

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 479 237**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 06165**

(54)

Résine de bis-maléimides et produits composites la contenant.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 F 222/40; C 08 J 3/24, 5/04; C 08 L 35/00.

(22)

Date de dépôt..... 27 mars 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA, 27 mars 1980, n° 134.666.*

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-10-1981.

(71)

Déposant : Société dite : HITCO, résidant aux EUA.

(72)

Invention de : Sidney Wallace Street et Don Ames Beckley.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Lavoix,  
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention est relative à une nouvelle résine pour matrice et, plus particulièrement, à une résine de bis-maléimide et à des produits composites à base de fibres de graphite haute performance et de cette résine.

5 Les produits composites à base de matière plastique renforcée par des fibres (PRF) sont de plus en plus utilisés pour remplacer les métaux et autres matériaux, notamment dans l'industrie de l'automobile et l'industrie aérospatiale, du fait de leur résistance mécanique élevée et  
10 de leur faible poids. Toutefois, chaque augmentation de vitesse de 1600 km/h provoque une augmentation d'environ 55°C de la température superficielle des éléments en contact avec l'air. Les résines époxy étaient les résines de matrice habituellement utilisées dans les produits composites PRF. Toutefois, ces résines présentent une très  
15 médiocre résistance mécanique en milieu humide et à température élevée, c'est-à-dire qu'elles présentent une  $T_v$  (température de transition vitreuse) très basse à l'état humide.

20 Les résines de type bis-imide présentent une bonne résistance à l'humidité et peuvent être utilisées comme matrices en milieu humide et à température élevée. Cependant, les systèmes de résines de type bis-imide présentaient de longs temps de gélification et de durcissement  
25 même à des températures de durcissement élevées pouvant atteindre 245°C. Les produits composites à base de graphite à module élevé durcis avec ces résines présentaient un degré élevé de microcraquelures après durcissement, du fait du retrait provoqué par la gélification à haute température.  
30

Il est également souhaitable qu'une résine de matrice présente ces caractéristiques telles que la résine pure ait une bonne adhésivité et puisse être durcie dans des autoclaves basse pression (d'environ  $700 \times 10^3$  Pa) en quelques  
35 heures à moins de 177°C afin d'être compatible avec les utilisations et installations industrielles habituelles, comme c'est le cas avec les produits composites à base de

résines époxy. La résine pure doit également présenter de bonnes propriétés d'allongement et de résistance mécanique et présenter un faible retrait au durcissement. La résine durcie doit également avoir une Tv élevée et présenter un  
5 faible retrait après durcissement, ainsi qu'un bon temps de latence, c'est-à-dire une longue durée de vie utile en pot à une température inférieure à 38°C.

La présente invention fournit un système de résine de matrice de type bis-imide nouveau et amélioré, présentant une Tv élevée, une faible absorption d'eau après  
10 exposition à un milieu chaud et humide, et qui ne présente pas de microcraquelures par exposition à des pointes de température. La résine non durcie présente de bonnes propriétés de temps de latence, d'adhésivité, et durcit à  
15 basse pression et température en quelques heures, avec un faible retrait, un bon allongement et de bonnes propriétés de résistance mécanique.

Le système de résine suivant l'invention contient, en poids, de 50 à 95% de bis-imide insaturé et de 5 à 35%  
20 d'un agent de réticulation di-insaturé permettant d'effectuer une réaction de réticulation par polymérisation par addition avec le bis-imide à une température comprise entre une température supérieure à 38°C et 121°C, de façon à faire gélifier la résine de matrice à basse température.  
25 Les matériaux préférés sont des composés aryliques contenant deux groupes vinyle, comme le divinyl benzène, du fait de la meilleure résistance à la chaleur des composés aromatiques.

L'addition de l'agent de réticulation durcissant à  
30 basse température réduit la température de gélification, réduisant ainsi les tensions entre les fibres et la résine de matrice et, ainsi, réduisant la tendance à la formation de microcraquelures. Le coefficient de dilatation thermique de fibres de graphite de module élevé est presque de  
35 zéro, alors que celui de la résine de matrice à base de bis-imide est tout-à-fait élevé. L'abaissement de la température de gélification sert à réduire le niveau de

tension entre les fibres et la matrice lorsqu'on refroidit à température ambiante. L'addition de l'agent de réticulation permet également d'utiliser une température de durcissement plus basse dans l'autoclave, bien qu'un post-durcissement sans application de pression, hors de l'autoclave et à une température de 232 à 288°C, puisse être nécessaire pour mener à bonne fin le durcissement de la résine.

Un autre moyen permettant de réduire encore la tendance à la formation de microcraquelures consiste à réduire le retrait de la résine durcie par l'addition de 0 à 15% en poids d'élastomères compatibles avec le bis-imide et l'agent de réticulation. Les élastomères compatibles restent en dispersion dans la résine de matrice au cours d'expositions répétées du matériau composite à des températures élevées puis basses et ne présentent pas de phénomène de migration vers la surface. La présence de ces élastomères confère également une résistance mécanique transversale aussi bien à l'état non durci qu'à l'état durci de produits composites à base de graphite à module élevé sous forme de ruban unidirectionnel à 0 degré. Comme exemples de résines représentatives, on citera des polyéther polysulfones ayant une masse moléculaire de 10.000 à 20.000, des homopolymères linéaires d'époxydes bis-phénoliques ayant une masse moléculaire de 40.000 à 120.000, de préférence des mélanges de ces deux types d'élastomères en une proportion de 0,5 à 3% en poids de chaque ou d'autres élastomères appropriés, par exemple des esters polyacryliques comme l'acrylate d'éthylhexyle.

Le système de résine suivant l'invention peut être utilisé pur ou dissous dans un solvant comme le chlorure de méthylène, en une proportion de 99 à 0,1% en poids de matières solides. Le système de résine pur est appliqué sous la forme d'une masse fondue sur un matériau de renforcement fibreux comme le carbone, le Kevlar (fibres de polyimide organique), le Kuralon, des fibres d'alcool polyvinylique hydrosolubles de masse moléculaire élevée, des filaments, fibres ou tissus de graphite ou de fibres

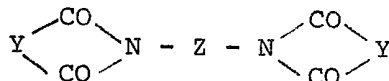
de verre, afin de former un produit pré-imprégné en une proportion pondérale de 20 à 50% et habituellement de 25 à 40% de produits solides résineux. Le système de résine est amené à l'état durci solide en portant la résine à une température d'environ 121 à 315°C pendant un laps de temps d'une à vingt heures. Un mode opératoire représentatif de préparation d'un produit composite, consiste à appliquer la résine non durcie sur du graphite tissé de façon unidirectionnelle, de façon à obtenir un ruban pré-imprégné. On empile plusieurs couches du ruban pré-imprégné en une direction unique ou en les croisant, et on les place dans un autoclave et les chauffe sous une pression de  $344 \times 10^3$  à  $1034 \times 10^3$  Pa à une température de 163 à 190°C pendant un laps de temps de deux à cinq heures, puis on les soumet à un post-durcissement sans application de pression, dans un four à une température de 232 à 315°C pendant un laps de temps de deux à dix heures.

Du divinyl benzène (DVB) est fourni sous la forme d'un mélange distillé à des concentrations différentes: le DVB à 55% contient environ 44% d'éthyl vinyl benzène, de 0,1 à 1% de diéthyl benzène et de 55 à 60% de DVB. Le DVB à 80% contient environ 15% d'éthyl vinyl benzène et de 80 à 85% de DVB.

Le système de résine peut éventuellement contenir de 0 à 10% en poids d'un agent de durcissement trifonctionnel comme le triallyl isocyanate (TAIC) qui améliore l'adhésivité à température ambiante et confère une densité de réticulation plus élevée et une meilleure résistance à la chaleur au produit durci. Le système peut également contenir de 0 à 5% d'un inhibiteur d'oxydation comme l'hydroquinone.

D'autres buts, avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans la description qui va suivre et au dessin annexé, donné uniquement à titre d'exemple, dans lequel la Fig. unique représente graphiquement le pourcentage d'augmentation du poids en fonction de la fréquence des pointes thermiques.

Les N',N-bis-imides d'acides carboxyliques insaturés peuvent être choisis parmi les composés répondant à la formule:



- 5 dans laquelle Y représente un radical divalent en C2 à C6 contenant une double liaison carbone-carbone et Z représente un radical divalent contenant au moins 2 atomes de carbone et généralement pas plus de 20 atomes de carbone. Z peut représenter un radical aliphatique, cycloaliphatique, aromatique ou hétérocyclique. Y peut dériver d'acides  
10 ou d'anhydrides tels que les acides et anhydrides maléïques, citraconiques, tétrahydrophthaliques etc...

- Comme exemples représentatifs de N,N'-bis-imides utilisables suivant l'invention on citera les N,N'-bis-  
15 maléimides de l'éthylène diamine, de l'hexaméthylènediamine, de la phénylène diamine, de la triméthyl-hexaméthylène diamine, de la méthylène aniline, de la toluène diamine, de la 4,4'-diphénylméthane diamine, de la 3,3'-diphényl sulfone diamine, de la 4,4'-diphényléther diamine, de la  
20 4,4'-diphénylesulfone diamine, de la 4,4'-dicyclohexane-méthane diamine, de la métaxylylène diamine, ou de la 4,4'-diphénylcyclohexane diamine et leurs mélanges. D'autres N,N'-bis-maléimides et leurs procédés de préparation sont décrits dans les brevets des E.U.A. n° 3.562.223, 3.627.780  
25 et 3.839.358.

- Les bis-imides N,N'-insaturés proviennent de préférence d'amines aromatiques, car les résines à base d'imides d'amines aromatiques ont une meilleure stabilité à température élevée. Toutefois, les bis-imides d'amines  
30 aromatiques ont des points de fusion élevés rendant difficile d'obtenir des produits composites ou des produits pré-imprégnés à une température convenable. Il s'ensuit qu'il est préférable d'utiliser un mélange de 75 à 95% de bis-imides et d'un bis-imide aliphatique ayant un point de  
35 fusion plus bas, car on a découvert qu'il se forme un mélange de type eutectique fondant à une température plus basse. Un mélange de bis-imides préférables contient, en

poids, de 50 à 80% du bis-imide de la méthylène dianiline (MDA), de 5 à 30% du bis-imide de la toluène diamine (TDA) et de 5 à 25% du bis-imide de la triméthyl hexaméthylène diamine (THDA). Par exemple, le bis-maléimide de la méthylène dianiline fond à 148-152°C, le bis-maléimide de la toluène diamine fond à 161-163°C et le bis-maléimide de la triméthyl-hexaméthylène diamine fond à 121°C environ. Cependant, un mélange de bis-maléimides contenant 64% de MDA, 21% de TDA et 15% de THDA fond à 70-125°C.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

#### Exemple 1

On mélange, en poids, 84 parties d'un mélange des bis-maléimides de la méthylène dianiline (64%), de la triméthyl hexaméthylène diamine (15%) et de la toluène diamine (21) avec 15 parties de divinyl benzène à 55% et une partie d'hydroquinone. La composition gélifie à une température de 99°C en 30 minutes. Le bis-maléimide sans divinyl benzène nécessite 60 minutes à une température de 190°C pour gélifier.

#### Exemple 2

On mélange, en poids, 82 parties du mélange de bis-imides utilisé à l'exemple 1 avec 15 parties de divinyl benzène à 55%, une partie d'hydroquinone, une partie d'un élastomère de polyéther sulfone ayant une masse moléculaire de 20.000 et une partie d'un élastomère linéaire bis-phénol A époxy ayant une masse moléculaire de 80.000.

On durcit la résine pure de l'exemple 2 pendant une heure à 99°C, puis pendant deux heures à 177°C, et enfin pendant 16 heures à 246°C. Le produit gélifie à basse température et il n'y a pas de signes de microcraquelures.

#### Exemple 3

On mélange, 82 parties du mélange de bis-imides de l'exemple 1 avec 15 parties de DVB à 80%, une partie d'hydroquinone et une partie de chacun des élastomères de l'exemple 2 et on fait durcir comme à l'exemple 2. Le produit gélifie à basse température sans signes de craquelures.

Exemple 4

On mélange 80 parties du mélange de bis-imides de l'exemple 1 avec 12 parties de DVB à 55 % une partie d'hydroquinone et 5 parties de VAMAC (élastomère d'ester acrylique fourni par Dupont) et on fait durcir comme décrit à l'exemple 2, obtenant ainsi un produit dur ne présentant pas de microcraquelures.

Exemple 5

On opère comme décrit à l'exemple 2, en ajoutant 4 parties de TAIC au système résineux afin d'améliorer l'adhésivité à basse température et la performance à température élevée.

On teste un échantillon durci. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau ci-dessous:

15	TABLEAU 1	
<u>TEST</u>	<u>RESULTATS</u>	
Résistance limite à la traction, à température ambiante, Pa	77,9x10 <sup>6</sup>	
20 Résistance limite à la traction, à 232°C, Pa	44,1x10 <sup>6</sup>	
Allongement % à la rupture, à température ambiante	6,6	
Allongement % à la rupture, à 232°C	6,5	
25 Masse spécifique, g/cm <sup>3</sup>	1,26	
Retrait	faible	

Exemple 6

On prépare un ruban pré-imprégné contenant 36 ± 3% de produits solides résineux de la composition non durcie de l'exemple 5, imprégné en fondant la résine à chaud sur des fibres continues en graphite de module élevé posées unidirectionnellement. On place seize couches de ce ruban de 0,13 mm d'épaisseur entre des plaques de serrage et on fait durcir dans un autoclave avec évent à une pression de 6,9x10<sup>5</sup> Pa et à une température de 177°C pendant 4 heures, on refroidit à 66°C ou moins sous pression et on soumet à un post-durcissement sans application de pression pendant 4 heures à 246°C plus une heure à 288°C. Les propriétés mécaniques et physiques du ruban composite durci sont pré-



sentées dans le tableau suivant. (HR = humidité relative).

TABLEAU 2

TESTS	"Tel que"	4 semaines	8 semaines,
		71°C; HR 98%	71°C; HR 98%
5	<u>Résistance limite en flexion, 0°</u>		
	à température ambiante, Pa	1827x10 <sup>6</sup>	1824x10 <sup>6</sup> (1,73)☼☼
	à 177°C, Pa	1362x10 <sup>6</sup>	1751x10 <sup>6</sup> (1,78)☼☼
10	à 232°C, Pa	1234x10 <sup>6</sup>	1082,5x10 <sup>6</sup>
	à 288°C, Pa	841x10 <sup>6</sup>	930,8x10 <sup>6</sup>
	à 315,6°C, Pa	738x10 <sup>6</sup>	--
	<u>Module en flexion, 0°</u>		
	à température ambiante, Pa	136,5x10 <sup>9</sup>	142,7x10 <sup>9</sup>
15	à 177°C, Pa	126,9x10 <sup>9</sup>	126,9x10 <sup>9</sup>
	à 232°C, Pa	142,7x10 <sup>9</sup>	105,5x10 <sup>9</sup>
	à 288°C, Pa	132,4x10 <sup>9</sup>	--
	à 315,6°C, Pa	126,9x10 <sup>9</sup>	--
	à 315,6°C, Pa	121,4x10 <sup>9</sup>	--
	<u>Cisaillement horizontal, 0°</u>		
20	à température ambiante, Pa	126,2x10 <sup>6</sup>	110x10 <sup>6</sup> (1,85)☼☼
	à 177°C, Pa	94,5x10 <sup>6</sup>	94,5x10 <sup>6</sup> (1,91)☼☼
	à 232°C, Pa	75,2x10 <sup>6</sup>	55,2x10 <sup>6</sup>
	à 288°C, Pa	63,4x10 <sup>6</sup>	51x10 <sup>6</sup>
25	à 315,6°C, Pa	44,1x10 <sup>6</sup>	--
	à 315,6°C, Pa	40 x10 <sup>6</sup>	--
	<u>Résistance limite à la traction, 90°</u>		
	à température ambiante, Pa	62 x10 <sup>6</sup>	29,6x10 <sup>6</sup> (1,74)☼☼
30	à 177°C, Pa	31,7x10 <sup>6</sup>	31,7x10 <sup>6</sup> (1,87)☼☼
	à 177°C, Pa	40,7x10 <sup>6</sup>	9,65x10 <sup>6</sup>
	à 177°C, Pa	10,9x10 <sup>6</sup>	10,9x10 <sup>6</sup>
	<u>Module en tension, 90°</u>		
	à température ambiante, Pa	9,65x10 <sup>9</sup>	11x10 <sup>9</sup>
	à 177°C, Pa	9,65x10 <sup>9</sup>	5,86x10 <sup>9</sup>
	à 177°C, Pa	6,9x10 <sup>9</sup>	4,8x10 <sup>9</sup>
	<u>Contraintes en tension, 90°</u>		
35	à température ambiante, $\mu$ m/m	6.570	2.400
	à 1770C, $\mu$ m/m	3100	1.800

TABLEAU 2 (suite)

TESTS		"Tel que"	4 semaines, 71°C; HR 98%	8 semaines, 71°C; RH 98%
5	<u>Résistance limite à la traction, + 45°</u>			
	à température ambiante, Pa	158,6x10 <sup>6</sup>	155,8x10 <sup>6</sup> (1,60)☐☐	153,8x10 <sup>6</sup> (1,59)☐☐
	à 177°C, Pa	108,2x10 <sup>6</sup>	108,9x10 <sup>6</sup>	106,9x10 <sup>6</sup>
	<u>Module en tension, + 45°</u>			
	à température ambiante, Pa	16,7x10 <sup>9</sup>	20,7x10 <sup>9</sup>	17,2x10 <sup>9</sup>
10	à 177°C, Pa	11,2x10 <sup>9</sup>	9,3x10 <sup>9</sup>	9,2x10 <sup>9</sup>
	<u>Contraintes en tension, +45°</u>			
	à temp. ambiante, $\mu$ m/m	22.500	22.600	22.300
	à 177°C, $\mu$ m/m	29.280	30.000	29.000
15	<u>Résistance limite à la traction, 0°</u>			
	à température ambiante, Pa	1578x10 <sup>6</sup>	--	--
	<u>Module en tension, 0°</u>			
	à température ambiante, Pa	150,3x10 <sup>9</sup>	--	--
20	<u>Contraintes en tension, 0°</u>			
	à temp. ambiante, $\mu$ m/m	10.470	--	--

		<u>Tension</u> 0°	<u>Flexion</u> 0°	<u>Tension</u> +45°	<u>Tension</u> 90°
25	Produit composite, masse spécifique, g/cm <sup>3</sup>	1,60	1,60	1,57	1,60
	Produit composite, teneur en vides, %	0,5	-0,9	0,9	-0,9
	Produit composite, volume des fibres, %	68,3	64,8	63,6	64,8
30	Produit composite, produits solides résineux, poids %	25,2	28,6	29,0	28,6

☐☐ immersion sur 12,7 cm à la température de l'essai  
 ☐☐ % gain de poids d'humidité indiqué entre parenthèses.

### 35 Exemple 7

On prépare un ruban pré-imprégné de module élevé, unidirectionnel, à partir d'un câble T 300-6 K constitué de filaments de graphite et fabriqué par Thormel CO, contenant  $28 \pm 3\%$  du système résineux non durci de l'exemple 5, et on le place et le durcit suivant le mode opératoire de l'exemple 6. Les propriétés mécaniques et physiques re-

présentatives sont rapportées dans le tableau suivant :

TABLEAU 3

	<u>"Tel que"</u>
5	<u>Résistance limite en flexion, 0°,</u> à température ambiante, Pa 1847,9x10 <sup>6</sup> à 177°C, Pa 1434,2x10 <sup>6</sup>
	<u>Module en flexion, 0°, à temp. ambiante, Pa</u> 134,45x10 <sup>9</sup> à 177°C, Pa 140x10 <sup>9</sup>
10	<u>Cisaillement horizontal, 0°</u> à température ambiante, Pa 115,8x10 <sup>6</sup> à 177°C, Pa 73,8x10 <sup>6</sup>
	Masse spécifique du produit composite, g/cm <sup>3</sup> 1,59
	Teneur en vides du produit composite, % 0,3
	Volume des fibres du produit composite, % 65,5
15	Produits résineux solides du produit composite, poids % 27,6

Comme le système résineux a une adhésivité adéquate et mouille aisément les fibres, on peut préparer un produit composite à partir de la quantité exacte de résine sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un excès de résine qu'il faut normalement purger hors de l'autoclave au cours du durcissement. C'est là un avantage important, car il élimine la nécessité d'ajouter un tissu purgeur, d'éliminer l'excès de résine, de la main d'oeuvre, etc..

On détermine la résistance à l'humidité en mesurant la variation de poids d'échantillons témoins (0/+45/0) du produit composite de l'exemple 7 résultant d'une exposition pendant cinq semaines à une humidité relative de 75% à 65,6°C ainsi que le pourcentage de variation de poids provoqué par cinq semaines d'exposition au même milieu lorsque des échantillons similaires sont retirés deux fois par semaine et soumis à des pointes thermiques par immersion pendant une minute dans de l'huile à 177°C. L'échantillon est nettoyé et débarrassé de l'huile à l'aide de méthyl éthyl cétone après chaque immersion dans l'huile. Si on se réfère au dessin: le pourcentage de variation de poids entre les deux groupes d'échantillons ne

dépasse pas 0,125% (pourcentage de variation de poids des échantillons plongés dans l'huile au bout de 5 semaines moins le pourcentage de variation de poids des échantillons témoins au bout de cinq semaines).

5 L'échantillon ne présente pas de microcraquelures visibles ni de craquelures dues à des contraintes au cours de la période d'essai.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation représentés et décrits qui n'ont été donnés  
10 qu'à titre d'exemples.

REVENDECATIONS

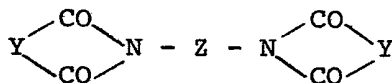
1. Système de résine comprenant en combinaison:  
 une proportion majeure d'un N,N'-bis-imide à insaturation  
 éthylénique; une proportion mineure d'un agent de réticula-  
 5 tion à di-insaturation éthylénique capable de réticula-  
 tion par polymérisation par addition avec le bis-imide  
 à une température comprise entre plus de 38°C et 121°C;  
 de 0 à 15% en poids d'élastomères compatibles qui sont  
 compatibles avec le bis-imide et l'agent de réticulation;  
 10 de 0 à 10% en poids d'un agent de durcissement insaturé  
 trifonctionnel; et de 0 à 5% en poids d'un inhibiteur  
 d'oxydation.

2. Système suivant la revendication 1, caractérisé  
 en ce que le bis-imide est présent en une proportion de  
 15 50 à 95% en poids.

3. Système suivant la revendication 2, caractérisé  
 en ce que l'agent de réticulation est un composé divinyl  
 aryle présent en une proportion de 5 à 35% en poids.

4. Système suivant la revendication 3, caractérisé  
 20 en ce que l'agent de réticulation est du divinyl benzène.

5. Système suivant la revendication 3, caractérisé  
 en ce que le bis-imide est choisi parmi les composés  
 répondant à la formule:



25 dans laquelle Y représente un radical divalent en C2 à C6  
 contenant une double liaison carbone-carbone et Z repré-  
 sente un radical divalent contenant au moins 2 atomes de  
 carbone.

6. Système suivant la revendication 5, caractérisé  
 30 en ce que Y provient d'un acide ou anhydride choisi parmi  
 les acides et anhydrides maléiques, citraconiques et  
 tétrahydrophtaliques.

7. Système suivant la revendication 6, caractérisé  
 en ce que le bis-imide est un maléimide d'une diamine  
 35 choisie parmi l'éthylène diamine, l'hexaméthylène diamine,  
 la phénylène diamine, la triméthylhexaméthylène diamine,

la méthylène dianiline, la toluène diamine, la 4,4'-diphénylméthane diamine, la 4,4'-diphényléther diamine, la 4,4'-diphénysulfone diamine, la 4,4'-dicyclohexaneméthane diamine, la métaxylylène diamine, la 4,4'-diphénylcyclohexane diamine, la 3,3'-diphénysulfone diamine et leurs mélanges.

8. Système suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le bis-imide est un N,N'-bis-maléimide d'un mélange à bas point de fusion contenant une proportion majeure d'au moins une diamine aromatique et une proportion mineure d'au moins une diamine aliphatique.

9. Système suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le mélange contient de 50 à 80% de méthylène dianiline, de 5 à 30% de toluène diamine et de 5 à 25% de triméthyl hexaméthylène diamine.

10. Système suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'élastomère est présent en une proportion de 1 à 6% en poids et est choisi parmi les polyéther sulfones, les époxydes homopolymères linéaires bis-phénoliques et les esters polyacryliques.

11. Système suivant la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent de durcissement est présent en une proportion de 1 à 7% en poids.

12. Système suivant la revendication 11, caractérisé en ce que l'agent de durcissement est de l'isocyanurate de triallyle.

13. Système suivant la revendication 12, caractérisé en ce que l'inhibiteur d'oxydation est présent en une proportion de 0,5 à 3,0% en poids.

14. Système suivant la revendication 13, caractérisé en ce que l'inhibiteur est de l'hydroquinone.

15. Produit composite comprenant, en poids, de 20 à 50% de résine suivant la revendication 1, le restant étant un produit de renforcement fibreux.

16. Produit composite suivant la revendication 15, caractérisé en ce que le produit de renforcement est choisi parmi le carbone, les polyimides, le graphite, l'alcool polyvinylique ou les fibres de verre sous forme de filaments, de fibres ou de tissu.

