een aantal-gemiddeld molecuulgewicht (M_n), bepaald ten opzichte van polystyreen als standaard, van ten minste 30.000.
2. Polymeermengsel dat een polybutyleentereftalaat met een gehalte aan eindstandige COOH groepen van minder dan 30 meq/kg en een aantal-gemiddeld molecuulgewicht (M_n), bepaald ten opzichte van polystyreen als standaard, van ten minste 30.000 en een aromatisch polycarbonaat bevat.
3. Polymeermengsel volgens conclusie 2, dat berekend ten opzichte van de som van het polybutyleentereftalaat en het polycarbonaat tot 60gew.% polycarbonaat bevat.
4. Polymeermengsel dat een polybutyleentereftalaat met een gehalte aan eindstandige COOH groepen van minder dan 30 meq/kg en een aantal-gemiddeld molecuulgewicht (M_n), bepaald ten opzichte van polystyreen als standaard, van ten minste 30.000 en een slagvastheidsmodificeermiddel bevat.
5. Polymeermengsel volgens conclusie 4, dat berekend ten opzichte de som van het polybutylenetereftalaat en het slagvastheidsmodificeermiddel tot 20 gew.% van het modificeermiddel bevat.

9 3 0 1 4 1 2

1 6. Polymeermengsel dat een
polybutyleentereftalaat met een gehalte aan eindstandige
COOH groepen van minder dan 30 meq/kg en een
aantal-gemiddeld molecuulgewicht (M_n), bepaald ten
5 opzichte van polystyreen als standaard, van ten minste
30.000, een aromatisch polycarbonaat en een
slagvastheidsmodificeermiddel bevat.

7. Voorwerpen gevormd uit het
10 polybutyleentereftalaat volgens conclusie 1 en voorzien
van één of meer lagen van een lakbekleding.

8. Voorwerpen gevormd uit polymeermengsel volgens
conclusie 2 en voorzien van één of meer lagen van een
15 lakbekleding.

9. Voorwerpen gevormd uit polymeermengsel
volgens conclusie 4 en voorzien van één of meer lagen
van een lakbekleding.

20 10. Voorwerpen gevormd uit polymeermengsel
volgens conclusie 6 en voorzien van één of meer lagen
volgens een lakbekleding.

25

30

9301412