

Description

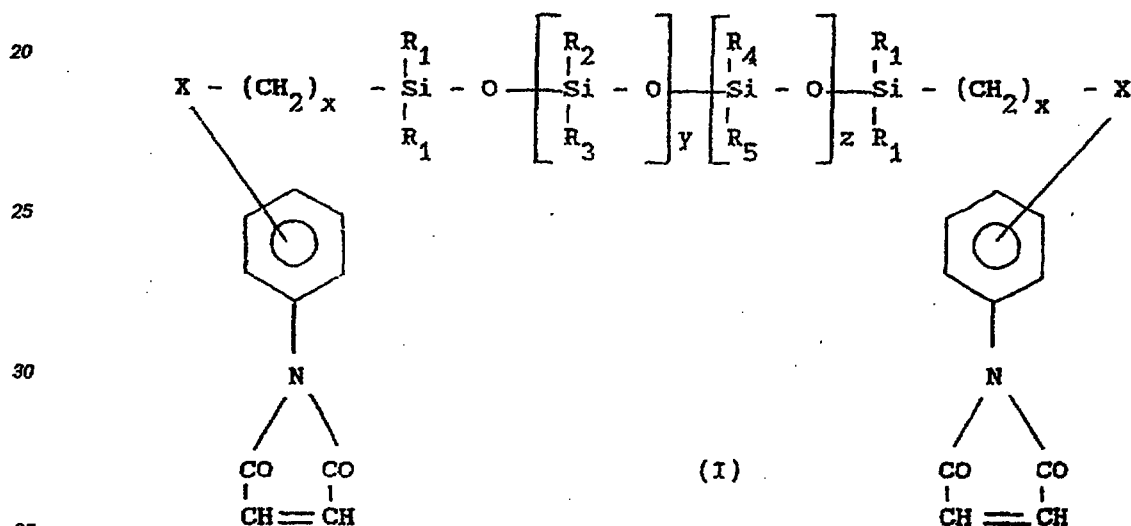
La présente invention a pour objet de nouveaux polymères thermostables dont l'obtention met en jeu, à côté d'éventuels autres réactifs, des bis-maléimides dont un bis-maléimide renfermant dans sa structure un groupement diorganopolysiloxane. Elle concerne également des procédés de préparation de ces polymères.

On connaît déjà (cf. brevet français FR-A-1.455.514) des polyimides tridimensionnels préparés par chauffage de N,N'-bis-imides d'acides carboxyliques non saturés tel que par exemple un N,N'-bis-maléimide. Ces polymères, qui présentent une remarquable stabilité thermique, peuvent être utilisés pour la fabrication de pièces moulées en vue des applications les plus diverses.

Il a maintenant été trouvé que l'on peut obtenir des polymères présentant, entre autres propriétés, une résistance au choc élevée, en faisant réagir un N,N'-bis-maléimide renfermant dans sa structure un groupement diorganopolysiloxane avec un ou plusieurs N,N'-bis-maléimides du type de ceux décrits dans le brevet précité et éventuellement un réactif copolymérisable.

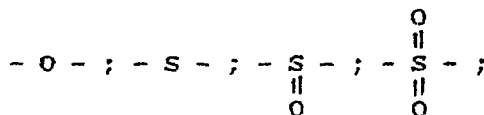
Plus précisément, la présente invention concerne des polymères à groupement imides caractérisés en ce qu'ils comprennent le produit de réaction, à une température allant de 50° à 300°C, entre :

— (a) un N,N'-bis-maléimide à groupement diorganopolysiloxane répondant essentiellement à la formule générale :



dans laquelle :

• X, qui est en position ortho, méta ou para par rapport à l'atome de carbone du cycle benzénique relié à l'azote, représente un atome ou groupement suivant :

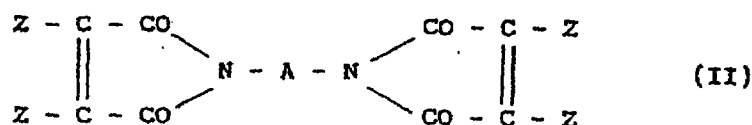


• R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi : les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs atomes de chlore, de brome ou de fluor ou par un groupement—CN ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles et/ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou par un ou plusieurs atomes de chlore ;

• le symbole x est un nombre entier situé dans l'intervalle allant de 2 à 8.

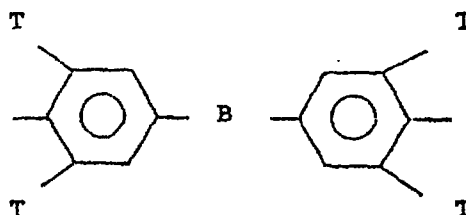
• les symboles y et z représentent des nombres, identiques ou différents, entiers ou fractionnaires, dont la somme se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 ;

— (b) un N,N'-bis-maléimide ou une association de plusieurs bis-maléimides de formule :

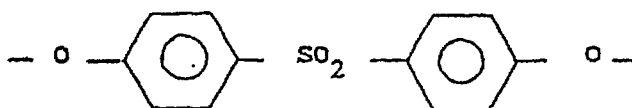
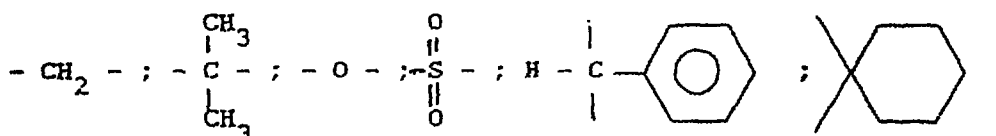


dans laquelle :

- les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun H, CH₃, ou Cl ;
- le symbole A représente un radical divalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux : cyclohexylènes ; phénylènes ; méthyl-4 phénylène-1,3 ; méthyl-2 phénylène-1,3 ; méthyl-5 phénylène-1,3 ; diéthyl-2,5 méthyl-3 phénylène-1,4 ; et les radicaux de formule :



dans laquelle B représente un lien valentiel simple ou un groupement :



et les symboles T, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle ou isopropyle ;

- (c) éventuellement un ou plusieurs monomères autres qu'un bis-maléimide de formule (I) ou de formule (II) et comportant une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone polymérisables ;
- et (d) éventuellement un catalyseur.

A propos des bis-maléimides de formule (I), lorsque y et/ou z sont supérieurs à 1, on est en présence d'un composé à structure polymère et on a rarement un seul composé, mais le plus souvent un mélange de composés de même structure chimique, qui diffèrent par le nombre d'unités récurrentes de leur molécule ; cela conduit à une valeur moyenne de y et/ou z qui peut être entière ou fractionnaire.

Quand la préparation des polymères selon l'invention est effectuée, selon les indications données ci-après, au sein d'un diluant ou solvant organique, on peut utiliser l'un quelconque des composés de formule (I).

Comme bis-maléimides préférentiellement représentatifs, on peut citer ceux qui répondent à la formule (I) dans laquelle :

1. X = —O— ; R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; x = 2, 3, 4 ou 5 ; y + z se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 et, de préférence, de 4 à 70.
2. X = —O— ; R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyl linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; R₄, R₅ représentent chacun un radical phényle ; x = 2, 3, 4 ou 5 ; y + z se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 et, de préférence, de 4 à 70.
3. X = —O— ; R₁, R₂, R₄, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; R₃, R₅ représentent chacun un radical phényle ; x = 2, 3, 4 ou 5 ; y + z se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 et, de préférence, de 4 à 70.

4. $X = \text{---O---}$; R_1 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; R_2 , R_3 , R_4 et R_5 représentent chacun un radical phényle ; $x = 2, 3, 4$ ou 5 ; $y + z$ se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 et, de préférence, de 4 à 70.

Comme bis-maléimides encore plus préférentiellement représentatifs, on peut citer ceux qui répondent à la formule (I) dans laquelle :

5. $X = \text{---O---}$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5$ = radical alkyle linéaire ayant de 1 à 3 atomes de carbone ; $x = 2, 3$ ou 4 ; $y + z$ se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 et, de préférence, de 4 à 70.

6. $X = \text{---O---}$; $R_1 = R_2 = R_3$ = radical alkyle linéaire ayant de 1 à 3 atomes de carbone ; $R_4 = R_5$ radical phényle ; $x = 2, 3$ ou 4 ; $y + z$ se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 et, de préférence, de 4 à 70.

7. $X = \text{---O---}$; $R_1 = R_2 = R_4$ = radical alkyle linéaire ayant de 1 à 3 atomes de carbone ; $R_3 = R_5$ = un radical phényle ; $x = 2, 3$ ou 4 ; $y + z$ se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 et, de préférence, de 4 à 70.

8. $X = \text{---O---}$; R_1 = radical alkyle linéaire ayant de 1 à 3 atomes de carbone ; $R_2 = R_3 = R_4 = R_5$ = radical phényle ; $x = 2, 3$ ou 4 ; $y + z$ se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 et, de préférence, de 4 à 70.

Comme bis-maléimides qui sont tout particulièrement représentatifs, on peut citer ceux qui répondent à la formule (I) dans laquelle :

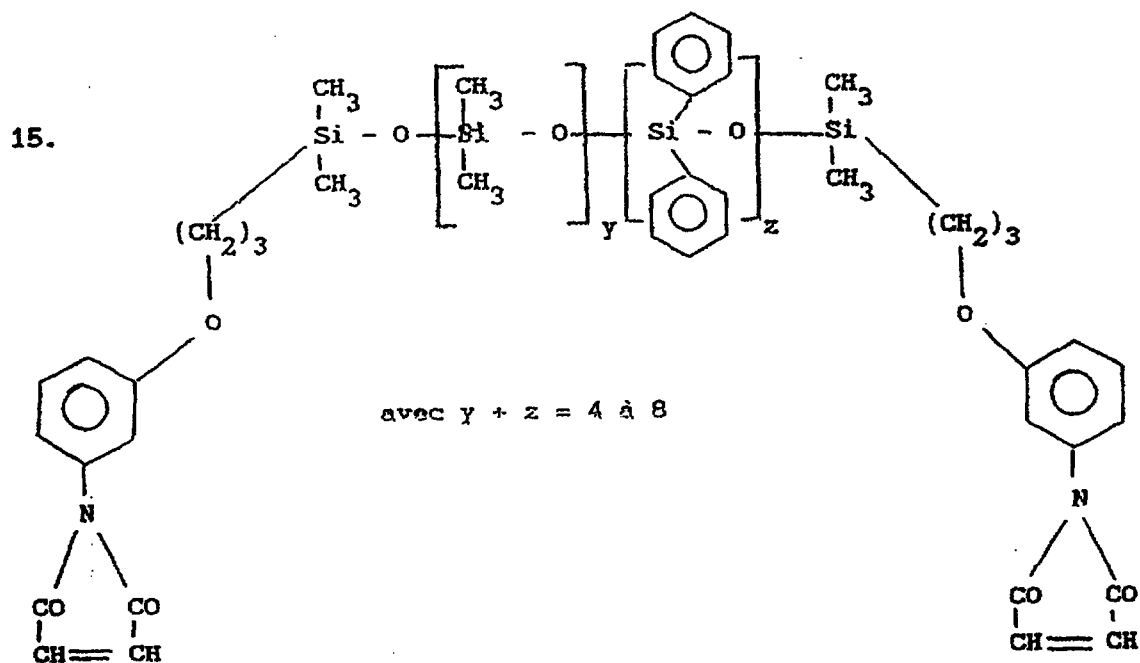
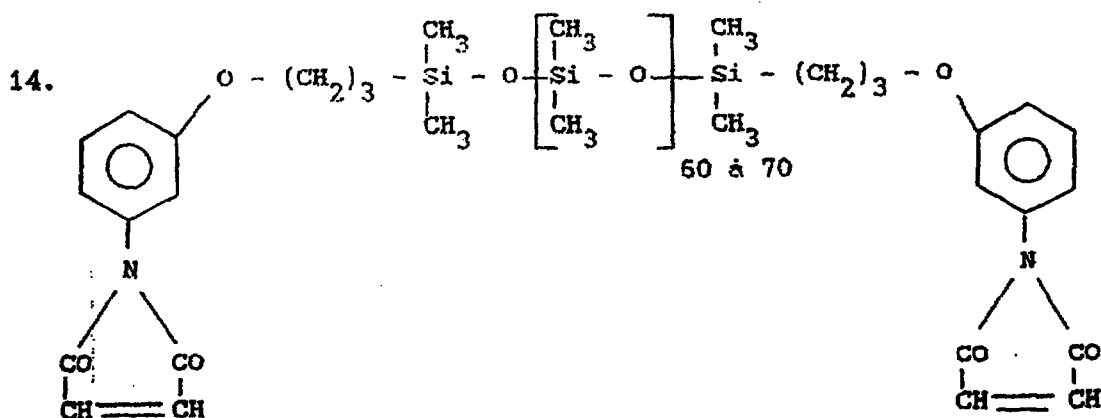
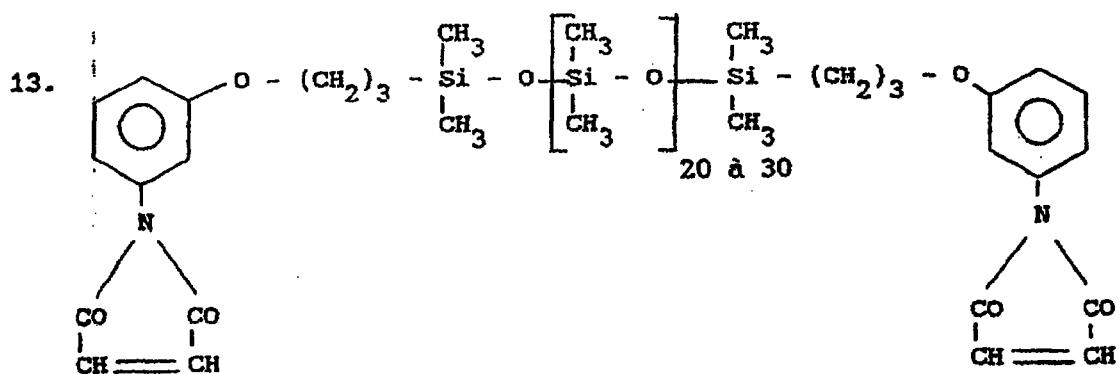
9. $X = \text{---O---}$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5$ = radical méthyle ; $x = 3$; $y + z$ se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 et, de préférence, de 4 à 70.

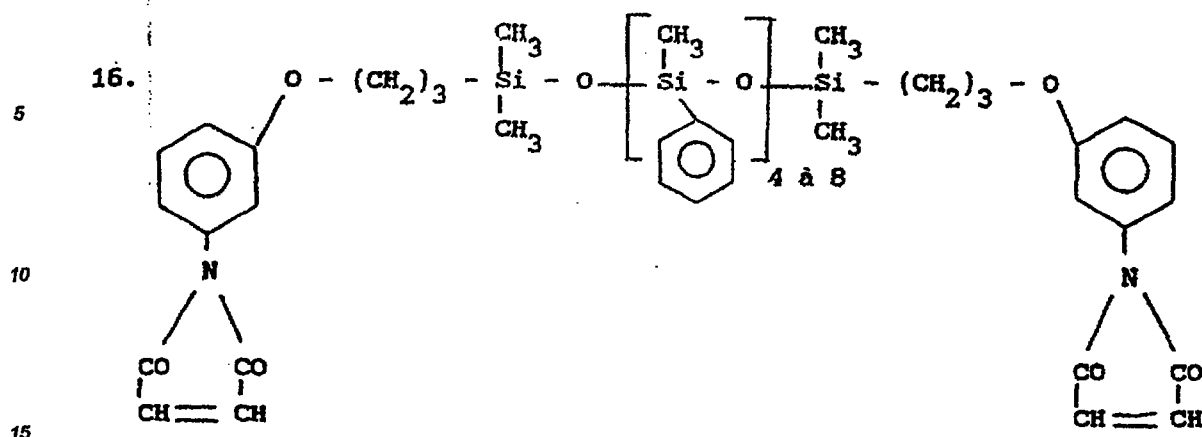
10. $X = \text{---O---}$; $R_1 = R_2 = R_3$ = radical méthyle ; $R_4 = R_5$ = radical phényle ; $x = 3$; $y + z$ se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 et, de préférence, de 4 à 70.

11. $X = \text{---O---}$; $R_1 = R_2 = R_4$ = radical méthyle ; $R_3 = R_5$ = radical phényle ; $x = 3$; $y + z$ se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 et, de préférence, de 4 à 70.

12. $X = \text{---O---}$; R_1 = radical méthyle ; $R_2 = R_3 = R_4 = R_5$ = radical phényle ; $x = 3$; $y + z$ se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 et, de préférence, de 4 à 70.

Comme exemples spécifiques de bis-maléimides qui sont tout particulièrement représentatifs, on citera notamment :





Quand la préparation des polymères selon l'invention est effectuée en masse, on utilise de préférence comme bis-maléimides de formule (I) ceux où le groupement diorganopolysiloxane renferme une pluralité de liaisons Si-phényle ou Si-phényle substitué. Des bis-maléimides de ce type qui conviennent sont ceux appartenant aux groupes suivants, classés par ordre croissant de préférence :

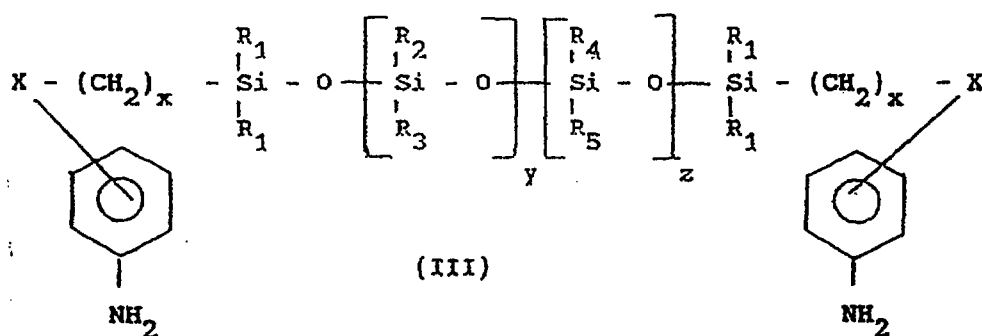
- bis-maléimides n° 2, 3 et 4 ;
- bis-maléimides n° 6, 7 et 8 ;
- bis-maléimides n° 10, 11 et 12 ;

Parmi les bis-maléimides appartenant à ces groupes préférés, ceux qui conviennent tout particulièrement bien pour préparer des polymères en masse sont les composés dans lesquels le rapport :

$$\frac{\text{nombre de liaisons Si-phényle (éventuellement substitué)}}{\text{nombre de liaisons Si-alkyle}}$$

est au moins égal à 0,25 ; à titre d'exemples spécifiques de bis-maléimides de ce type, on se reportera notamment aux composés n° 16.

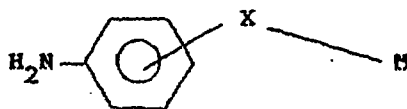
Les bis-maléimides de formule (I) sont des composés originaux qui sont obtenus en faisant réagir l'anhydride maléique, en présence d'un agent déshydratant, d'une amine tertiaire, d'un diluant organique et d'un catalyseur, sur une diamine à groupement diorganopolysiloxane de formule :



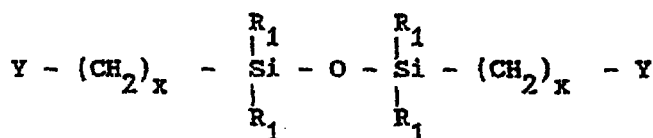
dans laquelle X, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, x, y et z ont les significations données ci-avant pour la formule (I).

Ces diamines (III) à groupement diorganopolysiloxane sont des composés qui sont bien connus dans l'art antérieur. Elles sont par exemple décrites dans le brevet anglais GB-B-1.062.418 et dans le brevet américain US-A-4.395.527.

Selon ces documents, une première méthode de préparation de ces diamines, applicable en particulier lorsque l'on peut obtenir un composé de formule (III) où y = z = 0, c'est à dire lorsque l'on peut obtenir une diamine à groupement diorganodisiloxane, consiste à faire réagir un composé de formule

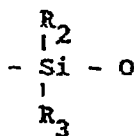


où X a la signification donnée ci-avant et M est un métal alcalin ou alcalino-terreux, avec un bis(halogénoalkyl)disiloxane de formule :

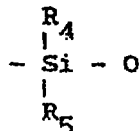


où x a la valeur indiquée ci-avant et Y est un atome de chlore, de brome ou d'iode, en opérant à une température comprise entre 20° et 200°C en présence d'un solvant polaire aprotique.

Dans le cas où l'on veut obtenir une diamine de formule (III) où y et/ou z sont différents de zéro, une seconde méthode de préparation enseignée par ces documents consiste à copolymériser une mole de diamine à groupement diorganodisiloxane, préparée comme indiqué ci-dessus, avec une quantité d'un ou plusieurs diorganopolysiloxanes cycliques capables de donner y moles de groupes siloxy de formule :

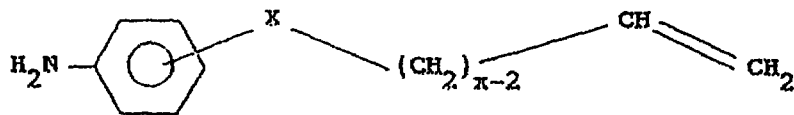


et/ou z moles de groupes siloxy de formule :

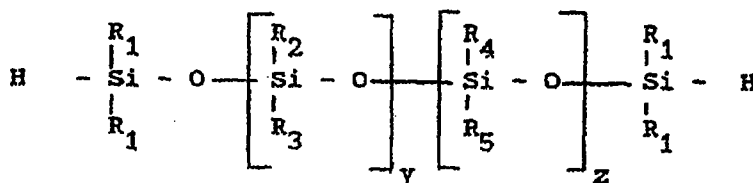


En général, la réaction se déroule à une température comprise entre 80° et 250°C en présence là aussi d'un solvant et éventuellement d'un catalyseur approprié.

Une autre façon de préparer les diamines de formule (III), avec y et/ou z étant égaux à zéro ou différents de zéro, est de faire réagir sur un composé à insaturation éthylénique de formule :

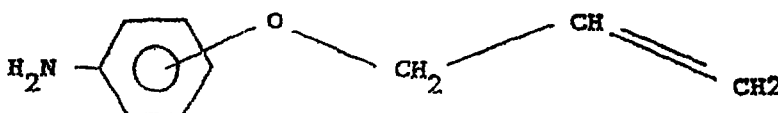


dans laquelle X, qui est en position ortho, méta ou para par rapport à l'atome de carbone du cycle benzénique relié à l'azote, et x ont les significations données ci-avant, un alpha, oméga-bis(hydrogène) diorganopolysiloxane de formule :



10 dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , y et z ont les significations données ci-avant. Cette réaction d'hydrosilylation est conduite en opérant en masse en absence de solvant et en utilisant un catalyseur à base de platine. Les alpha, oméga-bis(hydrogéo)diorganopolysiloxanes mis en oeuvre sont des produits bien connus dans l'industrie des silicones et sont, pour certains, disponibles dans le commerce. Ils sont par exemple décrits dans les brevets français FR-A1-2.486.952 et FR-A5-2.058.988.

15 Quand on choisit de faire appel à cette réaction d'hydrosilylation pour préparer une diamine de formule (III), le substrat aminé à insaturation éthylénique qui est bien adapté pour réagir avec l'alpha, oméga-bis(hydrogéo)diorganopolysiloxane consiste notamment dans une allyloxylaniline de formule :



25 Dans ces conditions privilégiées, on est donc conduit à des diamines de formule (III) qui serviront à fabriquer certains des bis-maléimides de formule (I), c'est à dire ceux où $\text{X} = \text{—O—}$, $x = 3$ et R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , y et z ont les significations générales ou précises données ci-avant.

Pour en revenir au procédé de préparation des bis-maléimides de formule (I), en fait réagir, comme indiqué ci-avant, la diamine de formule (III) avec l'anhydride maléique en présence d'un agent déshydratant, d'une amine tertiaire, d'un diluant organique et d'un catalyseur.

L'anhydride maléique est utilisé en quantités au moins égales à une mole par fonction NH_2 disponible ; on utilise généralement des quantités plus importantes qui sont de l'ordre de 1,01 à 1,5 moles par fonction NH_2 disponible.

35 Comme déshydratant on utilise avantageusement un anhydride d'acide carboxylique inférieur tel que l'anhydride acétique en quantité au moins égale à une mole par fonction NH_2 disponible présent dans la molécule de diamine de formule (III) engagée. On utilise généralement des quantités plus importantes qui sont de l'ordre de 1,05 à 1,5 moles par fonction NH_2 disponible.

Parmi les amines tertiaires convenables, on peut citer notamment les trialkylamines ainsi que les N,N -dialkylanilines dans lesquelles les radicaux alkyles ont de 1 à 12 atomes de carbone. La triéthylamine et la N,N -diméthylaniline sont d'un emploi avantageux. Les quantités d'amine tertiaire se situent généralement entre 0,05 et 0,8 moles par fonction NH_2 disponible.

La réaction est effectuée au sein d'un diluant organique liquide dans les conditions opératoires, pratiquement entre 20° et 100° à la pression atmosphérique. Parmi les diluants utilisables, on donnera la préférence à ceux qui dissolvent, dans les conditions de température adoptées pour la réaction et en présence des autres constituants du mélange réactionnel, l'anhydride maléique de départ.

Parmi eux on peut citer notamment :

- les hydrocarbures tels que le benzène, le toluène, le cyclohexane,
- les dérivés chlorés tels que le chlorobenzène ou le chlorure de méthylène,
- les éthers oxydes cycliques ou non cycliques tels que le tétrahydrofuranne, le dioxane ou l'éther éthylique,
- les dialkylcétones telles que l'acétone ou la méthyl cétone.

En tant que catalyseurs, on peut utiliser un dérivé du nickel soluble dans la phase liquide du mélange réactionnel comme par exemple des sels de nickel d'acides carboxyliques, éventuellement hydratés ainsi que les formes chélatées de ce métal. L'acétate et l'acétylacétionate conviennent particulièrement bien. Ces catalyseurs sont employés en quantités très faibles, de l'ordre de $0,5 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ moles par mole fonction NH_2 disponible.

Pratiquement, pour la mise en oeuvre du procédé, on commence par faire réagir l'anhydride maléique et la diamine de formule (III) en opérant dans le diluant choisi à une température allant de 30° à 100°C pendant

une durée allant, selon la température, de quelques minutes à 1 heure. Puis on ajoute dans le milieu réactionnel l'agent déshydratant, l'amine tertiaire et enfin le catalyseur, puis on laisse réagir le mélange dans les conditions de température adoptées précédemment pendant une durée allant, selon la température, de 1 heure à 3 heures. Généralement, la réaction est terminée par addition d'un non solvant tel que l'eau, puis le bis-maléimide de formule (I) préparé est isolé selon les méthodes usuelles.

A titre d'exemples spécifiques de bis-maléimides de formule (II), on peut citer en particulier :

- le N,N'-métaphénylène-bis-maléimide,
- le N,N'-paraphénylène-bis-maléimide,
- le N,N'-4,4'-diphénylméthane-bis-maléimide,
- le N,N'-4,4'-diphényléther-bis-maléimide,
- le N,N'-4,4'-diphénylsulphone-bis-maléimide,
- le N,N'-cyclohexylène-1,4-bis-maléimide,
- le N,N'-4,4'-diphényl-1,1 cyclohexane-bis-maléimide,
- le N,N'-4,4'-diphényl-2,2 propane-bis-maléimide,
- le N,N'-4,4'-triphénylméthane-bis-maléimide,
- le N,N'-méthyl-2 phénylène-1,3-bis-maléimide,
- le N,N'-méthyl-4 phénylène-1,3-bis-maléimide
- le N,N'-méthyl-5 phénylène-1,3-bis-maléimide,

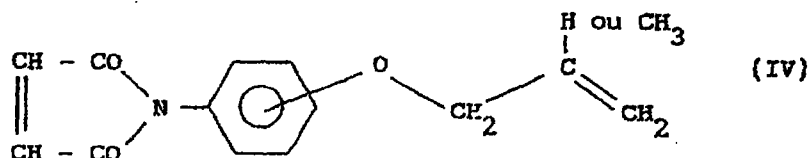
Ces bis-maléimides peuvent être préparés selon les procédés décrits dans le brevet américain US-A-3.018.290 et le brevet anglais GB-A-1.137.290. On utilise de préférence, pour la mise en oeuvre de la présente invention, le N,N'-4,4'-diphénylméthane-bis-maléimide pris seul ou en mélange avec le N,N'-méthyl-2 phénylène-1,3-bis-maléimide, le N,N'-méthyl-4 phénylène-1,3-bis-maléimide et/ou le N,N'-méthyl-5 phénylène-1,3-bis-maléimide.

Vis à vis des polyimides obtenus selon le brevet français FR-A-1.455.514 par chauffage notamment de N,N'-4,4'-diphényl méthane-bis-maléimide, on a constaté que l'ajout dans le milieu de polymérisation d'un N,N'-bis-maléimide à groupement diorganopolysiloxane de formule (I) est une mesure permettant notamment de faciliter, lors de la préparation de ces polymères en masse, le passage à l'état fondu des maléimides et d'améliorer nettement les propriétés mécaniques en multipliant au moins par 2 les valeurs de résilience des polymères durcis.

Il peut être avantageux dans certains cas de modifier les polymères selon la présente invention par emploi d'un réactif copolymérisable (c). Comme réactif facultatif (c) qui convient bien, on peut citer en particulier :

♦ quand on souhaite par exemple abaisser la fluidité du milieu de polymérisation :

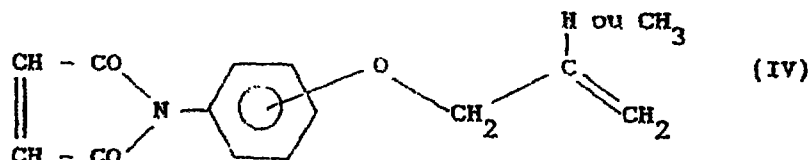
(c₁) soit un ou plusieurs monomères de formule :



dans laquelle le radical allyloxy ou méthallyloxy est en position ortho, métha ou para par rapport à l'atome de carbone du cycle benzénique relié à l'azote :

(c₂) soit un composé comprenant :

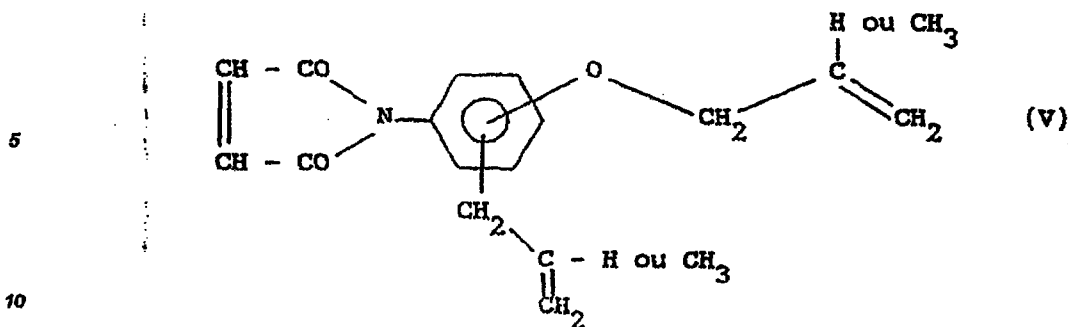
— un mélange d'un monomères de formule



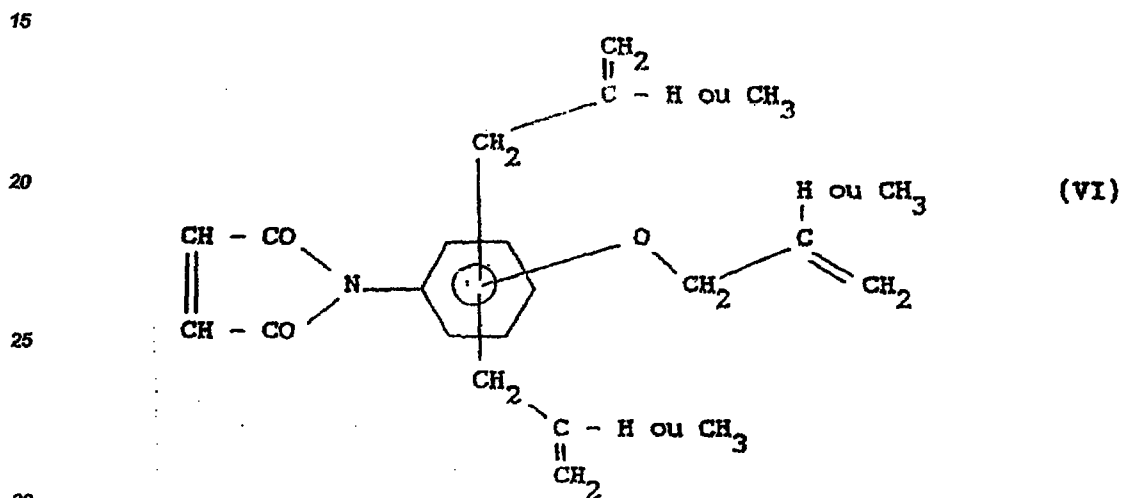
dans laquelle le radical allyloxy ou méthallyloxy est en position ortho, méta ou para par rapport à l'atome de carbone du cycle benzénique relié à l'azote.

— avec :

• au moins un dérivé monosubstitué de formule :



• et éventuellement un ou plusieurs dérivés disubstitués de formule :



Dans le composé précité servant de réactif (c₂), les proportions des divers constituants du mélange des produits de formules (IV), (V) et éventuellement (VI) peuvent varier dans de larges limites. De manière générale, les proportions des constituants sont choisies entre les limites suivantes (exprimant le pourcentage pondéral de chacun des constituants dans le mélange) :

- au moins 30%, et de préférence de 50% à 80% de N-(méth)allyloxyphénylmaléimide de formule (IV),
 - de 5% à 50% et de préférence de 10% à 35% de dérivé(s) mono-(méth)allyl substitué(s) de formule (V),
 - et de 0% à 20% et de préférence de 0% à 15% de dérivé(s) di-(méth)allyl substitué(s) de formule (VI),
- la somme des constituants devant dans chaque cas être égale à 100% en poids.

♦ quand on souhaite par exemple améliorer davantage les propriétés de flexion à chaud :

(c₃) un ou plusieurs hétérocycles substitués comportant une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone.

Il doit être bien entendu que l'on peut utiliser, comme réactif (c), des mélanges de réactifs (c₁) + (c₃) ou (c₂) + (c₃).

S'agissant du réactif facultatif (c₁), il est choisi parmi :

- le N-(allyloxy-2 phényl)maléimide,
- le N-(allyloxy-3 phényl)maléimide,
- le N-(allyloxy-4 phényl)maléimide,
- le N-(méthallyloxy-2 phényl)maléimide,
- le N-(méthallyloxy-3 phényl)maléimide,
- le N-(méthallyloxy-4 phényl)maléimide et leurs mélanges.

Les maléimides de formule (IV) sont des produits connus qui sont décrits dans la demande de brevet européen EP-A1-0208.634.

S'agissant du réactif facultatif (c₂), on utilise de préférence comme composé comprenant un mélange de N-(méth)allyloxyphénylmaléimide de formule (IV) avec un ou plusieurs dérivés de substitution (méth)allylés de formule(s) (V) et éventuellement (VI), le produit brut obtenu par mise en oeuvre du procédé ci-après défini.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser les 3 étapes suivantes qui sont enchaînées dans le même réacteur :

— la première étape consiste à faire réagir en milieu solvant un aminophénol avec de l'anhydride maléique en opérant à une température allant de 20°C à 200°C, pendant une durée allant, selon la température choisie, de 30 minutes à 2 heures et elle conduit à un premier milieu réactionnel comprenant un acide N-(hydroxyphényl)maléamique ;

5 — la deuxième étape consiste à réaliser une réaction de (méth)allylation de l'acide précité en faisant réagir le premier milieu réactionnel précité avec un halogénure de (méth)allyle en opérant à un pH qui doit être ajusté et maintenu à une valeur constante comprise entre 7 et 14 par addition d'une quantité déterminée d'une solution aqueuse alcaline et à une température allant de 40°C à 150°C et elle conduit, après acidification et élimination de la phase aqueuse, à un second milieu réactionnel organique comprenant un acide N-[(méth)allyloxyphényl]maléamiques, un ou plusieurs acides N-[(méth)allyloxy, (méth)allyl-phényl]maléiques et éventuellement un ou plusieurs acides N-[(méth)allyloxy, di(méth)allylphényl]maléamiques ;

10 — la troisième étape consiste à réaliser une réaction de cyclisation des acides maléamiques précités en faisant réagir le second milieu réactionnel précité avec un anhydride d'acide carboxylique inférieur, en présence d'une amine tertiaire et éventuellement d'un catalyseur, puis à éliminer le solvant de la réaction et elle conduit à un produit brut de réaction qui est un composé comprenant un mélange formé de : au moins 30% en poids et de préférence de 50% à 80% de N-(méth)allyloxyphénylmaléimide, de 5% à 50% en poids et de préférence de 10% à 35% en poids d'un ou plusieurs N-[(méth)allyloxy, (méth)allylphényl]maléimides et de 0% à 20% en poids et de préférence de 0 à 15% en poids d'un ou plusieurs N-[(méth)allyloxy, di(méth)allylphényl]maléimides.

20 Les 3 étapes qui viennent d'être décrites sont enchaînées dans un solvant unique pour une plus grande simplicité du procédé, mais il est possible d'opérer un changement de solvant, au cours de telle ou telle étape, sans inconvénient. Le choix du solvant peut être très large, mais, comme la deuxième étape est réalisée en milieu biphasique hydro-organique, il peut être souhaitable de mettre en oeuvre un solvant organique non miscible à l'eau, ce qui simplifie considérablement le traitement de la masse réactionnelle. Parmi les solvants miscibles ou non miscibles à l'eau utilisables, on donnera en fait la préférence à ceux qui dissolvent, dans les conditions de température adoptées pour la synthèse, l'aminophénol de départ. Parmi ces solvants, on peut citer par exemple : les alcools (comme par exemple : méthanol, éthanol, butanol) ; les cétones (comme par exemple : acétone, méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone) ; les nitriles (comme par exemple : benzonitrile, propionitrile, acétonitrile) ; les esters (comme par exemple : acétate d'éthyle, de butyle) ; des solvants aromatiques (comme par exemple : anisole, chlorobenzène) ; des hydrocarbures halogénés (comme par exemple : chloroforme, dichlorométhane, dichloroéthane).

30 S'agissant de la première étape du procédé, on peut dire que la concentration des réactifs de départ dans le solvant utilisé n'est pas critique. On n'a pas intérêt tout de même ni à trop diluer pour des raisons de productivité, ni à trop concentrer pour avoir une bonne agilité. Dans cette première étape l'anhydride maléique est utilisé en quantités au moins égales à une mole par mole d'aminophénol ; on utilise généralement des quantités plus importantes qui sont de l'ordre de 1,01 à 1,5 moles par mole d'aminophénol. De plus la température se situe de préférence entre 40°C et 60°C.

35 S'agissant de la deuxième étape, on commence par ajouter dans le milieu réactionnel la quantité d'une solution aqueuse alcaline, par exemple d'une solution aqueuse de NaOH, nécessaire d'une part pour salifier l'acide N-(hydroxyphényl) maléamique et d'autre part pour obtenir le pH désiré. Le pH sera maintenu constant pendant toute la réaction par ajout de soude ; de manière préférentielle, le pH est ajusté et maintenu à une valeur constante comprise entre 10 et 12. La réaction d'allylation est réalisée de préférence avec le bromure ou le chlorure de (méth)allyle. La quantité d'halogénure de (méth)allyle est de l'ordre de 1,5 à 10 moles par groupement molaire OH phénolique et, de préférence, de l'ordre de 2 à 4. L'excès de ce réactif peut être récupéré en fin d'opération et recyclé dans une opération suivante. Le temps de coulée de l'halogénure de (méth)allyle n'est pas critique et il peut se situer dans l'intervalle allant de 1 heure à 5 heures, et, de préférence, allant de 2 heures à 4 heures. Dans cette deuxième étape, la température se situe de préférence entre 60°C et 100°C. A noter qu'en fin d'étape la phase aqueuse est acidifiée jusqu'à un pH environ égal à 1 par des acides habituels, de préférence des oxyacides ou des hydracides minéraux. La couche aqueuse est éliminée et on laisse dans le réacteur la couche organique.

50 S'agissant de la troisième étape du procédé, on utilise, avantageusement comme anhydride d'acide carboxylique inférieur, l'anhydride acétique en quantités au moins égales à une mole par groupement molaire HOOC-CH=CH-CO-NH à cycliser. On utilise généralement des quantités plus importantes qui sont de l'ordre de 1,05 à 1,5 moles par groupement maléamique.

55 Parmi les amines tertiaires convenables, on peut citer notamment les trialkylamines ainsi que les N,N-dialkylanilines dans lesquelles les radicaux alkyles ont de 1 à 12 atomes de carbone. La triéthylamine et la N,N-diméthylaniline sont d'un emploi avantageux. Les quantités d'amine tertiaire se situent entre 0,05 et 2 moles par groupement molaire HOOC-CH=CH-CO-NH .

En tant que catalyseurs, on peut utiliser par exemple des sels de nickel d'acides carboxyliques, éventuellement hydratés ainsi que les formes chélatées de ce métal. L'acétate et l'acétylacétonate conviennent particulièrement bien. Ces catalyseurs sont employés en quantités très faibles, de l'ordre de 0,05 à 1,5 g par groupement molaire HOOC-CH=CH-CO-NH- et, de préférence, de l'ordre de 0,1 à 0,8 g.

Dans cette troisième étape, la température n'est pas critique et n'a une incidence que sur la cinétique de la réaction. Cette température peut être comprise par exemple entre 40°C et 150°C et, de préférence, entre 60°C et 80°C. En fin de cette étape, le solvant est éliminé par distillation sous vide et on obtient le produit brut de réaction ayant l'aspect d'une huile.

Conformément à une modalité très préférée de mise en oeuvre, le procédé précité s'applique bien, au départ de métaaminophénol, à la préparation des composés comprenant des mélanges à base de : N-[(méth)allyloxy-3 phényl]maléimide + N-[(méth)allyloxy-3 (méth)allyl-4 phényl]maléimide + N-[(méth)allyloxy-3(méth)allyl-6 phényl]maléimide + éventuellement N-[(méth)allyloxy-3 di(méth)allyl-4,6 phényl]maléimide.

A noter qu'au départ d'orthoaminophénol, on est conduit à des composés comprenant des mélanges à base de :

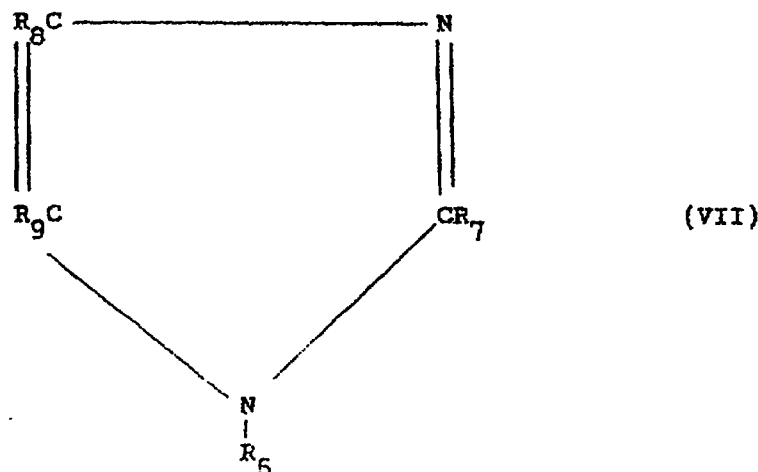
N-[(méth)allyloxy-2 phényl]maléimide + N-[(méth)allyloxy-2 (méth)allyl-3 phényl]maléimide + N-[(méth)allyloxy-2 (méth)allyl-5 phényl]maléimide + éventuellement N-[(méth)allyloxy-2 di(méth)allyl-3,5 phényl]maléimide. A noter encore qu'au départ de paraminophénol, on est conduit à des composés comprenant des mélanges à base de :

N-[(méth)allyloxy-4 phényl]maléimide + N-[(méth)allyloxy-4 (méth)allyl-3 phényl]maléimide + éventuellement N-[(méth)allyloxy-4 di(méth)allyl-3,5 phényl]maléimide.

S'agissant du réactif facultatif (c_3), il est choisi parmi : les vinylpyridines, la N-vinylpyrrolidone, l'isocyanurate d'allyle, le triallylisocyanurate, le vinyltétrahydrofuranne.

La réactivité des constituants (a), (b) et éventuellement (c) du milieu de polymérisation selon l'invention peut être accrue, par exemple lorsque les applications envisagées demandent de réaliser des opérations de moulage par injection sur machine, par addition d'un catalyseur (d) qui peut être soit (d_1) un initiateur de polymérisation radicalaire tel que par exemple, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de lauroyle, l'azobisisobutyronitrile, soit (d_2) un composé imidazole.

Ledit composé imidazole (d_2) répond à la formule générale :



dans laquelle R_6 , R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent chacun : un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, vinyle, phényle, nitro, R_8 pouvant former avec R_9 et les atomes de carbone auxquels sont liés ces radicaux un cycle unique comme par exemple un cycle benzénique, R_8 pouvant également représenter un groupement carbonyle lié à un deuxième cycle imidazole.

Comme exemples spécifiques de composés imidazole (d_2), on peut citer en particulier : l'imidazole ou glyoxaline, le méthyl-1 imidazole, le vinyl-2 imidazole, le diméthyl-1,2 imidazole, le vinyl-1 imidazole, le vinyl-1 méthyl-2 imidazole, le benzimidazole, le carbonyldiimidazole.

Dans les polymères thermostables qui viennent d'être définis, on choisit les quantités de réactifs (a) et (b) de manière à avoir, en poids par rapport au poids total de ces constituants :

- de 2 à 50% et, de préférence, de 5 à 20% de bis-maléimide de formule (I),
- de 50 à 98% et, de préférence, de 80 à 95% de bis-maléimide(s) de formule (II).

S'agissant de la quantité du réactif facultatif (c), elle représente généralement moins de 60% et, de préfé-

rence, de 5% à 50% du poids total des réactifs (a) + (b).

S'agissant du catalyseur (d), selon sa nature et selon la vitesse de polymérisation souhaitée au stade de la mise en oeuvre, on l'utilise à un taux se situant dans l'intervalle allant de 0,01 à 1% en poids par rapport à l'ensemble des réactifs (a) + (b) + éventuellement (c) et, de préférence, allant de 0,05 à 0,5%.

5 Les polymères selon l'invention peuvent être préparés par chauffage direct du réactif (a), du réactif (b) et éventuellement du réactif (c) avec au besoin le catalyseur (d) au moins jusqu'à l'obtention d'un mélange liquide homogène. La température peut varier en fonction de l'état physique des composés en présence mais elle se situe généralement entre 50°C et 300°C. Il est avantageux d'amener et de maintenir les composés de départ dans un état de mélange intime avant et pendant le chauffage à l'aide par exemple d'une bonne agitation.

10 Quand on utilise le composé (d), celui-ci est de préférence ajouté au départ dans le mélange réactionnel bien agité contenant les réactifs (a) et/ou (b). Lorsque ce composé est particulièrement actif, pour éviter son encapsulation dans le réseau polymère engendré, il est souhaitable de l'ajouter dans un solvant ou diluant compatible avec le milieu réactionnel ; on a trouvé qu'il pouvait être intéressant d'utiliser comme solvant ou diluant un des liquides organiques polaires dont on parle ci-après.

15 La préparation des polymères selon l'invention peut aussi être effectuée par chauffage du mélange des réactifs au sein d'un diluant organique qui est liquide dans une partie au moins de l'intervalle 50°C-250°C. Parmi ces diluants, on peut mentionner en particulier des hydrocarbures aromatiques comme les xylènes et le toluène, des hydrocarbures halogénés comme les chlorobenzènes, des solvants polaires comme le dioxanne, le tétrahydrofuranne et l'oxyde de dibutyle, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone, le

20 diméthylacétamide, le méthylglycol et la éthyl-éthyl-cétone. Les solutions ou suspensions de polymères peuvent être utilisées telles quelles pour de nombreux emplois ; on peut également isoler les polymères, par exemple par filtration, éventuellement après précipitation au moyen d'un diluant organique miscible avec le solvant utilisé. Dans ce contexte, on peut utiliser avantageusement un hydrocarbure dont le point d'ébullition ne dépasse pas notablement 120°C.

25 Il doit être compris que les propriétés des polymères selon l'invention peuvent varier dans une large mesure en fonction notamment de la nature exacte des réactifs engagés, des proportions de réactifs choisies et des conditions précises de température adoptées dans l'intervalle précédemment mentionné. En ce qui concerne les polymères obtenus, ceux-ci peuvent être des polymères durcis, insolubles dans les solvants usuels tels que par exemple les composés cités dans le paragraphe précédent et ne présentant pas de ramollissement

30 notable au dessous de la température à laquelle ils commencent à se dégrader.

Mais ces polymères peuvent également se présenter sous l'aspect de prépolymères (P) solubles dans les solvants organiques polaires et présentant un point de ramollissement à une température inférieure à 200°C (en général ce point de ramollissement est compris entre 50° et 150°C). Ces prépolymères peuvent être obtenus en masse en chauffant le mélange des réactifs jusqu'à l'obtention d'un produit homogène ou pâteux à une

35 température généralement située entre 50° et 180°C pendant une durée qui peut aller de quelques minutes à quelques heures, cette durée étant d'autant plus brève que la température adoptée est plus élevée. Avant de soumettre le mélange des réactifs au chauffage, il est avantageux là aussi d'en effectuer par agitation un mélange intime préalable. Il existe là aussi une méthode préférée de mise en oeuvre du composé (d) et il s'agit de celle indiquée ci-avant à propos de la préparation directe de polymères durcis. La préparation des prépolymères peut également être effectuée en suspension ou en solution dans un diluant qui est liquide dans une

40 partie au moins de l'intervalle 50°-180°C.

Dans le cas où l'on choisit de faire appel au réactif facultatif (c), il faut noter que ces prépolymères (P) peuvent également être obtenus en formant, à partir du réactif (a) et du réactif (c), un prépolymère (PP) qui est ensuite mis à réagir avec le réactif (b) et au besoin le composé (d). On peut encore préparer au préalable un

45 prépolymère (P'P') en chauffant le mélange de réactif (b), de réactif (c) et au besoin de composé (d), puis en le faisant réagir avec le réactif (a) pour obtenir le prépolymère (P). Les conditions de température et de durée utilisées pour la préparation des prépolymères (PP) ou (P'P') et pour leur transformation en prépolymères (P) sont celles indiquées ci-avant à propos de la préparation des prépolymères (P) par mélange direct des réactifs (a), (b) et éventuellement (c) avec au besoin le composé (d).

50 Les prépolymères (P) peuvent être utilisés à l'état de masse liquide, une simple coulée à chaud suffisant pour la mise en forme et la réalisation d'objets moulés. On peut aussi, après refroidissement et broyage, les utiliser sous la forme de poudres qui se prêtent remarquablement aux opérations de moulage par compression, éventuellement en présence de charges à l'état de poudres, de sphères, de granules, de fibres ou de paillettes. Sous la forme de suspensions ou de solutions, les prépolymères (P) peuvent être utilisés pour la réalisation

55 de revêtements et d'articles intermédiaires préimprégnés dont l'armature peut être constituée par des matières fibreuses à base de silicate ou d'oxyde d'aluminium ou de zirconium, de carbone, de graphite, de bore, d'amiante ou de verre. On peut encore utiliser ces prépolymères (P) pour la réalisation de matériaux cellulaires après incorporation d'un agent porogène tel que par exemple l'azodicarbonamide.

Dans un second stade, les prépolymères (P) peuvent être durcis par chauffage jusqu'à des températures de l'ordre de 300°C, généralement comprises entre 150° et 250°C ; une mise en forme complémentaire peut être effectuée pendant le durcissement, éventuellement sous vide ou sous une pression super-atmosphérique, ces opérations pouvant également être consécutives.

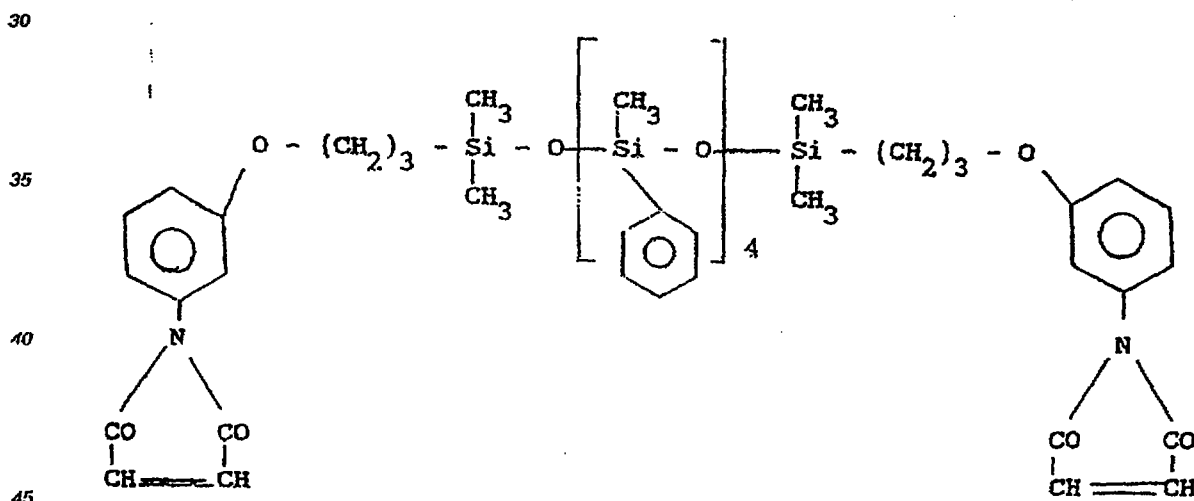
Dans le cas où l'on choisit de faire appel au réactif facultatif (c), on ne sort pas du cadre de l'invention si l'on prépare des polymères selon l'invention, qu'ils sont pas sous l'aspect de prépolymères (P), en utilisant un mélange intime de prépolymère (PP), de réactif (b) et au besoin de composé (d) ou un mélange intime de prépolymère (P'P') et de réactif (a) que l'on chauffe en masse dans les conditions décrites précédemment.

Les polymères selon l'invention intéressent les domaines de l'industrie qui requièrent des matériaux doués de bonnes propriétés mécaniques et électriques ainsi que d'une grande inertie chimique à des températures de 200° à 300°C. A titre d'exemples, ils conviennent pour la fabrication d'isolants en plaques ou tubulaires pour transformateurs électriques, de supports de circuits imprimés, de pignons, de bagues etc... Les articles préimprégnés sont utilisables pour la réalisation des pièces ayant des formes et des fonctions variées dans les nombreuses industries comme par exemple dans l'aéronautique. Ces pièces, appelées stratifiés, qui peuvent être des pièces de révolution sont obtenues par placage de plusieurs couches de préimprégnés sur une forme ou un support. On peut utiliser aussi les préimprégnés comme renforts ou comme moyen de réparation de pièces détériorées. Il est aussi possible de concevoir des pièces selon les techniques de l'enroulement filamentaire avec ou sans support ; il est encore possible de faire du moulage par injection ou de la pultrusion. On rappellera que pour faire par exemple des objets moulés, il est possible de partir, soit du mélange des réactifs, soit d'un prépolymère (P). Quand on part directement du mélange des réactifs, on donne à ce mélange la forme de l'objet désiré et on effectue ensuite le durcissement par chauffage. Quand on part du prépolymère (P), il peut être moulé par simple coulée à chaud ou par injection et on provoque ensuite son durcissement par chauffage.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif mais non limitatif.

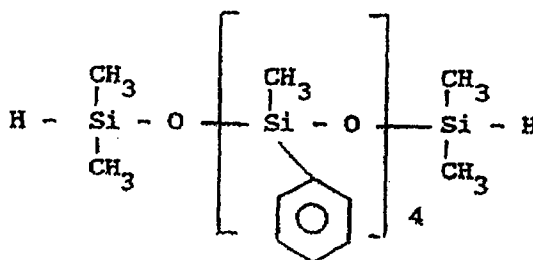
EXEMPLE 1

1. Description du procédé de préparation du bis-maléimide à groupement diorganopolysiloxane mis en oeuvre dans cet exemple présentant la formule suivante :



1.1 Préparation de la diamine à groupement diorganopolysiloxane de laquelle dérive ce bis-maléimide :

Dans un réacteur en verre muni d'une agitation centrale, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant ascendant dans lequel on établit une légère surpression d'azote sec, on charge 312 g (0,46 mole) d'un alpha,oméga-bis(hydrogéné)diorganopolysiloxane de formule :

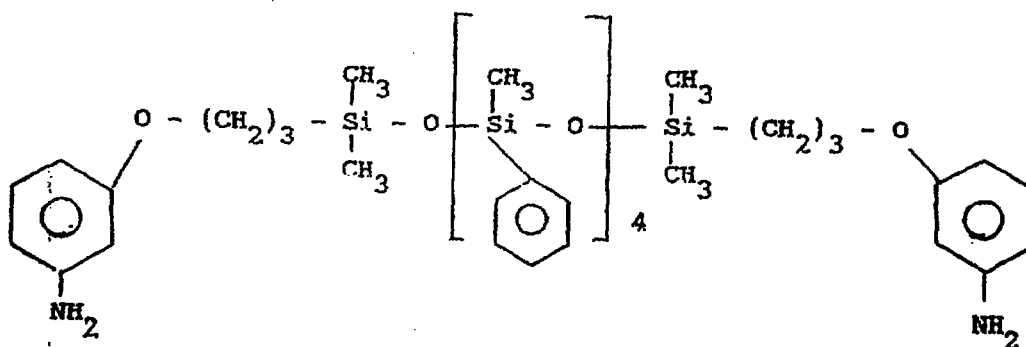


ayant une masse moléculaire de l'ordre de 678 g.

On introduit ensuite le réacteur dans un bain d'huile préchauffé à 55°C, puis on additionne le catalyseur. Ce dernier est le catalyseur de Karsled (complexe à base de platine élémentaire et de ligands divinyl-1,3 tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane) : il est en solution dans le toluène (concentration de 3,5% en poids) et on introduit avec une seringue 1,49 cm³ de cette solution de catalyseur ; le rapport r (poids de platine élémentaire engagé/poids de la masse réactionnelle) est égale à 91.10⁻⁶.

Dans le réacteur, on coule ensuite progressivement 137 g (0,92 mole) de métaallyloxylaniline, pendant une durée de 60 minutes, de façon à contrôler l'exothermicité de la réaction (on maintient la température à 55°C.). Trente minutes après la fin de la coulée, on revient à température ambiante.

Le produit obtenu d'un poids de 448,9 g, est une huile visqueuse limpide, de couleur brun-orangé, présentant un spectre de RMN du proton en accord avec la structure :



La masse moléculaire est de l'ordre de 976 g. Dans ces conditions, le taux de transformation des réactifs engagés est de 100% (par RMN et analyse infra-rouge, on ne détecte ni d'amine, ni d'oligomère siloxane hydrogéné) et le rendement en poids en diamine souhaitée est de 100%.

1.2. Préparation du bis-maléimide diorganopolysiloxane :

Dans un réacteur en verre muni d'une agitation centrale, et d'un réfrigérant ascendant dans lequel on établit une légère surpression d'azote sec et qui est placé dans un bain d'huile préchauffé à 55°C, on introduit simultanément, en 10 minutes, à l'aide de 2 ampoules de coulée :

- 20 cm³ d'une solution dans l'acétone de 25 g (0,025 mole et 0,05 fonction NH₂) de la diamine siloxane préparée au paragraphe 1.1,
- 15 cm³ d'une solution dans l'acétone de 6,4 g (0,055 mole) d'anhydride maléique.

Lorsque les coulées sont terminées, chaque ampoule est rincée par 5 cm³ d'acétone, qui sont ensuite rajoutés à la masse réactionnelle maintenue sous agitation pendant encore 15 minutes.

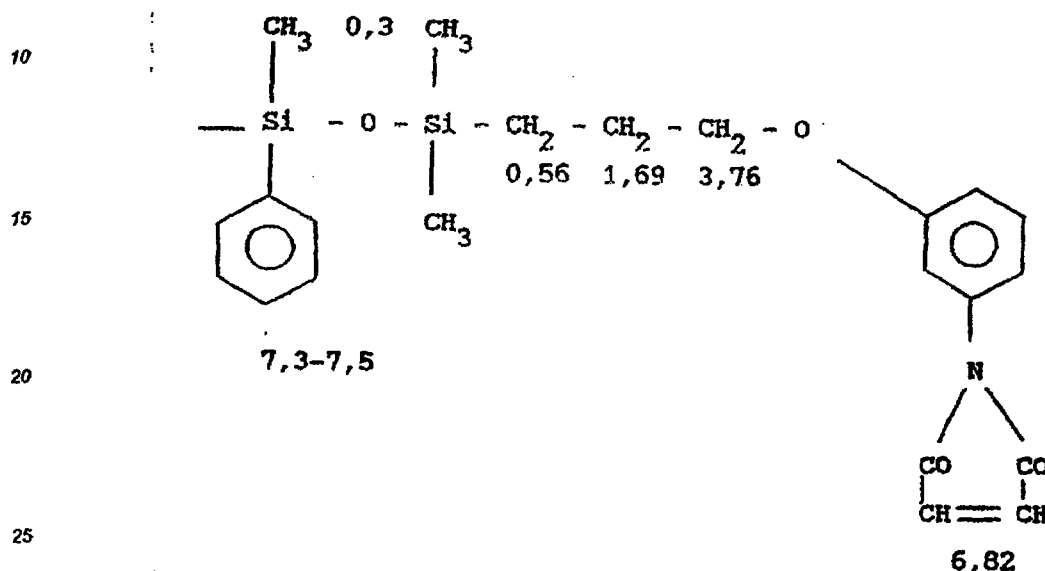
Dans l'ampoule de coulée ayant contenu l'anhydride maléique, on charge 6,1 g (0,06 mole) d'anhydride acétique, et, dans l'autre ampoule, on charge 1,67 g (0,0165 mole) de triéthylamine.

Ces deux composés sont alors coulés dans le réacteur, puis on ajoute 0,3 cm³ d'une solution aqueuse contenant 0,0528 mole d'acétate de nickel pour 100 cm³ de solution.

Le mélange réactionnel est maintenu à reflux sous agitation pendant 2 heures 30 minutes. La température est ensuite abaissée à 20°C.

Le mélange réactionnel est diluée avec 80 cm³ d'eau glacée (5°C) sous forte agitation et on extrait ensuite avec 80 cm³ d'acétate d'éthyle le produit huileux présent. La phase organique obtenue est lavée avec trois fois 80 cm³ d'eau pour arriver à pH6 dans les eaux de lavage, puis séchée pendant 2 heures sur sulfate de

sodium anhydre. Après filtration, on élimine par évaporation l'acétate d'éthyle de la phase organique en terminant cette opération sous pression réduite (70 Pa environ) à 60°C et on recueille 27,3 g (soit un rendement en poids de 96% par rapport à la théorie) d'un produit visqueux, brun-orangé, dont le spectre RMN est en accord avec la structure du bis-maléimide souhaité qui a été définie au début de cet exemple. La masse moléculaire est de l'ordre de 1136 g. En RMN du proton (solvant : CDCl_3 ; référence : tétraméthylsilane), on note l'absence de la diamine de départ et on note les déplacements chimiques suivants exprimés en ppm :



Le rapport : $\frac{\text{nombre de liaisons Si-phényle}}{\text{nombre de liaisons Si-méthyle}}$

est trouvé égal à 0,5.

En spectrométrie infra-rouge, on note la présence des bandes suivantes : $\gamma(\text{C}=\text{O imide})=1710-1730\text{ cm}^{-1}$; $\gamma(\text{C-N-C maléimide})=1160\text{ cm}^{-1}$; $\gamma(\text{C-N-C})=1400\text{ cm}^{-1}$.

2. Description d'un polymère thermostable conforme à la présente invention :

Dans un réacteur en verre muni d'une tubulure latérale de dégazage et d'un agitateur de type ancre et plongé dans un bain d'huile préchauffé à 160°C, on introduit 9,6 g du bis-maléimide à groupement diorgano-polysiloxane qui est décrit dans l'exemple 4. Après 2 minutes d'agitation, on additionne alors en 8 minutes 70,4 g de N,N'-4,4'-diphénylméthane-bis-maléimide. On laisse réagir encore sous agitation pendant 15 minutes, dont les 5 dernières sont opérées sous une pression réduite de $13,3 \cdot 10^2$ Pa.

On coule ensuite la masse réactionnelle, d'aspect limpide, dans un moule préchauffé à 150°C dans le but de préparer des plaques de dimension 140 × 100 × 4 mm qui vont subir le cycle de cuisson suivant :

- 10 minutes à 160°C,
- 130 minutes entre 160°C et 250°C,
- 16 heures à 250°C,
- et 2 heures entre 250°C et 25°C.

Après démoulage, les plaques à base de polymère durci, brun et translucide, sont découpés de façon à obtenir des éprouvettes de dimensions 60 × 10 × 4 mm sur lesquelles sont réalisés des essais de choc CHARPY non entaillé selon la norme NFT 51035. la résilience à 25°C ainsi obtenue est de 3,4 kJ/m².

A titre d'essai comparatif, on a reproduit les opérations décrites ci-avant en chargeant dans le réacteur, préchauffé à 175°C, seulement 100 g de N,N'-4,4'-diphénylméthane-bis-maléimide. On laisse réagir sous agitation pendant 12 minutes, dont 5 sont opérées sous une pression réduite de $6,65 \cdot 10^2$ Pa.

Le cycle de cuisson des plaques moulées à 200°C est le suivant :

- 1 heure 45 minutes à 200°C,
- 1 heure entre 200°C et 250°C,
- 16 heures à 250°C,
- et 2 heures entre 250°C et 25°C

La résilience à 25°C mesurée sur les éprouvettes, est de 1,7 kJ/m².

EXEMPLE 2

Dans un réacteur en verre, muni d'un agitateur de type ancre et d'une tubulure latérale permettant le dépôt de produits volatils, on introduit à température ambiante :

- 18 g de N-(allyloxy-3phényl)maléimide (0,0786 mole), et
- 0,0907 g d'imidazole.

On homogénéise le mélange par agitation et on ajoute 10,8 g du bis-maléimide à groupement dirganopolysiloxane qui est décrit ci-avant dans l'exemple 1. On plonge ensuite le réacteur dans un bain d'huile chauffé à 160°C. Après 2 minutes d'agitation, on ajoute alors en 3 minutes dans le milieu agité 61,2 g de N,N'-4,4'-diphénylméthane-bis-maléimide (0,171 mole). Puis on laisse réagir la masse réactionnelle pendant 6 minutes. On abaisse ensuite la température à 150°C en 5 minutes et on applique pendant 2 minutes une pression réduite d'environ $1,33 \cdot 10^2$ Pa, puis on revient à la pression atmosphérique sous laquelle la masse réactionnelle est agitée encore pendant 3 minutes.

On coule ensuite cette masse dans un moule préchauffé à 150°C pour préparer des plaques de dimensions 140 × 100 × 4 mm qui vont subir le cycle de cuisson suivant :

- 10 minutes entre 150°C et 250°C,
- 16 heures à 250°C,
- et 2 heures entre 250°C et 25°C.

Après démoulage, une partie des plaques obtenues à base de polymère durci, brun et opaque, sont découpées pour obtenir des éprouvettes de dimensions 30 × 7 × 4 mm sur lesquelles on mesure la résistance à la rupture (Rf) et le module (Mf) en flexion (appareil INSTRON avec distance entre appuis de 25,4 mm). Les valeurs des propriétés mécaniques en flexion sont rassemblées dans le tableau suivant :

Rf en M Pa				Mf en M Pa			
Initiale		après 1000 heures à 250° C		Initiale		après 1000 heures à 250° C	
à 25°C	à 250°C	à 25°C	à 250° C	à 25°C	à 250° C	à 25° C	à 250°C
140	81	115	55	2600	2100	2600	2200

Par DMA ("Dynamic Mechanical Analysis" ou Analyse Mécanique Dynamique) on constate que le module de flexion se conserve très bien en température jusqu'à 350°C.

Dans les plaques restantes obtenues précédemment, on découpe encore :

— des éprouvettes du type de celles décrites ci-avant dans l'exemple 1 sur lesquelles sont réalisés des essais de choc CHARPY non entaillé ; la résilience à 25°C est trouvée égale à 8,3 kJ/m² ;

— des éprouvettes dites éprouvettes C.T. ("Compact Tension" ou éprouvettes compactes de traction) selon les spécifications de la norme ASTM E 399 sur lesquelles on mesure les paramètres mécaniques intrinsèques du matériau consistant dans le coefficient de concentration de contrainte critique en mode 1 de fissuration (K_{1C}) et dans le taux de restitution d'énergie critique en mode 1 de fissuration (G_{1C}) (on apprécie à l'aide de ces paramètres l'aptitude du matériau à résister à la propagation de fissures sous l'effet d'un choc) :

$$K_{1c} = 0,41 + 0,1 \text{ MPa } \sqrt{\text{m}}$$

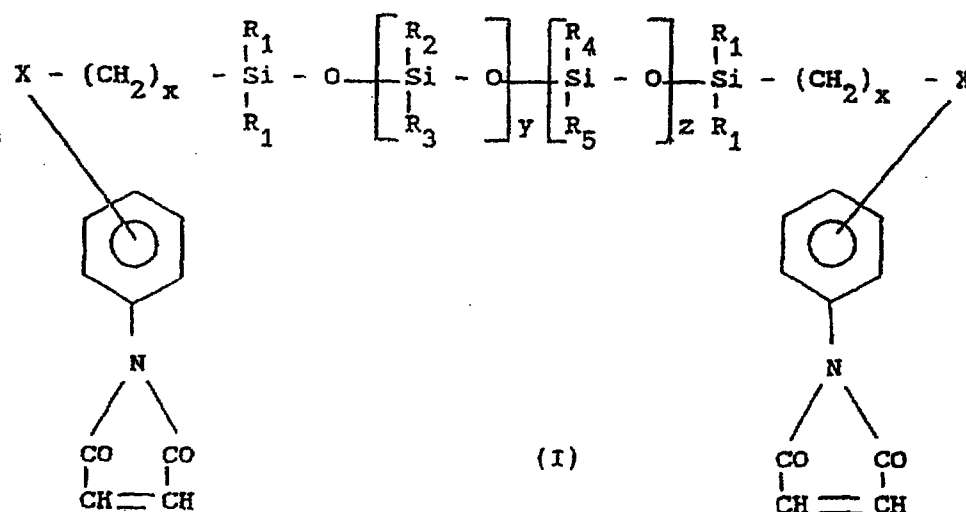
$$G_{10} = 60 \pm 5 \text{ J/m}^2.$$

Revendications

Revendications pour les Etats Contractants suivants : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

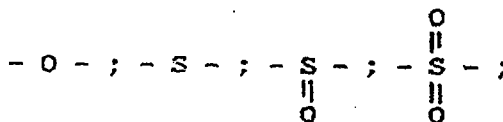
1. Polymères à groupements imides caractérisés en ce qu'ils comprennent le produit de réaction, à une température allant de 50° à 300°C, entre :

— (a) 2 à 50% par rapport au poids total de (a) + (b) d'un N,N'-bis-maléimide à groupement d'organopolysiloxane répondant essentiellement à la formule générale :



dans laquelle :

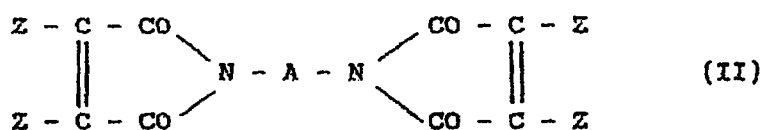
• X, qui est en position ortho, méta ou para par rapport à l'atome de carbone du cycle benzénique relié à l'azote, représente un atome ou groupement suivant :



• R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi : les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs atomes de chlore, de brome ou de fluor ou par un groupement—CN ; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles et/ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou par un ou plusieurs atomes de chlore ;

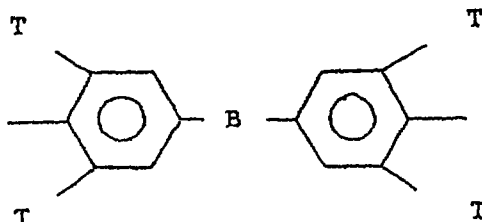
• le symbole x est un nombre entier situé dans l'intervalle allant de 2 à 8.

- les symboles y et z représentent des nombres, identiques ou différents, entiers ou fractionnaires, dont la somme se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 ;
- (b) 50 à 98% par rapport au poids total des constituants (a) + (b) d'un N,N'-bis-maléimide ou une association de plusieurs bis-maléimides de formule :

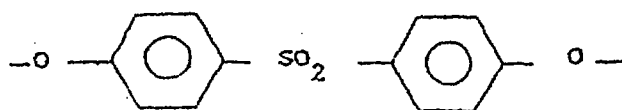
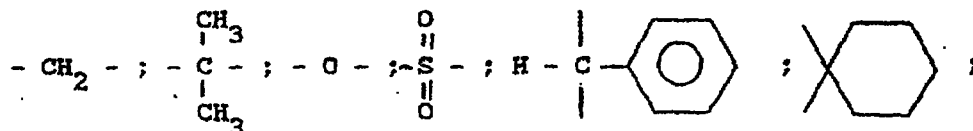


dans laquelle :

- les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun H, CH₃ ou Cl ;
- le symbole A représente un radical divalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux : cyclohexylènes ; phénylènes ; méthyl-4 phénylène-1,3 ; méthyl-2 phénylène-1,3 ; méthyl-5 phénylène-1,3 ; diéthyl-2,5 méthyl-3 phénylène-1,4 ; et les radicaux de formule :



dans laquelle B représente un lien valentiel simple ou un groupement :



et les symboles T, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle ou isopropyle ;

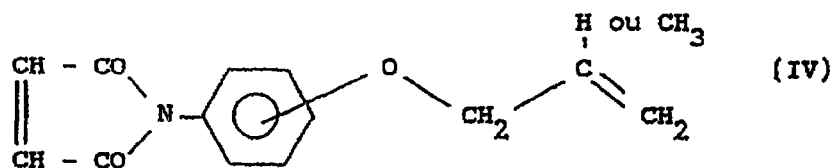
— (c) éventuellement un ou plusieurs monomères autres qu'un bis-maléimide de formule (I) ou de formule (II) et comportant une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone polymérisables ;

— et (d) éventuellement un catalyseur.

2. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce que le réactif (c), quand on en utilise un, consiste dans les espèces suivantes :

(C₁) soit un ou plusieurs monomères de formule :

5



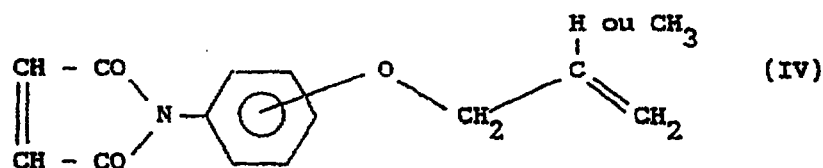
dans laquelle le radical allyloxy ou méthallyloxy est en position ortho, métha ou para par rapport à l'atome de carbone du cycle benzénique relié à l'azote ;

10

(C₂) soit un composé comprenant :

— un mélange d'un monomère de formule :

15



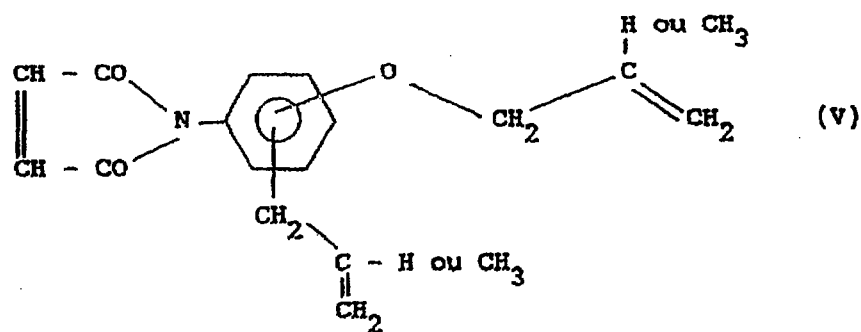
20

dans laquelle le radical allyloxy ou méthallyloxy est en position ortho, méta ou para par rapport à l'atome de carbone du cycle benzénique relié à l'azote.

— avec :

• au moins un dérivé monosubstitué de formule :

25

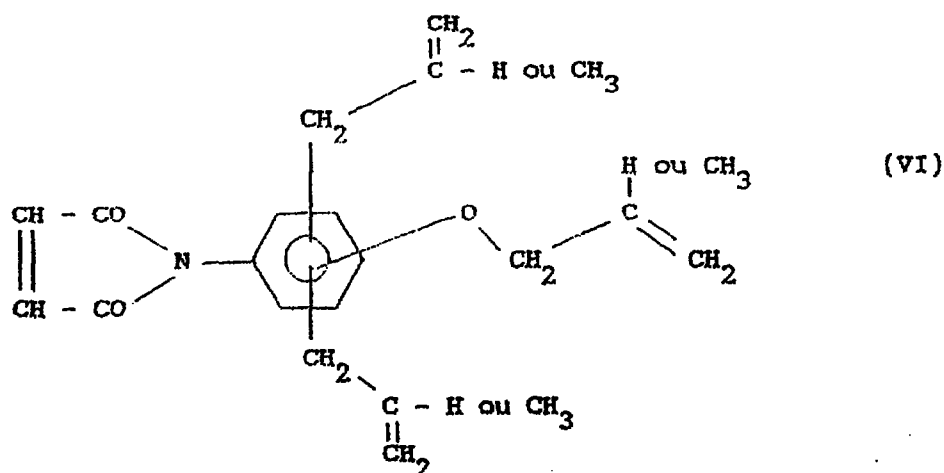


30

35

• et éventuellement un ou plusieurs dérivés disubstitués de formule :

40



45

50

55

(C₃) soit un ou plusieurs hétérocycles substitués comportant une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone.

nombre de liaisons Si-phényle (éventuellement substitué)

nombre de liaisons Si-alkyle

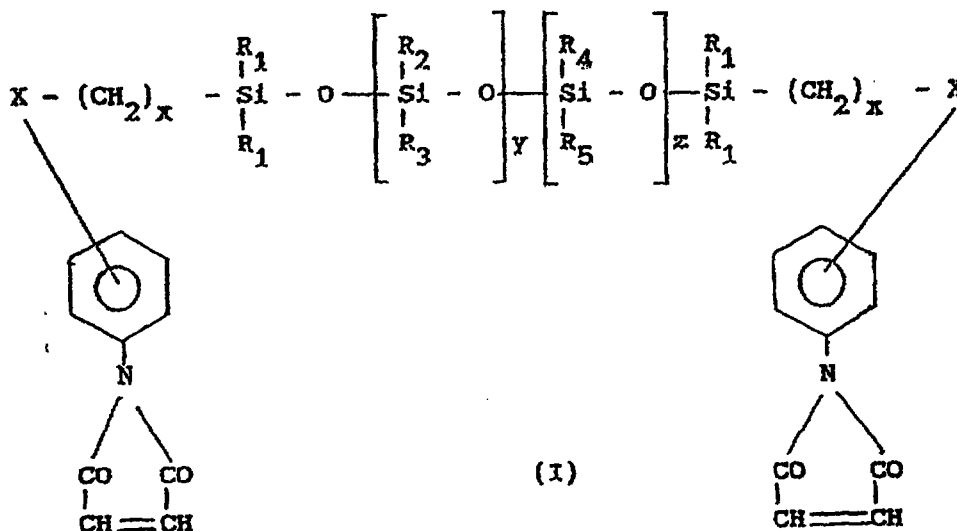
est au moins égal à 0,25.

13. Application des polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 à la fabrication d'objets moulés, de revêtements, d'articles à structure cellulaire et de matériaux composites renforcés et imprégnés.

Revendications pour l'Etat Contractant suivant : ES

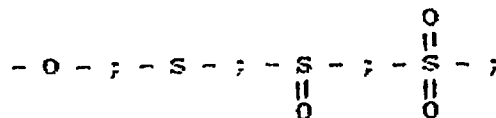
1. Procédé de préparation de polymères à groupements imides se trouvant sous forme de polymères durcis, insolubles dans les solvants usuels et ne présentant pas de ramollissement notable au-dessous de la température à laquelle ils commencent à se dégrader, caractérisé par le fait que l'on chauffe directement à une température allant de 50° à 300°C, le mélange des réactifs suivants :

— (a) 2 à 50% par rapport au poids total des constituants (a) + (b) d'un N,N'-bis-maléimide à groupement diorganopolysiloxane répondant essentiellement à la formule générale :



dans laquelle :

• X, qui est en position ortho, méta ou para par rapport à l'atome de carbone du cycle benzénique relié à l'azote, représente un atome ou groupement suivant :



• R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5 , identiques ou différentes, représentent chacun un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi : les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs atomes de chlore, de brome ou de fluor ou par un groupement $-CN$; un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles et/ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou par un ou plusieurs atomes de chlore ;

- le symbole x est un nombre entier situé dans l'intervalle allant de 2 à 8 ;
- les symboles y et z représentent des nombres, identiques ou différents, entiers ou fractionnaires, dont la somme se situe dans l'intervalle allant de 0 à 100 ;

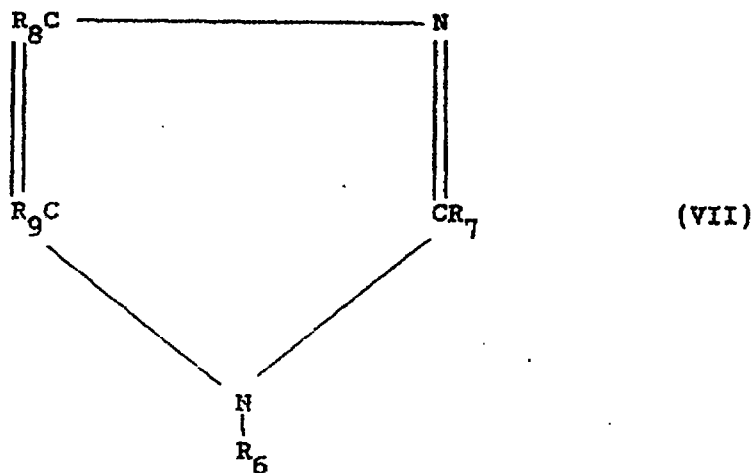
3. Polymères selon l'une quelconques des revendications 1 et 2, caractérisés en ce que le catalyseur (d), quand on en utilise un, est soit (d₁) un initiateur de polymérisation radicalaire, soit (d₂) un composé imidazole de formule

5

10

15

20



25 dans laquelle R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent chacun : un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, vinyle, phényle, nitro, R₈ pouvant former avec R₉ et les atomes de carbone auxquels sont liés ces radicaux un cycle unique comme par exemple un cycle benzénique, R₆ pouvant également représenter un groupement carbonyle lié à un deuxième cycle imidazole.

4. Polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'on choisit les quantités de réactifs (a) et (b) de manière à avoir, en poids par rapport au poids total de ces constituants :

- 30 — de 5 à 20% de bis-maléimide de formule (I),
— de 80 à 95% de bis-maléimide(s) de formule (II).

5. Polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que la quantité du réactif facultatif (c) représente moins de 60% et, de préférence, de 5% à 50% du poids total des réactifs (a) + (b).

35 6. Polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que le catalyseur facultatif (d) est utilisé à un taux se situant dans l'intervalle allant de 0,01 à 1% en poids par rapport à l'ensemble des réactifs (a) + (b) = éventuellement (c) et, de préférence, allant de 0,05 à 0,5%.

7. Polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils trouvent sous forme de polymères durcis, insolubles dans les solvants usuels et ne présentant pas de ramollissement notable au dessous de la température à laquelle ils commencent à se dégrader.

40 8. Polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils trouvent sous forme de prépolymères therm durcissables (P) solubles dans les solvants organiques polaires et présentent un point de ramollissement à une température inférieure à 200°C.

9. Procédé de préparation de polymères durcis selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on chauffe directement le mélange des réactifs à une température comprise entre 50° et 300°C en opérant en masse ou au sein d'un diluant organique.

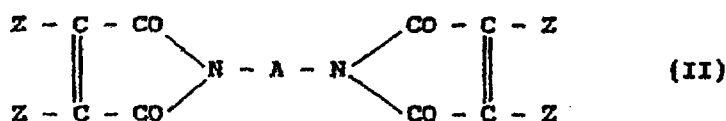
45 10. Procédé de préparation selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il consiste à chauffer le mélange des réactifs entre 50° et 180°C pour former dans un premier temps un prépolymère (P), puis provoquer le durcissement du prépolymère (P) par chauffage à une température comprise entre 150°C et 250°C.

50 11. Procédé de préparation de polymères therm durcissables (P) selon les revendications 1 à 6 et 8, caractérisé en ce que l'on chauffe directement le mélange des réactifs à une température comprise entre 50°C et 180°C en opérant en masse ou au sein d'un diluant organique.

12. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que, lorsque l'on opère en masse, on utilise comme réactif (a) les bis-maléimides de formule (I) dans lesquels le rapport:

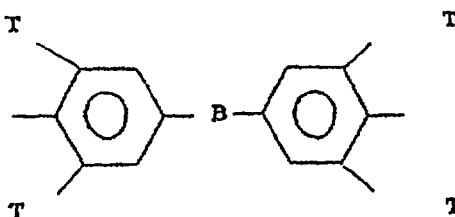
55

(b) 50 à 98% par rapport au poids total des constituants (a) + (b) d'un N,N'-bis-maléimide ou une association de plusieurs bis-maléimides de formule :

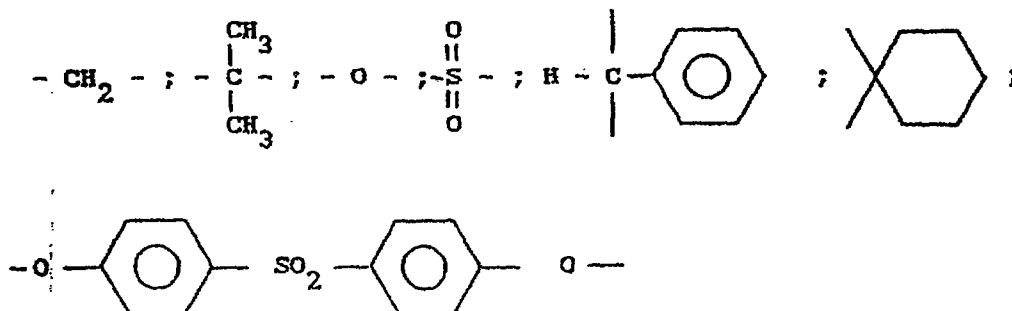


dans laquelle :

- les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun H, CH₃ ou Cl ;
- le symbole A représente un radical divalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux : cyclohexylènes ; phénylènes ; méthyl-4 phénylène-1,3 ; méthyl-2 phénylène-1,3 ; méthyl-5 phénylène-1,3 ; diéthyl-2,5 méthyl-3 phénylène-1,4 ; et les radicaux de formule :



dans laquelle B représente un lien valentiel simple ou un groupement :



et les symboles T, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle ou isopropyle ;

— (c) éventuellement un ou plusieurs monomères autres qu'un bis-maléimide de formule (I) ou de formule (II) et comportant une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone polymérisables ;

— et (d) éventuellement un catalyseur ;

ce procédé étant conduit en opérant en masse ou au sein d'un diluant organique.

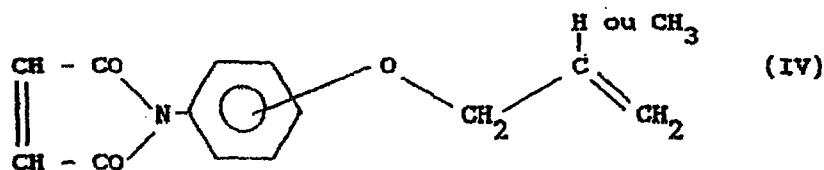
2. Procédé de préparation de polymères à groupements imides se trouvant sous forme de prépolymères thermodurcissables (P) solubles dans les solvants organiques polaires et présentant un point de ramollissement à une température inférieure à 200°C, caractérisé par le fait que l'on chauffe directement le mélange des réactifs (a), (b), éventuellement (c) et éventuellement (d) définis ci-avant dans la revendication 1 à une température comprise entre 50°C et 180°C en opérant en masse ou au sein d'un diluant organique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à chauffer le mélange des réactifs entre 50° et 180°C pour former dans un premier temps un prépolymère (P), puis provoquer le durcissement du prépolymère (P) par chauffage à une température comprise entre 150°C et 250°C.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le réactif (c), quand on en utilise un, consiste dans les espèces suivantes :

(C₁) soit un ou plusieurs monomères de formule :

5



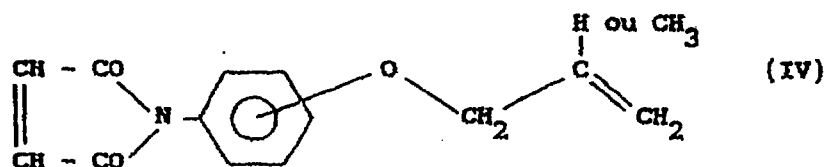
dans laquelle le radical allyloxy ou méthallyloxy est en position ortho, métha ou para par rapport à l'atome de carbone du cycle benzénique relié à l'azote ;

10

(C₂) soit un composé comprenant :

— un mélange d'un monomère de formule :

15



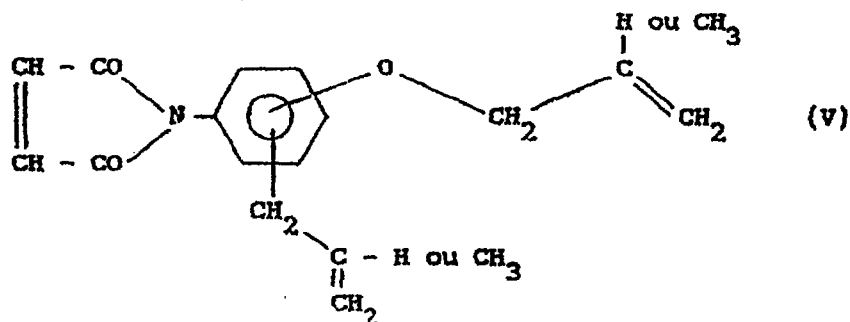
20

dans laquelle le radical allyloxy ou méthallyloxy est en position ortho, méta ou para par rapport à l'atome de carbone du cycle benzénique relié à l'azote.

— avec :

• au moins un dérivé monosubstitué de formule :

25

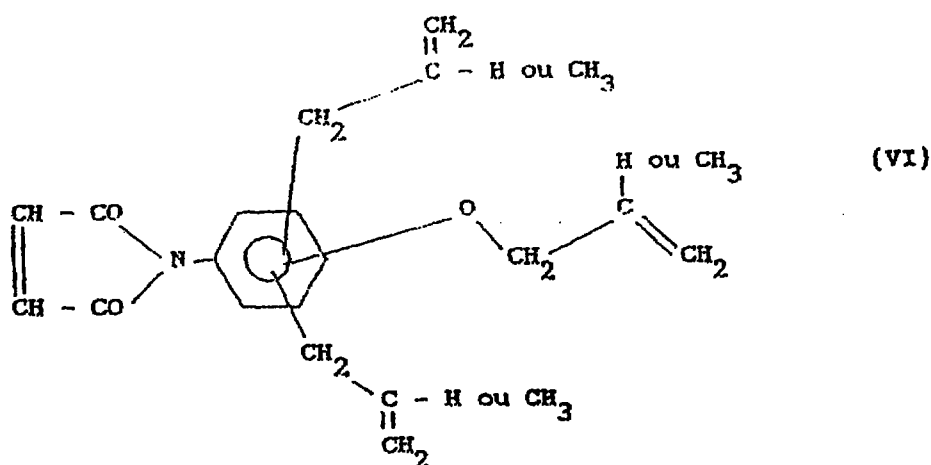


30

35

• et éventuellement un ou plusieurs dérivés disubstitués de formule :

40



45

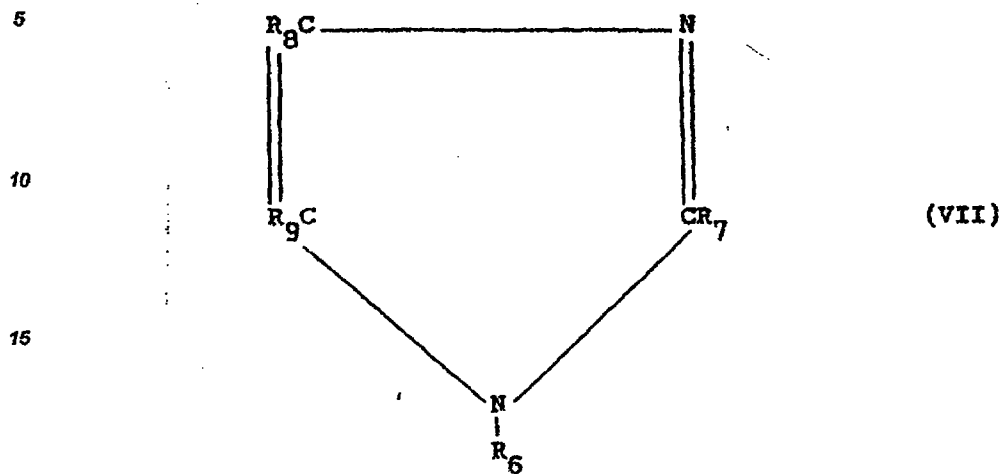
50

55

(C₃) soit un ou plusieurs hétérocycles substitués comportant une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la catalyseur (d), quand

on en utilise un, est soit (d₁) un initiateur de polymérisation radicalaire, soit (d₂) un composé imidazole de formule :



dans laquelle R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent chacun : un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, vinyle, phényle, nitro, R₈ pouvant former avec R₉ et les atomes de carbone auxquels sont liés ces radicaux un cycle unique comme par exemple un cycle benzénique, R₈ pouvant également représenter un groupement carbonyle lié à un deuxième cycle imidazole.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on choisit les quantités de réactifs (a) et (b) de manière à avoir, en poids par rapport au poids total de ces constituants :

- de 5 à 20% de bis-maléimide de formule (I),
- de 80 à 95% de bis-maléimide(s) de formule (II).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que la quantité du réactif facultatif (c) représente moins de 60% et, de préférence, de 5% à 50% du poids total des réactifs (a) + (b).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur facultatif (d) est utilisé à un taux se situant dans l'intervalle allant de 0,01 à 1% en poids par rapport à l'ensemble des réactifs (a) + (b) + éventuellement (c) et, de préférence, allant de 0,05 à 0,5%.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, lorsque l'on opère en masse, on utilise comme réactif (a) les bis-maléimides de formule (I) dans lesquels le rapport :

nombre de liaisons Si-phényle (éventuellement substitué)

nombre de liaisons Si-alkyle

est au moins égal à 0,25.

10. Application des polymères préparés selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 à la fabrication d'objets moulés, de revêtements, d'articles à structure cellulaire et de matériaux composites renforcés et imprégnés.

Claims

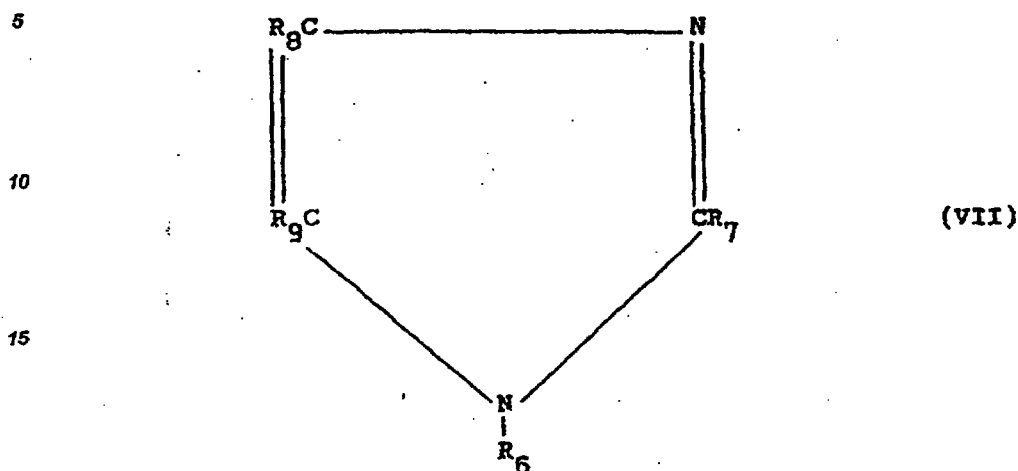
Claims for the following Contracting States : At, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

1. Polymers containing imide groups, characterised in that they comprise the product of reaction, at a temperature ranging from 50° to 300°C, between :

- (a) 2 to 50% relative to the total weight of (a) + (b) of an N,N'-bismaleimide containing a diorganopolysil-



on en utilise un, est soit (d₁) un initiateur de polymérisation radicalaire, soit (d₂) un composé imidazole de formule :



dans laquelle R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent chacun : un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, vinyle, phényle, nitro, R₈ pouvant former avec R₉ et les atomes de carbone auxquels sont liés ces radicaux un cycle unique comme par exemple un cycle benzénique, R₆ pouvant également représenter un groupement carbonyle lié à un deuxième cycle imidazole.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on choisit les quantités de réactifs (a) et (b) de manière à avoir, en poids par rapport au poids total de ces constituants :

- de 5 à 20% de bis-maléimide de formule (I),
- de 80 à 95% de bis-maléimide(s) de formule (II).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que la quantité du réactif facultatif (c) représente moins de 60% et, de préférence, de 5% à 50% du poids total des réactifs (a) + (b).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur facultatif (d) est utilisé à un taux se situant dans l'intervalle allant de 0,01 à 1% en poids par rapport à l'ensemble des réactifs (a) + (b) + éventuellement (c) et, de préférence, allant de 0,05 à 0,5%.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, lorsque l'on opère en masse, on utilise comme réactif (a) les bis-maléimides de formule (I) dans lesquels le rapport :

nombre de liaisons Si-phényle (éventuellement substitué)

nombre de liaisons Si-alkyle

est au moins égal à 0,25.

10. Application des polymères préparés selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 à la fabrication d'objets moulés, de revêtements, d'articles à structure cellulaire et de matériaux composites renforcés et imprégnés.

Claims

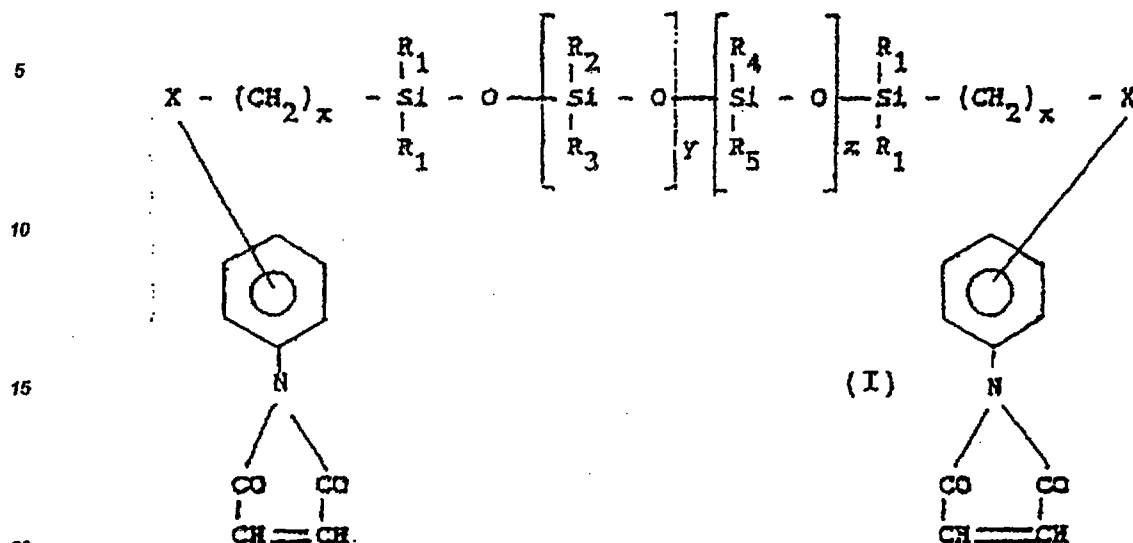
Claims for the following Contracting States : At, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

1. Polymers containing imide groups, characterised in that they comprise the product of reaction, at a temperature ranging from 50° to 300°C, between :

- (a) 2 to 50% relative to the total weight of (a) + (b) of an N,N'-bismaleimide containing a diorganopolysil-

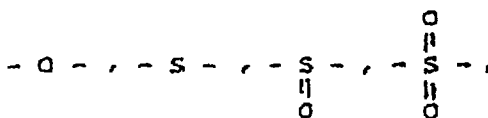


loxane group corresponding essentially to the general formula :



in which

— X, which is in an ortho, meta or para position relative to the nitrogen-bonded carbon atom of the benzene ring, denotes an atom or group as follows :

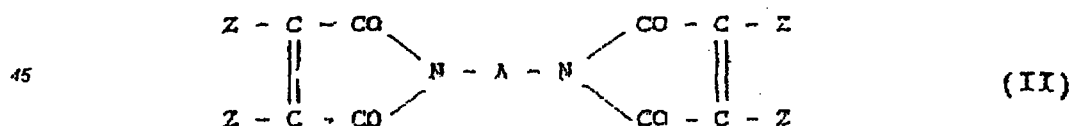


— each of R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , and R_5 , which are identical or different, denotes a monovalent hydrocarbon radical chosen from : linear or branched alkyl radicals containing from 1 to 12 carbon atoms, it being possible for these radicals to be substituted by one or more chlorine, bromine or fluorine atoms or by a —CN group ; a phenyl radical substituted, if desired, by one or more alkyl and/or alkoxy radicals containing from 1 to 4 carbon atom or by one or more chlorine atoms ;

— the symbol x is an integer situated in the range from 2 to 8 ;

— the symbols y and z denote identical or different, whole or fractional numbers whose sum is situated in the range from 0 to 100 ;

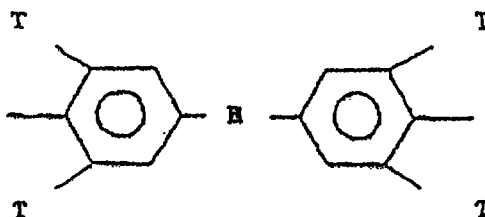
— (b) 50 to 98% relative to the total weight of the constituents (a) + (b) of an N,N'-bismaleimide or a combination of a number of bismaleimides of formula :



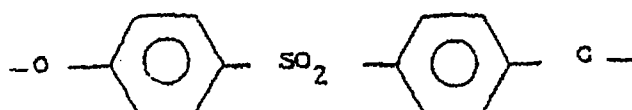
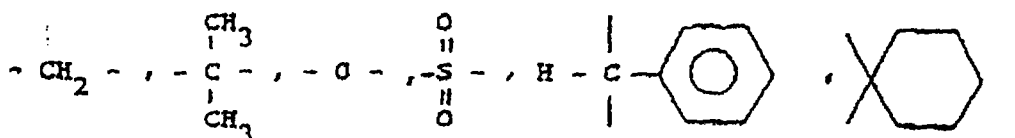
in which

— each of the symbols Z, which are identical or different, denotes H, CH, or Cl,

— the symbol A denotes a divalent radical chosen from the group consisting of cyclohexylene, phenylene, 4-methyl-1,3-phenylene, 2-methyl-1,3-phenylene, 5-methyl-1,3-phenylene and 2,5-diethyl-3-methyl-1,4-phenylene radicals, and the radicals of formula :



10 in which B denotes a single valency bond or a group :



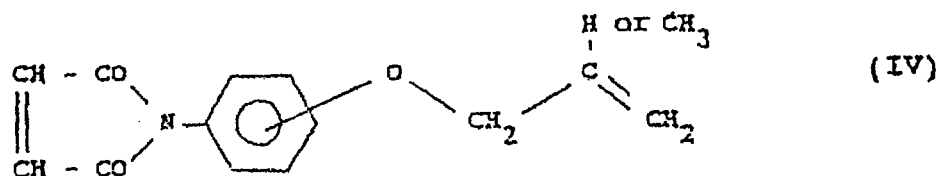
25 and each of the symbols T, which are identical or different, denotes a hydrogen atom or a methyl, ethyl or isopropyl radical ;

— (c) if desired, one or more monomers other than a bismaleimide of formula (I) or of formula (II) and containing one or more polymerisable carbon-carbon double bonds ; and

— (d) a catalyst, if desired.

30 2. Polymers according to Claim 1, characterised in that the reactant (c), when one of such is employed, consists of the following species :

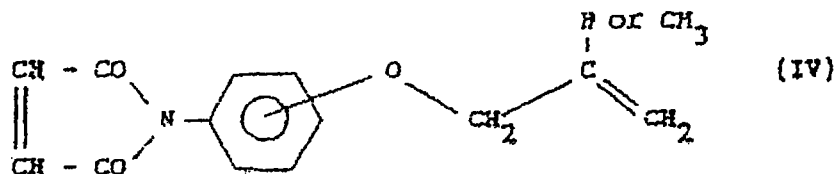
(C₁) either one or more monomers of formula :



in which the allyloxy or methallyloxy radical is in an ortho, meta or para position relative to the nitrogen-bonded carbon atom of the benzene ring ;

45 (C₂) or a composed comprising :

— a mixture of a monomer of formula :

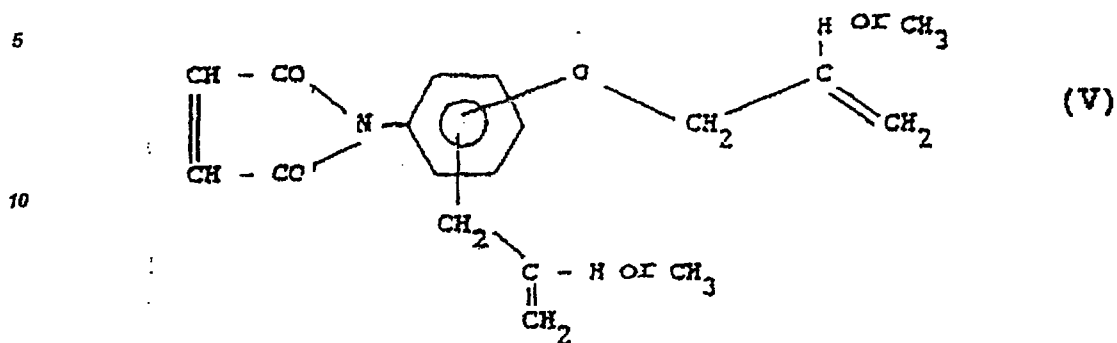


in which the allyloxy or methallyloxy radical is in an ortho, meta or para position relative to the nitrogen-bonded carbon atom of the benzene ring,

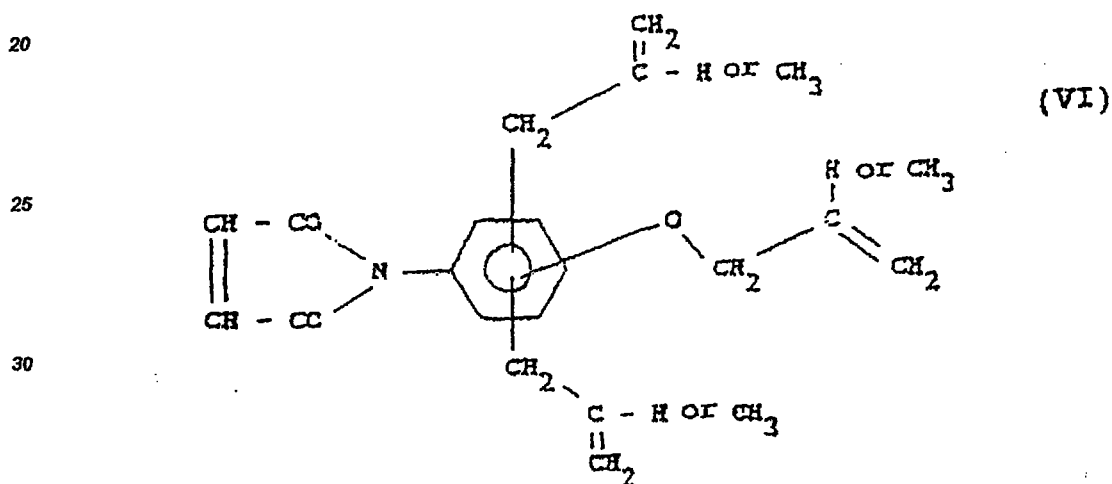


— with :

— at least one monosubstituted derivative of formula :

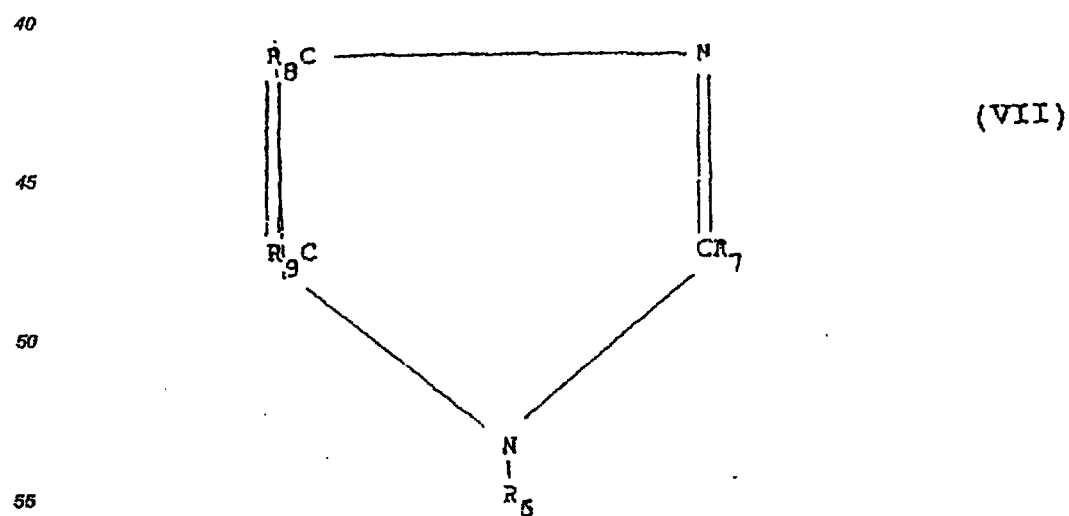


— and, if desired, one or more disubstituted derivatives of formula :



(C₃) or one or more substituted heterocycles containing one or more carbon-carbon double bonds.

3. Polymers according to either of Claims 1 and 2, characterised in that the catalyst (d), when one of such is employed, is either (d₁) a radical polymerisation initiator, or (d₂) an imidazole compound of formula



in which each of R₆, R₇, R₈ and R₉, which are identical or different, denotes : a hydrogen atom, an alkyl or alkoxy



radical containing from 1 to 20 carbon atoms or a vinyl, phenyl or nitro radical, it being possible for R_6 to form a single ring such as, for example, a benzene ring, with R_6 , and the carbon atoms to which these radicals are linked, it being also possible for R_6 to denote a carbonyl group linked to a second imidazole ring.

4. Polymers according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that the quantities of reactants (a) and (b) are chosen so as to give, by weight relative to the total weight of these constituents :

- from 5 to 20% of bismaleimide of formula (I),
- from 80 to 95% of bismaleimide(s) of formula (II).

5. Polymers according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the quantity of the optional reactant (c) is less than 60%, and preferably from 5% to 50%, of the total weight of the reactants (a) + (b).

6. Polymers according to any one of Claims 1 to 5, characterised in that the optional catalyst (d) is employed in a proportion lying in the range from 0.01 to 1% by weight relative to the total of the reactants (a) + (b) + if desired (c) and, preferably, ranging from 0.05 to 0.5%.

7. Polymers according to any one of Claims 1 to 6, characterised in that they are in the form of cured polymers, insoluble in the usual solvents and exhibiting no appreciable softening below the temperature at which they begin to degrade.

8. Polymers according to any one of Claims 1 to 6, characterised in that they are in the form of heat-curable prepolymers (P) soluble in polar organic solvents and exhibiting a softening point at a temperature below 200°C.

9. Process for preparing cured polymers according to Claims 1 to 7, characterised in that the mixture of the reactants is heated directly to a temperature of between 50°C and 300°C while operating in bulk or in an organic diluent.

10. Preparation process according to Claim 9, characterised in that it consists in heating the mixture of the reactants between 50°C and 180°C in order to form a prepolymer (P) in a first stage, and then to cause the curing of the prepolymer (P) by heating to a temperature of between 150°C and 250°C.

11. Process for preparing heat-curable polymers (P) according to Claims 1 to 6 and 8, characterised in that the mixture of the reactants is heated directly to a temperature of between 50°C and 180°C while operating in bulk or in an organic diluent.

12. Preparation process according to any one of Claims 9 to 11, characterised in that, when the operation is carried out in bulk, the reactant (a) which is employed is the bismaleimides of formula (I) in which the ratio :

$$\frac{\text{number of Si-(optionally substituted) phenyl bonds}}{\text{number of Si-alkyl bonds}}$$

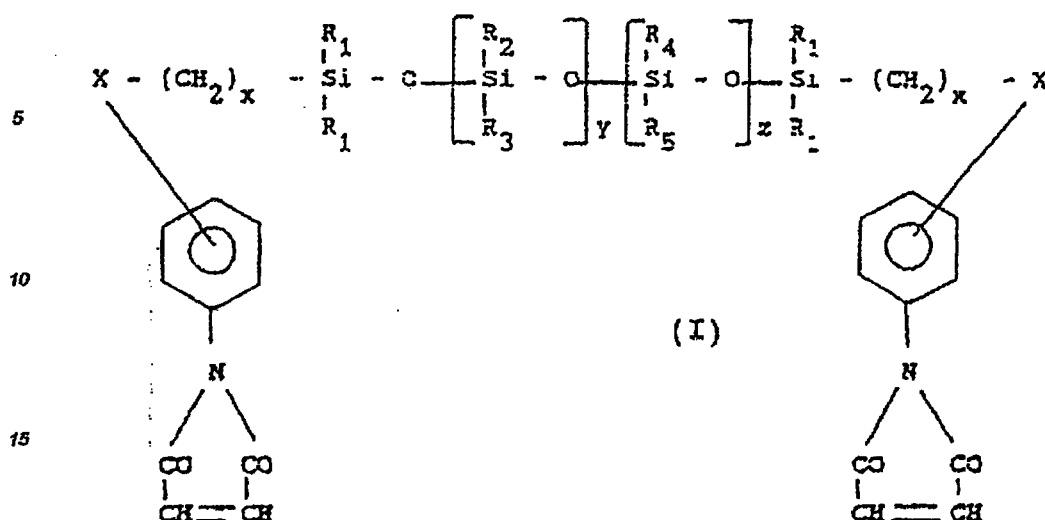
is at least equal to 0.25.

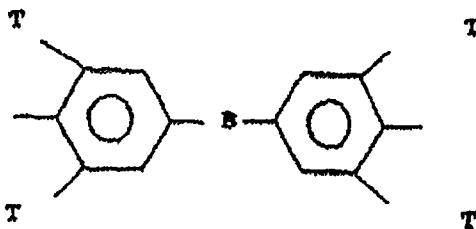
13. Application of the polymers according to any one of Claims 1 to 8 to the manufacture of moulded objects, of coatings, of articles of cellular structure and of reinforced and impregnated composite materials.

Claims for the following Contracting State : ES

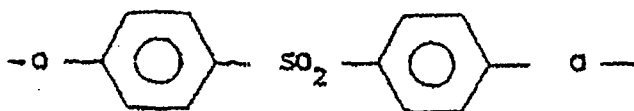
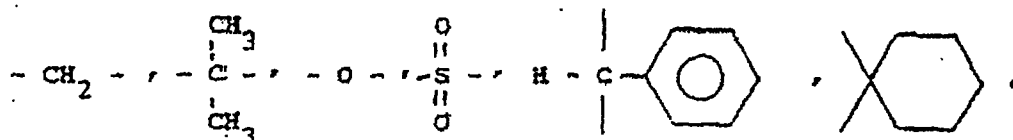
1. Process for preparing polymers containing imide groups which are in the form of cured polymers, insoluble in the usual solvents and exhibiting no appreciable softening below the temperature at which they begin to degrade, characterised in that the mixture of the following reactants is heated directly to a temperature ranging from 50°C and 300°C ;

- (a) 2 to 50% relative to the total weight of the constituents (a) + (b) of an N,N'-bismaleimide containing a diorganopolysiloxane group corresponding essentially to the general formula :





in which B denotes a single valency bond or a group :



and each of the symbols T, which are identical or different, denotes a hydrogen atom or a methyl, ethyl or isopropyl radical ;

— (c) if desired, one or more monomers other than a bismaleimide of formula (I) or of formula (II) and containing one or more polymerisable carbon-carbon double bonds ; and

— (d) a catalyst, if desired ;

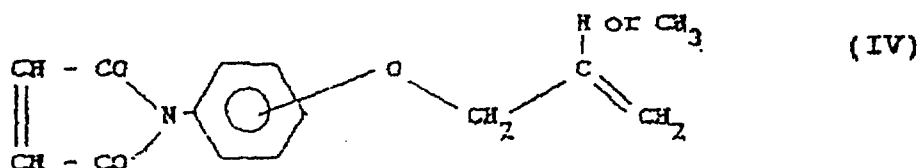
this process being carried out by operating in bulk or in an organic diluent.

2. Process for preparing polymers containing imide groups which are in the form of heat-curable prepolymers (P) soluble in polar organic solvents and exhibiting a softening point at a temperature below 200°C, characterised in that the mixture of the reactants (a), (b), if desired (c) and if desired (d) as defined hereinbefore in Claim 1 is heated directly to a temperature of between 50°C and 180°C while operating in bulk or in an organic diluent.

3. Process according to Claim 1, characterised in that it consists in heating the mixture of the reactants between 50° and 180°C in order to form a prepolymer (P) in a first stage, and in then causing the prepolymer (P) to cure by heating to a temperature of between 150°C and 250°C.

4. Process according to any one of Claim 1 to 3, characterised in that the reactant (c), when one of such is employed, consists of the following species :

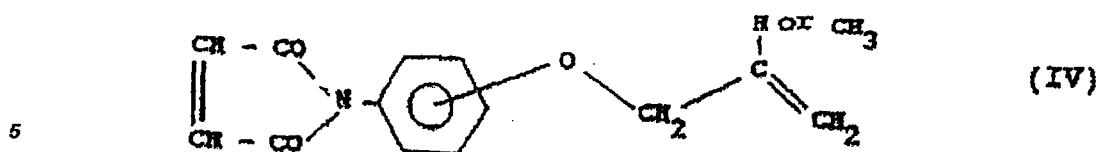
(C₁) either one or more monomers of formula :



in which the allyloxy or methallyloxy radical is in an ortho, meta or para position relative to the nitrogen-bonded carbon atom of the benzene ring ;

(C₂) or a compound comprising :

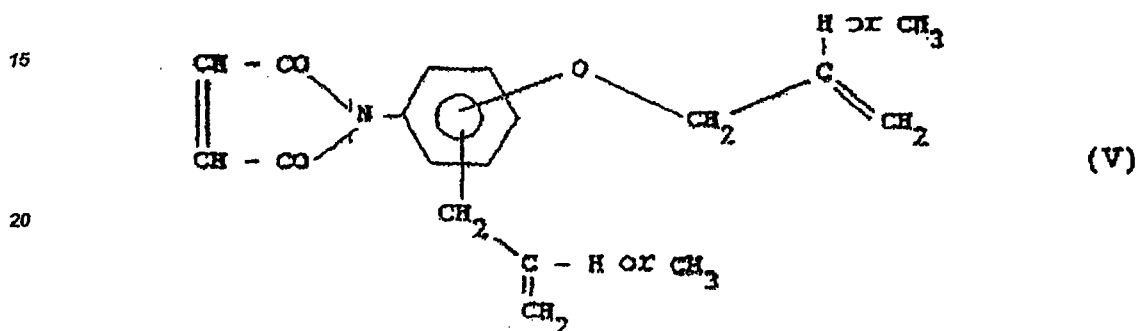
— a mixture of a monomer of formula :



in which the allyloxy or methallyloxy radical is in an ortho, meta or para position relative to the nitrogen-bonded carbon atom of the benzene ring ;

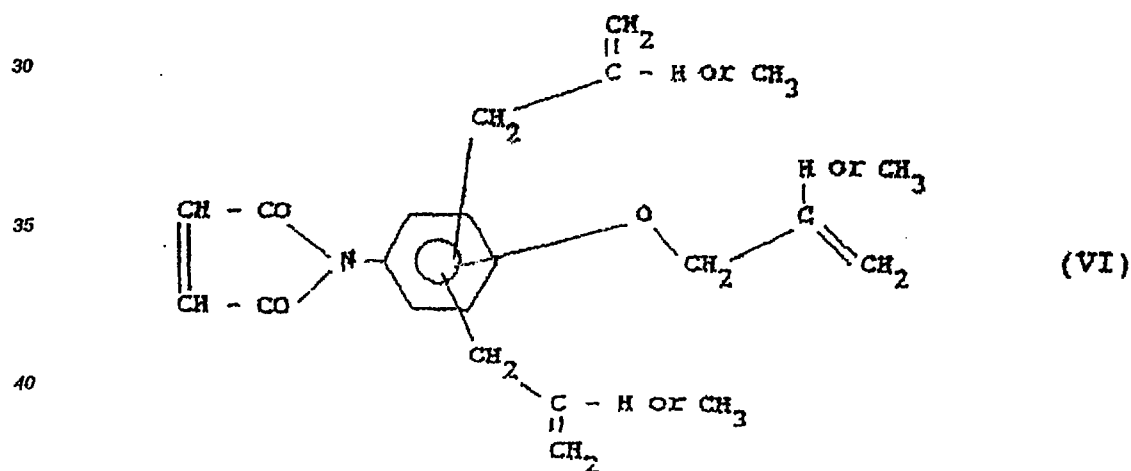
10 — with :

— at least one monosubstituted derivative of formula :



25

— and, if desired, one or more disubstituted derivatives of formula :



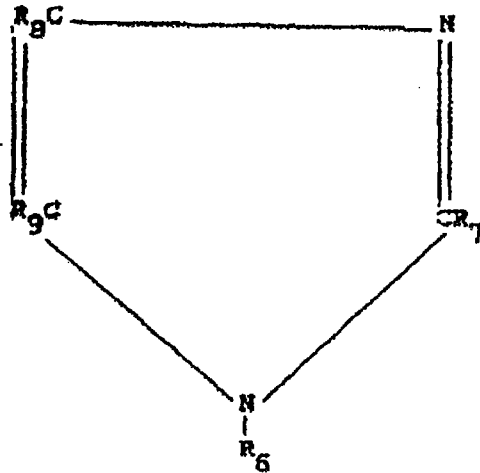
45

(C₃) or one or more substituted heterocycles containing one or more carbon-carbon double bonds.

5. Process according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the catalyst (d), when one of such is employed, is either (d₁) a radical polymerisation initiator, or (d₂) an imidazole compound of formula :

50

55



(VII)

in which each of R_6 , R_7 , R_8 , and R_9 , which are identical or different, denotes : a hydrogen atom, an alkyl or alkoxy radical containing from 1 to 20 carbon atoms or a vinyl, phenyl or nitro radical, it being possible for R_6 to form a single ring such as, for example, a benzene ring, with R_9 and the carbon atoms to which these radicals are linked, it being also possible for R_6 to denote a carbonyl group linked to a second imidazole ring.

6. Process according to any one of Claims 1 to 5, characterised in that the quantities of reactants (a) and (b) are chosen so as to give, by weight relative to the total weight of these constituents :

- from 5 to 20% of bismaleimide of formula (I),
- from 80 to 95% of bismaleimide(s) of formula (II).

7. Process according to any one of Claim 1 to 6, characterised in that the quantity of the optional reactant (c) is less than 60%, and preferably from 5% to 50%, of the total weight of the reactants (a) + (b).

8. Process according to any one of Claims 1 to 7, characterised in that the optional catalyst (d) is employed in a proportion lying in the range from 0.01 to 1% by weight relative to the total of the reactants (a) + (b) if desired (c) and, preferably, ranging from 0.05 to 0.5%.

9. Process according to any one of Claims 1 to 8, characterised in that, when it is operated in bulk, the reactant (a) which is employed is the bismaleimides of formula (I) in which the ratio :

$$\frac{\text{number of Si-(optionally substituted) phenyl bonds}}{\text{number of Si-alkyl bonds}}$$

is at least equal to 0.25.

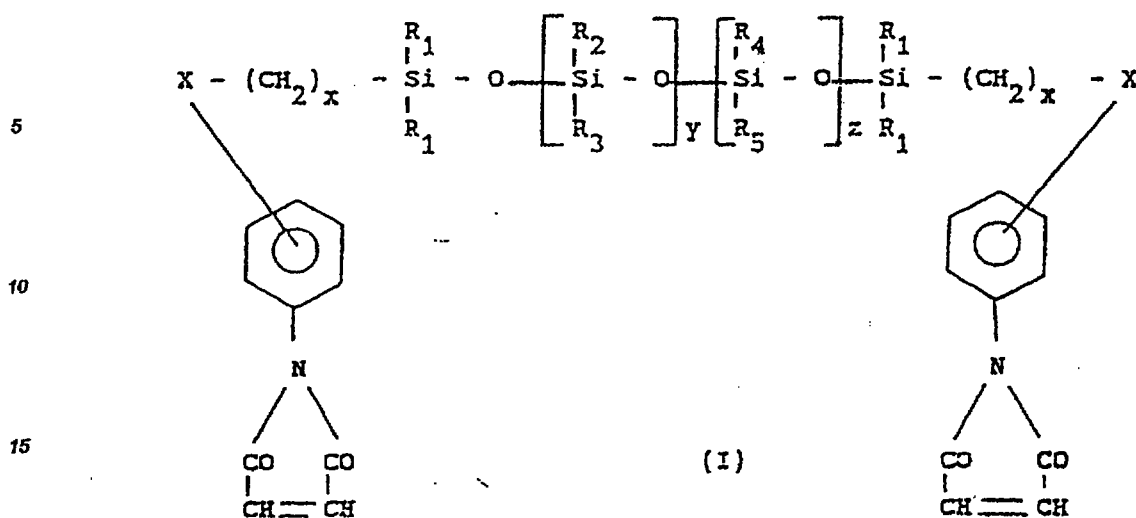
10. Application of the polymers prepared according to any one of Claims 1 to 9 to the manufacture of moulded objects, of coatings, of articles of cellular structure and of reinforced and impregnated composite materials.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaaten : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

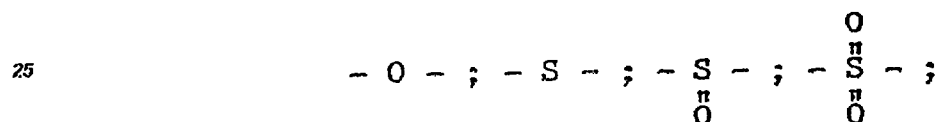
1. Polymere mit Imidgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Produkt der Reaktion bei einer Temperatur von 50 bis 300°C umfassen zwischen

(a) 2 bis 50%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) + (b), eines N,N'-Bis-maleimids mit Diorganopolysiloxangruppen, im wesentlichen entsprechend der allgemeinen Formel



20 worin.

• X, welches sich in ortho-, meta- oder para-Stellung in bezug auf das an den Stickstoff gebundene Kohlenstoffatom des Benzolrings befindet, für eines der folgenden Atome oder Gruppen steht :

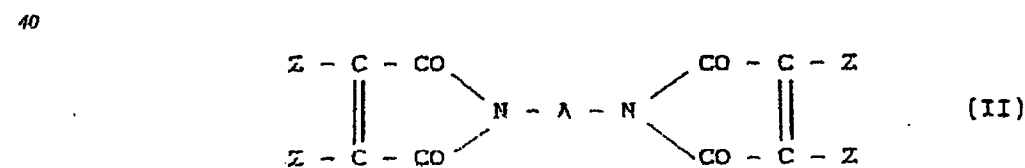


30 • $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ and R_5 , die gleich oder verschieden sind, jeweils einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, ausgewählt unter : den linearen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch ein oder mehrere Chlor-, Brom- oder Fluoratome oder durch eine Gruppe—CN substituiert sein können ; einen Phenylrest, gegebenenfalls durch einen oder mehrere Alkyl- und/oder Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder durch ein oder mehrere Chloratome substituiert, bedeuten ;

35 • das Symbol x eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 8 ist ;

• die Symbole y und z ganze oder Bruchzahlen, welche gleich oder verschieden sein können, bedeuten, deren Summe im Bereich von 0 bis 100 liegt ;

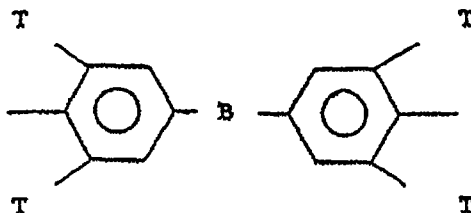
(b) 50 bis 98%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bestandteile (a) + (b), eines N,N'-Bis-maleimids oder einer Assoziation von mehreren Bis-maleimiden der Formel



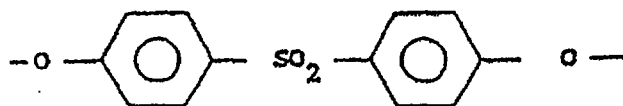
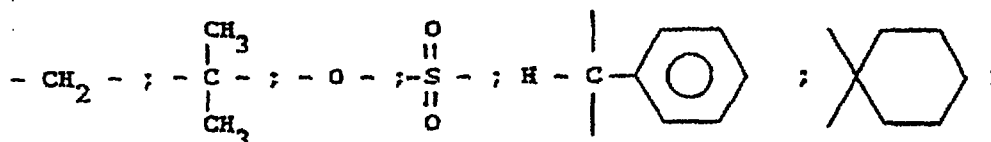
50 worin

• die Symbole Z, die gleich oder verschieden sind, jeweils H, CH_3 oder Cl bedeuten ;

• das Symbol A einen zweiwertigen Rest, ausgewählt unter den folgenden Resten : Cyclohexylen ; Phenylen ; 4-Methyl-1,3-phenylen ; 2-Methyl-1,3-phenylen ; 5-Methyl-1,3-phenylen ; 2,5-Diethyl-3-methyl-1,4-phenylen ; und den Resten der Formel



10 worin B eine einfache Valenzbindung oder eine Gruppe



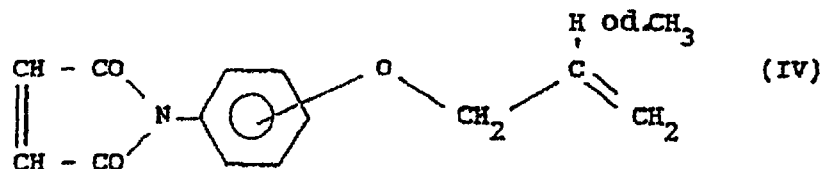
25 bedeutet und die Symbole T, die gleich oder verschieden sind, jeweils für ein Wasserstoffatom, einen Methyl-, Ethyl- oder Isopropylrest stehen, darstellt ;

(c) gegebenenfalls einem oder mehreren anderen Monomeren als das Bis-maleimid der Formel (I) oder der Formel (II), enthaltend eine oder mehrere polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen; und

(d) gegebenenfalls einem Katalysator.

30 2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reagens (c), wenn man hiervon eines verwendet, aus den folgenden Species besteht :

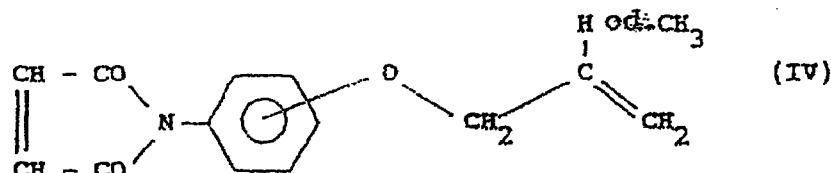
(C₁) entweder einem oder mehreren Monomeren der Formel



40 worin der Allyloxy- oder Methallyloxyrest sich in ortho-, meta- oder para-Stellung, bezogen auf das an den Stickstoff gebundene Kohlenstoffatom des Benzolrings, befindet ;

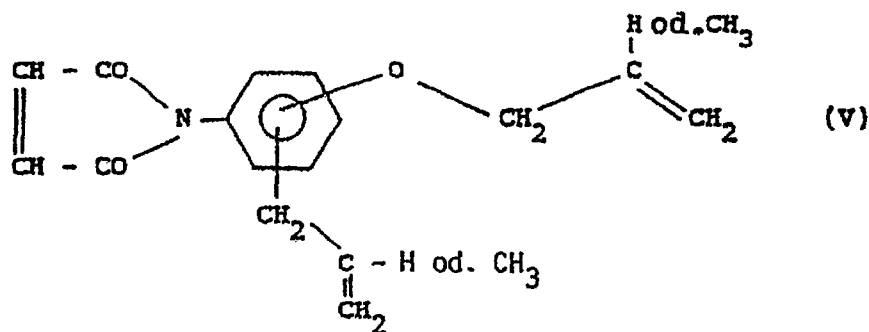
(C₂) oder einer Verbindung, enthaltend

— ein Gemisch eines Monomeren der Formel

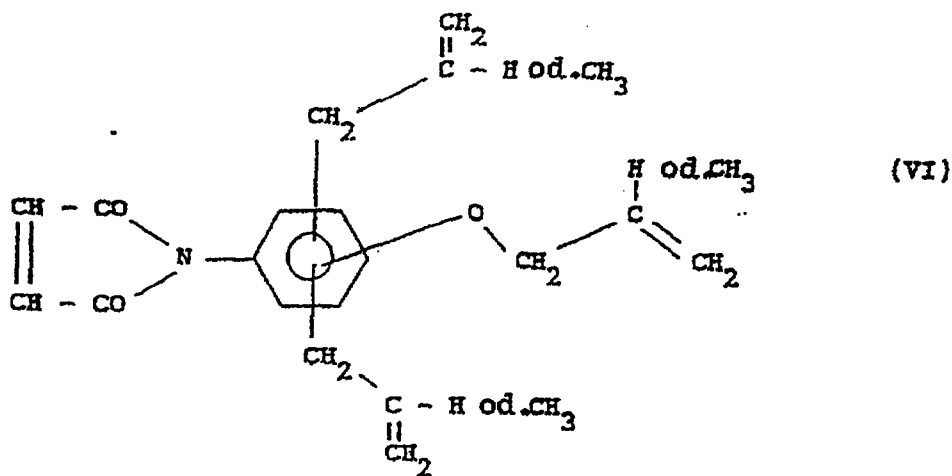


50 worin sich der Allyloxy- oder Methallyloxyrest in ortho-, meta- oder para-Stellung, bezogen auf das an den Stickstoff gebundene Kohlenstoffatom des Benzolrings, befindet ; mit

• zumindest einem monosubstituierten Derivat der Formel

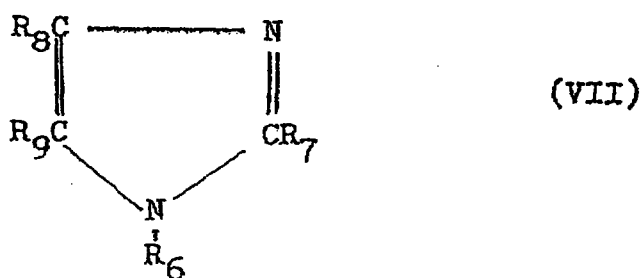


• und gegebenenfalls einem oder mehreren disubstituierten Derivaten der Formel



(C₃) oder einem oder mehreren substituierten Heterocyclen, die eine oder mehrere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten.

3. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (d), wenn man hiervon einen verwendet, entweder (d₁) ein radikalischer Polymerisationsinitiator oder (d₂) eine Imidazol-Verbindung der Formel



ist, worin R₆, R₇, R₈ und R₉, die gleich oder verschieden sind, jeweils bedeuten : ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Vinyl, Phenyl, Nitro, wobei R₈ mit R₉ und den Kohlenstoffatomen, an die diese Reste gebunden sind, einen einzigen R₆, wie z.B. einen Benzolring, bilden können, wobei R₆ auch eine an einen zweiten Imidazolring gebundene Carbonylgruppe bedeuten kann.

4. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mengen der Reagentien (a) und (b) derart wählt, daß man, ausgedrückt als Gewicht, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Bestandteile, vorliegen hat :

5 bis 20% Bis-maleimid der Formel (I),

80 bis 95% Bis-maleimid(e) der Formel (II).

5. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an fakultativem Reagens (c) weniger als 60% und vorzugsweise 5 bis 50% des Gesamtgewichts der Reagentien (a) + (b)



5 beträgt.

6. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der fakultative Katalysator (d) in einer Menge verwendet wird, die im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtheit der Reagentien (a) + (b) + gegebenenfalls (c), und vorzugsweise 0,05 bis 0,5% beträgt.

7. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form von gehärteten Polymeren vorliegen, die in üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind, und unterhalb der Temperatur, bei der sie sich zu zersetzen beginnen, keine merkliche Erweichung zeigen.

8. Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form von wärme-härtbaren Präpolymeren (P) vorliegen, die in polaren, organischen Lösungsmitteln löslich sind und bei einer Temperatur unterhalb von 200°C einen Erweichungspunkt besitzen.

9. Verfahren zur Herstellung von gehärteten Polymeren entsprechend den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man direkt das Gemisch der Reagentien auf eine Temperatur zwischen 50 und 300°C erhitzt, wobei man in der Masse oder in dem Medium eines organischen Verdünnungsmittels arbeitet.

10. Verfahren zur Herstellung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, das Gemisch der Reagentien auf eine Temperatur zwischen 50 und 180°C zu erhitzen, um zu einem ersten Zeitpunkt ein Präpolymere (P) zu bilden und hiernach die Härtung des Präpolymeren (P) durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 150 und 250°C vorzunehmen.

11. Verfahren zur Herstellung von wärmehärtbaren Polymeren (P) gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man direkt das Gemisch der Reagentien auf eine Temperatur zwischen 50 und 180°C erhitzt, wobei man in der Masse oder in dem Medium eines organischen Verdünnungsmittels arbeitet.

12. Verfahren zur Herstellung gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man, wenn man in der Masse arbeitet, als Reagens (a) die Bis-maleimide der Formel (I) verwendet, worin das Verhältnis

$$\frac{\text{Anzahl der Si-Phenyl (gegebenenfalls substituiert)-Bindungen}}{\text{Anzahl der Si-Alkylbindungen}}$$

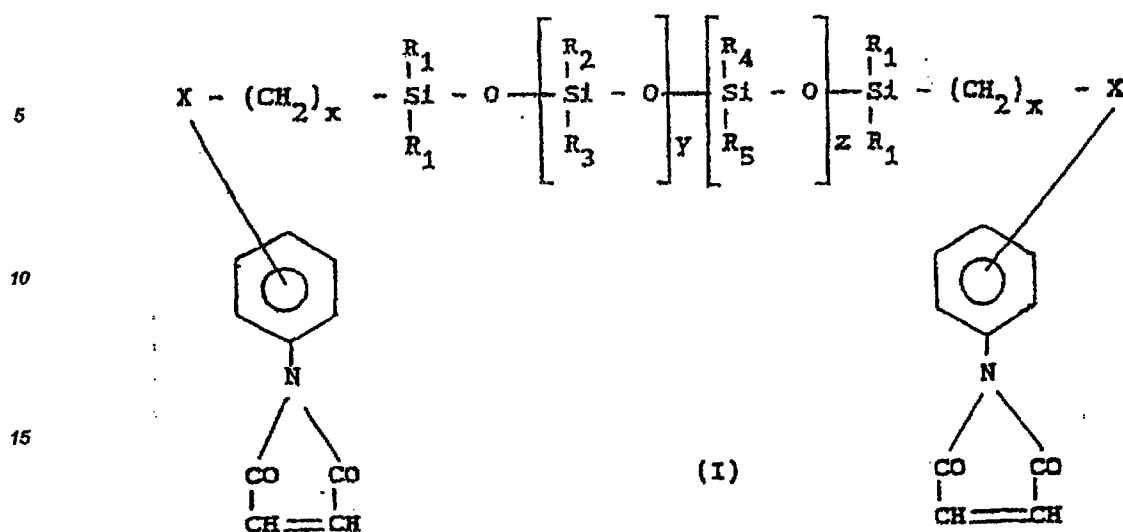
zumindest 0,25 beträgt.

13. Verwendung der Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 bei der Herstellung von Formgegenständen, Überzügen, Artikeln mit Zellstruktur und verstärkten und imprägnierten Verbundmaterialien.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

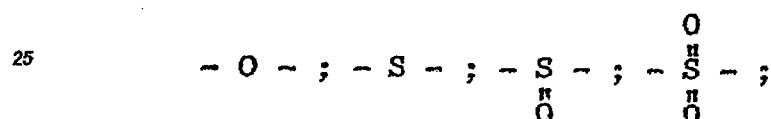
1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Imidgruppen, die in Form von gehärteten Polymeren vorliegen, welche in üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind und unterhalb der Temperatur, bei der sie sich zu zersetzen beginnen, keine merkliche Erweichung zeigen, dadurch gekennzeichnet, daß man direkt auf eine Temperatur von 50 bis 300°C das Gemisch der folgenden Bestandteile erhitzt :

(a) 2 bis 50%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bestandteile (a) + (b), eines N,N'-Bis-maleimids mit Diorganopolysiloxangruppen, im wesentlichen entsprechend der allgemeinen Formel



worin

• X, welches sich in ortho-, meta- oder para-Stellung in bezug auf das an den Stickstoff gebundene Kohlenstoffatom des Benzolrings befindet, für eines der folgenden Atome oder Gruppen steht :

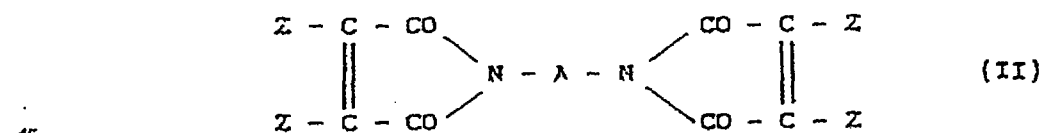


• **R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅**, die gleich oder verschieden sind, jeweils einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, ausgewählt unter : den linearen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch ein oder mehrere Chlor-, Brom- oder Fluoratom oder durch eine Gruppe—CN substituiert sein können ; einen Phenylrest, gegebenenfalls durch einen oder mehrere Alkyl- und/oder Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder durch ein oder mehrere Chloratome substituiert, bedeuten :

• das Symbol x eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 8 ist ;

* die Symbole y und z ganze oder Bruchzahlen, welche gleich oder verschieden sein können, bedeuten, deren Summe im Bereich von 0 bis 100 liegt ;

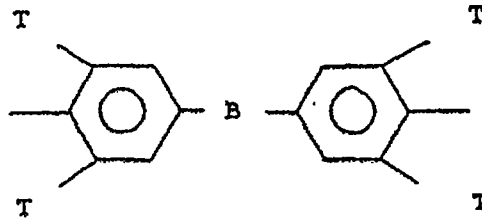
(b) 50 bis 98%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bestandteile (a) + (b), eines N,N'-Bis-maleimids oder einer Assoziation von mehreren Bis-maleimiden der Formel



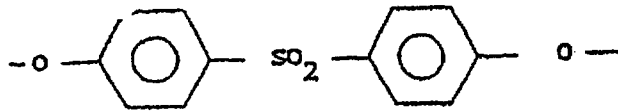
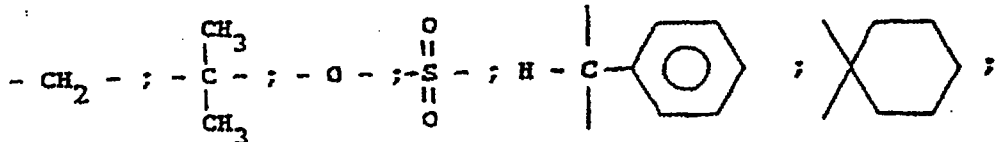
worin

• die Symbole Z, die gleich oder verschieden sind, jeweils H, CH₃ oder Cl bedeuten ;

• das Symbol A einen zweiwertigen Rest, ausgewählt unter den folgenden Resten : Cyclohexylen ; Phenylen ; 4-Methyl-1,3-phenylen ; 2-Methyl-1,3-phenylen ; 5-Methyl-1,3-phenylen ; 2,5-Diethyl-3-methyl-1,4-phenylen ; und den Resten der Formel



worin B eine einfache Valenzbindung oder eine Gruppe



bedeutet und die Symbole T, die gleich oder verschieden sind, jeweils für ein Wasserstoffatom, einen Methyl-, Ethyl- oder Isopropylrest stehen, darstellt;

(c) gegebenenfalls eines oder mehrerer anderer Monomere als das Bis-maleimid der Formel (I) oder der Formel (II), enthaltend eine oder mehrere polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen;

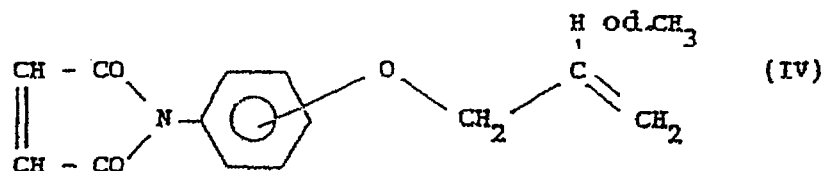
und
(d) gegebenenfalls eines Katalysators; wobei dieses Verfahren in der Masse oder in dem Medium eines organischen Verdünnungsmittels durchgeführt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Imidgruppen, die in Form von wärmehärtbaren Präpolymeren (P) vorliegen, welche in polaren, organischen Lösungsmitteln löslich sind und einen Erweichungspunkt bei einer Temperatur unterhalb 200°C besitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man direkt das Gemisch der Reagentien (a), (b), gegebenenfalls (c) und gegebenenfalls (d), wie vorstehend in Anspruch 1 definiert, auf eine Temperatur zwischen 50 und 180°C erhitzt, wobei man in der Masse oder in dem Medium einer organischen Verdünnungsmittels arbeitet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, das Gemisch der Reagentien auf eine Temperatur zwischen 50 und 180°C zu erhitzen, um zu einem ersten Zeitpunkt ein Präpolymere (P) zu bilden und danach die Härtung der Präpolymeren (P) durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 150 und 250°C vorzunehmen.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Reagens (c), wenn man hiervon eines verwendet, aus den folgenden Species besteht:

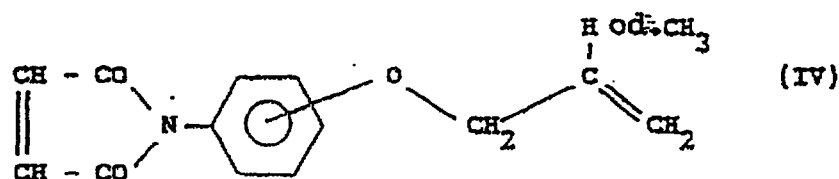
(C₁) entweder einem oder mehreren Monomeren der Formel



worin der Allyloxy- oder Methallyloxyrest sich in ortho-, meta- oder para-Stellung, bezogen auf das an den Stickstoff gebundene Kohlenstoffatom des Benzolrings, befindet;

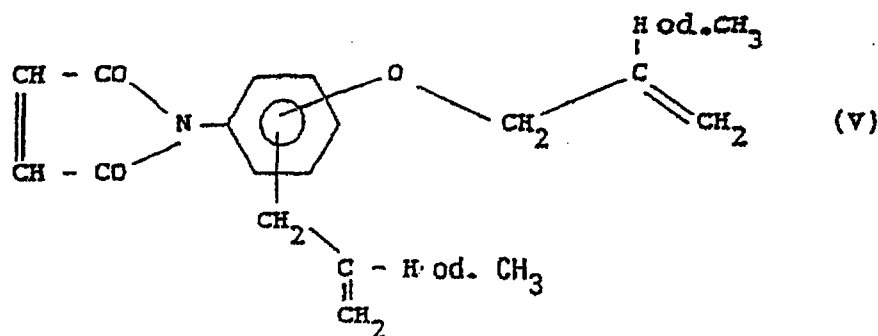
(C₂) oder einer Verbindung, enthaltend

— ein Gemisch eines Monomeren der Formel

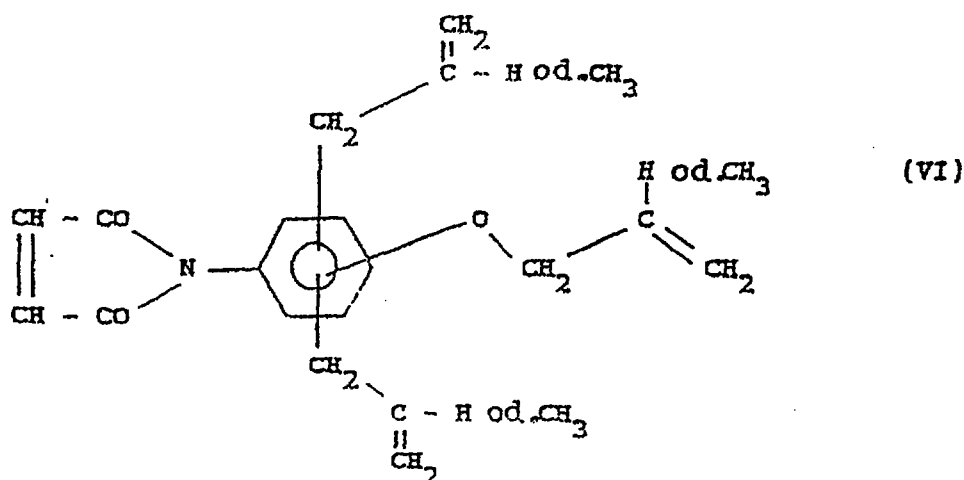


10 worin sich der Allyloxy- oder Methallyloxyrest in ortho-, meta- oder para-Stellung, bezogen auf das an den Stickstoff gebundene Kohlenstoffatom des Benzolrings, befindet ; mit

• zumindest einem monosubstituierten Derivat der Formel

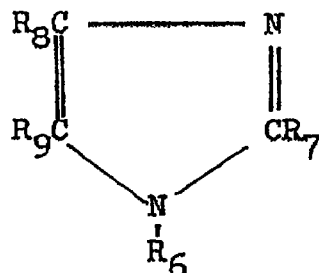


25 • und gegebenenfalls einem oder mehreren disubstituierten Derivaten der Formel



45 (C₃) oder einem oder mehreren substituierten Heterocyclen, die eine oder mehrere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten.

5. Verfahrenen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (d), wenn man hiervon einen verwendet, entweder (d₁) ein radikalischer Polymerisationsinitiator oder (d₂) eine Imdazolverbindung der Formel



(VII)

ist, worin R_6 , R_7 , R_8 und R_9 , die gleich oder verschieden sind, jeweils bedeuten : ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Vinyl, Phenyl, Nitro, wobei R_8 mit R_9 und den Kohlenstoffatomen, an die diese Reste gebunden sind, einen einzigen Ring, wie z.B. einen Benzolring, bilden können, wobei R_6 auch eine an einen zweiten Imidazolring gebundene Carbonylgruppe bedeuten kann.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mengen der Reagentien (a) und (b) derart wählt, daß man, ausgedrückt als Gewicht, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Bestandteile, vorliegen hat :

5 bis 20% Bis-maleimid der Formel (I),

80 bis 95% Bis-maleimid(e) der Formel (II).

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an fakultativem Reagens (c) weniger als 60% und vorzugsweise 5 bis 50% des Gesamtgewichts der Reagentien (a) + (b) beträgt.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der fakultative Katalysator (d) in einer Menge verwendet wird, die im Bereich von 0,01 bis 1 Gew.%, bezogen auf die Gesamtheit der Reagentien (a) + (b) + gegebenenfalls (c), und vorzugsweise 0,05 bis 0,5% beträgt.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man, wenn man in der Masse arbeitet, als Reagens (a) die Bis-maleimide der Formel (I) verwendet, worin das Verhältnis

$$\frac{\text{Anzahl der Si-Phenyl (gegebenenfalls substituiert)-Bindungen}}{\text{Anzahl der Si-Alkyl-Bindungen}}$$

zumindest 0,25 beträgt.

10. Verwendung der gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Polymeren zur Herstellung von Formgegenständen, Überzügen, Artikeln mit Zellstruktur und verstärkten und imprägnierten Verbundmaterialien.