(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 553 780**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **83 17218**

(51) Int Cl⁴ : C 08 F 283/12; C 08 G 77/26; C 08 L 83/08 // C 08 J 5/24.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 25 octobre 1983.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 17 du 26 avril 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES.* — FR.

(72) Inventeur(s) : René Dien et Guy Poulain.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Michel Perret, Rhône-poulenc Recherches.

(54) Compositions thermodurcissables à base de prépolymère à groupements imides stables au stockage et procédé de préparation.

(57) Compositions thermodurcissables stables au stockage pour moulage ou obtention de prepregs constitués :

a. Par un prépolymère lui-même obtenu par action d'un ou plusieurs bis-imides et par un dérivé polysiloxanique méthyl phénylé à groupement hydroxylé,

b. Par un ester acrylique d'un composé siloxanique éthoxyphénylé ou par du triallyisocyanurate,

c. Par un dérivé imidazole.

Un procédé particulier permettant d'éviter tout dégagement gazeux pendant la réticulation de la composition est décrit.

FR 2 553 780 - A1

COMPOSITIONS THERMODURCISSABLES A BASE DE PREPOLYMERE A GROUPEMENTS IMIDES STABLES AU STOCKAGE ET PROCEDE DE PREPARATION

La présente invention a pour objet des compositions durcissables à base de prépolymères à groupements imides et siloxaniques et de divers adjuvants permettant l'obtention de compositions stables au stockage, filmogènes à des températures comprises entre 40 et 90°C, collantes à température ambiante et souples.

De très nombreuses compositions ont été décrites dans la littérature présentant chacune des avantages et des inconvénients.

Dans le brevet français 2 460 308 on a décrit des compositions thermodurcissables obtenues à partir de bis-maléimides et de silanes hydroxylés. Ces compositions ne présentent pas de propriétés de souplesse suffisantes pour les applications envisagées. De plus en couche mince, elles ne présentent pas de collant.

Il a maintenant été trouvé des compositions stables au stockage filmogènes à des températures comprises entre 40 et 90°C et de préférence entre 60 et 80°C, collantes à température ambiante et souples.

Par composition stable au stockage on entend une composition qui reste homogène (non cristallisation d'un constituant) et qui n'évolue pas dans le temps.

Par composition filmogène on entend une composition qui est fluide entre 40 et 90°C et peut-être déposée par enduction ou autre méthode classique de dépôt sur un tissu ou un non tissé, un matelas de fibres, un papier transfert, les fibres constituant ces différents supports étant recouvertes de façon continue soit directement soit après transfert.

Par composition collante à température ambiante on entend une composition qui déposée sur le substrat et ramenée à température ambiante permet à ce substrat d'être positionné par simple pression et de tenir en contact dans n'importe quelle position.

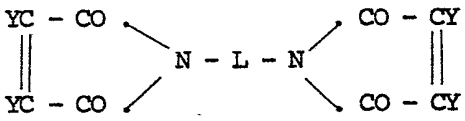
Par composition souple on entend une composition qui déposée sur le substrat n'augmente pas la rigidité dudit substrat, permettant à celui-ci d'épouser les formes des pièces à obtenir qui peuvent être par exemple des pièces de révolution comportant des parties convexes et

concaves, avoir des arrondis et/ou des arêtes.

L'invention a plus précisément pour objet de nouvelles compositions thermodurcissables caractérisées en ce qu'elles sont constituées essentiellement par :

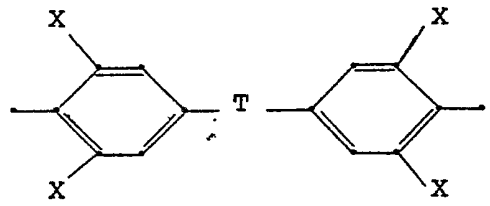
A/ Un prépolymère obtenu par réaction entre 50°C et 300°C de :

a) un bis-imide ou une association de plusieurs bis-imides ou une association de bis-imide et de N-cyclohexylmaléimide, le ou les bis-imides étant choisis parmi ceux de formule :



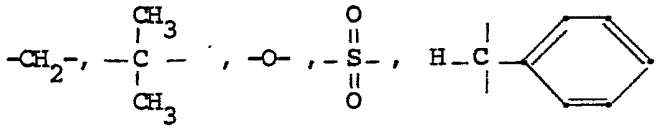
(1)

où Y représente H, CH_3 et le symbole L représente un radical divalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux cyclohexylène, phénylène, tolylène ou diéthyl 2,5 -tolylène et les radicaux de formule :

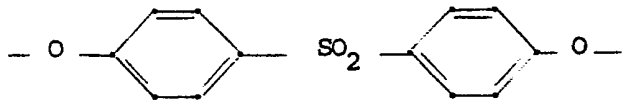


(2)

dans laquelle T représente un groupement :



ou



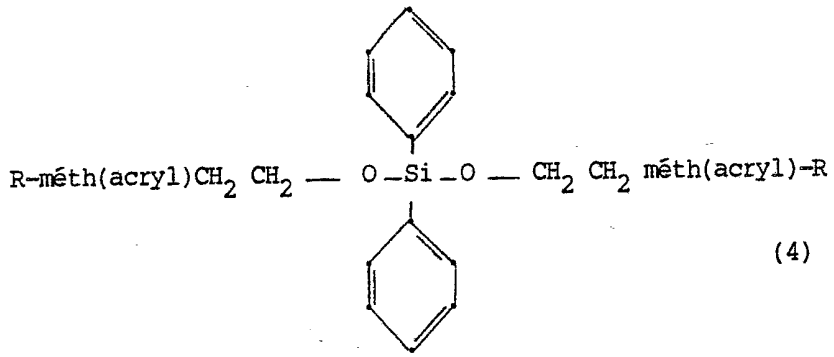
(3)

et X représente H, CH_3, isopropyl,

b) Un composé organosilicique comportant dans sa molécule au moins un groupement hydroxylé lié à un atome de silicium.

B/ Un triallylisocyanurate ou

un ester acrylique d'un composé siloxanique éthoxyphénylé de formule générale :



(4)

R étant un atome d'hydrogène, un radical méthyl ou éthyl.

C/ Un dérivé imidazole.

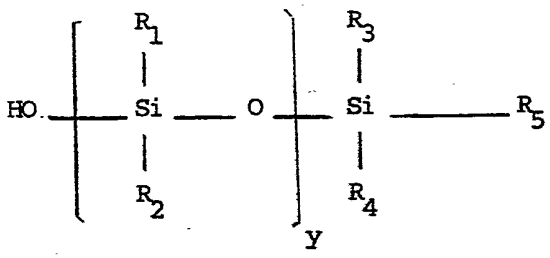
Le bis-imide de formule (1) peut être choisi par exemple parmi :

les N,N'-cyclohexylène bis-maléimides
les N,N'-métaphénylène bis-maléimides
les N,N'-paraphénylène-bis-maléimides
les N,N'-4,4'-diphénylméthane-bis-maléimides
les N,N'-4,4'-diphényléther-bis-maléimides
les N,N'-4,4'-diphénylsulfone-bis-maléimides
les N,N'-tolylène-bis-maléimides
le N,N'-4,4'-triphénylméthane-bis-maléimide
les N,N'-cyclohexyl-bis-phényl-maléimides
le 2,2-propane N,N'-bis-phénylmaléimide
le 1,1-cyclohexane N,N'-bis(maléimide 4-méthyl 3-phényl)
les diéthyl tolylène N,N'-bis-maléimides

Ces bis-imides peuvent être préparés par application de la méthode décrite dans le brevet américain 2 444 536 pour la préparation de

N-arylmaléimides.

Les composés organosiliciques hydroxylés qui entrent dans le cadre de l'invention sont des composés connus répondant à la formule générale (5) suivante :



(5)

dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5, identiques ou différents, représentent :

- un groupement hydroxyle ou un groupement du type $-OR_6$ dans laquelle R_6 peut être un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle ;
- un atome d'hydrogène ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone et pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de chlore ou de fluor ou par un groupement -CN ;
- un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- un radical phényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle et/ou alcoxyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou par un ou plusieurs atomes de chlore ; et y est un nombre entier ou fractionnaire, de 0 à 1000.

Pour un composé organosilicique défini de formule (5), y est en réalité toujours un nombre entier, mais comme il s'agit en l'occurence de composés à structure polymérique (lorsque y est supérieur à 1), on a rarement un seul composé, mais le plus souvent un mélange de composés de même structure chimique, qui différent par le nombre d'unités récurrentes de leur molécule ; cela conduit à une valeur moyenne de y, qui peut être entière ou fractionnaire.

On peut caractériser les composés organosiliciques hydroxylés du type précité par le rapport du poids des groupements hydroxyle qu'ils possèdent au poids total de leur molécule.

Les composés organosiliciques, auxquels on fait appel de préférence pour exécuter la présente invention, sont les composés précités pour lesquels le rapport pondéral des groupements hydroxyle dans la molécule est au moins égal à 0,05 % et de préférence à 0,1 %.

Parmi les composés organosiliciques appartenant à ce groupe préféré, ceux qui conviennent tout particulièrement bien sont les composés de formule (5) dans laquelle :

- R_1, R_2, R_3 et R_4, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle ;
- R_5 représente un groupement hydroxyle ;
- y est un nombre, entier ou fractionnaire, de 0 à 250.

Il s'agit donc de silane-diols lorsque y est égal à 0 ou bien de polysiloxane-diols lorsque y est différent de 0.

Pour leur préparation on peut se reporter à l'ouvrage de W.NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (traduction anglaise de l'Edition allemande de 1968) édité par Academic Press de New-York.

Les composés organosiliciques qui conviennent tout particulièrement bien sont choisis dans le groupe constitué par :

- le diéthylsilane-diol
- le diphénylsilane-diol
- le méthylphénylsilane-diol
- le tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane-diol-1,3
- le diméthyl-1,1 diphényl-3,3 disiloxane-diol-1,3
- le diméthyl-1,3 diphényl-1,3 disiloxane-diol-1,3
- l'hexaméthyl-1,1,3,3,5,5 trisiloxane-diol-1,5
- l'octaméthyl-1,1,3,3,5,5,7,7 tétrasiloxane-diol-1,7
- le décaméthyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9 pentasiloxane-diol-1,9
- le dodécaméthyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11 hexasiloxane-diol-1,11
- le pentaméthyl-1,3,5,7,9 pentaphényl-1,3,5,7,9 pentasiloxane-diol-1,9

ainsi que leurs homologues supérieurs correspondants.

Les composés organosiliciques hydroxylés convenant tout particulièrement bien peuvent également être des mélanges de deux ou plusieurs des composés précités. C'est ainsi que l'on peut utiliser par commodité des huiles ou résines polysiloxaniques hydroxylées du commerce. Ce sont en particulier des huiles polyméthylpolysiloxaniques- α, ω dihydroxylées ayant de 0,2 à 0,3 % en poids de groupements hydroxyle (huile de Rhône-Poulenc 48 V 500), ou 10 à 12 % en poids de groupements hydroxyle (huile de Rhône-Poulenc 48 V 50) ou des huiles ou résines méthylphénylpolysiloxaniques- α, ω dihydroxylées ayant 4,5 % à 5 % en poids de groupements hydroxyle (huile 50606 de Rhône-Poulenc) ou de 7,5 à 8,5 % en poids de groupements hydroxyle (résine 50305 de Rhône-Poulenc) ; ces huiles ou résines du commerce sont données à titre d'exemple, mais il en existe d'autres pouvant convenir tout aussi bien.

Dans les prépolymères selon l'invention préparés à partir d'un bis-imide (I) et d'un composé organosilicique hydroxylé (5), on choisit les quantités de réactifs de manière à avoir un rapport pondéral :

$$\frac{\text{composé organosilicique hydroxylé}}{\text{bis-imide + composé organosilicique hydroxylé}}$$

compris entre 5 % et 80 %.

De manière habituelle, on utilise un rapport pondéral compris entre 10% et 50%.

Une autre façon de définir les proportions relatives de bis-imide et de composé organosilicique hydroxylé consiste à indiquer le rapport entre le nombre de fonctions hydroxyle du composé organosilicique et le nombre de groupements imide du bis-imide. Ce rapport est, en général, compris entre 0,003 et 10, et se situe, de manière préférentielle, entre 0,01 et 2.

Dans les compositions selon l'invention, on utilise généralement des quantités de bis-imide qui représentent de 60 à 90 % en poids du prépolymère A et des quantités de composé organosilanique hydroxylé qui représentent de 10 à 40 % en poids du prépolymère A.

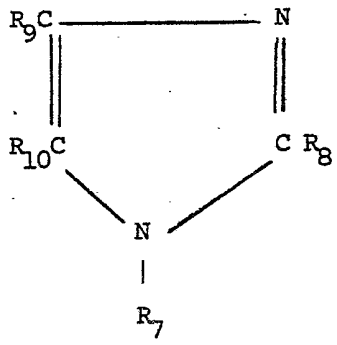
L'ester acrylique de formule (4) est un ester acrylique ou méthacrylique qui peut être substitué ou non sur le radical acrylique par

un radical méthyl ou éthyle.

On préférera le diméthylacrylate de diphényldiéthoxysilane. Cet ester sera mis en oeuvre à un taux compris entre 10 et 20 % en poids par rapport à la composition totale.

Le triallylisocyanurate sera aussi utilisé à un taux compris entre 10 et 20 % en poids par rapport à la composition totale.

Le dérivé imidazole C répond à la formule générale :



(6)

dans laquelle R_7, R_8, R_9 et R_{10}, identiques ou différents, représentent : un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, vinyle, phényle, nitro, R_9 pouvant former avec R_{10} et les atomes de carbone auxquels sont liés ces radicaux un cycle unique comme par exemple un cycle benzénique.

Comme exemples spécifiques de dérivés imidazole, on peut citer, en particulier, l'imidazole ou glyoxaline, le méthyl-1 imidazole, le méthyle-2 imidazole, le diméthyl-1,2 imidazole, le vinyl-1 imidazole, le vinyl-1 méthyl-2 imidazole, le benzimidazole.

Le dérivé imidazole est utilisé en quantités catalytiques. Selon la nature du dérivé imidazole et selon la vitesse de polymérisation souhaitée au stade de la mise en oeuvre, on utilise le dérivé imidazole à un taux compris entre 0,05 et 3 % en poids par rapport à la composition totale.

Divers adjuvants peuvent être incorporés dans les compositions selon l'invention. Ces adjuvants habituellement utilisés et bien connus de l'homme de l'art peuvent être par exemple des stabilisants ou des inhibiteurs de dégradation, des lubrifiants ou des agents de démoulage,

des colorants ou des pigments, des charges pulvérulentes ou en particules comme des silicates, des carbonates, le kaolin, la craie, le quartz pulvérisé, le mica ou des microbilles de verre...

On peut aussi incorporer des adjuvants modifiant la structure physique du produit obtenu comme par exemple des agents porogènes ou des renforçants fibreux ; fibrilles de carbone, de polyimide, de polyamides aromatiques, whiskers, etc....

Le procédé de fabrication est tel que la résine (prépolymère) prête à l'emploi présente suffisamment de souplesse et de collant en couche mince. En outre pour obtenir un matériau homogène après stratification, les réactions génératrices de composés très volatils aux températures de cuisson doivent être peu importantes. Dans ce but, lorsque l'on part d'un silane diol il est souhaitable de réaliser d'abord la plus grande partie de la réaction d'oligomérisation donnant de l'eau comme sous-produit ; cette eau peut être éliminée plus facilement en cours de fabrication de la résine.

Tout d'abord on réalise un mélange intime des composés à groupements maléimides et du composé organosilicique hydroxylé. Pour éviter une homopolymérisation prématurée des maléimides qui conduirait à une résine trop visqueuse, le mélange maléimide + silane hydroxylé est fondu en absence de catalyseur à une température au plus égale à la température de fusion du maléimide le plus difficile à liquéfier. Si l'on part d'un composé organosilanique riche en groupements hydroxylé susceptible de donner des enchaînements siloxaniques avec addition des OH sur les doubles liaisons maléimides, le mélange est maintenu fondu de façon à réaliser une partie de l'oligomérisation du silane diol. De préférence on chauffera ce composé à environ 150°C jusqu'à ce que 40 % environ, des groupements hydroxyles initiaux aient disparu lors de l'oligomérisation de ce composé. On pourra, à titre de variante réaliser cette oligomérisation avant introduction des composés à groupement maléimides.

Le catalyseur est ajouté au mélange bien agité de façon à permettre une dispersion rapide du catalyseur. Lorsque le catalyseur est particulièrement actif, pour éviter son encapsulation dans le réseau polymérique qu'il engendre, il est souhaitable de l'ajouter dans un

diluant compatible avec le milieu réactionnel. On a trouvé qu'il pouvait être intéressant d'utiliser comme diluant tout ou partie du triallyisocyanurate mis en oeuvre dans la composition.

Le mélange est dégazé pour éliminer les volatils contre-indiqués pour la préparation des stratifiés. L'agent de pégosité est ajouté en dernier et la résine est coulée immédiatement aprés homogénéisation.

Les compositions peuvent être mises en oeuvre par des opérations de moulage ou d'imprégnation. Elles peuvent être utilisées pour la réalisation de revêtements, de collages, de stratifiés et matériaux composites renforcés. Le matériau de renforcement peut être, sous forme de nappes tissées ou non tissées, d'éléments unidirectionnels ou de fibres coupées naturelles ou synthétiques tels que les filaments ou fibres de verre, de bore, de carbone, de tungstène, de silicium, de polyamide-imides ou polyamides aromatiques. Les compositions présentent un intérêt tout particulier pour l'obtention d'articles intermédiaires préimprégnés sans solvant. L'imprégnation du matériau fibreux peut être effectuée par application des techniques usuelles telles que l'immersion, l'enduction au racle ou au rideau ou l'imprégnation par transfert. Le film transférable et les articles préimprégnés peuvent être utilisés directement ou bien être emmagasinés en vue d'un emploi ultérieur ; ils conservent remarquablement leurs propriétés au cours d'un stockage au froid entre 0 et 10°C.

Les matériaux imprégnés sont utilisables pour la réalisation de pièces ayant des formes et des fonctions variées dans de nombreuses industries comme par exemple dans l'aéronautique. Ces pièces qui peuvent être des pièces de révolution sont obtenues par placage de plusieurs couches de préimprégnés sur une forme ou un support.

On effectue ensuite la réticulation dans les conditions technologiques habituelles relatives aux matériaux composites et en particulier à des températures comprises entre 100 et 300°C.

On peut utiliser aussi les préimprégnés comme renforts ou moyens de réparation de pièces détériorées.

Mais il est aussi possible de concevoir des pièces selon les techniques de l'enroulement filamentaire avec ou sans support, ou de l'injection moulage ou de la pultrusion.

On peut ainsi obtenir des produits conformés à haute résistance mécanique et thermique.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif de l'invention :

EXEMPLE 1 :

Dans un réacteur équipé d'un agitateur et d'un dispositif de dégazage et placé dans un bain d'huile thermostaté à 160°C, on introduit en 24 mn un mélange de :

- 420 g de N,N',4,4'-diphénylméthane bis-maléimide,
- 280 g de N,N',2,4-tolylène bis-maléimide et
- 300 g de diphénylsilanediol.

Le mélange est agité durant 26 mn jusqu'à l'obtention d'une masse homogène. La masse réactionnelle est refroidie à 123°C. On introduit :

- 0,500 g d'imidazole sous forme d'une solution à 25 % dans la N-vinylpyrrolidone. Après 1 mn d'agitation on dégaze sous pression réduite de 400 Pa pendant 4 mn. Le mélange limpide est coulé à température ambiante, en couche mince. La résine s'écaille et n'a aucun collant. Maintenue fondue elle commence à cristalliser après 1h45 à 90°C.

EXEMPLE 2 :

On reproduit l'exemple précédent jusqu'à l'addition du catalyseur. On agite 1mn à 120°C sous pression atmosphérique. Puis 20 mn sous pression réduite en refroidissant à 90°C. On ajoute alors :

- 109,5 g de composé siloxane éthoxyphénylé commercialisé par RHONE-POULENC sous l'appellation SILANE 186. Après 2 mn d'homogénéisation la résine est coulée en film mince, déposée sur un papier siliconé (papier transfert pouvant permettre le report de la résine sur un tissu de verre, de carbone ou autre). La résine est souple et collante à température ambiante.

EXEMPLE 3 :

Dans un patouillet de 10 l chauffé par double enveloppe et muni d'une agitation de type à ancre tournant à 85 T/mn on charge :

- 824 g de diphénylsilanediol.

Après 5 mn d'agitation, la température de la double enveloppe

étant réglée à 160°C, on charge à vitesse uniforme en 35 mn un mélange pulvérulent comprenant :

- 3 700 g de bis-maléimido 4,4'-diphénylméthane,
- 2 467 g de 2,4-tolylène-bis-maléimide,
- 1 819 g de diphénylsilanediol.

En fin de charge le mélange pâteux est à une température de 136°C. Après 9 mn d'agitation la température est de 158°C et le mélange est complètement liquide. Durant 20 mn on laisse se réaliser une oligomérisation partielle du silanediol : la température est maintenue à 152°C. On abaisse la température à 125° C en 13 mn. La masse réactionnelle est alors dégazée pour éliminer l'eau formée. Cette opération dure 22 mn à une température de 122° C $\pm$ 3°C la pression étant ramenée progressivement à 266 Pa.

On ajoute en 2 mn une solution contenant:

- 6,17 g d'imidazole,
- 18,53 g de N-Vinylpyrrolidone.

On remet sous vide durant 7 mn à une pression de 660 Pa et à une température de 123°C. On ajoute 1 562,3 g de triallylisocyanurate et on homogénéise durant 2 mn. Les volatils susceptibles d'être présents dans le TAIC sont éliminés par mise sous vide durant 3 mn sous une pression d'environ 660 Pa à une température de 108° C. La résine est soutirée.

La composition présente un temps de gel à :

150° C de 70 mn
160° C de 47 mn
170° C de 32 mn
180° C de 20 mn

On mesure sa viscosité fondue sur viscosimètre à mobile tournant avec un gradient de 104 sec^{-1}. A 90°C elle est de 6,4 poises.

On mesure l'évolution de la viscosité à 90° C. En 2 heures elle passe à 8,5 poises. La résine reste parfaitement limpide.

Le taux de doubles liaisons maléimides dans la résine prête à l'emploi représente 92,3 % des doubles liaisons initialement chargées. L'oligomérisation du diphénylsilanediol peut être évaluée d'après la quantité d'eau piégée au cours des dégazages. Elle correspond à la transformation de 46,5 % des groupes hydroxyles en liaisons siloxaniques.

Si on dépose une couche d'environ 13/100 mm sur un papier transfert, on constate que l'on a un dépôt brillant, souple et collant. Conservé à température ambiante et à un EH egal ou inférieur à 50 % , l'enduit est encore souple et collant après 12 jours.

EXEMPLE 4

Avec la résine préparée à l'exemple 3 on imprégne par dépôt de la résine fondue un tissu de fibres de carbone à haute résistance. Ce tissu a une masse de 285 g/m^2; On dépose entre 230 et 250 g de résine par m^2.

Après enduction le préinprégné a été conservé à 5°C pendant 30 jours.

On découpe des échantillons de 30 x 30 cm. On empile 7 couches de préimprégnés (fils de chaîne et de trame étant disposés parallélement entre eux).

La polymérisation a été réalisée par la technique du sac à vide à 250°C sous une pression de 50.10^4 Pa. Le composite subit enfin une post cuisson de 24 h à 250°C. Les plaques obtenues ont une épaisseur de 3,15 mm et un taux de résine d'environ 42 %.

On découpe dans ces plaques des éprouvettes de 105 x 25 x 2,15 mm et on mesure à 20°C et à 240°C les caractéristiques mécaniques de ces éprouvettes. Pour les tests à 240°C le temps de montée en température est de 10 minutes. Il est suivi d'un palier à 240°C de 15 minutes.

On mesure la contrainte à la rupture en flexion ainsi que le module en flexion sur les éprouvettes placées sur des appuis inférieurs distants de 70 mm, la vitesse de déplacement du poinçon étant de 1mm/mn.

On obtient les résultats suivants exprimés en MPa :

Température de l'essai	Contrainte à la rupture	Module d'élasticité
20°C	680	53 400
240°C	510	53 000

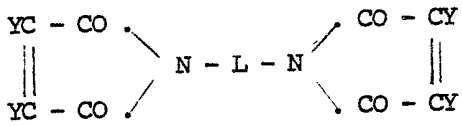
On constate que la contrainte à la rupture en flexion ne varie que très peu à 240°C par rapport à 20°C et que les modules d'élasticité sont sensiblement les mêmes à froid et à chaud.

REVENDICATIONS

1/ Compositions thermodurcissables caractérisées en ce qu'elles sont constituées essentiellement par réaction de :

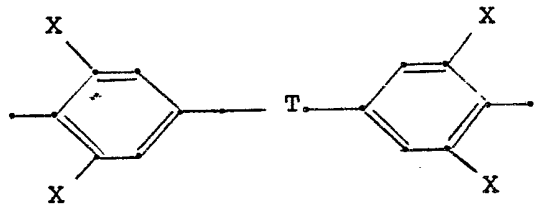
A/ Un prépolymère obtenu par réaction de :

a) un bis-imide ou une association de plusieurs bis-imides ou une association de bis-imide et de N-cyclohexylmaléimide, le ou les bis imides étant choisis parmi ceux de formule :



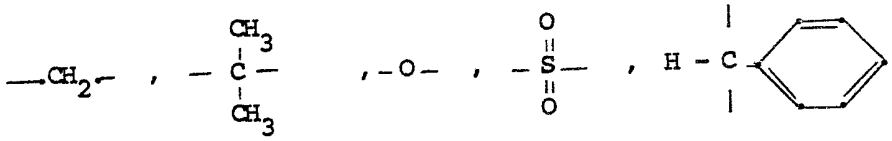
(1)

Où Y représente H, CH_3 et le symbole L représente un radical divalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux cyclohexylène, phénylène, tolylène ou diéthyl 2,5 -tolylène et les radicaux de formule :

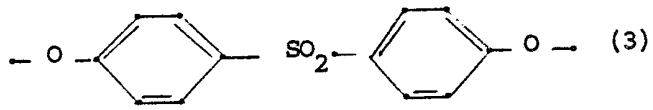


(2)

dans laquelle T represente un groupement :



ou



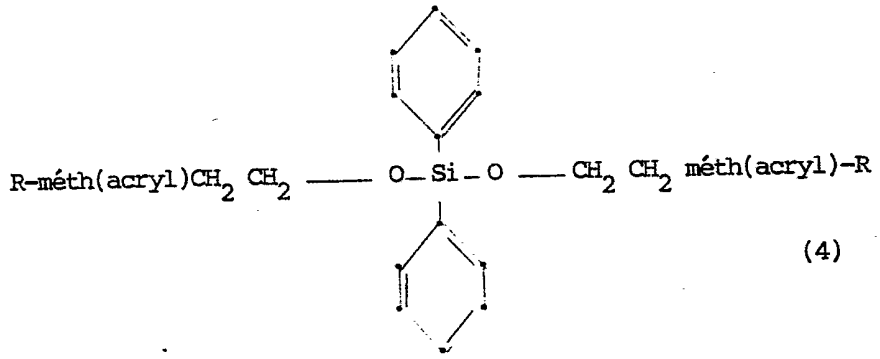
(3)

et X représente H, CH_3, isopropyl

b) un composé organosilicique comportant dans sa molécule au moins un groupement hydroxylé lié à un atome de silicium.

B/ Un triallylisocyanurate ou

un ester acrylique d'un composé siloxanique éthoxyphénylé de formule générale :



(4)

R étant un atome d'hydrogène, un radical méthyl ou éthyl.

C/ Un dérivé imidazole.

2/ Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que le bis imide de formule (1) est le N, N', 4, 4' diphénylméthanebismaléimide et/ou le 2, 4'tolylènebismaléimide.

3/ Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que le composé b est le diphénylsilanediol.

4/ Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que le prépolymère A est constitué par 60 à 90 % en poids de composé bisimide et de 10 à 40 % en poids de composé organosilanique.

5/ Compositions selon la revendication 1 caractérisées en ce que le composé B représente de 10 à 20 % en poids de la composition totale et que le composé C représente de 0,05 à 3 % en poids de la composition totale.

6/ Procédé de préparation de composition selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on réalise un mélange intime des composés à groupement maléimide et du composé organosilicique hydroxylé, que l'on fond le mélange à une température au plus égale à la température de fusion du maléimide le plus difficile à liquéfier, puis que l'on ajoute le dérivé imidazole préalablement dissout dans un diluant, sous forte agitation, puis que l'on dégaze rapidement et enfin que l'on ajoute le triallylisocyanurate ou l'ester acrylique de composé siloxanique éthoxyphénylé et que l'on coule la résine immédiatement après homogénéisation.

7/ Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce qu'antérieurement au mélange intime des composés à groupements maléimides et du composé organosilicique hydroxylé, on chauffe ce dernier produit à 150°C environ jusqu'à ce que 40 % au moins des groupements hydroxylés initiaux aient disparu.

8/ Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le composé imidazole est dissous dans le triallylisocyanurate.

9/ Produits conformés obtenus à partir de compositions selon les revendications 1 à 5.