(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115210271 B
(45)授权公告日 2023.08.25

(21)申请号 202180017130.4
(22)申请日 2021.03.25
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115210271 A
(43)申请公布日 2022.10.18
(30)优先权数据
2020-066023 2020.04.01 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.08.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/012544 2021.03.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/200540 JA 2021.10.07
(73)专利权人 株式会社日本触媒
地址 日本大阪府
(72)发明人 山口稔 加原浩二
(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 于洁 庞东成
(51)Int.Cl.
C08F 8/14(2006.01)
C08F 220/00(2006.01)
(56)对比文件
JP 2003201316 A,2003.07.18
JP 2013148602 A,2013.08.01
JP 2016004165 A,2016.01.12
JP 2005196064 A,2005.07.21
审查员 马玉玲

权利要求书2页 说明书28页

(54)发明名称

N-取代马来酰亚胺系聚合物及其制造方法

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法,其在使用N-取代马来酰亚胺单体和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯制造聚合物的情况下,能够得到显著抑制了热着色的聚合物。本发明涉及一种N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法,其特征在于,具有下述工序:工序(I-2),将包含N-取代马来酰亚胺单体(a)和不饱和羧酸单体(b)的单体成分聚合而得到基础聚合物;和工序(I-3),使氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与该基础聚合物反应,得到在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。

CN 115210271 B

1.一种N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法,其特征在于,具有下述工序:

工序(I-2),将包含N-取代马来酰亚胺单体(a)和不饱和羧酸单体(b)的单体成分聚合而得到基础聚合物;和

工序(I-3),使氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与该基础聚合物反应,得到在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。

2.如权利要求1所述的N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法,其特征在于,在所述工序(I-2)之前还包括下述工序(I-1):对(甲基)丙烯酸缩水甘油酯进行纯化以使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的氯含量为0.01质量%～0.3质量%。

3.一种N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法,其特征在于,具有下述工序:

工序(II-2),将包含N-取代马来酰亚胺单体(a)和氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的单体成分聚合而得到基础聚合物;和

工序(II-3),使不饱和羧酸单体(b)与该基础聚合物反应,得到在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。

4.如权利要求3所述的N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法,其特征在于,在所述工序(II-2)之前还包括下述工序(II-1):对(甲基)丙烯酸缩水甘油酯进行纯化以使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的氯含量为0.01质量%～0.3质量%。

5.如权利要求3或4所述的N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法,其特征在于,在所述工序(II-3)之后还具有下述工序(II-4):使多元酸或多元酸酐与所述在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物反应。

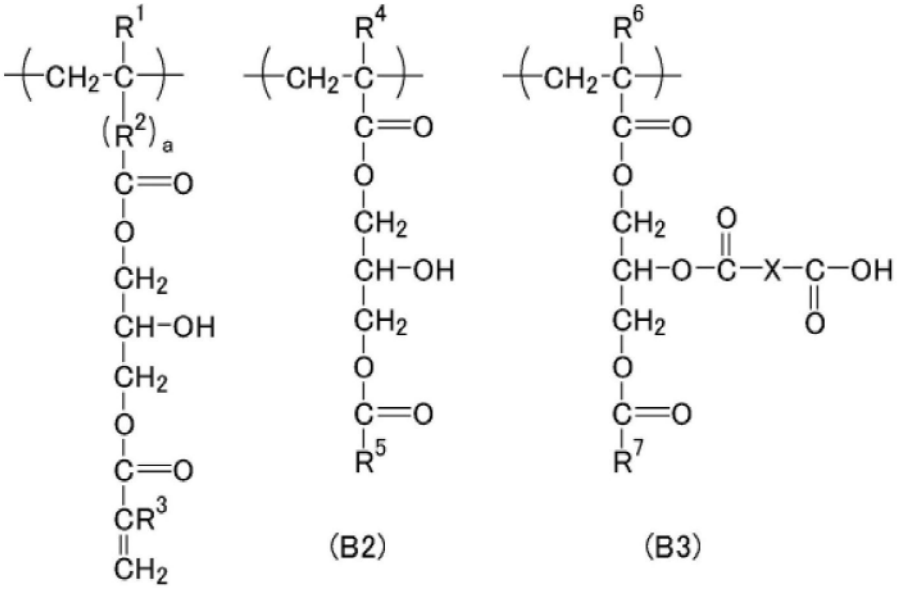
6.如权利要求1～5中任一项所述的N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法,其特征在于,所述N-取代马来酰亚胺系聚合物中的残留氯量相对于N-取代马来酰亚胺单体(a)与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的总用量为100ppm～2000ppm。

7.一种N-取代马来酰亚胺系聚合物,其为具有来自N-取代马来酰亚胺单体的结构单元(A)和下述通式(B1)、(B2)或(B3)所表示的结构单元(B)的N-取代马来酰亚胺系聚合物,其特征在于,

该结构单元(B)包含来自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的结构,

该N-取代马来酰亚胺系聚合物中的残留氯量相对于作为聚合物原料的提供该结构单元(A)的N-取代马来酰亚胺单体与提供该结构单元(B)的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的总质量为100ppm～2000ppm,

[化1]



(B1) (B2) (B3)

通式(B1)中,R^1和R^3相同或不同,表示氢原子或甲基;R^2表示二价连接基团;a为0或1;

通式(B2)中,R^4表示氢原子或甲基;R^5表示含烯键式不饱和键的基团;

通式(B3)中,R^6表示氢原子或甲基;R^7表示含烯键式不饱和键的基团;X表示二价烃基。

8.如权利要求7所述的N-取代马来酰亚胺系聚合物,其特征在于,所述N-取代马来酰亚胺系聚合物的酸值为20mgKOH/g～200mgKOH/g。

9.如权利要求7或8所述的N-取代马来酰亚胺系聚合物,其特征在于,所述N-取代马来酰亚胺系聚合物的双键当量为300g/当量～3000g/当量。

10.一种固化性树脂组合物,其特征在于,其包含权利要求7～9中任一项所述的N-取代马来酰亚胺系聚合物和聚合性化合物。

N-取代马来酰亚胺系聚合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法和通过上述制造方法得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物。更详细而言，涉及能够抑制由热导致的固化物着色的N-取代马来酰亚胺系聚合物及其制造方法。

背景技术

[0002] N-取代马来酰亚胺系聚合物是将包含N-苄基马来酰亚胺或N-苯基马来酰亚胺等N-取代马来酰亚胺单体的单体成分聚合而得到的聚合物。这种马来酰亚胺系聚合物通常玻璃化转变温度高、耐热性等优异，因此被广泛用作光学材料、电气/电子材料等。

[0003] 另外，已知为了提高聚合物的交联性、交联密度而向聚合物的侧链中导入聚合性双键。这种在侧链中具有聚合性双键的聚合物例如可以通过下述方法获得：将包含具有酸基的单体的单体成分聚合，得到作为基础的聚合物，使具有环氧基和聚合性双键的化合物与该聚合物发生加成反应，由此向聚合物中导入聚合性双键的方法；将包含具有环氧基和聚合性双键的化合物的单体成分聚合，得到作为基础的聚合物，使具有酸基和聚合性双键的化合物与该聚合物反应，向聚合物中导入聚合性双键的方法；等。制造这种在侧链中具有聚合性双键的聚合物的情况下，作为上述具有环氧基和聚合性双键的化合物之一，使用(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(丙烯酸缩水甘油酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯)。

[0004] 例如，专利文献1中记载了一种滤色器用感光性树脂组合物，其包含具有烯键式不饱和双键的含羧基的自由基聚合性共聚物，作为获得上述自由基聚合性共聚物的方法，记载有下述方法：将N-取代马来酰亚胺化合物和(甲基)丙烯酸(丙烯酸和/或甲基丙烯酸)等不饱和羧酸化合物作为单体成分而得到共聚物，使含有环氧基的烯键式不饱和化合物与该共聚物反应。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开2012-32772号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 但是，使用(甲基)丙烯酸缩水甘油酯得到的聚合物由于其构成而存在容易因热着色的问题。特别是在将(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与N-取代马来酰亚胺系单体或包含来自N-取代马来酰亚胺系单体的结构单元的聚合物混合并进行加热时，存在所得到的固化物因热导致的着色(热着色)显著的问题。在希望将N-取代马来酰亚胺系聚合物用于制造浅色或透明的产品的情况下，这种着色成为很大的问题。

[0010] 鉴于上述现状，本发明的目的在于提供一种N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法，其在使用N-取代马来酰亚胺单体和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯制造聚合物的情况下，能够得到显著抑制了热着色的聚合物。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明人为了解决上述课题对使用(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和N-取代马来酰亚胺系单体制造聚合物的方法进行了各种研究,结果发现,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中包含作为杂质的氯,该氯会促进马来酰亚胺基的热氧化,由此使所得到的聚合物发生热着色。另外,本发明人发现,通过使用氯含量为规定范围量的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,例如,使用氯含量被调整为规定范围量的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,可得到显著抑制了热着色的在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物,由此完成了本发明。

[0013] 即,本发明涉及一种N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法,其特征在于,具有下述工序:工序(I-2),将包含N-取代马来酰亚胺单体(a)和不饱和羧酸单体(b)的单体成分聚合而得到基础聚合物;和工序(I-3),使氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与上述基础聚合物反应,得到在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。

[0014] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法优选在上述工序(I-2)之前还包括下述工序(I-1):对(甲基)丙烯酸缩水甘油酯进行纯化以使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的氯含量为0.01质量%～0.3质量%。

[0015] 另外,本发明涉及一种N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法,其特征在于,具有下述工序:工序(II-2),将包含N-取代马来酰亚胺单体(a)和氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的单体成分聚合而得到基础聚合物;和工序(II-3),使不饱和羧酸单体(b)与上述基础聚合物反应,得到在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。

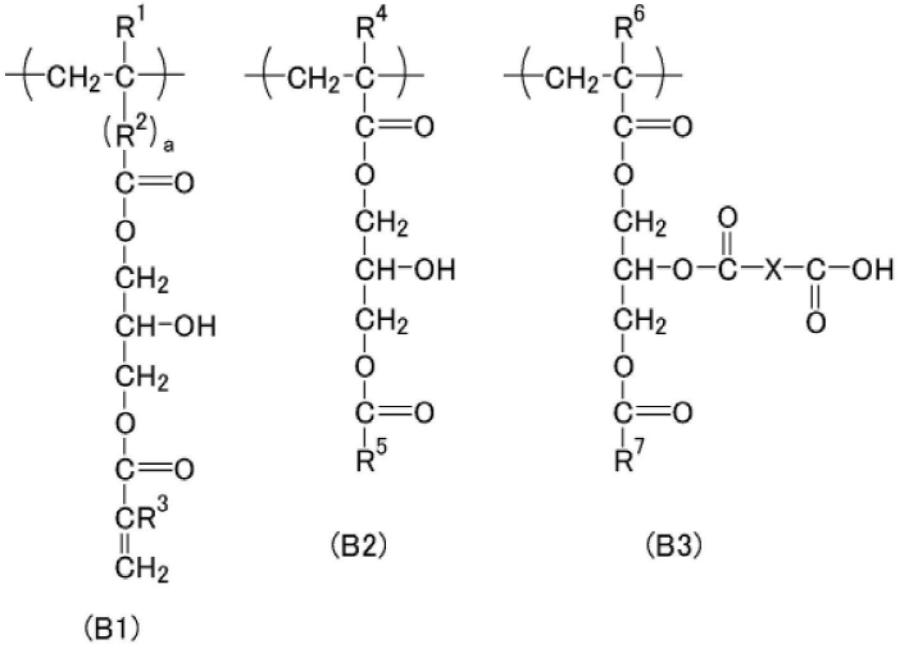
[0016] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法优选在上述工序(II-2)之前还包括下述工序(II-1):对(甲基)丙烯酸缩水甘油酯进行纯化以使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的氯含量为0.01质量%～0.3质量%。

[0017] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法优选在上述工序(II-3)之后还具有下述工序(II-4):使多元酸或多元酸酐与上述在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物反应。

[0018] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法中,上述N-取代马来酰亚胺系聚合物中的残留氯量相对于N-取代马来酰亚胺单体(a)与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的总用量优选为100ppm～2000ppm。

[0019] 另外,本发明涉及一种N-取代马来酰亚胺系聚合物,其为具有来自N-取代马来酰亚胺单体的结构单元(A)和下述通式(B1)、(B2)或(B3)所表示的结构单元(B)的N-取代马来酰亚胺系聚合物,其特征在于,该结构单元(B)包含来自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的结构,该N-取代马来酰亚胺系聚合物中的残留氯量相对于作为聚合物原料的提供该结构单元(A)的N-取代马来酰亚胺单体与提供该结构单元(B)的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的总质量为100ppm～2000ppm。

[0020] [化1]

[0021] 

(B1) (B2) (B3)

[0022] (通式(B1)中,R^1和R^3相同或不同,表示氢原子或甲基。R^2表示二价连接基团。a为0或1。

[0023] 通式(B2)中,R^4表示氢原子或甲基。R^5表示含烯键式不饱和键的基团。

[0024] 通式(B3)中,R^6表示氢原子或甲基。R^7表示含烯键式不饱和键的基团。X表示二价烃基。)

[0025] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的酸值优选为20mgKOH/g～200mgKOH/g。

[0026] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的双键当量优选为300g/当量～3000g/当量。

[0027] 另外,本发明还涉及一种固化性树脂组合物,其特征在于,其包含上述的N-取代马来酰亚胺系聚合物和聚合性化合物。

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明,可以适当地得到显著抑制了热着色的在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。本发明的N-取代马来酰亚胺系聚合物可以适合用作光学材料、电气/电子材料等。

具体实施方式

[0030] 以下,详细说明本发明。

[0031] 需要说明的是,将以下记载的本发明的各个优选方式中的2个以上组合而成的方式也是本发明的优选方式。

[0032] 需要说明的是,本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”。

[0033] 1.N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法

[0034] 本发明涉及一种N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法(I),其特征在于,具有下述工序:工序(I-2),将包含N-取代马来酰亚胺单体(a)和不饱和羧酸单体(b)的单体成分聚合而得到基础聚合物;和工序(I-3),使氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与上述基础聚合物反应,得到在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系

聚合物。

[0035] 另外，本发明还涉及一种N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法(II)，其特征在于，具有下述工序：工序(II-2)，将包含N-取代马来酰亚胺单体(a)和氯含量被调整为0.01质量％～0.3质量％的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的单体成分聚合而得到基础聚合物；和工序(II-3)，使不饱和羧酸单体(b)与上述基础聚合物反应，得到在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。

[0036] 本发明的N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法(I)和(II)中，均使用氯含量被调整为0.01质量％～0.3质量％的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。推测通过使用氯含量被调整为0.01质量％～0.3质量％的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯，能够显著抑制所得到的聚合物的热着色的理由如下。即，认为是由于(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中作为杂质所包含的氯在加热时产生氯化氢、次氯酸，促进由N-取代马来酰亚胺产生胺，所产生的胺被次氯酸等氧化物质氧化而生成着色物质，通过使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯所包含的残留氯为规定范围量，可显著抑制这种着色物质的生成。

[0037] 本发明的N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法中，最终能够得到在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。通过在侧链中具有双键，N-取代马来酰亚胺系聚合物的交联性提高，并且能够提高交联密度。

[0038] 上述双键是指聚合性双键、即碳-碳双键，例如，可以举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基等。

[0039] 以下对本发明的N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法(I)和(II)进行详细说明。

[0040] 1-1.制造方法(I)

[0041] <工序(I-2)>

[0042] 上述制造方法(I)具有下述工序(I-2)：将包含N-取代马来酰亚胺单体(a)和不饱和羧酸单体(b)的单体成分聚合而得到基础聚合物(也称为“基础聚合物1”)。

[0043] 作为将包含上述单体(a)和(b)的单体成分聚合而得到基础聚合物1的方法，没有特别限定，可以举出本体聚合、溶液聚合、乳液聚合等公知的聚合方法。其中，从在工业上有利、容易进行分子量等结构调节的方面出发，优选溶液聚合。另外，关于上述单体成分的聚合机制，可以使用基于自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、配位聚合等机制的聚合方法，从在工业上有利的方面出发，优选基于自由基聚合机制的聚合方法。

[0044] 将上述单体成分聚合而得到的基础聚合物1的分子量可以通过聚合引发剂的量或种类、聚合温度、链转移剂的种类或量的调整等来控制。

[0045] 作为上述聚合引发剂，可以举出例如氢过氧化枯烯、过氧化氢二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯、过氧化(2-乙基己酸)叔戊酯、偶氮二异丁腈、1,1’-偶氮双(环己烷甲腈)、2,2’-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2’-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯、过氧化氢、过硫酸盐等通常作为聚合引发剂使用的过氧化物或偶氮化合物等。

[0046] 作为上述链转移剂，优选可以举出例如巯基羧酸类、巯基羧酸酯类、烷基巯醇类、巯基醇类、芳香族硫醇类、巯基异氰脲酸酯类等具有巯基的化合物，更优选可以举出烷基巯醇类、巯基羧酸类、巯基羧酸酯类，进一步优选可以举出正十二烷基硫醇、巯基丙酸。

[0047] 作为上述聚合中使用的溶剂，没有特别限定，可以举出例如：甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇等一元醇类；乙二醇、丙二醇等多元醇类；四氢呋喃、二氧杂环己烷、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚类；丙酮、甲基乙基酮等酮类；乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯等酯类；甲苯、二甲苯、乙苯等芳香族烃类；氯仿；二甲基亚砜；碳酸二甲酯等。

[0048] 上述聚合引发剂、链转移剂、溶剂分别可以仅使用1种，也可以将2种以上组合使用。另外，它们的用量可以适当设定。

[0049] 作为聚合温度，可以根据所使用的单体的种类及量、聚合引发剂等的种类及量适当设定，例如，优选为50℃～200℃、更优选为80℃～120℃。

[0050] 作为聚合时间，可以适当设定，例如，优选为1小时～12小时、更优选为3小时～8小时。

[0051] 上述单体成分的混合没有特别限定，根据希望得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物适当进行即可，可以将全部量的上述单体(a)和(b)同时混合，也可以在全部量的上述单体(a)或(b)中一点一点地少量添加上述单体(b)或(a)并进行混合。

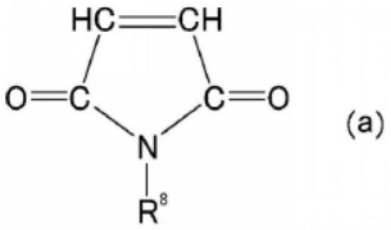
[0052] 将上述单体成分聚合而得到基础聚合物1后，可以从聚合反应液(聚合物溶液)中除去挥发成分，分离基础聚合物1后使用基础聚合物1，另外，也可以不分离而以溶液状态使用，作为工业上的利用，从成本等方面出发，优选不分离而以溶液状态使用。

[0053] 下面，对上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造中使用的单体成分进行说明。通过将包含各单体的单体成分聚合，能够得到具有来自各单体的结构单元的共聚物。

[0054] (N-取代马来酰亚胺单体(a))

[0055] 作为上述N-取代马来酰亚胺单体(a)，可以举出例如下述通式(a)所表示的化合物。

[0056] [化2]

[0057] 

[0058] (式中，R^8表示具有或不具有取代基的碳原子数1～30的一价烃基。)

[0059] 通式(a)中，R^8是具有或不具有取代基的碳原子数1～30的一价烃基。上述一价烃基的碳原子数优选为1～20、更优选为6～12。

[0060] 作为上述烃基，可以举出链状或环状的脂肪族烃基、或者芳香族烃基。

[0061] 上述脂肪族烃基可以为饱和脂肪族烃基，也可以为不饱和脂肪族烃基，但优选为饱和脂肪族烃基。

[0062] 作为链状的饱和脂肪族烃基，可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、2,2-二甲基戊基、2,3-二甲基戊基、2,4-二甲基戊基、3-乙基戊基、2,2,3-三甲基丁基、辛基、甲基庚基、二甲基己基、2-乙基己基、3-乙基己基、三甲基戊基、3-乙基-2-甲基戊基、2-乙基-3-甲基戊基、2,2,3,3-四甲基丁基、壬

基、甲基辛基、3,7-二甲基辛基、二甲基庚基、3-乙基庚基、4-乙基庚基、三甲基己基、3,3-二乙基戊基、癸基、十一烷基、十二烷基等直链状或支链状的烷基。

[0063] 其中，优选为碳原子数1～30的烷基，更优选为碳原子数1～20的烷基，进一步优选为碳原子数1～12的烷基。

[0064] 作为环状的脂肪族烃基，可以举出例如：环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十二烷基等单环系脂环式烃基；二环戊基、降冰片基、金刚烷基等多环系脂环式烃基。

[0065] 其中，优选为碳原子数3～30的单环或多环系脂环式烃基，更优选为碳原子数3～18的单环或多环系脂环式烃基，进一步优选为碳原子数6～12的单环系脂环式烃基。

[0066] 作为上述芳香族烃基，可以举出例如苯基、萘基、苄基、苯乙基等。其中，优选为碳原子数6～30的芳香族烃基，更优选为碳原子数6～12的芳香族烃基。

[0067] 上述烃基可以具有取代基。作为上述取代基，可以举出例如烷基、芳基、羟基、卤原子、羧基、烷氧基、芳氧基等。

[0068] 作为上述N-取代马来酰亚胺系单体的具体例，可以举出例如N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-丙基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-叔丁基马来酰亚胺、N-十二烷基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-辛基马来酰亚胺、N-2-乙基己基马来酰亚胺、N-癸基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、N-十四烷基马来酰亚胺、N-硬脂基马来酰亚胺、N-2-癸基十四烷基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-萘基马来酰亚胺、N-氯苯基马来酰亚胺、N-甲基苯基马来酰亚胺、N-羟基乙基马来酰亚胺、N-羟基苯基马来酰亚胺、N-甲氧基苯基马来酰亚胺、N-羧基苯基马来酰亚胺、N-硝基苯基马来酰亚胺、N-三溴苯基马来酰亚胺、N,N’-邻亚苯基双马来酰亚胺、N,N’-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N’-对亚苯基双马来酰亚胺等。其中，从与上述N-乙烯基酰胺系单体的共聚性及耐热性的方面出发，优选N-苄基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺，更优选N-苄基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺，进一步优选N-苄基马来酰亚胺。特别是，在强烈要求耐热着色性的用途中，适合使用N-苄基马来酰亚胺，在强烈要求与有机微粒或无机微粒的亲和性的用途中，适合使用N-苯基马来酰亚胺。

[0069] 作为上述N-苄基马来酰亚胺，可以举出例如：苄基马来酰亚胺；对甲基苄基马来酰亚胺、对丁基苄基马来酰亚胺等烷基取代苄基马来酰亚胺；对羟基苄基马来酰亚胺等酚羟基取代苄基马来酰亚胺；邻氯苄基马来酰亚胺、邻二氯苄基马来酰亚胺、对二氯苄基马来酰亚胺等卤素取代苄基马来酰亚胺；等。

[0070] 上述N-取代马来酰亚胺单体(a)可以单独使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0071] 其中，上述N-取代马来酰亚胺单体(a)优选为N-苄基马来酰亚胺和N-苯基马来酰亚胺。通过这两种的组合，有时颜料的分散稳定性提高，或者固化后的膜的表面硬度提高。

[0072] N-苄基马来酰亚胺与N-苯基马来酰亚胺的质量比优选为95/5～5/95、更优选为10/90～90/10。

[0073] 另外，作为N-取代马来酰亚胺单体(a)，使用N-苯基马来酰亚胺作为主要成分时的N-苄基马来酰亚胺的比例相对于N-苯基马来酰亚胺100质量份优选为1质量份～30质量份、更优选为1质量份～20质量份、进一步优选为1质量份～10质量份、最优选为1质量份～5质量份。

[0074] 另外，N-苄基马来酰亚胺的用量相对于全部单体成分100质量％优选为0.5质量％～10质量％、更优选为0.5质量％～5质量％、进一步优选为0.5质量％～3质量％、特别优选为0.5质量％～2质量％、最优选为0.5质量％～1.8质量％。

[0075] 通过设定为上述范围，能够提高与颜料等有机微粒、量子点或二氧化硅等无机微粒的亲和性及分散性。

[0076] (不饱和羧酸单体(b))

[0077] 作为上述不饱和羧酸单体(b)，可以举出具有羧基和/或羧酸酐基与聚合性双键的化合物。

[0078] 作为上述聚合性双键，可以举出例如(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基等。其中，优选(甲基)丙烯酰基。

[0079] 作为上述不饱和羧酸单体的具体例，可以举出例如：(甲基)丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、乙烯基苯甲酸等不饱和单羧酸类；马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸等不饱和多元羧酸类；丁二酸单-2-(2-丙烯酰氧基)羟乙酯、丁二酸单-2-(2-甲基丙烯酰氧基)羟乙酯等不饱和基团与羧基之间被扩链的不饱和长链单羧酸类；马来酸酐、衣康酸酐等不饱和酸酐类；等。这些之中，从通用性、获得性等方面出发，优选不饱和单羧酸类，更优选(甲基)丙烯酸。

[0080] 上述不饱和羧酸单体(b)可以单独使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0081] (能够与上述单体(a)和单体(b)共聚的单体(c))

[0082] 除了上述单体(a)和单体(b)以外，用于制造基础聚合物1的单体成分可以还包含能够与上述单体(a)和单体(b)共聚的单体(c)。

[0083] 作为上述单体(c)，只要能够与上述的单体(a)和(b)共聚就没有特别限定，可以举出例如下述的单体。它们可以单独使用1种，也可以将2种以上组合使用。

[0084] (甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丁酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸-2,3-羟丙酯等(甲基)丙烯酸羟烷基酯等含羟基单体；

[0085] (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸仲戊酯、(甲基)丙烯酸叔戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯、1,4-二氧杂螺[4,5]癸-2-基甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酰吗啉、4-(甲基)丙烯酰氧基甲基-2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环、4-(甲基)丙烯酰氧基甲基-2-甲基-2-异丁基-1,3-二氧戊环、4-(甲基)丙烯酰氧基甲基-2-甲基-2-环己基-1,3-二氧戊环、4-(甲基)丙烯酰氧基甲基-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环等(甲基)丙烯酸酯；

[0086] (甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环己基甲酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸(3,4-环氧环己基)甲酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯氧基乙酯、甲基丙烯酸三环癸酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、五环十五烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、降莰烷二甲

醇二(甲基)丙烯酸酯、萜烷-1,8-二醇二(甲基)丙烯酸酯、萜烷-2,8-二醇二(甲基)丙烯酸酯、萜烷-3,8-二醇二(甲基)丙烯酸酯、双环[2.2.2]-辛烷-1-甲基-4-异丙基-5,6-二羟甲基二(甲基)丙烯酸酯等脂环式(甲基)丙烯酸酯；

[0087] (甲基)丙烯酸-β-甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-β-乙基缩水甘油酯、乙烯基苄基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸(3,4-环氧环己基)甲酯、乙烯基环氧环己烷等(甲基)丙烯酸缩水甘油酯以外的含环氧基单体；

[0088] N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类；聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚硅氧烷、聚己内酯、聚己内酰胺等在聚合物分子链的一个末端具有(甲基)丙烯酰基的大分子单体类；1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等共轭二烯类；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯基酯类；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、正壬基乙烯基醚、月桂基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、甲氧基乙基乙烯基醚、乙氧基乙基乙烯基醚、甲氧基乙氧基乙基乙烯基醚、甲氧基聚乙二醇乙烯基醚、2-羟乙基乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚等乙烯基醚类；N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吗啉、N-乙烯基乙酰胺等N-乙烯基化合物类；苯乙烯、乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯、二甲苯、甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯等芳香族乙烯基类；(甲基)丙烯酸异氰酸酯根合乙酯、异氰酸烯丙酯等不饱和异氰酸酯类；α-烯丙氧基甲基丙烯酸、α-烯丙氧基甲基丙烯酸甲酯、α-烯丙氧基甲基丙烯酸乙酯、α-烯丙氧基甲基丙烯酸正丙酯、α-烯丙氧基甲基丙烯酸异丙酯、α-烯丙氧基甲基丙烯酸正丁酯、α-烯丙氧基甲基丙烯酸仲丁酯、α-烯丙氧基甲基丙烯酸叔丁酯、α-烯丙氧基甲基丙烯酸正戊酯、α-烯丙氧基甲基丙烯酸仲戊酯、α-烯丙氧基甲基丙烯酸叔戊酯、α-烯丙氧基甲基丙烯酸新戊酯等α-(不饱和烷氧基烷基)丙烯酸酯系单体；二甲基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二乙基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二环己基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二苄基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯等二烷基-2,2'-(氧代二亚甲基)二丙烯酸酯系单体；等。

[0089] 上述单体(a)、(b)和(c)的各含量可以根据希望得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物的目的、用途而适当设定。

[0090] 上述单体(a)相对于全部单体成分100质量％优选为0.5质量％以上、更优选为1质量％以上、进一步优选为3质量％以上，优选为50质量％以下、更优选为30质量％以下、进一步优选为20质量％以下。

[0091] 上述单体(b)相对于全部单体成分100质量％优选为5质量％以上、更优选为10质量％以上、进一步优选为20质量％以上，优选为60质量％以下、更优选为50质量％以下、进一步优选为40质量％以下。

[0092] 上述单体(c)相对于全部单体成分100质量％优选为10质量％以上、更优选为20质量％以上、进一步优选为25质量％以上，优选为90质量％以下、更优选为80质量％以下、进一步优选为70质量％以下。

[0093] 在包含2种以上单体的情况下，上述单体(a)、(b)、(c)的各含量为其总量。

[0094] 〈工序(I-3)〉

[0095] 上述制造方法(I)还具有下述工序(I-3)：使氯含量被调整为0.01质量％～0.3质量％的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与上述工序(I-2)中得到的基础聚合物1反应，得到在侧链

中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。

[0096] 上述制造方法(I)中使用的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的氯含量为0.01质量%～0.3质量%。通过使用被调整为上述范围的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯，能够制造残留氯量少的N-取代马来酰亚胺系聚合物、能够抑制上述聚合物的热着色。另外，能够安全地制造上述聚合物。

[0097] 从能够进一步抑制所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物的热着色的方面出发，上述(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的氯含量优选为0.25质量%以下、更优选为0.20质量%以下、进而更优选为0.15质量%以下。

[0098] 另一方面，若按照氯含量小于0.01质量%的方式调整(甲基)丙烯酸缩水甘油酯，则除了纯化等的制备设备过大以外，还有可能因纯化蒸馏中的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的聚合而导致装置堵塞、纯化收率降低等，在工业上不利，因此不优选。从制造成本的方面出发，上述氯含量的下限值优选为0.03质量%以上、更优选为0.05质量%以上。

[0099] 上述氯含量可以通过ICP-MS(电感耦合等离子体质谱)法测定求出，具体而言，可以通过后述实施例中记载的方法求出。

[0100] 作为调整上述(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的氯含量的方法，例如，优选可以举出对(甲基)丙烯酸缩水甘油酯进行纯化的方法。

[0101] 作为对上述(甲基)丙烯酸缩水甘油酯进行纯化的方法，没有特别限定，可以举出蒸馏、萃取、柱色谱等公知的方法，其中，从能够容易且安全地除去氯的方面出发，优选蒸馏。

[0102] 作为上述蒸馏，没有特别限定，可以举出简单蒸馏、精密蒸馏(精馏)、减压蒸馏(真空蒸馏)、分子蒸馏、水蒸气蒸馏等公知的蒸馏方法，其中，从在工业上能够容易地达到高纯度的方面出发，优选精密蒸馏，更优选减压下的精密蒸馏。

[0103] 蒸馏方法没有特别限定，可以利用公知的方法进行，可以通过蒸发器等减压浓缩装置、简单蒸馏、使用精馏塔的精密蒸馏来进行。

[0104] 从工业上容易冷凝捕集的方面出发，蒸馏温度优选为30℃以上、更优选为40℃以上、进一步优选为50℃以上。另外，从能够抑制蒸馏中的聚合、防止装置堵塞等方面出发，蒸馏温度优选为150℃以下、更优选为100℃以下、进一步优选为80℃以下。

[0105] 上述蒸馏优选在减压下进行，例如，优选在40000Pa以下、优选10000Pa以下、更优选3000Pa以下进行。

[0106] 作为在减压下进行上述蒸馏的方法，例如可以举出具备精馏塔的精密蒸馏等公知的方法。

[0107] 上述蒸馏中使用的精馏塔优选理论塔板数为2～100、进一步优选理论塔板数为5～50。蒸馏带来的氯成分降低不充分的情况下，可以通过重复多次蒸馏来将氯成分降低至所期望的范围。重复蒸馏的次数优选为3次以下、进一步优选为2次以下。重复4次以上的蒸馏除了使设备及工序过大以外，还降低蒸馏收率，在工业上不利。

[0108] 进行上述蒸馏时，可以向(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中添加阻聚剂等。通过添加阻聚剂，能够防止蒸馏中的聚合。作为上述阻聚剂，可以举出通常使用的自由基聚合性单体用的阻聚剂，可以举出例如氢醌、甲基氢醌、三甲基氢醌、叔丁基氢醌、氢醌单甲醚、6-叔丁基-2,4-二甲苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-

6-叔丁基苯酚)等酚系阻聚剂、有机酸铜盐或吩噻嗪等。它们可以仅使用1种,或者也可以合用2种以上。其中,优选酚系阻聚剂,更优选氢醌单甲醚、6-叔丁基-2,4-二甲苯酚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)。

[0109] 在上述蒸馏之前和/或之后,为了进一步除去杂质,可以利用水或弱碱性水等溶剂清洗(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,也可以进行干燥、脱水。特别是当大量含有水时,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的缩水甘油基有可能发生水解。水的含量相对于(甲基)丙烯酸缩水甘油酯100质量份优选为0.2质量份以下、进一步优选为0.1质量份以下、最优选为0.05质量份以下。

[0110] 这样,本发明的制造方法(I)优选在工序(I-2)或(I-3)之前具有下述工序(I-1):对(甲基)丙烯酸缩水甘油酯进行纯化以使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的氯含量为0.01质量%～0.3质量%。

[0111] 作为使上述氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与上述基础聚合物1反应的方法,没有特别限定,可以将上述氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯混合到包含基础聚合物1的聚合物溶液中,并利用公知的方法使其反应。通过上述反应,基础聚合物1所具有的酸基(羧基)与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的环氧基发生反应,(甲基)丙烯酸缩水甘油酯被加成到基础聚合物1上,得到在末端具有聚合性双键的聚合物。

[0112] 作为上述加成反应的温度,只要是上述加成反应进行的温度就没有特别限定,可以举出例如60℃～150℃,优选为90℃～140℃、更优选为100℃～120℃。

[0113] 作为上述加成反应的反应时间,没有特别限定,可以举出例如1小时～48小时、优选为3小时～24小时、更优选为6小时～12小时。

[0114] 作为上述工序(I-3)中的上述被调整的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的用量,优选按照所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物的双键当量在所期望的范围的方式适当设定,例如,相对于提供上述基础聚合物1的全部单体成分100质量份,优选为1质量份～150质量份、更优选为10质量份～100质量份、进一步优选为15质量份～80质量份。

[0115] 上述加成反应中,可以使用:三甲胺、三乙胺、三异丙胺、三丁胺、二甲基苄胺、甲基二苄胺、三苄胺等胺化合物;三乙基膦、三苯基膦等膦类;四乙基氯化铵等铵盐;四苯基溴化鏻等鏻盐、二甲基甲酰胺等酰胺化合物;等公知的催化剂。其中,从着色少、工业上获得容易的方面出发,优选胺化合物、膦类,更优选三乙胺、二甲基苄胺、三苯基膦。

[0116] 上述催化剂的用量可以适当设定,相对于基础聚合物1和上述被调整的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的总量,优选为0.05质量%～5质量%、更优选为0.1质量%～1质量%、进一步优选为0.1质量%～0.5质量%。若上述催化剂的用量低于上述范围,则反应时间变长,工业上有可能不利。另外,若超过上述范围,则有可能在投入催化剂时与基础聚合物形成盐、变得不溶而难以搅拌,或者所得到的聚合物的热着色增强。

[0117] 除了上述的工序(I-1)、(I-2)、(I-3)以外,上述制造方法(I)也可以具有其他工序。作为上述其他工序,可以举出例如熟化工序、中和工序、聚合引发剂或链转移剂的失活工序、稀释工序、干燥工序、浓缩工序、纯化工序等。这些工序可以通过公知的方法进行。

[0118] 如上所述,上述制造方法(I)优选具有将使用的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的氯含量调整为规定范围量的工序。

[0119] 因此,具有下述工序的N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法也是本发明的优选方式之一,该工序为:工序(I-1),对(甲基)丙烯酸缩水甘油酯进行纯化以使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的氯含量为0.01质量%～0.3质量%;工序(I-2),将包含N-取代马来酰亚胺单体(a)和不饱和羧酸单体(b)的单体成分聚合而得到基础聚合物;和工序(I-3),使上述工序(I-1)中得到的纯化(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与上述基础聚合物反应,得到在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。上述工序(I-1)中得到的纯化(甲基)丙烯酸缩水甘油酯是指上述氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0120] 1-2.制造方法(II)

[0121] <工序(II-2)>

[0122] 上述制造方法(II)具有下述工序(II-2):将包含N-取代马来酰亚胺单体(a)和氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的单体成分聚合而得到基础聚合物(也称为“基础聚合物2”)。

[0123] 作为上述N-取代马来酰亚胺单体(a)和氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,分别可以举出与上述制造方法(I)中记载的“N-取代马来酰亚胺单体(a)”、“氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯”同样的物质。

[0124] 用于制造上述基础聚合物2的单体成分还可以包含能够与上述单体(a)和上述被调整的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚的单体(d)。

[0125] 作为上述单体(d),可以举出与上述制造方法(I)中记载的上述单体(c)同样的单体。它们可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0126] 作为聚合方法,没有特别限定,优选可以举出与上述制造方法(I)中记载的聚合方法相同的方法。

[0127] 上述单体(a)、上述被调整的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯以及上述单体(d)的各含量可以根据希望得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物的目的、用途适当设定。

[0128] 上述单体(a)相对于全部单体成分100质量%优选为0.5质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为3质量%以上,优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为30质量%以下。

[0129] 上述被调整的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯相对于全部单体成分100质量%优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上,优选为90质量%以下、更优选为80质量%以下、进一步优选为60质量%以下。

[0130] 上述单体(d)相对于全部单体成分100质量%优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上,优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为60质量%以下。

[0131] 在包含2种以上单体的情况下,上述单体(a)、上述被调整的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、上述单体(d)的各含量为其总量。

[0132] 本发明的制造方法(II)优选在工序(II-2)之前具有下述工序(II-1):对(甲基)丙烯酸缩水甘油酯进行纯化以使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的氯含量为0.01质量%～0.3质量%。

[0133] 作为上述工序(II-1),优选可以举出与上述制造方法(I)中的工序(I-1)同样的工

序。

[0134] <工序(II-3)>

[0135] 上述制造方法(II)还具有下述工序(II-3):使不饱和羧酸单体(b)与上述工序(II-2)中得到的基础聚合物2反应,得到在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。

[0136] 作为使上述不饱和羧酸单体(b)与上述基础聚合物2反应的方法,没有特别限定,可以将上述不饱和羧酸单体(b)以及根据需要的聚合引发剂、链转移剂等混合到包含基础聚合物2的聚合物溶液中,并利用公知的方法使其反应。

[0137] 通过上述反应,不饱和羧酸单体(b)所具有的羧基与基础聚合物2所具有的环氧基发生反应,加成了上述不饱和羧酸单体(b),得到在末端具有聚合性双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。

[0138] 作为上述不饱和羧酸单体(b),可以举出与上述制造方法(I)中记载的不饱和羧酸单体(b)同样的物质。

[0139] 作为反应温度,只要是上述反应进行的温度就没有特别限定,可以举出例如40℃～200℃,优选为60℃～150℃、更优选为80℃～120℃。

[0140] 作为反应时间,没有特别限定,可以举出例如1小时～48小时、优选为3小时～24小时、更优选为5小时～12小时。

[0141] 作为上述工序(II-3)中的上述不饱和羧酸单体(b)的用量,优选按照所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物的双键当量在所期望的范围的方式适当设定,例如,相对于提供上述基础聚合物2的单体成分100质量份,优选为1质量份～50质量份、更优选为5质量份～45质量份、进一步优选为10质量份～40质量份。

[0142] 上述反应中,可以使用:三乙胺、二甲基苄胺等胺化合物;四乙基氯化铵等铵盐;四苯基溴化鏻等鏻盐、二甲基甲酰胺等酰胺化合物;等公知的催化剂。上述催化剂的用量可以适当设定。

[0143] 如上所述,上述制造方法(II)优选具有将所使用的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的氯含量调整为规定范围量的工序。

[0144] 因此,特征在于具有下述工序的N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法也是本发明的优选方式之一,该工序为:工序(II-1),对(甲基)丙烯酸缩水甘油酯进行纯化以使(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的氯含量为0.01质量%～0.3质量%;工序(II-2),将包含N-取代马来酰亚胺单体(a)和上述工序(II-1)中得到的纯化(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的单体成分聚合而得到基础聚合物;和工序(II-3),使不饱和羧酸单体(b)与上述基础聚合物反应,得到在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物。上述工序(II-1)中得到的纯化(甲基)丙烯酸缩水甘油酯是指上述氯含量被调整为0.01质量%～0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0145] <工序(II-4)>

[0146] 上述制造方法(II)中,优选在上述工序(II-3)之后还具有下述工序(II-4):使多元酸或多元酸酐与上述在侧链中具有双键的N-取代马来酰亚胺系聚合物反应。通过进行上述工序(II-4),使多元酸或多碱酸酐与上述工序(II-3)中通过环氧基与羧基的反应而生成的羟基发生反应,由此能够产生羧基,能够将上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的酸值调整为适当的范围。

[0147] 作为上述多元酸或多元酸酐，可以举出例如：琥珀酸、马来酸、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸等多元酸；琥珀酸酐(别名：琥珀酸酐)、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、衣康酸酐等二元酸酐；偏苯三酸酐；等。其中，优选琥珀酸、多元酸酐，进而从反应性的高度、工业上的获得容易性考虑，优选琥珀酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐。

[0148] 作为与上述多元酸或多碱酸酐的反应中的反应温度，只要是上述反应进行的温度就没有特别限定，可以举出例如0～200℃，优选为20℃～150℃、更优选为30℃～120℃。

[0149] 作为反应时间，没有特别限定，例如，可以举出1小时～12小时、优选为2小时～12小时、更优选为2小时～8小时。

[0150] 上述多元酸或多碱酸酐的用量没有特别限定，可以按照所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物的酸值在所期望的范围的方式进行设定。

[0151] 除了上述的工序(II-1)、(II-2)、(II-3)、(II-4)以外，上述制造方法(II)也可以具有其他工序。作为上述其他工序，可以举出例如熟化工序、中和工序、聚合引发剂或链转移剂的失活工序、稀释工序、干燥工序、浓缩工序、纯化工序等。这些工序可以通过公知的方法进行。

[0152] 通过上述制造方法(I)或(II)得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物中，优选上述聚合物中的残留氯量相对于N-取代马来酰亚胺单体(a)与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的总用量为100ppm～2000ppm。

[0153] 上述总用量是指在聚合时使用的各单体的总质量。

[0154] 从能够进一步抑制固化时的热着色的方面出发，上述聚合物中的残留氯量相对于N-取代马来酰亚胺单体(a)与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的总用量更优选为1800ppm以下、进一步优选为1500ppm以下、特别优选为1000ppm以下。另外，从作为原料的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的工业制造容易的方面出发，上述残留氯量的下限值相对于N-取代马来酰亚胺单体(a)与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的总用量更优选为200ppm以上、进一步优选为300ppm以上。

[0155] 上述聚合物中的残留氯量可以如下求出：通过与测定上述(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中的氯含量的方法相同的方法测定聚合物中的残留氯量，将所得到的值除以作为聚合物原料使用的N-取代马来酰亚胺单体(a)与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的总用量(质量)。

[0156] 本发明中，使用氯含量被调整为规定范围的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯，但也可以合用未进行调整的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。在不仅使用了上述被调整的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、还合并使用了未进行调整的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的情况下，该(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的用量是将未进行调整的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯也包括在内的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的总用量。

[0157] 另外，通过上述制造方法(I)或(II)得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物中，优选上述聚合物中的残留环氧氯丙烷量为0.001ppm～5ppm。若残留环氧氯丙烷量为上述范围，则N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造时及使用时的安全性优异，并且能够进一步抑制固化时的热着色。

[0158] (甲基)丙烯酸缩水甘油酯通常通过(甲基)丙烯酸与环氧氯丙烷的反应来制造。因此，(甲基)丙烯酸缩水甘油酯中会残留未被除去的氯作为杂质，同时也会残留环氧氯丙烷。

已知环氧氯丙烷的反应性非常高，是对人体有害的物质。本发明的制造方法中，不仅能减少残留氯，还能减少残留环氧氯丙烷，能够得到不仅抑制了热着色、而且安全性也优异的N-取代马来酰亚胺系聚合物。

[0159] 上述残留环氧氯丙烷量更优选为1ppm以下、进一步优选为0.5ppm以下。另外，从(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的纯化所需的设备不会过大、在工业上有利的方面出发，上述残留环氧氯丙烷量的下限值更优选为0.01ppm以上。

[0160] 上述聚合物中的残留环氧氯丙烷量可以通过GC-MS法测定求出，具体而言，可以通过后述实施例中记载的方法求出。

[0161] 这样，通过本发明的N-取代马来酰亚胺聚合物的制造方法(I)或(II)得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物由于残留氯量为规定范围量，因此能够显著抑制固化时的热着色。这种通过上述制造方法(I)或(II)得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物也是本发明之一。

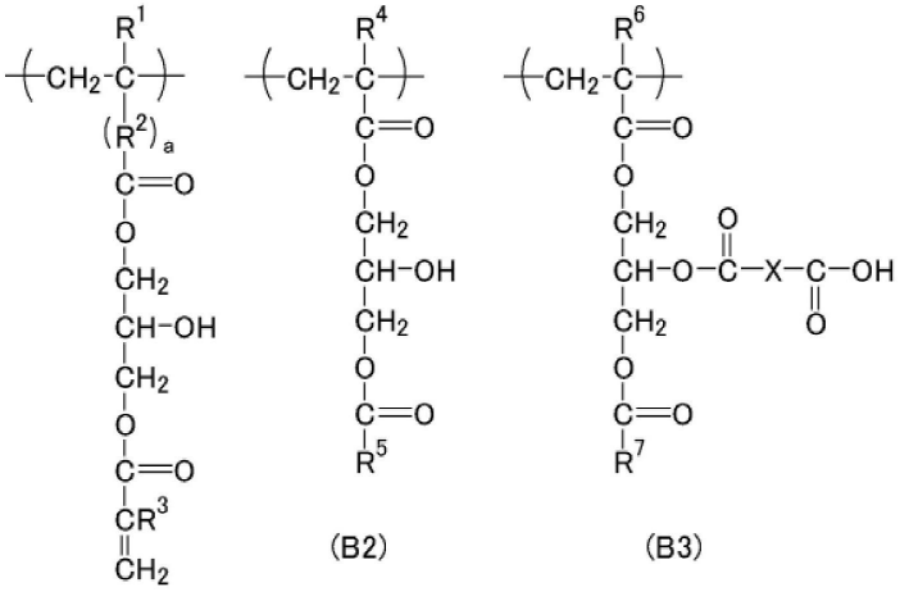
[0162] 以下，对上述制造方法(I)或(II)中得到的N-取代马来酰亚胺聚合物的优选方式的一例进行说明。

[0163] 2.N-取代马来酰亚胺系聚合物

[0164] 另外，本发明涉及一种N-取代马来酰亚胺系聚合物，其为具有来自N-取代马来酰亚胺单体的结构单元(A)和下述通式(B1)、(B2)或(B3)所表示的结构单元(B)的N-取代马来酰亚胺系聚合物，其特征在于，上述结构单元(B)包含来自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的结构，上述N-取代马来酰亚胺系聚合物中的残留氯量相对于作为聚合物原料的提供上述结构单元(A)的N-取代马来酰亚胺单体与提供上述结构单元(B)的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的总质量为100ppm～2000ppm。

[0165] [化3]

[0166]



(B1) (B2) (B3)

[0167] (通式(B1)中，R^1和R^3相同或不同，表示氢原子或甲基。R^2表示二价连接基团。a为0或1。

[0168] 通式(B2)中，R^4表示氢原子或甲基。R^5表示含烯键式不饱和键的基团。

[0169] 通式(B3)中，R^6表示氢原子或甲基。R^7表示含烯键式不饱和键的基团。X表示二价烃

基。)

[0170] 本发明的N-取代马来酰亚胺系聚合物中,该聚合物中的残留氯量相对于作为聚合物原料的提供上述结构单元(A)的N-取代马来酰亚胺单体与提供上述结构单元(B)的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的总质量为100ppm～2000ppm。因此,能够抑制聚合物的固化时的热着色。

[0171] 从能够进一步抑制固化时的热着色的方面出发,上述残留氯量相对于上述总质量优选为1800ppm以下、更优选为1500ppm以下、进一步优选为1200ppm以下。

[0172] 上述聚合物中的残留氯量可以通过与上述“1.N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法”中记载的求出聚合物中的残留氯量的方法相同的方法测定求出。

[0173] 提供上述结构单元(A)的N-取代马来酰亚胺单体是通过将包含该N-取代马来酰亚胺单体的单体成分聚合而得到具有上述结构单元(A)的聚合物的聚合物原料。

[0174] 提供上述结构单元(B)的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯不是通过聚合直接提供结构单元(B),而是通过与来自其他单体成分的官能团发生反应等,能够形成上述结构单元(B)的聚合物原料。即,如后所述,上述结构单元(B)具有来自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的结构。

[0175] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物具有来自N-取代马来酰亚胺单体的结构单元(A)和上述通式(B1)、(B2)或(B3)所表示的结构单元(B),上述结构单元(B)具有来自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的结构。

[0176] 具有上述来自N-取代马来酰亚胺单体的结构单元和上述通式(B1)所表示的结构单元的N-取代马来酰亚胺系聚合物可以通过上述制造方法(I)的方法获得。

[0177] 具有上述来自N-取代马来酰亚胺单体的结构单元和上述通式(B2)所表示的结构单元的N-取代马来酰亚胺系聚合物可以通过上述制造方法(II)的方法获得,优选可以通过工序(II-1)～(II-3)的方法获得。

[0178] 具有上述来自N-取代马来酰亚胺单体的结构单元和上述通式(B3)所表示的结构单元的N-取代马来酰亚胺系聚合物可以通过上述制造方法(II)的方法获得,优选可以通过工序(II-1)～(II-4)的方法获得。

[0179] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物可以仅具有1种上述通式(B1)、通式(B2)或通式(B3)所表示的结构单元作为上述结构单元(B),也可以具有2种以上。

[0180] 作为上述N-取代马来酰亚胺单体,优选可以举出与上述“1.N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法”中记载的N-取代马来酰亚胺单体(a)同样的物质。

[0181] 另外,作为来自N-取代马来酰亚胺单体的结构单元,具有来自N-苄基马来酰亚胺的结构单元和来自N-苯基马来酰亚胺的结构单元这两种结构单元的方式也是本发明的优选方式之一。

[0182] 上述通式(B1)中,R^1和R^3相同或不同,表示氢原子或甲基。

[0183] R^2表示二价连接基团。作为上述二价连接基团,可以举出例如亚烷基、亚烯基、亚环烷基、亚环烯基、亚芳基、亚杂芳基、-O-、-CO-、-(CO)O-、-NH-、-SO_2-以及它们的组合等。

[0184] 上述二价连接基团优选碳原子数为1～12、更优选碳原子数为1～8、优选为碳原子数1～6。

[0185] 作为R^2,例如,优选可以举出上述“1.N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法”中记载的不饱和羧酸单体(b)除去聚合性双键基团与羧基或羧酸酐基后的残基,具体而言,例

如优选可以举出-(CO)O-CH=CH-等。

[0186] 作为上述聚合性双键基团,可以举出乙烯基、(甲基)丙烯酰基、烯丙基、甲代烯丙基等。

[0187] a为0或1,从反应性和工业获得容易性的方面出发,优选为0。

[0188] 上述通式(B2)中,R^4表示氢原子或甲基。

[0189] R^5表示含烯键式不饱和键的基团。作为上述含烯键式不饱和键的基团,可以举出(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基等包含聚合性双键的基团,优选可以举出上述"1.N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法"中记载的不饱和羧酸单体(b)除去羧基或羧酸酐基后的残基。

[0190] 作为R^5,具体而言,可以举出例如-$(CH_2)_m$-O(CO)-CH=CH_2(m为1～6的整数)、-CH=CH_2、-C(CH_3)=CH_2等,其中,优选为-CH=CH_2、-C(CH_3)=CH_2。

[0191] 上述通式(B3)中,R^6表示氢原子或甲基。

[0192] R^7表示含烯键式不饱和键的基团。作为上述含烯键式不饱和键的基团,优选可以举出与上述R^5的含烯键式不饱和键的基团同样的基团。

[0193] X表示二价烃基。作为上述二价烃基,可以举出二价的链状或环状的脂肪族烃基、二价的芳香族烃基。

[0194] 作为上述二价的链状脂肪族烃基,可以举出例如亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚丙基、乙叉基、丙叉基、异丙叉基、亚乙烯基、亚丙烯基、乙烯叉基等,可以举出优选碳原子数为1～12、更优选碳原子数为1～6的二价的链状脂肪族烃基。

[0195] 作为上述二价的环状脂肪族烃基,可以举出例如1,2-亚环戊基、1,2-亚环己基、1,4-亚环己基、1,2-亚环己烯基、1,4-亚环己烯基、环戊叉基、环己叉基等,可以举出优选碳原子数为4～12、更优选碳原子数为4～8的二价的环状脂肪族烃基。

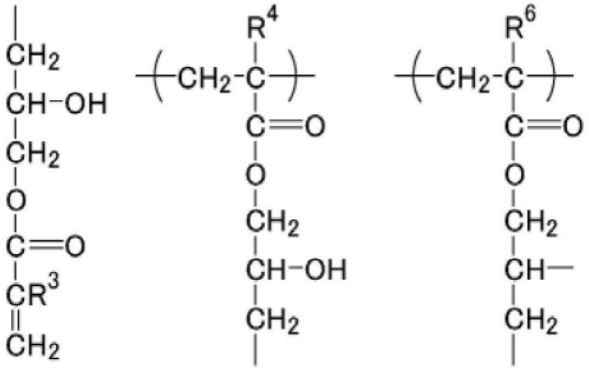
[0196] 作为上述二价的芳香族烃基,可以举出例如1,2-亚苯基、1,2-亚萘基、2,3-亚萘基、亚苄基、亚肉桂基等,可以举出优选碳原子数为6～18、更优选碳原子数为6～12的二价的芳香族烃基。

[0197] 上述烃基可以具有取代基。作为上述取代基,可以举出例如烷基、芳基、羟基、卤原子、羧基、烷氧基、芳氧基等。

[0198] 其中,X优选为上述"1.N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法"中记载的多元酸和多元酸酐除去羧基或羧酸酐基后的残基。作为X,具体而言,可以举出例如-$(CH_2)_2$-、-CH=CH-、-CH_2-C(=CH_2)H-、亚苯基、亚环己基、亚环己烯基等。

[0199] 上述通式(B1)、(B2)和(B3)中,作为来自(甲基)丙烯酸链缩水甘油基的结构,分别可以举出下述结构。

[0200] [化4]

[0201] 

[0202] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物可以具有上述结构单元(A)和(B)以外的其他结构单元(C)。作为上述其他结构单元(C),可以举出上述“1.N-取代马来酰亚胺系聚合物的制造方法”中记载的来自上述单体(c)的结构单元等。

[0203] 另外,上述N-取代马来酰亚胺系聚合物还可以具有上述通式(B1)、(B2)或(B3)所表示的、不是来自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的结构单元。该结构单元包含在上述其他结构单元(C)中。

[0204] 上述结构单元(A)、(B)和(C)的各含有比例可以根据N-取代马来酰亚胺系聚合物的目的、用途适当设定。例如,上述结构单元(A)的含有比例相对于全部结构单元100质量%优选为0.5质量%～50质量%、更优选为1质量%～30质量%、进一步优选为3质量%～20质量%。

[0205] 上述结构单元(B)的含有比例优选为5质量%～60质量%、更优选为10质量%～50质量%、进一步优选为20质量%～40质量%。

[0206] 上述结构单元(C)的含有比例优选为10质量%～90质量%、更优选为20质量%～80质量%、进一步优选为25质量%～70质量%。

[0207] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的重均分子量可以根据上述聚合物的目的、用途适当设定,优选为2000～1000000、更优选为3000以上、进一步优选为5000以上。另外,更优选为50000以下、进一步优选为30000以下。

[0208] 上述重均分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)法求出,具体而言,可以利用后述实施例中记载的方法求出。

[0209] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的酸值优选为20mgKOH/g～200mgKOH/g、更优选为30mgKOH/g以上、进一步优选为40mgKOH/g以上,更优选为180mgKOH/g以下、进一步优选为160mgKOH/g以下。

[0210] 上述酸值可以通过使用KOH溶液的中和滴定法求出。

[0211] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物在侧链中具有双键。上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的双键当量优选为300g/当量～30000g/当量。从聚合物的保存稳定性优异的方面出发,上述双键当量更优选为400g/当量以上、进一步优选为420g/当量以上,另外,从对光或热的反应性的方面出发,更优选为3000g/当量以下、进一步优选为2000g/当量以下。

[0212] 上述双键当量是指相对于上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的每1mol双键的聚合物溶液的固体成分的质量。上述双键当量可以通过将聚合物溶液的树脂固体成分的质量(g)除以聚合物的双键量(mol)而求出。另外,也可以使用滴定和元素分析、NMR、IR等各种分析或差示扫描量热法进行测定。例如,可以依照JIS K 0070:1992中记载的碘值的试验方

法,通过测定每1g聚合物中包含的烯键式双键的数量而算出。

[0213] 3.固化性树脂组合物

[0214] 上述N-取代马来酰亚胺系聚合物通过进一步与聚合性化合物组合,能够制成固化性树脂组合物。上述固化性树脂组合物由于包含上述N-取代马来酰亚胺系聚合物,因此能够提供抑制了热所致的着色的固化物。另外,通过进一步包含聚合性化合物,能够提高树脂组合物的固化性、固化物的机械强度、耐溶剂性等各种物性。这种包含上述N-取代马来酰亚胺系聚合物和聚合性化合物的固化性树脂组合物也是本发明之一。本发明的固化性树脂组合物也可以适合用作感光性树脂组合物。

[0215] 本发明的固化性树脂组合物中的上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的含量没有特别限定,可以根据用途、其他成分的混配等适当设定,例如,相对于固化性树脂组合物的固体成分总量100质量%,优选为5质量%～90质量%、更优选为10质量%～80质量%、进一步优选为15质量%～70质量%。

[0216] 需要说明的是,“固体成分总量”是指形成固化物的成分(除去在固化物形成时挥发的溶剂等的成分)的总量。

[0217] <聚合性化合物>

[0218] 作为上述聚合性化合物,可以举出通过自由基、电磁波(例如红外线、紫外线、X射线等)、电子射线等活性能量射线的照射等能够聚合的具有聚合性不饱和键(也称为聚合性不饱和基团)的低分子化合物,可以举出例如在分子中具有1个聚合性不饱和基团的单官能的化合物或具有2个以上聚合性不饱和基团的多官能的化合物。

[0219] 作为上述单官能的化合物,可以举出例如N取代马来酰亚胺系单体;(甲基)丙烯酸酯类;(甲基)丙烯酰胺类;不饱和单羧酸类;不饱和多元羧酸类;不饱和基团与羧基之间被扩链的不饱和单羧酸类;不饱和酸酐类;芳香族乙烯基类;共轭二烯类;乙烯基酯类;乙烯基醚类;N-乙烯基化合物类;不饱和异氰酸酯类;等。这些化合物可以举出与作为上述N-取代马来酰亚胺系聚合物的单体成分所举出的化合物等同样的化合物。另外,也可以使用具有活性亚甲基或活性次甲基的单体等。

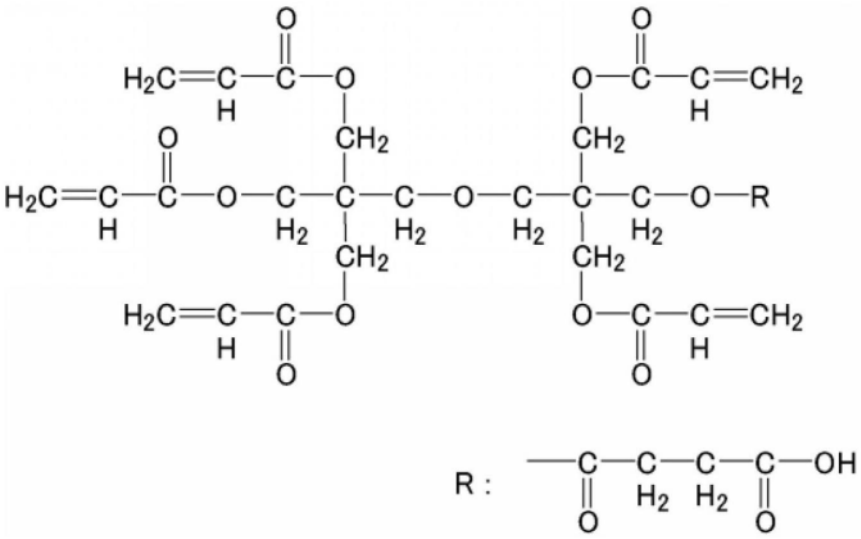
[0220] 作为上述多官能的化合物,例如,可以举出下述化合物等。

[0221] 乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A环氧烷烃二(甲基)丙烯酸酯、双酚F环氧烷烃二(甲基)丙烯酸酯等2官能(甲基)丙烯酸酯化合物;

[0222] 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、ε-己内酯加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、ε-己内酯加成双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、ε-己内酯加成季戊四醇四(甲基)丙烯酸

酯、ε-己内酯加成二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯琥珀酸改性物、季戊四醇三丙烯酸酯琥珀酸改性物、二季戊四醇五丙烯酸酯邻苯二甲酸改性物、季戊四醇三丙烯酸酯邻苯二甲酸改性物、下述式：

[0223] [化5]

[0224] 

[0225] 所表示的二季戊四醇六丙烯酸酯的改性物等3官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物；

[0226] 乙二醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、聚乙二醇二乙烯基醚、丙二醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、双酚A环氧烷烃二乙烯基醚、双酚F环氧烷烃二乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、双三羟甲基丙烷四乙烯基醚、甘油三乙烯基醚、季戊四醇四乙烯基醚、二季戊四醇五乙烯基醚、二季戊四醇六乙烯基醚、环氧乙烷加成三羟甲基丙烷三乙烯基醚、环氧乙烷加成双三羟甲基丙烷四乙烯基醚、环氧乙烷加成季戊四醇四乙烯基醚、环氧乙烷加成二季戊四醇六乙烯基醚等多官能乙烯基醚类；

[0227] (甲基)丙烯酸2-乙烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-2-乙烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸4-乙烯氧基丁酯、(甲基)丙烯酸4-乙烯氧基环己酯、(甲基)丙烯酸5-乙烯氧基戊酯、(甲基)丙烯酸6-乙烯氧基己酯、(甲基)丙烯酸4-乙烯氧基甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸对乙烯氧基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯等含乙烯基醚基的(甲基)丙烯酸酯类；

[0228] 乙二醇二烯丙基醚、二甘醇二烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、丙二醇二烯丙基醚、丁二醇二烯丙基醚、己二醇二烯丙基醚、双酚A环氧烷烃二烯丙基醚、双酚F环氧烷烃二烯丙基醚、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、双三羟甲基丙烷四烯丙基醚、甘油三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚、二季戊四醇五烯丙基醚、二季戊四醇六烯丙基醚、环氧乙烷加成三羟甲基丙烷三烯丙基醚、环氧乙烷加成双三羟甲基丙烷四烯丙基醚、环氧乙烷加成季戊四醇四烯丙基醚、环氧乙烷加成二季戊四醇六烯丙基醚等多官能烯丙基醚类；

[0229] (甲基)丙烯酸烯丙酯等含烯丙基的(甲基)丙烯酸酯类；三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、三(甲基丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、环氧烷烃加成三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、环氧烷烃加成三(甲基丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等多官能含(甲基)丙烯酰基的异

氰脲酸酯类;异氰脲酸三烯丙酯等多官能含烯丙基的异氰脲酸酯类;通过甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯等多官能异氰酸酯与(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯等含羟基的(甲基)丙烯酸酯类的反应得到的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类;二乙烯基苯等多官能芳香族乙烯基类;等。

[0230] 在上述聚合性化合物中,从进一步提高固化性树脂组合物的固化性的方面出发,优选使用多官能的聚合性化合物。作为上述多官能的聚合性化合物的官能数,优选为3以上、更优选为4以上。另外,上述官能数优选为10以下、更优选为8以下。

[0231] 另外,作为上述聚合性化合物的分子量,没有特别限定,从处理的方面出发,例如优选为2000以下。

[0232] 作为上述多官能的聚合性化合物,其中,从反应性、经济性、获得性等方面出发,优选多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物、含(甲基)丙烯酰基的异氰脲酸酯化合物等具有(甲基)丙烯酰基的化合物,更优选多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。通过包含具有(甲基)丙烯酰基的化合物,固化性树脂组合物的感光性和固化性更加优异,能够以更高的硬度获得高透明性的固化物。作为上述多官能的聚合性化合物,进一步优选使用3官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0233] 上述聚合性化合物可以单独使用1种,也可以组合2种以上来使用。

[0234] 本发明的固化性树脂组合物中的上述聚合性化合物的含量没有特别限定,适当设定即可,例如,相对于本发明的固化性树脂组合物的固体成分总量100质量%,优选为5质量%～95质量%、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上,另外,更优选为85质量%以下、进一步优选为80质量%以下。

[0235] <光聚合引发剂>

[0236] 本发明的固化性树脂组合物还可以包含光聚合引发剂。通过包含光聚合引发剂,能够提高固化性树脂组合物的固化性,能够提高所得到的固化物的性能。

[0237] 作为本发明中使用的光聚合引发剂,优选可以举出自由基聚合性的光聚合引发剂。自由基聚合性的光聚合引发剂是指通过电磁波或电子射线等活性能量射线的照射而产生聚合引发自由基的物质。

[0238] 作为上述光聚合引发剂,没有特别限定,可以使用例如烷基苯酮系化合物、二苯甲酮系化合物、苯偶姻系化合物、噻吨酮系化合物、卤甲基化三嗪系化合物、卤甲基化噁二唑系化合物、联咪唑系化合物、肟酯系化合物、肟醚系化合物、环戊二烯钛系化合物、苯甲酸酯系化合物、吖啶系化合物等公知的光聚合引发剂。

[0239] 其中,作为上述光聚合引发剂,优选使用烷基苯酮系化合物、肟酯系化合物、肟醚系化合物,更优选使用2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮(“IRGACURE907”、BASF公司制造)、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮(“IRGACURE369”、BASF公司制造)等烷基苯酮系化合物、1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛烷二酮2-(O-苯甲酰肟)(“OXE01”、BASF公司制造)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]乙酮1-(O-乙酰肟)(“OXE02”、BASF公司制造)、1-[4-(苯硫基)]-1,2-辛烷二酮2-(O-苯甲酰肟)(“OXE03”、BASF公司制造)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]乙酮1-(O-乙酰肟)(“OXE04”、BASF公司制造))等肟酯系化合物。

[0240] 上述光聚合引发剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上来使用。

[0241] 本发明的固化性树脂组合物中的上述光聚合引发剂的含量只要为发挥出本发明的效果的范围就没有特别限定，适当设定即可，例如，相对于本发明的固化性树脂组合物的固体成分总量100质量％，优选为0.1质量％～30质量％、更优选为0.5质量％～25质量％、进一步优选为1质量％～20质量％。

[0242] 另外，根据需要可以合用1种或2种以上的光敏剂、光自由基聚合促进剂等。通过将光敏剂和/或光自由基聚合促进剂与上述光聚合引发剂一起合用，灵敏度、固化性进一步提高。

[0243] 作为上述光敏剂、光自由基聚合促进剂，可以举出例如：呫吨色素、香豆素色素、3-香豆素酮系化合物、吡咯甲川色素等色素系化合物；4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸2-乙基己酯等二烷基氨基苯系化合物；2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并咪唑等硫醇系供氢体等。它们的用量可以由公知的方法适当设定。

[0244] 〈其他成分〉

[0245] 本发明的固化性树脂组合物可以根据需要进一步包含其他成分。作为上述其他成分，可以举出例如：溶剂；色料；分散剂；抗氧化剂；耐热提高剂；流平剂；显影助剂；量子点颗粒；氧化锆或二氧化硅微粒等无机微粒；硅烷系、铝系、钛系等偶联剂；填料、环氧树脂、酚醛树脂、聚乙烯基苯酚等热固性树脂；多官能硫醇化合物等固化助剂；增塑剂；阻聚剂；紫外线吸收剂；消光剂；消泡剂；抗静电剂；滑爽剂；表面改性剂；触变剂；触变助剂；醌二叠氮化合物；多元酚类化合物；产酸剂；等。它们可以单独使用1种，也可以组合2种以上来使用。这些成分可以从公知的物质中适当选择来使用，其用量也可以适当设定。

[0246] 〈固化性树脂组合物的制备方法〉

[0247] 作为本发明的固化性树脂组合物的制备方法，没有特别限定，使用公知的方法即可，例如，可以举出使用各种混合机、分散机将上述各含有成分混合分散的方法。混合分散方法没有特别限定，通过公知的方法进行即可。另外，可以进一步包括通常进行的其他工序。需要说明的是，在上述固化性树脂组合物包含色料的情况下，可以预先制备色料的分散溶液，之后将该分散溶液与上述含有成分混合来制备。上述色料的分散溶液可以通过将色料、分散剂和溶剂混合并使用珠磨机、辊磨机、球磨机、喷射式粉碎机、均化器、捏合机、搅拌机等公知的分散机进行分散处理而得到。所得到的固化性树脂组合物可以根据需要利用过滤器等进行过滤处理，将组合物中的微细杂质除去。

[0248] 本发明的固化性树脂组合物可以根据固化性树脂组合物的组成、目的、用途，例如涂布到基材上或成型为任意的形状，将该涂布物或成型物加热和/或进行活性能量射线照射，由此使其固化而得到固化物。

[0249] 上述涂布、成型方法可以通过公知的方法进行。

[0250] 另外，上述加热、活性能量射线照射可以根据固化性树脂组合物的组成等从公知的方法中适当选择来进行。

[0251] 作为上述活性能量射线，可以举出紫外线、电子射线等，其中优选紫外线。

[0252] 作为上述加热方法，没有特别限定，可以举出180℃～280℃下5分钟～120分钟、优选210℃～250℃下10分钟～60分钟。

[0253] 4.用途

[0254] 本发明的N-取代马来酰亚胺系聚合物和包含该N-取代马来酰亚胺系聚合物的固

化性树脂组合物能够提供抑制了热着色的固化物。因此，本发明的N-取代马来酰亚胺系聚合物和固化性树脂组合物能够适合用于希望抑制热着色的用途。

[0255] 作为上述用途，具体而言，可以举出例如液晶/有机EL/量子点/微型LED液晶显示装置或固态摄像元件、触控面板式显示装置等中使用的滤色器、黑矩阵、光间隔物、黑色柱状间隔物、油墨、印刷版、印刷电路板、半导体元件、光致抗蚀剂、绝缘膜等光学部件或电气/电子部件；汽车部件；涂料等各种用途。

[0256] 实施例

[0257] 以下，举出实施例来更详细地说明本发明，但本发明并不仅限于这些实施例。需要说明的是，只要没有特别声明，则“份”是指“质量份”，“%”是指“质量%”。另外，对于各种物性的测定方法如下所述。

[0258] 〈残留氯量〉

[0259] 将所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液用THF稀释100倍，制备测定用试样，在下述条件下进行测定，由此求出N-取代马来酰亚胺系聚合物中的残留氯量。

[0260] 装置：Agilent Technologies公司制造、ICP-MS Agilent 7700x

[0261] 质量扫描速度：5000amu/s

[0262] 另外，关于相对于N取代马来酰亚胺和甲基丙烯酸缩水甘油酯的总量的残留氯量，通过将上述测定得到的残留氯量的值除以合成中使用的N-取代马来酰亚胺与甲基丙烯酸缩水甘油酯的总质量相对于N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液的总量的比例的值来求出。

[0263] 〈重均分子量〉

[0264] 关于N-取代马来酰亚胺系聚合物的重均分子量，通过凝胶渗透色谱(GPC)法在下述条件下测定求出。

[0265] 装置：东曹制造HLC-8320GPC

[0266] 检测器：RI

[0267] 柱：TSKgel SuperHZM-M

[0268] 柱温：30℃

[0269] 流速：0.6ml/min

[0270] 校正曲线：聚苯乙烯标准品

[0271] 洗脱液：THF

[0272] 〈聚合物浓度(质量%)〉

[0273] 取约1g聚合物溶液至铝杯中，加入丙酮约3g使其溶解后，在常温下自然干燥。然后，使用热风干燥机(Espec公司制造、商品名：PHH-101)在真空下于160℃干燥1.5小时后，在干燥器内自然冷却，测定质量。由其质量减少量计算出聚合物溶液的固体成分(质量%)。

[0274] 〈酸值〉

[0275] 精确称量1.5g聚合物溶液，溶解于丙酮90g与水10g的混合溶剂中，用0.1N的KOH水溶液进行滴定。滴定使用自动滴定装置(商品名：COM-555、平沼产业公司制造)进行，由聚合物浓度求出每1g聚合物的酸值(mgKOH/g)。

[0276] 〈双键当量〉

[0277] 依照JIS K 0070:1992中记载的碘值的试验方法，测定每1g聚合物中包含的烯键式双键的数量，由此算出。

[0278] <残留环氧氯丙烷量>

[0279] 关于N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液中包含的环氧氯丙烷量,通过GC-MS法在下述条件下测定求出。

[0280] 装置:GC-MS:ThermoQuest公司制造PolarisQ

[0281] 质量范围:M/e 20-200EI法

[0282] 恒温槽:40℃(0min)→10℃/min→200℃(0min)

[0283] 流量:He 1.0ml/min

[0284] 试样调整:将聚合物溶液用甲醇稀释5倍

[0285] <耐热性>

[0286] (树脂组合物溶液的制备)

[0287] 将N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液10份、作为自由基聚合性化合物的二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)10份、作为光聚合引发剂的Irgacure 907(BASF公司制造)1份、以及PGMEA 30份混合,得到树脂组合物溶液。

[0288] (b^*值的测定)

[0289] 使用旋涂机(MIKASA株式会社制造、1H-D7),将所得到的树脂组合物溶液均匀地涂布至5cm见方的玻璃基板(钠钙玻璃AS-2K、东新理兴公司制造)上,使涂布量以固体成分换算为0.4～1.2mg/cm^2。此时,对于各树脂组合物,改变旋涂机的转速以改变涂布量(固体成分换算),制作出涂布量不同的2片涂布板。使2片中的1片的涂布量一定为大于0.6mg/cm^2的值,另1片的涂布量一定为小于0.6mg/cm^2的值。

[0290] 使这些涂布板在90℃下干燥3分钟,由此得到在玻璃基板上形成有涂膜的层积体。之后,以100mJ/cm^2进行紫外线曝光,除去附着在玻璃基板的端部的树脂后,利用Perfect oven恒温器(Espec公司制造)将所得到的层积体在230℃下进行30分钟加热处理,冷却到室温。冷却后,利用测色色差计ZE6000(日本电色工业公司制造)对层积体的涂膜表面进行测定,得到加热试验后的b^*值。对于各涂膜,由如上准备的2片涂膜的测定值求出涂布量(x)和b^*值(y)的近似直线(校正曲线),采用涂布量为0.6mg/cm^2时的b^*值作为各涂膜的耐热性的评价结果。

[0291] 甲基丙烯酸缩水甘油酯的纯化

[0292] (制备例1)

[0293] 利用滗洗器对市售的甲基丙烯酸缩水甘油酯(日本油脂公司制造)进行水洗后,利用分液漏斗分离油分,利用硅胶进行干燥脱水,直至水分达到500ppm以下为止。接着,使用具有具备填充物的理论塔板数10级的精馏塔的玻璃制减压蒸馏装置,在800Pa的减压下于64℃～66℃进行精密蒸馏,添加200ppm氢醌单甲醚作为阻聚剂,得到纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯A。

[0294] 测定所得到的纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯A(纯化品A)中的氯含量,结果为0.2质量%。

[0295] 另外,测定纯化前的甲基丙烯酸缩水甘油酯(市售品)中的氯含量,结果为0.5质量%。

[0296] 需要说明的是,甲基丙烯酸缩水甘油酯中的氯含量通过与上述N-取代马来酰亚胺系聚合物中的残留氯量相同的方法进行测定。

[0297] (制备例2)

[0298] 再次利用滢洗器对制备例1中得到的纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯A进行水洗后,利用分液漏斗分离油分,利用硅胶脱水干燥后,利用与制备例1相同的方法进行精密蒸馏,加入氢醌单甲醚200ppm,得到纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯B。

[0299] 测定所得到的纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯B(纯化品B)中的氯含量,结果为0.1质量%。

[0300] (实施例1)

[0301] 向2L可拆式烧瓶中投入丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)347.9g、丙二醇(PGM)156.8g,进行氮气置换,升温至90℃。

[0302] 另一方面,向滴液槽中投入N-苄基马来酰亚胺(BzMI)67.0g、甲基丙烯酸环己酯(CHMA)163.48g、甲基丙烯酸甲酯(MMA)3.35g、甲基丙烯酸(MAA)101.17g、PGMEA70.3g、PGM 20.2g、聚合引发剂(Perbutyl(注册商标)O、日油株式会社制造)6.7g、链转移剂(正十二烷基硫醇)6.7g,混合搅拌,使BzMI溶解。

[0303] 在90℃下从滴液槽连续地向反应槽中滴加3小时后,进一步在90℃保持30分钟。之后,升温至115℃,进行1.5小时反应。反应后,冷却至室温后,得到基础聚合物溶液。

[0304] 向所得到的基础聚合物溶液中添加制备例1中得到的纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯A(纯化品A)55.32g、三乙胺1.2g、阻聚剂(ANTAGE(注册商标)W400、川口化学工业株式会社制造)0.6g,一边以20ml/min用氧浓度调整为7%的氧/氮混合气体进行鼓泡,一边升温至115℃,进行8小时反应。之后,冷却到室温,得到N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液1(1000.72g)。

[0305] 相对于聚合物溶液1的总液量1000.72g,BzMI与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的总用量为122.32g,因此,BzMI与甲基丙烯酸缩水甘油酯的总用量相对于总液量的比例为12.22%。

[0306] 对于所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液1,利用上述方法测定聚合物的重均分子量、聚合物浓度、酸值、双键当量、残留氯量以及环氧氯丙烷量。残留氯量相对于聚合物溶液为100ppm。由此,计算出相对于BzMI与GMA的总用量的残留氯量为100/12.22%=820ppm。另外,利用上述方法进行了耐热性的评价。结果示于表1。

[0307] (实施例2)

[0308] 在实施例1中,代替N-苄基马来酰亚胺而使用N-环己基马来酰亚胺,除此以外进行与实施例1相同的操作,得到N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液2。

[0309] 对于所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液2,利用上述方法测定聚合物的重均分子量、聚合物浓度、酸值、双键当量、残留氯量以及环氧氯丙烷量。另外,利用上述方法进行了耐热性的评价。结果示于表1。

[0310] (实施例3)

[0311] 在实施例1中,代替纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯A(纯化品A)而使用制备例2中得到的纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯B(纯化品B),除此以外进行与实施例1相同的操作,得到含有N-取代马来酰亚胺的树脂溶液3。

[0312] 对于所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液3,利用上述方法测定聚合物的重均分子量、聚合物浓度、酸值、双键当量、残留氯量以及环氧氯丙烷量。另外,利用上述方法

进行了耐热性的评价。结果示于表1。

[0313] (实施例4)

[0314] 向2L可拆式烧瓶中投入丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)312.8g、丙二醇(PGM)83.2g，进行氮气置换，升温至90℃。

[0315] 另一方面，向滴液槽中投入N-苄基马来酰亚胺(BzMI)36.0g、甲基丙烯酸苄酯(BzMA)95.04g、丙烯酸(AA)108.96g、PGMEA115.2g、PGM28.8g、聚合引发剂(Perbutyl(注册商标)O、日油制造)4.8g、链转移剂(正十二烷基硫醇)0.72g，混合搅拌，使BzMI溶解。

[0316] 在90℃下从滴液槽连续地向反应槽中滴加3小时后，进一步在90℃保持30分钟。之后，升温至115℃，进行1.5小时反应。

[0317] 暂且冷却到室温后，添加制备例2中得到的纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯B(纯化品B)165.2g、二甲基苄胺1.2g、阻聚剂(ANTAGE(注册商标)W400、川口化学工业株式会社制造)0.6g，一边以20ml/min用氧浓度调整为7％的氧/氮混合气体进行鼓泡，一边升温至110℃，进行12小时反应。

[0318] 之后，冷却到室温，得到N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液4。

[0319] 对于所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液4，利用上述方法测定聚合物的重均分子量、聚合物浓度、酸值、双键当量、残留氯量以及环氧氯丙烷量。另外，利用上述方法进行了耐热性的评价。结果示于表1。

[0320] (实施例5)

[0321] 向2L可拆式烧瓶中投入丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)522.0g，进行氮气置换，升温至90℃。

[0322] 另一方面，向滴液槽中投入N-苄基马来酰亚胺(BzMI)43.6g、甲基丙烯酸苄酯(BzMA)66.9g、制备例2中得到的纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯(纯化品B)123.8g、PGMEA100.0g、聚合引发剂(过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯)4.8g、链转移剂(正十二烷基硫醇)2.72g，混合搅拌，使BzMI溶解。

[0323] 在90℃下从滴液槽连续地向反应槽中滴加3小时后，进一步在90℃保持30分钟。之后，升温至115℃，进行1.5小时反应。

[0324] 暂且冷却到室温后，添加丙烯酸(AA)62.8g、二甲基苄胺1.2g、阻聚剂(ANTAGE(注册商标)W400、川口化学工业株式会社制造)0.6g，一边以20ml/min用氧浓度调整为7％的氧/氮混合气体进行鼓泡，一边升温至110℃，进行12小时反应。

[0325] 之后，冷却到室温，添加四氢邻苯二甲酸酐(THPA)81.7g，在100℃反应3小时后，冷却到室温，得到N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液5。

[0326] 对于所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液5，利用上述方法测定聚合物的重均分子量、聚合物浓度、酸值、双键当量、残留氯量以及环氧氯丙烷量。另外，利用上述方法进行了耐热性的评价。结果示于表1。

[0327] (实施例6)

[0328] 将N-苄基马来酰亚胺(BzMI)变更为6.7g，将甲基丙烯酸环己酯(CHMA)变更为223.78g，除此以外进行与实施例1相同的操作，得到N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液6。

[0329] 对于所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液6，利用上述方法测定聚合物的重均分子量、聚合物浓度、酸值、双键当量、残留氯量以及环氧氯丙烷量。另外，利用上述方法

进行了耐热性的评价。结果示于表1。

[0330] (实施例7)

[0331] 将N-苄基马来酰亚胺(BzMI)变更为6.7g,将苯基马来酰亚胺(PMI)变更为60.3g,除此以外进行与实施例3同样的操作,得到N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液7。

[0332] 对于所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液7,利用上述方法测定聚合物的重均分子量、聚合物浓度、酸值、双键当量、残留氯量以及环氧氯丙烷量。另外,利用上述方法进行了耐热性的评价。结果示于表1。

[0333] (比较例1)

[0334] 在实施例1中,代替纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯A而使用未进行纯化的甲基丙烯酸缩水甘油酯(市售品),除此以外进行与实施例1相同的操作,得到N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液8。

[0335] 对于所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液8,利用上述方法测定聚合物的重均分子量、酸值、双键当量、聚合物浓度、残留氯量以及环氧氯丙烷量。另外,利用上述方法进行了耐热性的评价。结果示于表1。

[0336] (比较例2)

[0337] 在实施例4中,代替纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯B而使用未进行纯化的甲基丙烯酸缩水甘油酯(市售品),除此以外进行与实施例4同样的操作,得到N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液9。

[0338] 对于所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液9,利用上述方法测定聚合物的重均分子量、酸值、双键当量、聚合物浓度、残留氯量以及环氧氯丙烷量。另外,利用上述方法进行了耐热性的评价。结果示于表1。

[0339] (比较例3)

[0340] 在实施例7中,代替纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯B而使用未进行纯化的甲基丙烯酸缩水甘油酯(市售品),除此以外进行与实施例7同样的操作,得到N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液10。

[0341] 对于所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物溶液10,利用上述方法测定聚合物的重均分子量、酸值、双键当量、聚合物浓度、残留氯量以及环氧氯丙烷量。另外,利用上述方法进行了耐热性的评价。结果示于表1。

[0342]

[表 1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2	比较例 3
聚合物溶液		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
单体组成(g)	BzMI	67.0	-	67.0	36.0	43.6	6.7	6.7	67.0	36.0	6.7
	CHMI	-	67.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	PMI	-	-	-	-	-	-	60.3	-	-	60.3
	CHMA	163.48	163.48	163.48	-	-	223.78	163.48	163.48	-	163.48
	MMA	3.35	3.35	3.35	-	-	3.35	3.35	3.35	-	3.35
	BzMA	-	-	-	95.04	66.9	-	-	-	95.04	-
	MAA	101.17	101.17	101.17	-	-	101.17	101.17	101.17	-	101.17
	AA	-	-	-	108.96	62.8	-	-	-	108.96	-
	GMA	纯化品 A 55.32	纯化品 A 55.32	纯化品 B 55.32	纯化品 B 165.2	纯化品 B 123.8	纯化品 A 55.32	纯化品 B 55.32	市售品 55.32	市售品 165.2	市售品 55.32
	THPA	-	-	-	-	81.7	-	-	-	-	-
重均分子量		16000	15800	16000	24000	19000	15000	16400	16100	24300	16400
聚合物浓度(%)		39.9	39.7	39.7	42.1	37.8	39.9	39.8	39.6	41.9	39.8
酸值(mgKOH/g)		120	120	120	55	60	120	120	120	55	120
双键当量(g/当量)		1030	1030	1030	350	430	1030	1030	1030	350	1030
残留氯量(ppm)/聚合物溶液		100	101	50	160	130	100	50	500	800	500
残留氯量(ppm)/(N 取代马来酰亚胺+GMA)		820	820	410	760	780	1600	410	4100	3900	4100
环氧氯丙烷量(ppm)		0.5	0.6	0.2	0.3	0.7	0.5	0.2	3.0	1.6	3.0
耐热性(b^*值)		5.0	4.8	3.6	4.9	5.4	5.9	8.7	6.4	8.9	11.1

[0343] 需要说明的是,表1中的记载表示下述含义。

[0344] BzMI:N-苄基马来酰亚胺

[0345] CHMI:N-环己基马来酰亚胺

[0346] PMI:苯基马来酰亚胺

[0347] CHMA:甲基丙烯酸环己酯

[0348] MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0349] BzMA:甲基丙烯酸苄酯

[0350] MAA:甲基丙烯酸

[0351] AA:丙烯酸

[0352] GMA:甲基丙烯酸缩水甘油酯

[0353] THPA:四氢邻苯二甲酸酐

[0354] 纯化品A:纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯A

[0355] 纯化品B:纯化甲基丙烯酸缩水甘油酯B

[0356] 市售品:未进行纯化的甲基丙烯酸缩水甘油酯

[0357] 由表1可知,使用按照氯含量为0.01质量%～0.3质量%的方式进行了调整的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物与使用氯含量超过0.3质量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯所得到的N-取代马来酰亚胺系聚合物相比,耐热性优异,固化时的热着色被显著抑制。