

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L 67/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01144003.1

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1180024C

[22] 申请日 2001. 11. 22 [21] 申请号 01144003. 1
[30] 优先权
[32] 2000. 11. 22 [33] JP [31] 356803/2000
[71] 专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 熊泽贞纪 大目裕千 歌崎宪一
熊本治郎
审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 聚酯组合物及连接器

[57] 摘要

将聚酯与缩水甘油酯化合物、缩水甘油醚化合物和催化剂一起熔融混练形成的聚酯组合物，由于耐水解性优良、熔融时很少产生气体和粘度变化，所以最适宜作连接器等机电零件的材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种聚酯组合物，其特征是，它是由相对于 100 重量份 (a) 聚酯 0.1—3 重量份 (b) 缩水甘油酯化合物、0.5—3 重量份 (c) 缩水甘油醚化合物和
5 0.001—1 重量份 (d) 催化剂一起熔融混炼形成的。

2、根据权利要求 1 记载的聚酯组合物，其特征是，相对于 100 重量份上述 (a) 聚酯，还熔融混炼 1~100 重量份 (e) 耐冲击性改善材料形成的。

3、根据权利要求 1 记载的聚酯组合物，其特征是，相对于 100 重量份上述 (a) 聚酯，还熔融混炼 1—100 重量份 (f) 填充材料形成的。

10 4、根据权利要求 2 记载的聚酯组合物，其特征是，相对于 100 重量份上述 (a) 聚酯，还熔融混炼 1—100 重量份 (f) 填充材料形成的。

5、根据权利要求 1—4 中任一项记载的聚酯组合物，其特征是，该聚酯组合物中末端羧基浓度在 5eq/t 或以下。

6、根据权利要求 1—4 中任一项记载的聚酯组合物，其特征是，上述 (b)
15 缩水甘油酯化合物是分子内具有一个缩水甘油基的化合物。

7、根据权利要求 1—4 中任一项记载的聚酯组合物，其特征是，上述 (b) 缩水甘油酯化合物是饱和脂肪族单羧酸的缩水甘油酯化合物或芳香族单羧酸的缩水甘油酯化合物。

8、根据权利要求 1—4 中任一项记载的聚酯组合物，其特征是，上述 (b)
20 缩水甘油酯化合物是安息香酸缩水甘油酯或有支链的烷烃羧酸缩水甘油酯。

9、根据权利要求 1—4 中任一项记载的聚酯组合物，其特征是，上述 (c) 缩水甘油醚化合物是分子内具有一个或二个缩水甘油基的化合物。

10、根据权利要求 1—4 中任一项记载的聚酯组合物，其特征是，上述 (c) 缩水甘油醚化合物是芳香族缩水甘油醚。

25 11、根据权利要求 1—4 中任一项记载的聚酯组合物，其特征是，上述 (c) 缩水甘油醚化合物是苯基缩水甘油醚或双酚 A 二缩水甘油醚。

12、根据权利要求 1—4 中任一项记载的聚酯组合物，其特征是，上述 (d) 催化剂是碱金属或碱土金属的有机盐。

30 13、根据权利要求 1—4 中任一项记载的聚酯组合物，其特征是，上述 (d) 催化剂是碱金属或碱土金属的 6 个或以上碳原子的有机酸盐。

14、根据权利要求1—4中任一项记载的聚酯组合物，其特征是，上述(d)催化剂是硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸钙、硬脂酸镁、安息香酸钠中的一种或以上。

15、根据权利要求1—4中任一项记载的聚酯组合物，其特征是，上述聚
5 酯是将芳香族二羧酸或其形成酯的衍生物和1,4-丁二醇作为主成分，通过缩合反应获得的聚合物或共聚物、或者它们的混合物。

16、一种聚酯组合物的制造方法，其特征是，将相对于100重量份(a)聚酯0.1—3重量(b)份缩水甘油酯化合物、0.5—3重量份(c)缩水甘油醚化
合物和0.001—1重量份(d)催化剂一起进行熔融混炼。

10 17、由权利要求1记载的聚酯组合物形成的连接器。

聚酯组合物及连接器

技术领域

- 5 本发明涉及耐水解性优良，进而熔融时很少产生气体和粘度变化的聚酯组合物。

背景技术

- 聚酯，其中的聚对苯二甲酸二丁酯（以下称作PBT），由于成形性、耐热性、机械性质和耐化学剂性等非常优良，所以广泛用作各种成形材料，如汽车
10 和电气、电子电器设备的连接器、继电器、开关等部件。

然而，PBT 仍存在耐水解性的问题。认为 PBT 的耐水解性极大地依赖于羧基末端基的浓度，为了在高温高湿的严酷环境中也能充分实现可使用的耐水解性，要求末端羧基的浓度低的 PBT。

- 对此研究了各种各样的方法。例如有特公昭 44—27911 号公报中记载的添加苯基缩水甘油醚化合物的方法、特开昭 57—87452 号公报中记载的添加单缩水甘油酯化合物的方法、特开昭 58—52344 号公报中记载的添加缩水甘油酯化合物和缩水甘油醚化合物的方法，等等提案。但耐水解性仍不理想，而且熔融时又产生粘度增加的问题。在美国专利第 4229553 号公报、特公昭 63—47804 号公报、特开平 3—287657 号公报、特表平 5—506055 号公报（美国专利第
20 5026790 号公报）、特开平 6—287419 号公报、特开平 5—222279 号公报（US5026790 号公报）、特公平 7—47685 号公报（美国专利第 5026790 号公报）和美国专利第 5731390 号公报中，记载了除添加环氧化合物外，进而添加可作为催化剂的添加剂的方法。而且，美国专利第 4229553 号公报、特公昭 63—47804 号公报、特开平 3—287657 号公报、特表平 5—506055 号公报（美国专利第
25 5026790 号公报）和特开平 6—287419 号公报中记载的只是将环氧化合物和特定的催化剂进行组合，还不能获得充分的效果，在特开平 5—222279 号公报（美国专利第 5596049 号公报）、特公平 7—47685 号公报（美国专利第 5026790 号公报）和美国专利第 5731390 号公报中记载的方法中，仅使用单一特定的环氧化合物，添加催化剂，虽然可以减少末端羧基浓度、提高耐水解性，但是其
30 效果仍不理想，而且，在加工时和使用时会产生大量的气体，在水解处理成形

品时存在向外泄漏的问题，因此，真正充分满意的方法迄今还没有得到。

发明内容

本发明的目的是提供一种耐水解性优良，进而熔融时很少产生气体和粘度变化的聚酯组合物。

- 5 本发明的聚酯组合物，其特征是将 (a) 聚酯与 (b) 缩水甘油酯化合物、(c) 缩水甘油醚化合物和 (d) 催化剂进行熔融混练形成的，这样可提供耐水分解性优良、进而熔融时很少产生气体和粘度变化的聚酯组合物。

另外，本发明较好的情况如下，所述聚酯组合物是相对于 100 重量份上述 (a) 聚酯，还熔融混练 1~100 重量份 (e) 改进耐冲击性材料形成者；相对于 10 100 重量份上述 (a) 聚酯，熔融混练 1~100 重量份 (f) 填充材料形成者；聚酯组合物中的末端羧基浓度在 5eq/t 或以下者；上述 (b) 缩水甘油酯化合物是分子内具有一个缩水甘油基的化合物，

上述 (b) 缩水甘油酯化合物是饱和脂肪族单羧酸的缩水甘油酯化合物或芳香族单羧酸的缩水甘油酯化合物；上述 (b) 缩水甘油酯化合物是安息香酸 15 缩水甘油酯或有支链的烷烃羧酸缩水甘油酯(glycidyl versatate)；上述 (c) 缩水甘油醚化合物是分子内具有一个或 2 个缩水甘油基的化合物；上述 (c) 缩水甘油醚化合物是芳香族缩水甘油醚；上述 (c) 缩水甘油醚化合物是苯基缩水甘油醚或双酚 A 缩水甘油醚；上述 (d) 催化剂是碱金属或碱土金属的有机盐；上述 (d) 催化剂是碱金属或碱土金属的 6 个或以上碳的有机酸盐；上述 (d) 催化 20 剂是硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸钙、硬脂酸镁、安息香酸钠中的任何一种；上述聚酯是将二羧酸或其形成酯的衍生物和 1,4-丁二醇为主成分通过缩合反应得到的聚合物，或共聚物、或者它们的混合物，上述情况都是好的条件。

进而，本发明是聚酯组合物的制造方法，其特征是将 (a) 聚酯与 (b) 缩水甘油酯化合物、(c) 缩水甘油醚化合物和 (d) 催化剂进行熔融混练。

- 25 进而，本发明是由上述聚酯组合物形成的连接器。

虽然本发明发现的效果还不明确，但可以认为并用与末端羧基反应性等性质不同的 (b) 缩水甘油酯化合物和 (c) 缩水甘油醚，进而并用 (d) 催化剂，借此不仅因与 (a) 聚酯原本存在的末端羧基的反应性，而且由于与水解新生成的末端羧基的反应性，可以显著地控制末端羧基浓度的增加。

- 30 具体实施方式

所谓本发明中使用的(a)聚酯是将二羧酸(或其形成酯的衍生物)和二醇(或其形成酯的衍生物)作为主成分,通过缩合反应得到的聚合物或共聚物,或者它们的混合物。

作为上述二羧酸成分,可以举出有对苯二甲酸、间苯二甲酸、苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、双(p-羧苯基)甲烷、蒽二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、5-硫代异苯二甲酸钠等芳香族二羧酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酮酸等脂肪族二羧酸、1,3-环己烷二羧酸等脂环式二羧酸和它们形成酯的衍生物等。作为二醇成分,有2~20个碳原子的脂肪族二醇,即,乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、新戊基二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、十亚甲基二醇、环己烷二甲醇、环己烷二醇等,或者分子量400~6000的长链二元醇、例如,聚乙二醇、聚-1,3-丙二醇、聚四亚甲基二醇等及它们形成酯的衍生物等。

作为这些聚合物或共聚物的最好实例,有聚乙烯对苯二甲酸酯、聚丙烯对苯二甲酸酯、聚丁烯对苯二甲酸酯、聚乙烯萘酸酯、聚丁烯萘酸酯、聚环己烯二亚甲基对苯二甲酸酯和聚乙烯-1,2-双(苯氧基)乙烷-4,4'-二羧酸酯等,除此之外,还可使用以下中的1种或2种以上,即,聚乙烯间苯二甲酸酯/对苯二甲酸酯、聚丁烯对苯二甲酸酯/间苯二甲酸酯、聚丁烯对苯二甲酸酯/己二酸酯、聚丁烯对苯二甲酸酯/癸二酸酯、聚丁烯对苯二甲酸酯/癸烷二羧酸酯、聚乙烯对苯二甲酸酯/己二酸酯、聚乙烯对苯二甲酸酯/5-硫代间苯二甲酸钠、聚丁烯对苯二甲酸酯/5-硫代间苯二甲酸钠等。其中,从聚酯组合物的成形性考虑,较好的是聚乙烯对苯二甲酸酯、聚丙烯对苯二甲酸酯、聚丁烯对苯二甲酸酯、聚乙烯萘酸酯、聚丁烯萘酸酯、聚环己烯二亚甲基对苯二甲酸酯、聚丁烯对苯二甲酸酯/己二酸酯、聚丁烯对苯二甲酸酯/癸烷二羧酸酯、聚乙烯对苯二甲酸酯/己二酸酯等,更好的是聚丁烯对苯二甲酸酯、其共聚物和它们的混合物。

使用的(a)聚酯,在25℃下测定0.5%的邻氯酚溶液的固有粒度最好为0.5~1.5dl/g。

所谓本发明中使用的(b)缩水甘油酯化合物是具有酯化的缩水甘油基的化合物,作为具体实例可举出有安息香酸缩水甘油酯、P-甲苯酸缩水甘油酯、环己烷羧酸缩水甘油酯、硬脂酸缩水甘油酯、月桂酸缩水甘油酯、棕榈酸缩水甘

油酯、有支链的烷烃羧酸缩水甘油酯、油酸缩水甘油酯、亚油酸缩水甘油酯、亚麻酸缩水甘油酯、对苯二甲酸二缩水甘油酯、间苯二甲酸二缩水甘油酯、对苯二甲酸二缩水甘油酯、萘二羧酸二缩水甘油酯、二安息香酸二缩水甘油酯、甲基对苯二甲酸二缩水甘油酯、六氢对苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢对苯二甲酸二缩水甘油酯、环己烷二羧酸二缩水甘油酯、己二酸二缩水甘油酯、琥珀酸二缩水甘油酯、癸二酸二缩水甘油酯、十二烷二酮酸二缩水甘油酯、十八烷二羧酸二缩水甘油酯、偏苯三酸二缩水甘油酯、苯均四酸四缩水甘油酯等。这些中可以使用1种或2种以上。其中，从熔融粘度稳定性考虑，较好的是分子内具有一个缩水甘油基的化合物，好的是饱和脂肪族单羧酸的缩水甘油酯化合物或芳香族单羧酸的缩水甘油酯，尤其好的是安息香酸缩水甘油酯和有支链的烷烃羧酸缩水甘油酯。

(b) 缩水甘油酯化合物的添加量，相对于100重量份聚酯较好0.1~3重量份，更好0.1~2重量份，尤其好0.3~1.5重量份。

所谓本发明中使用的(c)缩水甘油醚化合物是具有醚化的缩水甘油基的化合物，作为具体实例，可以举出有丁基缩水甘油醚、硬脂酰基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、0-苯基苯基缩水甘油醚、氧化乙烯月桂基醇缩水甘油醚、氧化乙烯酚缩水甘油醚、乙烯乙二醇二缩水甘油醚、聚乙烯乙二醇二缩水甘油醚、丙烯乙二醇二缩水甘油醚、聚丙烯乙二醇二缩水甘油醚、新戊基乙二醇二缩水甘油醚、聚四亚甲基乙二醇二缩水甘油醚、环己烷二甲醇二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、2,2-双-(4-羟苯基)丙烷、2,2-双-(4-羟苯基)甲烷、由双(4-羟苯基)砜等的双酚类和表氯醇的缩合反应所获得的双酚A二缩水甘油醚型环氧树脂、双酚F二缩水甘油醚型环氧树脂、双酚S二缩水甘油醚型环氧树脂等，可以使用这些中的1种或2种以上。其中，从熔融粘度稳定性方面考虑，较好的是分子内具有一个或二个缩水甘油基的化合物，更好的是芳香族缩水甘油醚，尤其好的是苯基缩水甘油醚和双酚A二缩水甘油醚型的环氧树脂。

(c) 缩水甘油醚化合物的添加量，相对于100重量份聚酯，较好0.1~5重量份、更好为0.5~3重量份，尤其好为1.0~2.5重量份。

所谓本发明中使用的(d)催化剂是具有促进缩水甘油基和(a)聚酯的羧

基末端基反应效果的化合物，作为具体例可举出有氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、醋酸钠、醋酸钾、醋酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸锂、氢化硼钠、氢化硼锂、苯基化硼钠、安息香酸钠、安息香酸钾、安息香酸锂、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二锂、双酚 A 的二钠盐、双酚 A 的二钾盐、双酚 A 的二锂盐、酚的钠盐、酚的锂盐、酚的钾盐、酚的铯盐等碱金属化合物、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁、氢氧化锶、碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁、碳酸锶、醋酸钙、醋酸钡、醋酸镁、醋酸锶、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锶等碱土金属化合物、三乙胺、三丁胺、三己胺、三戊胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、三乙烯二胺、二甲基苯胺、二甲基苄胺、2-（二甲基氨基甲基）酚、二甲基苯胺、吡啶、甲基吡啶、1,8-二重氮二环（5,4,0）十二碳烯-7 等三级胺、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-异丙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、4-苯基-2-甲基咪唑等咪唑化合物、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四丁基氯化铵、三甲基苄基氯化铵、三乙基苄基氯化铵、三丙基苄基氯化铵、N-甲基吡啶 翁氯化物等四级铵盐、三甲基磷化氢、三乙基磷化氢、三丁基磷化氢、三辛基磷化氢等磷化氢化合物、四甲基 溴化物、四丁基 翁溴化物、四苯基 溴化物、乙基三苯基 溴化物、三苯基苄基 溴化物等 盐、三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三丁基磷酸酯、三辛基磷酸酯、三丁氧乙基磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、三一二甲苯酰基磷酸酯、甲苯基二苯基磷酸酯、辛基二苯基磷酸酯、三（对-羟基）苯基磷酸酯、三（对-甲氧基）苯基磷酸酯等磷酸酯、溴酸、对-甲苯磺酸、二壬基萘二磺酸、十二烷基苯磺酸等有机酸、三氟化硼、四氯化铝、四氯化钛、四氯化锡等路易斯酸等，这些中可以使用 1 种或 2 种以上。其中，较好使用碱金属化合物、碱土金属化合物、磷酸酯，更好使用碱金属、或碱土金属的有机盐。特别好的化合物是硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸钙、硬脂酸镁、安息香酸钠、醋酸钠、醋酸钾、醋酸钙、醋酸镁。进而较好的是碱金属或碱土金属的 6 个以上碳原子的有机盐，最好使用硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸钙、硬脂酸镁、安息香酸钠中的一种或以上。

（d）催化剂的添加量，虽然没有特殊限定，但对于 100 重量份聚酯较好为 0.001-1 重量份，更好为 0.01-0.1 重量份、尤其好为 0.03-0.1 重量份。当催化剂的量低于 0.001 重量份时，改善水解性不充分，反之，超过 1 重量份时，副反应等

会引起的物性降低，不可忽视。

本发明中，为了付与聚酯组合物机械强度等其他特性，可以使用(e)耐冲击改质材料。作为(e)耐冲击改质材料，对于聚酯可使用公知的材料，具体讲，有天然橡胶、低密度聚乙烯和高密度聚乙烯等聚乙烯、聚丙烯、耐冲击改质聚
5 苯乙烯、聚丁二烯、苯乙烯和丁二烯共聚物、乙烯和丙烯共聚物、乙烯和丙烯酸甲酯共聚物、乙烯和丙烯酸乙酯共聚物、乙烯和醋酸乙烯共聚物、乙烯和缩水甘油甲基丙烯酸酯共聚物、聚乙烯对苯二甲酸酯和聚(四亚甲基氧化物)乙二醇嵌段共聚物、聚乙烯对苯二甲酸酯/异对苯二甲酸酯和聚(四亚甲基氧化物)乙二醇嵌段共聚物等。可以使用这些中的1种或2种或以上。

- 10 (e)耐冲击改质材料的添加量，对于100重量份聚酯，为0.1~100重量份，最好1~50重量份。

- 本发明中，为了付与聚酯组合物机械强度等其他特性，可以使用(f)填充材料，其种类没有特殊限定，但可以使用纤维状、板状、粉末状、粒状等填充材料。具体讲，有玻璃纤维、PAN系和沥青系的碳纤维、钢纤维、铝纤维和黄
15 铜纤维等金属纤维、芳香族聚酰胺纤维等有机纤维、石膏纤维、陶瓷纤维、石棉纤维、氧化锆纤维、氧化铝纤维、氧化硅纤维、氧化钛纤维、碳化硅纤维、石毛、钛酸钾晶须、钛酸钡晶须、硼酸铝晶须、氮化硅晶须等纤维状、晶须状填充材料、云母、滑石、高岭土、氧化硅、碳酸钙、玻璃珠、玻璃片、玻璃微气球、粘土、二硫化钼、硅灰石、蒙脱石、氧化钛、氧化锌、聚磷酸钙、石墨
20 等粉状、粒状或板状填充材料，其中最好是玻璃纤维。玻璃纤维的种类没有特殊限定，一般使用在强化树脂中的，例如，可以选用长纤维型和短纤维型的短切原丝、缩绒纤维等。上述(f)填充材料可以2种或以上合用。本发明中使用的上述(f)填充材料，其表面也可以用公知的偶合剂(例如硅烷系偶合剂、钛酸酯系偶合剂等)或其他的表面处理剂进行处理。玻璃纤维也可以用乙烯/醋
25 酸乙酯共聚物等热可塑性树脂、环氧树脂等热硬化性树脂涂复或集束。

(f)填充材料的添加量，对于100重量份聚酯为0.1-100重量份，最好1-50重量份。

- 对于本发明的聚酯组合物，在不损害本发明目的范围内，也可以添加1种或2种或以上通常的添加剂，例如阻燃剂、核剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、
30 滑剂、脱模剂、含染料和颜料的着色剂等。也可以含有少量比率的其他热可塑

性树脂（例如聚酰胺、聚缩醛、聚碳酸酯等）和热硬化性树脂（例如，酚树脂、密胺树脂、硅酮树脂等）。

本发明的制造方法，虽然没有特殊限定，但是，需要将（a）聚酯与（b）缩水甘油酯化合物、（c）缩水甘油醚化合物和（d）催化剂一起进行熔融混练。

5 例如有如下方法，即，最好在（a）聚酯的熔点或以上，将（a）聚酯、（b）缩水甘油酯化合物、（c）缩水甘油醚化合物、（d）催化剂，和根据需要其他的添加剂进行干料混合后，再用挤压机进行熔融混练的方法；和使用2个投料口的挤压机，由设在螺杆根部侧的主投料口，供给（a）聚酯、（b）缩水甘油酯化合物、（d）催化剂和根据需要其他的添加剂，由设在主投料口和挤压机端

10 之间处的副投料口，供给（c）缩水甘油醚化合物，进行熔融混合的方法，等等。

另外，将得到的组合物，可以使用公知的喷射成形、挤压成形等任意方法进行成形。

本发明的聚酯组合物中，作为达到耐水分解性的第一因素，认为最重要的是对与末端羧基的反应性等性质不同的（b）缩水甘油酯化合物和（c）缩水甘油醚化合物并用了（d）催化剂，通过反应，减少了原本存在于（a）聚酯上的羧基末端基，从此点考虑，最好是将熔融混练后聚酯组合物中的羧基末端基浓度降低到最低限度，最好是在5eq/t或以下。作为达到耐水解性的第二因素，认为最重要的是抑制住了与水解新生成的末端羧基的反应。根据这二个重要因素，完成了本发明。另外，聚酯组合物中末端羧基的浓度，可以利用如下方法求得，即，将聚合物在溶剂中溶解后进行滴定的方法和利用高分解能力的NMR进行定量的方法。

15 是对与末端羧基的反应性等性质不同的（b）缩水甘油酯化合物和（c）缩水甘油醚化合物并用了（d）催化剂，通过反应，减少了原本存在于（a）聚酯上的羧基末端基，从此点考虑，最好是将熔融混练后聚酯组合物中的羧基末端基浓度降低到最低限度，最好是在5eq/t或以下。作为达到耐水解性的第二因素，认为最重要的是抑制住了与水解新生成的末端羧基的反应。根据这二个重要因素，完成了本发明。另外，聚酯组合物中末端羧基的浓度，可以利用如下方法求得，即，将聚合物在溶剂中溶解后进行滴定的方法和利用高分解能力的NMR进行定量的方法。

20 素，完成了本发明。另外，聚酯组合物中末端羧基的浓度，可以利用如下方法求得，即，将聚合物在溶剂中溶解后进行滴定的方法和利用高分解能力的NMR进行定量的方法。

利用本发明方法获得的聚酯组合物，耐水解性优良、进而，熔融时气体发生量和粘度变化都很少，所以可广泛用作汽车另件、电气和电子电器另件等的成形材料，最适宜用作汽车用连接器、电气和电子电器用连接器。

25 成形材料，最适宜用作汽车用连接器、电气和电子电器用连接器。

实施例

以下利用实施例具体地说明本发明。各种特性的测定方法如下。

（1）气体发生量

计量熔融混合的颗粒后，在260℃的热风干燥机中放置30分钟，随后从干燥机中取出，测定其重量，将减少部分作为气体发生量。

30 干燥机中取出，测定其重量，将减少部分作为气体发生量。

(2) 机械特性

对于喷射成形的 ASTM-1 号哑铃型的试验片, 按照 ASTM D-638 的方法, 测定拉伸屈服强度、拉伸断裂强度。

(3) 耐水解性的评价

- 5 将制作的试验片在压力煮锅试验装置中, 于温度 121℃、相对湿度 100% 的条件下放置 200 小时, 随后从装置中取出, 利用上述方法 (2) 测定其拉伸屈服强度和拉伸断裂强度。

末端羧基浓度的测定是将试验片溶解在邻-甲酚 / 氯仿溶剂中, 利用乙醇性氢氧化钾进行滴定。

10 (4) 熔融粘度稳定性的评价

根据 ASTM D-1238 标准, 利用熔融分度器, 在 250℃, 荷重 1kg 下测定 5 分钟后, 20 分钟后的熔融流速 (MFR)。

实施例 1-8、比较例 1-11

- 15 相对于 100 重量份固有粘度 0.89dl/g、且末端羧基浓度 36eq/t 的 PBT, 将按照表 1 记载的比率的缩水甘油酯化合物、缩水甘油醚化合物、其他的环氧化合物和催化剂进行干料混合后, 使用设定为 250℃的 30mm ϕ 双轴螺旋挤压机进行熔融混合造粒。

使用设定为 250℃的螺旋流线型喷射成形机, 在模具温度 80℃下, 将得到的颗粒加工成 ASTM-1 号哑铃型试验片。

- 20 测定各样品的气体发生量、熔融粘度稳定性、机械特性和耐水解性, 结果示于表 1。

表1

	组成										气体发 生量	MFR		拉伸屈服强度		末端羧基含量		
	缩水甘油酯化合物				其他环氧化合物				催化剂			5min g/10min	20min g/10min	压力煮锅 处理之前 MPa	压力煮锅 处理后 MPa	保留	压力煮锅 处理之前 eqt	压力煮锅 处理后 eqt
	量 (重量份)		类型		量 (重量份)		类型		量 (重量份)									
	类型	量 (重量份)	类型	量 (重量份)	类型	量 (重量份)	类型	量 (重量份)	类型	量 (重量份)	Wt%							
实 施 例	1	a-1	0.3	b-1	2.2	-	-	-	d-1	0.05	0.05	26	22	55	52	95	5	21
	2	a-2	0.5	b-2	2.0	-	-	-	d-1	0.05	0.05	29	25	55	53	96	4	19
	3	a-2	0.5	b-1	2.0	-	-	-	d-1	0.05	0.06	31	33	55	52	95	4	20
	4	a-2	1.0	b-1	1.5	-	-	-	d-1	0.05	0.06	32	35	54	50	93	3	18
	5	a-2	1.5	b-1	1.0	-	-	-	d-1	0.05	0.07	31	35	54	49	91	2	21
	6	a-2	1.5	b-1	1.0	-	-	-	d-2	0.05	0.07	31	36	54	48	89	2	28
	7	a-3	1.0	b-1	1.5	-	-	-	d-1	0.05	0.06	31	36	54	50	93	3	20
	8	a-2	0.7	b-1	1.5	-	-	-	d-1	0.05	0.06	31	35	55	43	78	7	36
比 较 例	1*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	30	40	53	10	19	40	450
	2	a-2	1.0	-	-	-	-	-	-	-	0.06	30	40	53	11	21	14	211
	3	a-2	1.0	-	-	-	-	-	d-1	0.05	0.05	30	40	53	12	23	10	170
	4	a-2	3.0	-	-	-	-	-	d-1	0.05	0.10	31	40	53	18	34	1	70
	5	-	-	b-1	1.5	-	-	-	-	-	0.05	30	36	54	13	24	26	277
	6	-	-	b-1	1.5	-	-	-	d-1	0.05	0.04	30	27	54	14	26	18	184
	7	-	-	b-1	3.0	-	-	-	d-1	0.05	0.06	30	24	55	19	35	10	86
	8	-	-	-	-	c-1	1.5	-	d-1	0.05	0.13	30	23	54	18	33	11	96
	9	a-2	1.0	b-1	1.5	-	-	-	-	-	0.07	31	39	54	25	46	6	62
	10	a-2	1.0	-	-	c-1	1.5	-	d-1	0.05	0.15	30	35	54	39	72	2	32
	11	-	-	b-1	1.0	c-1	1.5	-	d-1	0.05	0.14	30	20	55	20	36	10	90

表1 注释 1:

*: 未熔融和未造粒的直接注入模塑

a-1: 二缩水甘油基对苯二甲酸酯 (即对苯二甲酸环氧丙酯)

5 a-2: 安息酸缩水甘油酯

a-3: 有支链的烷烃酸缩水甘油酯 (glycidyl versatate)

b-1: 双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂

b-2: 季戊四醇聚缩水甘油

c-1: 3,4-环氧己基甲基3,4-环氧己基羧酸酯

10 d-1: 硬脂酸钠

d-2: 磷酸三苯酯

从表1的结果可知本发明的聚酯组合物，耐水解性很优良，而且熔融时很少产生气体和粘度变化。

实施例9~16、比较例12~22

除了相对于100重量份固有粘度0.82dl/g、且末端羧基浓度40eq/t的PBT，
5 添加20重量份玻璃纤维和5重量份乙烯和丙烯酸乙酯共聚物之外，其他按表1记载的组成，以和实施例1相同的方法进行挤压、成形、评价。其结果示于表2。

表2

	组成										气体发 生量	MFR		拉伸屈服强度		末端残基含量		
	缩水甘油酯化合物			缩水甘油醚化合物			其他环氧化合物		催化剂			5min g/10min	20min g/10min	压力煮锅 处理之前 MPa	压力煮锅 处理后 MPa	保留	压力煮锅 处理之前 Eq/t	压力煮锅 处理后 Eq/t
	量 (重量份)		类型	量 (重量份)		类型	量 (重量份)		类型	量 (重量份)								
	类型	量 (重量份)		类型	量 (重量份)		类型	量 (重量份)										
实 施 例	9	a-1	0.3	b-1	2.2	-	-	d-1	0.05	0.06	9	7	100	65	4	20		
	10	a-2	0.5	b-2	2.0	-	-	d-1	0.05	0.05	10	6	100	66	2	18		
	11	a-2	0.5	b-1	2.0	-	-	d-1	0.05	0.06	11	12	100	60	2	19		
	12	a-2	1.0	b-1	1.5	-	-	d-1	0.05	0.06	11	13	99	58	2	17		
	13	a-2	1.5	b-1	1.0	-	-	d-1	0.05	0.07	11	14	99	57	1	21		
	14	a-2	1.5	b-1	1.0	-	-	d-2	0.05	0.08	11	13	99	44	1	29		
	15	a-3	1.0	b-1	1.5	-	-	d-1	0.05	0.07	11	13	99	50	2	19		
	16	a-2	0.8	b-1	1.5	-	-	d-1	0.05	0.06	11	13	100	42	6	36		
比 较 例	12	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	10	13	98	15	37	445		
	13	a-2	1.0	-	-	-	-	-	-	0.06	10	13	98	16	13	205		
	14	a-2	1.0	-	-	-	-	d-1	0.05	0.05	10	13	98	16	9	166		
	15	a-2	3.0	-	-	-	-	d-1	0.05	0.10	11	13	98	17	0	65		
	16	-	-	b-1	1.5	-	-	-	-	0.05	10	12	99	16	24	262		
	17	-	-	b-1	1.5	-	-	d-1	0.05	0.04	10	8	99	17	17	178		
	18	-	-	b-1	3.0	-	-	d-1	0.05	0.07	10	6	100	20	9	85		
	19	-	-	-	-	c-1	1.5	d-1	0.05	0.14	10	6	99	18	10	97		
	20	a-2	1.0	b-1	1.5	-	-	-	-	0.07	11	13	99	32	4	60		
	21	a-2	1.0	-	-	c-1	1.5	d-1	0.05	0.15	10	13	99	38	1	32		
22	-	-	b-1	1.0	c-1	1.5	d-1	0.05	0.14	10	5	100	19	10	88			

表2 注释 2:

- a-1: 二缩水甘油基对苯二甲酸酯 (即对苯二甲酸二环氧丙酯)
- a-2: 安息酸缩水甘油酯
- 5 a-3: 有支链的烷烃酸缩水甘油酯 (glycidyl versatate)
- b-1: 双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂
- b-2: 季戊四醇聚缩水甘油
- c-1: 3,4-环氧己基甲基-3,4-环氧己基羧酸酯
- d-1: 硬脂酸钠
- 10 d-2: 磷酸三苯酯

从表2的结果可知，在添加了玻璃纤维和乙烯和丙烯酸乙酯共聚物时，本发明的聚酯组合物，耐水解性也很优良，熔融时也很少产生气体和粘度变化。