



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900452310
Data Deposito	05/07/1995
Data Pubblicazione	05/01/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	B		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	C		

Titolo

RESINE POLIESTERE AVENTI MIGLIORATE PROPRIETA'

Ces Pahn

La presente invenzione riguarda resine poliestere dotate di pregiate proprietà reologiche, adatte in particolare in applicazioni mediante tecniche di extrusion blow-molding e di injection blow-molding.

Le resine poliestere aromatiche ottenute da acidi aromatici bicarbossilici e da dioli sono adatte per la fabbricazione di fibre e film, non sono però dotate di sufficiente melt strength tale da consentire il loro impiego nella fabbricazione di manufatti mediante tecniche di extrusion blow-molding.

Al fine di innalzare la viscosità intrinseca e di migliorare le loro caratteristiche reologiche le resine vengono sottoposte a reazioni di policondensazione allo stato solido (SSP) in presenza di composti polifunzionali che possono agire da agenti di ramificazione o da estensori di catena. Questi composti, oltre a migliorare le caratteristiche reologiche del polimero, accelerano la cinetica della reazione SSP.

Agiscono da agenti di ramificazione i composti polifunzionali contenenti almeno tre gruppi capaci di reagire con i gruppi terminali della resina. Composti rappresentativi sono i polialcoli quali il pentaeritritolo ed il trimetilolpropano. Composti funzionanti invece prevalentemente come estensori di catena sono le dianidridi di acidi aromatici tetracarbossilici.

L'anidride piromellitica (PMDA) è il composto rappresentativo.

Gli agenti di ramificazione portano in genere alla formazione di geli che ne limitano l'impiego.

E' stato proposto (USP 4, 161, 579) di impiegare gli agenti di ramificazione in associazione a terminatori di catena al fine di ridurre la formazione di geli.

MI 95 A 001 436²

= 5 LUG. 1995

Impiegando questo accorgimento nella fabbricazione di bottiglie da polietilentereftalato (PET) mediante extrusion blow-molding, le sezioni a parete più spessa della bottiglia quali il collo tendono a presentare opacità che non sono accettabili nel campo dei contenitori per bevande e per cosmetica che devono soddisfare anche a requisiti estetici.

L'inconveniente verrebbe eliminato estrudendo, al posto del PET, copolimeri del polietilentereftalato contenenti fino a ca. 15% di unità derivanti da acido isoftalico (USP 4, 234, 579).

Gli agenti di ramificazione e gli estensori di catena vengo in genere impiegati in quantità superiori a 0.1% in peso, preferibilmente comprese tra 0.1 e 0.3% in peso.

Dalla domanda WO 93/234 è noto impiegare per applicazioni mediante injection blow-molding quantitativi limitati di polialcoli tipo pentaeritritolo compresi tra 0.007 e 0.08% in moli pari a 0.005/0.057% in peso se riferiti al peso molecolare del pentaeritritolo, al fine di limitare la formazione di geli. Nonostante i bassi quantitativi impiegati, la velocità di policondensazione allo stato solido è ancora apprezzabile. La melt strength della resina non viene però aumentata.

Quantitativi più elevati portano bensì ad aumenti della melt strength, ma in corrispondenza aumenta la formazione di infusi.

Si osservano inoltre fenomeni di cristallizzazione indotta con comparsa di zone opache non accettabili nei contenitori per bevande.

Gli estensori di catena del tipo delle dianidridi degli acidi aromatici bicarbossilici, in particolare l'anidride piromellitica, vengono impiegati in quantitativi di almeno 0.1% in peso. La cinetica di policondensazione allo stato



solido viene apprezzabilmente aumentata (EP - A - 422 282). Miscelati al PET allo stato fuso rendono possibile l'ottenimento di bottiglie mediante extrusion blow-molding.

Gli estensori di catena tipo PMDA, se da un lato portano ad un aumento della melt strength della resina, dall'altro determinano però un aumento eccessivo della elasticità del polimero fuso. Ciò comporta un notevole rallentamento dell'operazione di extrusion blow-molding a causa dell'eccessivo rigonfiamento della resina all'uscita dallo stampo (die swell).

Si è ora inaspettatamente trovato che impiegando nella reazione di policondensazione allo stato solido quantitativi delle dianidridi degli acidi aromatici tetracarbossilici inferiori al valore minimo di 0,1% in peso impiegato nei processi della tecnica nota è possibile ottenere aumenti ancora significativi, non solo della cinetica di policondensazione allo stato solido, ma anche della melt strength del polimero tali da consentire la stabilità del parison ma insufficienti ad avere valori troppo elevati della die swell.

Una die swell troppo elevata non consente l'utilizzo del polimero in macchine di extrusion - blow molding operanti ad elevata produttività (3000 bottiglie/ora da 1.5 l. o più).

I valori di die swell delle resine dell'invenzione sono compresi tra 20 e 45%; il rapporto tra die swell e melt strength è in genere compreso tra 0.95 e 1.8.

Si è inoltre trovato, e ciò costituisce un ulteriore aspetto del trovato, che l'impiego di quantitativi limitati nelle dianidridi degli acidi aromatici tetracarbossilici permette di migliorare sensibilmente le caratteristiche meccaniche (resistenza alla compressione, resistenza allo scoppio, ecc.) dei contenitori.



tori ottenuti con tecniche di injection blow molding.

L'aumentate proprietà meccaniche permettono di fabbricare contenitori a parete più sottile e di utilizzare quindi quantitativi minori di resina.

I quantitativi di dianidride utilizzabili sono inferiori a 0,1% in peso e compresi tra 0.1 e 0.002%, preferibilmente tra 0.05 e 0,005% sul peso della resina.

Le dianidridi vengono aggiunte sia nella fase di preparazione della resina mediante policondensazione allo stato fuso che al polimero ottenuto dopo tale fase.

La viscosità intrinseca della resina dopo policondensazione allo stato fuso è in genere inferiore a 0,7 dl/g; viene portata al valore desiderato compreso tra ca. 0.7 e 1.5 dl/g mediante policondensazione allo stato solido.

L'anidride preferita è la dianidride piromellitica. Altre anidridi utilizzabili sono le dianidridi degli acidi : 2,2 bis (3,4 dicarbossifenil) propano; 3,3', 4,4'- difeniltetracarbossilico, 3,3' - 4,4'- benzofenonetetracarbossilico, bis (3,4 - dicarbossifenil) etere; 2,2 - bis (3,4 dicarbossifenil) esafluoropropano, 2, 3, 6, 7 - naftalentetracarbossilico; 1, 2, 5 6 - naftalentetracarbossilico; bis (3,4 - dicarbossifenil) sulfossido.

Appartengono a questa classe di dianidridi anche i composti di addizione contenenti due gruppi di anidride ftalica ottenuti per reazione di 2 moli di dianidride dell' acido aromatico tetracarbossilico con una mole di un glicole alchilenico o polialchilenglicole in particolare glicole etilenico e polietilenglicole o di altro composto contenente almeno due gruppi terminali ossidrilici.

La temperatura di policondensazione allo stato solido è compresa in genere

tra 150° e 220°C. Le temperature preferite sono comprese tra ca. 180° e 220° C.

Nel caso di copoliesteri in cui parte delle unità da acido tereftalico sono sostituite da unità derivanti da altri acidi aromatici bicarbossilici come ad es. acido isoftalico, la temperatura di reazione allo stato solido può essere compresa in un intervallo inferiore a quello sopra indicato.

Le dianidridi sono presenti nel polimero finale, dopo SSP, in forma combinata.

Le resine sottoposte alla reazione di policondensazione allo stato solido vengono ottenute secondo procedimenti noti mediante policondensazione di un diolo contenente da 2 a 12 atomi di carbonio con un acido aromatico bicarbossilico o un suo estere. Dioli rappresentativi sono glicole etilenico, glicole butilenico, cicloesandimetilolo. Gli acidi tereftalico, isoftalico e gli acidi naftalendicarbossilici (2,6 e 2,7 - naftalendicarbossilici) sono preferiti.

Le resine preferite comprendono il polietilentereftalato ed i suoi copolimeri in cui parte delle unità da acido tereftalico sono sostituite da unità da uno o più acidi bicarbossilici quali l'acido isoftalico e/o gli acidi naftalenedicarbossilici impiegati in quantità fino a ca. 20% in moli sull'acido tereftalico.

Le resine così ottenute vengono sottoposte a trattamenti di SSP. Prima di tale trattamento le resine vengono sottoposte a trattamenti di cristallizzazione, secondo procedimenti noti, al fine di portare il grado di cristallinità a valori sufficientemente elevati tali da evitare fenomeni di impacchettamento e/o di adesione dei granuli del polimero sulle pareti del reattore di SSP.

Apparecchiature e procedimenti utilizzabili sono descritti ad esempio in EP 222 714, EP 373 684, USP 4, 064, 112, 4, 161, 578 e nella domanda Italia-



na n° MI 94A002355, le cui descrizioni vengono qui incorporate per riferimento.

Anche il trattamento SSP viene effettuato in apparecchiature e secondo tecniche note.

Ad esempio i gas di lavaggio utilizzabili nel processo vengono purificati secondo il processo della domanda PCT/EP 93/03117, la cui descrizione viene pure incorporata per riferimento.

Come già indicato, la dianidride dell'acido tetracarbossilico viene incorporata sia durante la fase di preparazione della resina mediante policondensazione allo stato fuso che alla resina già formata. Nel primo caso viene disciolta nel glicole impiegato per la reazione; nell'altro caso viene aggiunta in estrusore alla resina fusa.

La seconda alternativa è preferita. A tal fine si impiega preferibilmente un estrusore bivate controrotante e non intersecante con tempi medi di permanenza nell'estruso inferiori a ca. 100 secondi.

i granuli così ottenuti vengono sottoposti a cristallizzazione e poi a policondensazione allo stato solido.

Alla resina possono essere aggiunti gli additivi normalmente impiegati per le resine poliestere quali stabilizzanti, coloranti, nucleanti e altri.

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo ma non limitativo dell'invenzione.

Handwritten signature

Esempio 1 di confronto

Bis (2-idrossietil) tereftalato (BHET) venne preparato da acido tereftalico (TPA) comprendente anche una quantità predeterminata di acido isoftalico (IPA) e da glicole etilenico (EG) impiegando un rapporto EG/TPA di 1.35.

Venne impiegato un catalizzatore a base di antimonio triacetato e di cobalto diacetato.

In un reattore a pressione munito di agitatore e di condensatore vennero caricati:

TPA = 4202 g, IPA = 121 g (in totale 26 moli);

EG = 2178 g (35 moli) aggiunto in tre tempi rispettivamente

$EG_1 = 968$ g, $EG_2 = 605$ g, $EG_3 = 605$ g.

Il catalizzatore venne impiegato in quantitativi pari a 2,72 g di Sb e 0,683 g. di Co.

I reagenti vennero riscaldati sotto agitazione tra 250° e 270° C sotto pressione di ca. 1 bar.

Il BHET ottenuto aveva un contenuto di dietilenglicole (DEG) di 1.7 - 1.8% in peso e di IPA da 2.0 a 2.4% in peso entrambi non corrispondenti ai valori desiderati.

Fu perciò condotta una seconda esterificazione impiegando un piede del 40% in peso (2 Kg.9 del BHET come sopra ottenuto, la differenza essendo costituita dai monomeri.

BHET = 2000 g.; TPA = 2610 g.; IPA = 126 g.;

Sb = 1.59 g.; Co = 0.45; EG = 1381 g. aggiunto in tre tempi:

$EG_1 = 614$ g.; $EG_2 = 384$ g.; $EG_3 = 384$ g.

Il contenuto di DEG ottenuto in questa seconda esterificazione fu di 1.39 / 1.42% in peso; IPA di 3.00% in peso. Il BHET così ottenuto fu policondensato aggiungendo acido fosforico (0.415 g.) pari a ca. 20 ppm di fosforo sul polimero finale.

La durata della policondensazione fu di 4 ore operando con una temperatura dell'olio di 290° ed una pressione nel reattore di 2.66 mbar. Il polimero fu estruso in bagno di acqua e tagliato in chips.

Le caratteristiche dei chips sono riportate nella tabella 1.

TABELLA 1

IV (dl/g)	=	0.557
COOH (eq/t)	=	18.25
DEG (% peso)	=	1.5
IPA (% peso)	=	3.1
Sb (ppm)	=	209
Co (ppm)	=	30
P (ppm)	=	15

La policondensazione allo stato solido fu condotta a 215° C. (203° C all'interno del reattore) sotto agitazione ed in corrente di azoto per un tempo sufficiente a raggiungere una viscosità intrinseca del polimero di 1,076 dl/g. I valori di melt strength (M.S) e di die swell (D.S.) dei chips sono qui di seguito riportati assieme ai valori di IV ed al logaritmo naturale della costante della cinetica di policondensazione $K_{in} \Delta IV/h$:

Aslak

$$\text{Kin. IV/h} = 9.9 \text{ E-3}$$

$$\text{IV dl/g} = 1.076$$

$$\text{D.S. a } 1000^{\text{s-1}} = 18\%$$

$$\text{M.S. (s) a } 20^{\text{s-1}} = 13$$

Esempi 1 - 2

L'esempio 1 di confronto fu ripetuto impiegando però anche dianidride piromellitica (PMDA) disciolta in EG utilizzato per la esterificazione.

Nell'esempio 1 la quantità in peso di PMDA sul polimero era di 0.01% e di 0.005% nell'esempio 2.

Il tempo di policondensazione fu di ca. 4h con una temperatura dell'olio di 290° C.

I granuli ottenuti furono sottoposti a policondensazione allo stato solido come nell'esempio 1 di confronto impiegando però tempi tali da ottenere una IV di 1.112 dl/g nell'esempio 1 e di 1.096 dl/g nell'esempio 2.

I dati sulle caratteristiche dei granuli prima e dopo SSP sono riportati nella tabella 2.

TABELLA 2

	Esempio 1	Esempio 2
<u>Prima di SSP</u>		
IV (dl/g)	= 0.604	0.607
COOH (eq/t)	= 18.08	16.1

DEG (% peso)	=	1.85	1.7
IPA (% peso)	=	2.8	2.7
Sb (ppm)	=	245	235
Co (ppm)	=	30	30
P (ppm)	=	37	40

Dopo SSP

Kin delta IV/h	=	1.71 E-02	1.50 E-02
IV dl/g	=	1.112	1.096
D.S. a $1000s^{-1}$	=	35	25
M.S. (s) a $20s^{-1}$	=	26	24
Entalpia massima	=	---	3.2

UesNeh

Esempi 3-4

L'esempio 3 venne ripetuto preparando da una parte un polimero contenente 0,02% in peso di PMDA aggiunta in EG, e dall'altra un polimero senza aggiunta di PMDA.

Il polimero non contenente PMDA venne miscelato allo stato secco con 0,02% in peso di PMDA e successivamente allo stato fuso in estrusore bivate Haake-Rheomix TW-100.

I due polimeri vennero poi sottoposti a SSP a 215° C sotto agitazione in corrente di azoto per un tempo sufficiente ad ottenere la viscosità intrinseca desiderata.

I risultati del polimero prima e dopo SSP sono riportati in tabella 3.

TABELLA 3	ESEMPIO 3	ESEMPIO 4
<u>Prima di SSP</u>		
I. V. (dl/g)	0.636	0.556
COOH (eq/t)	20.31	35.6
DEG (% peso)	1.55	1.55
IPA (% peso)	2.75	2.75
<u>Dopo SSP</u>		
Kin. IV/h	1.74 E-02	1.89 E-02
I. V. (dl/g)	1.086	1.099
D.S. a 1000 s ⁻¹	40%	38%
M.S. (s) a 20 s ⁻¹	31	23

Esempio 2 di confronto

20 kg/h di PET (IV = 0.57 dl/g) furono alimentati in continuo dalla sezione di policondensazione allo stato fuso di un impianto pilota ad un estrusore bivate controrotante e non intersecante dotato di sistema di degassaggio.

Le condizioni del test erano :

- velocità della vite = 500 RPM
- rapporto L/D della vite = 48
- temperatura del cilindro = 282° C
- temperatura del prodotto fuso = 298 - 302° C
- tempo medio di residenza = 35 - 50 sec.

Il prodotto venne estruso sotto forma di chips del diametro di 5 mm. e 5 mm. di lunghezza con IV = 0.62 dl/g.

I granuli vennero poi sottoposti a SSP in un impianto pilotato in continuo operando come segue :

- portata dei chips = 50 kg./h
- temperatura media dei chips nel reattore = 203° C
- rapporto in peso gas/chips nel reattore = 1 : 1
- viscosità intrinseca finale = 0.808 dl/g
- Kin delta IV/h = 5.65E-4

Esempio 5

L'esempio 2 di confronto venne ripetuto con la differenza che venne alimentato PMDA in miscela al 20% in peso con PET cristallino con una portata di 40 g/h pari ad un contenuto di PMDA nel polimero di 0.04% in peso.

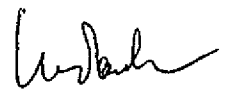
La IV del polimero dopo trattamento SSP nelle condizioni dell'esempio 5 ma impiegando un tempo di 11.5 h era di 0.827 dl/g.

Esempio 3 di confronto

Il polimero ottenuto secondo l'esempio 2 di confronto avente IV = 0.808 dl/g venne trasformato, previo essiccamento, in preforme usando una macchina per stampaggio ad iniezione BMB 270 secondo la seguente procedura:

stampo	con 16 cavità
peso della preforma	= 46.9 g
tempo del ciclo	= 21 sec.
temperatura della vite	= 273° C
tempo di alimentazione	= 10 sec.
tempo di iniezione	= 5 sec.
temperatura acqua di raffreddamento	= 3° C

Le preforme così ottenute vennero soffiate a formare bottiglie in una macchina di soffiaggio Krupp Corpoplast.



Le condizioni erano le seguenti :

produzione di bottiglie	= 6000 bottiglie/h
temperatura degli elementi riscaldanti	= 100° C
pressione di soffiaggio	= 35 bar
volume della bottiglia	= 1500 cc

Sulle bottiglie vennero effettuate le seguenti misure :

creep	= 4.67%
scoppio sotto carico verticale in testa	= 33 kg.
scoppio	= 11 kg./cm ²
resistenza alla compressione	= 32 N

Esempio 6

Il polimero dell'esempio 5 venne trasformato in bottiglie secondo le modalità dell'esempio 3 di confronto.

Le bottiglie avevano le seguenti caratteristiche :

creep	= 3.5%
scoppio sotto carico verticale	= 38 kg.
scoppio	= 14 kg/cm ²
resistenza alla compressione	= 38 N

Misurazioni e determinazioni analitiche

Creep

Cavalab

Le bottiglie sono riempite con acqua e poste in un dispositivo in grado di operare sotto pressione e collegate con un cilindro graduato. Il cilindro veniva riempito con acqua e posto sotto pressione di 5 bar per 2 minuti.

Dopo ciò si misura il livello dell'acqua nel cilindro e si calcola la percentuale di variazione del volume della bottiglia.

Scoppio

Una bottiglia è posta in un apparato in grado di pressurizzarla. Viene misurata la pressione necessaria a far scoppiare le bottiglie.

Scoppio sotto carico verticale.

Una bottiglia è posta tra un piatto fisso e uno mobile (25 mm/min). Viene misurata la forza applicata al piatto mobile necessaria a far scoppiare la bottiglia.

Test di compressione (column crush test).

Viene effettuato secondo la procedura della norma ASTM D 2659-84.

Viene misurato il carico massimo che le bottiglie possono supportare senza collassare.

Le bottiglie vengono testate vuote nelle due direzioni verticale ed orizzontale utilizzando uno strumento INSTRON 4505 equipaggiato con piastre adatte per tali prove.

La velocità di prova è di 25 mm/min.

Misure analitiche

La viscosità intrinseca viene misurata in una soluzione di 0.5 g. di polimero in 100 cc di una miscela 60/40 in peso di fenolo e tetracloroetano a 25° C secondo il metodo ASTM 4603.86.

Le determinazioni reologiche sono state effettuate impiegando un reometro capillare Gottfert 2003 operando in azoto a 270° C.

I campioni sono stati essiccati per 24 h in vuoto a 140°C.

Le misure di die swell sono state effettuate raffreddando in acqua fredda il polimero fuso uscente dal capillare con una velocità di taglio di 1000 s⁻¹. Il diametro dello spaghetti del polimero viene confrontato con il diametro del capillare. Viene considerato come indice di die swell il rapporto (diametro spaghetti - diametro capillare) / diametro capillare x 100.

La melt strength è stata valutata misurando il tempo in secondi in cui il polimero uscente dal capillare impiega per raggiungere una predeterminata lunghezza (55 cm).

Questo metodo fornisce una misura indiretta della melt strength; simula però bene la situazione reale quando il materiale viene processato mediante blow - molding.

Le caratteristiche di invecchiamento sono state determinate impiegando una procedura accelerata consistente nel raffreddare i granuli del polimero dallo stato fuso e nel mantenere gli stessi a 60° C per tempi differenti fino a 4 giorni. I campioni sono poi sottoposti a determinazioni DSC con velocità di riscaldamento di 10° C/min nell'intervallo della regione di transizione vetrosa. Viene considerato il picco risultante (relaxation enthalpy).

Luigi

La determinazione dell'anidride piromellitica viene effettuata secondo il metodo descritto nell'USP 5,340,846 al quale si fa riferimento per la descrizione.

Secondo questo metodo 0.5 g. di polimero vengono aggiunti a 20 cc di dimetilsolfossido (DMSO) a cui si aggiungono poi 5 cc di sodio idrossido 5 N in metanolo.

La miscela viene portata a riflusso per 1/2 - 1h.

Si raffredda; alla soluzione si aggiungono 50 cc di acqua deionizzata.

La determinazione della concentrazione di PMDA viene effettuata mediante cromatografia liquida ad elevata prestazione (high performance liquid chromatography - HPLC) eluendo una porzione del campione neutralizzato attraverso un sistema a cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC) impiegando una fase mobile a gradiente di concentrazione costituita da acetone e acqua.

Il metodo è calibrato impiegando concentrazione standard di quantità nota di PMDA.

Secondo una variante la determinazione di PMDA come acido piromellitico viene effettuata mediante cromatografia HPLC utilizzando una scala di taratura determinata con soluzioni di 10 mg. di acido piromellitico in 100 ml. di soluzione 20/5/75 di DMSO/CH₃OH/H₂O.

Secondo un altro metodo la concentrazione di PMDA viene determinata mediante estrazione del polimero con etanolo in soxhlet per 24 h.

Rivendicazioni

1. Resine poliestere aromatiche aventi viscosità intrinseca superiore a 0,7 dl/g e contenenti in forma combinata una quantità di una dianidride di un acido aromatico tetracarbossilico inferiore a 1000 ppm e compresa tra 20 e 1000 ppm.
2. Resine secondo le rivendicazioni in cui la dianidride è dianidride piro-mellitica.
3. Resine secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui la viscosità intrinseca è compresa tra 0,7 e 1,5 dl/g.
4. Resine secondo le rivendicazioni 1, 2 o 3 in cui la dianidride piromellitica è compresa tra 50 e 300 ppm.
5. Resine secondo le rivendicazioni 1, 2, 3 o 4 in cui la resina è polietilentereftalato.
6. Resine secondo le rivendicazioni 1, 2, 3 o 4 in cui la resina è un copolietilentereftalato in cui fino a 20% in moli di unità derivanti dall'acido tereftalico sono sostituite da unità derivanti da un acido aromatico bicarbossilico.
7. Resine secondo le rivendicazioni precedenti in cui l'acido aromatico bicarbossilico è acido isoftalico.
8. Resine secondo le rivendicazioni in cui l'acido aromatico è costituito da una miscela di acido isoftalico e un acido naftalendicarbossilico.
9. Resine secondo la rivendicazione 8 in cui l'acido isoftalico è presente in quantità fino a 10% in moli e l'acido naftalendicarbossilico è l'acido 2,6 naftalendicarbossilico presente in quantità fino a 10% in moli.
10. Resine poliestere aromatiche aventi valori di die swell compresi tra 20 e

Unskor

45%.

11. Resine secondo la rivendicazione 10 in cui la resina è polietilentereftalato o un copolimero polietilentereftalico in cui fino a 20% in moli di unità derivanti di acido tereftalico sono sostituite da acido isoftalico o naftalendicarbossilico o loro miscele.

12. Contenitori ottenuti dalle resine delle rivendicazioni precedenti.

13. Bottiglie ottenute per estrusione blow-molding delle resine delle rivendicazioni precedenti.

14. Bottiglie ottenute per injection blow-molding delle resine delle rivendicazioni precedenti.

15. Bottiglie ottenute per extrusion blow-molding o injection blow-molding delle resine delle rivendicazioni 5, 6, 7, 8, 10 o 11.

16. Procedimento per la preparazione delle resine delle rivendicazioni precedenti in cui una resina poliestere aromatica con viscosità intrinseca inferiore a 0,7 dl/g., addizionata di una dianidride di un acido aromatico tetracarbossilico in quantità da 0,002 a 0,1% in peso viene sottoposta a policondensazione allo stato solido fino ad ottenere un valore di viscosità intrinseca superiore a 0,7 dl/g.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 16 in cui la dianidride è la dianidride piromellitica e la policondensazione allo stato solido viene effettuata a temperature tra 150° C e 230° C.

Unskor

