



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 G 77/00  
C 08 G 73/10

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪ **641 478**

⑳ Numéro de la demande: 3534/79

⑦③ Titulaire(s):  
Rhône-Poulenc Industries, Paris 8e (FR)

㉒ Date de dépôt: 12.04.1979

③① Priorité(s): 13.04.1978 FR 78 11450

⑦② Inventeur(s):  
Robert Cassat, Ternay (FR)  
Bruno Vignando, Saint-Fons (FR)

㉔ Brevet délivré le: 29.02.1984

④⑤ Fascicule du brevet  
publié le: 29.02.1984

⑦④ Mandataire:  
Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ **Procédé de préparation de polymères à groupements imide.**

⑤⑦ On décrit un procédé de préparation de polymères à groupements imide. Ces polymères résultent de la réaction des composés suivants:

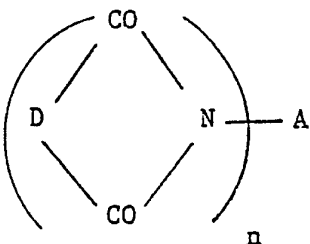
- a) un oligoimide et b) un composé organosilicique hydroxylé,
- ou bien: a) un oligoimide, b) une polyamine, et c) un composé organosilicique hydroxylé.

Ces polymères sont utilisables pour la réalisation de revêtements, d'objets moulés, de stratifiés ou d'articles à structure cellulaire.

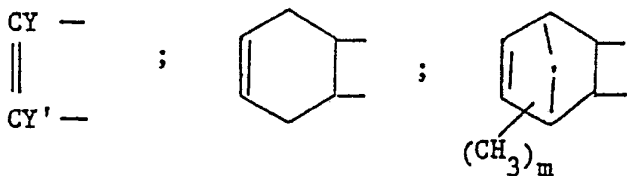
REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation de polymères à groupements imide, caractérisé en ce que l'on fait réagir:

- A) un réactif à fonctions imide choisi parmi:
  - a) un oligo-imide de formule générale (I):



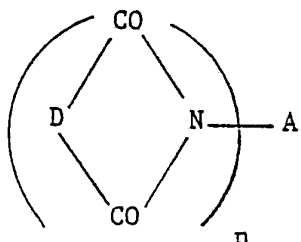
dans laquelle D représente un radical divalent de formule:



où Y et Y', identiques ou différents, représentent H, CH<sub>3</sub> ou Cl et m est égal à 0 ou 1;

le symbole A représente un radical organique de valence n renfermant jusqu'à 50 atomes de carbone et n représente un nombre au moins égal à 1,5 et au plus égal à 5, soit:

- b) le mélange
  - d'un oligo-imide de formule générale:



dans laquelle D, A et n possèdent les significations indiquées ci-avant, et

- d'une polyamine de formule générale (II):

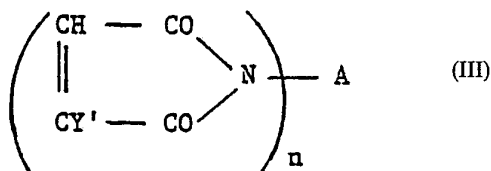


dans laquelle G est un radical organique de valence z et z est un nombre entier au moins égal à 2, ou

le produit de la réaction dudit oligo-imide (I) et de ladite polyamine (II) avec

- B) un composé organosilicique comportant dans sa molécule au moins un groupement hydroxyle lié à un atome de silicium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oligo-imide est un maléimide de formule (III):



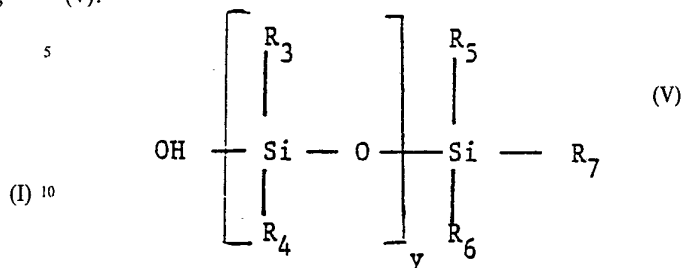
dans laquelle Y', A et n ont les significations indiquées dans la revendication 1.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la polyamine est une diamine biprimaire de formule (IV):



dans laquelle le symbole Q représente l'un des radicaux que représente le symbole A.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé organosilicique (B) répond à la formule générale (V):



dans laquelle R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, identiques ou différents, représentent:

- un groupement hydroxyle ou un groupement —OR<sub>8</sub> dans lequel R<sub>8</sub> 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 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 alcoxyde 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.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé organosilicique de formule (V) comporte un rapport pondéral des groupements hydroxyle dans la molécule au moins égal à 0,05 et de préférence à 0,1%.

6. Procédé selon les revendications 4 et 5, caractérisé en ce que, dans la formule (V):

- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, 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<sub>7</sub> représente un groupement hydroxyle, et y est un nombre entier ou fractionnaire de 0 à 250.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on chauffe le mélange du réactif A et du composé B à une température comprise entre 50 et 300°C.

8. Procédé selon la revendication 7, consistant à chauffer le mélange constitué d'oligo-imide et de composé organosilicique hydroxylé, caractérisé en ce que les quantités des réactifs sont choisies de manière que le rapport pondéral

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

soit compris entre 5 et 80% et de préférence entre 10 et 50%.

9. Procédé selon la revendication 7, consistant à chauffer le mélange oligo-imide + polyamine + composé organosilicique hydroxylé, caractérisé en ce que les quantités des réactifs sont choisies de manière que:

- le rapport pondéral

$$\frac{\text{composé organosilicique hydroxylé}}{\text{mélange des réactifs}}$$

soit compris entre 5 et 80% et de préférence entre 10 et 50%,

- le rapport du nombre de fonctions hydroxyle du composé organosilicique hydroxylé au nombre de fonctions amine de la polyamine soit compris entre 0,005 et 40 et de préférence entre 0,01 et 10.

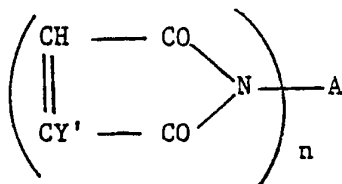
10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à chauffer les réactifs pour former, dans un premier temps, un prépolymère (P) présentant un point de ramollissement compris entre 50 et 200°C, puis à provoquer le durcissement du pré-

polymère (P) par chauffage à une température comprise entre 150 et 300°C.

11. Procédé selon les revendications 7, 9 et 10, caractérisé en ce qu'il consiste à former, à partir de tout ou partie de l'oligo-imide et de la polyamine, à raison de 1,2 à 5 groupements imide par fonction amine, un prépolymère (PP) ayant un point de ramollissement compris entre 50 et 200°C, puis à mélanger ce prépolymère (PP) avec le composé organosilicique hydroxylé et éventuellement le restant de l'oligo-imide et de la polyamine pour obtenir le prépolymère (P).

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'on fait réagir:

- a) un prépolymère (PP), de point de ramollissement compris entre 50 et 200°C, résultant de la réaction
- d'un oligo-imide de formule (III):



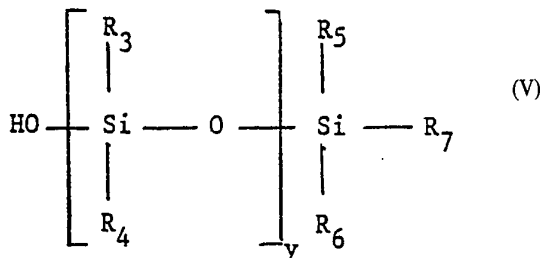
dans laquelle Y' représente H, CH<sub>3</sub> ou Cl, le symbole A représente un radical organique de valence n renfermant jusqu'à 50 atomes de carbone et n représente un nombre au moins égal à 1,5 et au plus égal à 5, avec

- une polyamine de formule (IV):



dans laquelle le symbole Q représente l'un des radicaux que représente le symbole A,

- à raison de 1,2 à 5 groupements imide par fonction amine, avec
- b) un composé organosilicique hydroxylé de formule (V):



dans laquelle

- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 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<sub>7</sub>, représente un groupement hydroxyle,
- y est un nombre entier ou fractionnaire de 0 à 250,
- ce composé organosilicique représentant de 5 à 80% et de préférence de 10 à 50% du poids de la totalité des réactifs oligo-imide + polyamine + composé organosilicique hydroxylé.

13. Utilisation des polymères obtenus par le procédé selon la revendication 1 pour la fabrication d'articles conformés.

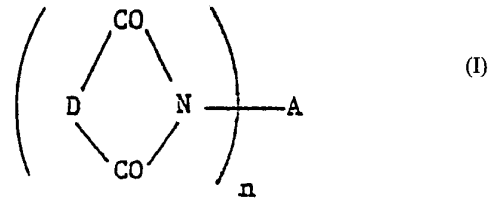
La présente invention concerne un procédé de préparation de nouveaux polymères thermostables à groupements imide, ainsi que leur utilisation pour la fabrication d'articles conformés.

On sait, d'après le brevet français N° 1555564, que l'on peut obtenir des polymères therm durcissables en faisant réagir un bis-imide d'acide dicarboxylique insaturé avec une diamine biprimaire. Le durcissement à la chaleur de ces polymères donne des résines thermostables.

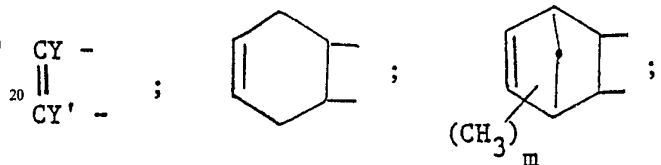
Il a maintenant été trouvé de nouveaux polymères à groupements imide qui présentent, par rapport aux polymères de ce type connus jusqu'ici, une tenue au vieillissement améliorée.

Selon la présente invention, les nouveaux polymères sont préparés par réaction de:

- 1) un réactif à fonction imide choisi parmi:
  - a) un oligo-imide de formule générale:

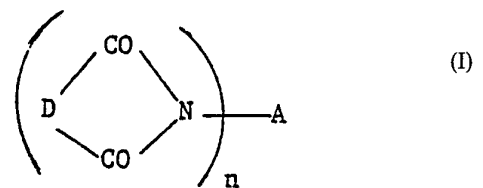


dans laquelle D représente un radical divalent de formule:



où Y et Y', identiques ou différents, représentent H, CH<sub>3</sub> ou Cl et m est égal à 0 ou 1, le symbole A représente un radical organique de valence n renfermant jusqu'à 50 atomes de carbone et n représente un nombre au moins égal à 1,5 et au plus égal à 5;

- soit: b) le mélange
- d'un oligo-imide de formule générale (I):



dans laquelle D, A et n possèdent les significations indiquées ci-avant, et

- d'une polyamine de formule générale (II):

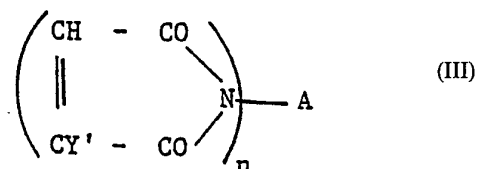


dans laquelle G est un radical organique de valence z et z est un nombre entier au moins égal à 2, ou

le produit de la réaction dudit oligo-imide (I) et de ladite polyamine (II) avec

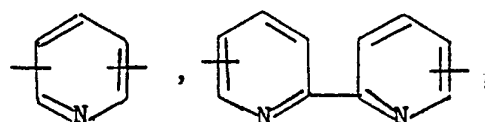
- 2) un composé organosilicique comportant dans sa molécule au moins un groupement hydroxyle lié à un atome de silicium.

S'agissant des oligo-imides, on fait appel, de manière préférentielle, à des maléimides de formule générale:



dans laquelle Y', A et n ont les significations données précédemment.

Dans les formules (I) et (III) précitées, le symbole A peut désigner un radical alcoylène ayant moins de 13 atomes de carbone, un radical phénylène, cyclohexylène, un des radicaux de formule:



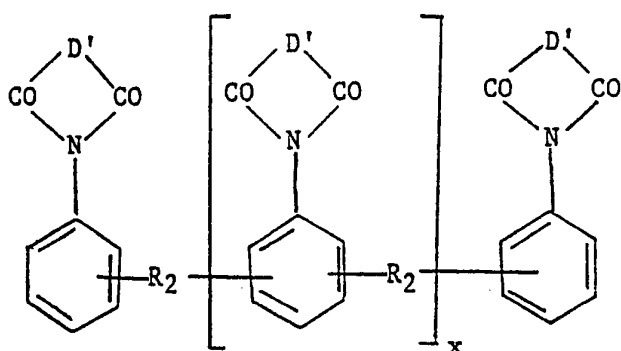


Ces bisimides peuvent être préparés par application des méthodes décrites dans le brevet américain N° 3018290 et le brevet anglais N° 1137592.

Comme exemples spécifiques des monomaléimides utilisables, on peut indiquer le N-phénylmaléimide, le N-phénylméthylmaléimide, le N-phénylchloromaléimide, le N-p-chlorophénylmaléimide, le N-p-méthoxyphénylmaléimide, le N-p-méthylphénylmaléimide, le N-p-nitrophénylmaléimide, le N-p-phénoxyphénylmaléimide, le N-p-phénylaminophénylmaléimide, le N-p-phénoxycarbonylphénylmaléimide, le maléimido-1 acétoxy succinimido-4 benzène, le maléimido-4 acétoxy succinimido-4' diphenylméthane, le maléimido-4 acétoxy succinimido-4' diphenyléther, le maléimido-4 acétamido-4' diphenyléther, le maléimido-2 acétamido-6 pyridine, le maléimido-4 acétamido-4' diphenylméthane, le N-p-phénylcarbonylphénylmaléimide.

Ces mono-imides peuvent être préparés par application de la méthode décrite dans le brevet américain N° 2444536 pour la préparation de N-arylmaléimide.

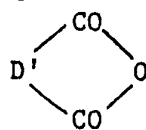
Comme exemples de maléimide (III), on peut également citer les oligomères à groupements imides de formule générale:



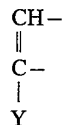
dans laquelle x représente un nombre allant de 0,1 à 2 environ, le symbole  $R_2$  représente un radical hydrocarboné divalent, ayant de 1 à 8 atomes de carbone, qui dérive d'un aldéhyde ou d'une cétone de formule générale:



dans laquelle l'atome d'oxygène est lié à un atome de carbone du radical  $R_2$ , le symbole  $D'$  représente un radical organique divalent possédant de 2 à 24 atomes de carbone, dont les valences sont portées par des atomes de carbone adjacents et qui dérive d'un anhydride interne de formule générale:



une proportion d'au moins 60% environ des radicaux  $D'$  représentant un radical de formule:

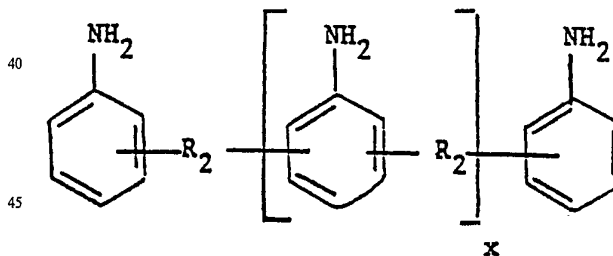


dans laquelle le symbole Y possède la signification donnée précédemment, les radicaux  $D'$  éventuellement restants pouvant notamment représenter un radical alcoylène, cycloalcoylène, aromatique carbo- ou hétérocyclique. La préparation de ces oligomères à groupements imide est décrite dans la demande de brevet allemand N° 2230874.

S'agissant de la polyamine de formule générale  $G(NH_2)_z$ , on utilise en particulier une diamine biprimaire de formule générale:  $H_2N-Q-NH_2$  (IV) dans laquelle le symbole Q peut représenter l'un des radicaux divalents que représente le symbole A.

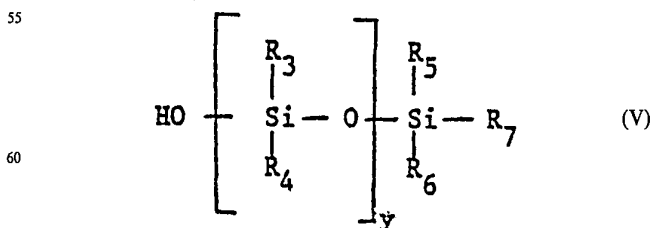
A titre d'illustration des polyamines qui peuvent convenir dans le cadre de l'invention, on citera: le diamino-4,4' dicyclohexylméthane, le diamino-1,4 cyclohexane, le diamino-2,6 pyridine, la métaphényl-

ènediamine, la paraphénylènediamine, le diamino-4,4' diphenylméthane, le bis(amino-4 phényl)-2,2 propane, la benzidine, l'oxyde de diamino-4,4' phényle, le sulfure de diamino-4,4' phényle, la diamino-4,4' diphenylsulfone, l'oxyde de bis(amino-4 phényl)-méthylphosphine, l'oxyde de bis(amino-4 phényl)phénylphosphine, la N,N-(amino-4 phényl)méthylamine, le diamino-1,5 naphthalène, la métaxylylènediamine, la paraxylylènediamine, le bis(paraaminophényl)-1,1 phtalane, l'hexaméthylènediamine, le diamino-6,6' bipyridyle-2,2', la diamino-4,4' benzophénone, le diamino-4,4' azobenzène, le bis(amino-4 phényl)phénylméthane, le bis(amino-4 phényl)-1,1 cyclohexane, le bis(amino-4 méthyl-3 phényl)-1,1 cyclohexane, le bis-(m-aminophényl)-2,5 oxadiazole-1,3,4, le bis-(p-aminophényl)-2,5 oxadiazole-1,3,4, le bis-(m-aminophényl)-2,5 thiazolo-(4,5-d)-thiazole, le di-(m-aminophényl)-5,5' bis(oxadiazolyle-1,3,4)-2,2', le bis-(p-aminophényl)-4,4'-bithiazole-2,2', le m-bis-[(p-aminophényl-4)-thiazolyl-2]-benzène, le bis-(m-aminophényl)-2,2' bibenzimidazole-5,5', le diamino-4,4' benzanilide, le diamino-4,4' benzoate de phényle, la N,N'-bis(amino-4 benzoyl)p-phénylènediamine, le bis-(m-aminophényl)-3,5-phényl-4 triazole-1,2,4, le N,N'-bis-(p-aminobenzoyl) diamino-4,4'-diphenylméthane, le bis-p-(amino-4 phénoxy)carbonyl)benzène, le bis-p-(amino-4 phénoxy)benzène, le diamino-3,5 triazole-1,2,4, le bis(amino-4 phényl)-1,1 phényl-1 éthane, la bis(amino-4 phényl)-3,5 pyridine, le triamino-1,2,4 benzène, le triamino-1,3,5 benzène, le triamino-2,4,6 toluène, le triamino-2,4,6 triméthyl-1,3,5 benzène, le triamino-1,3,7 naphthalène, le triamino-2,4,4' diphenyle, le triamino-2,4,6 pyridine, le triamino-2,4,4' oxyde de phényle, le triamino-2,4,4' diphenylméthane, le triamino-2,4,4' diphenylsulfone, la triamino-2,4,4' benzophénone, le triamino-2,4,4' méthyl-3 diphenylméthane, la N,N,N-tri(amino-4 phényl)amine, le tri(amino-4 phényl)méthane, le triamino-4,4,4'' orthophosphate de phényle, l'oxyde de tri(amino-4 phényl)phosphine, le triamino-3,5,4' benzanilide, la mélamine, la tétraamino-3,5,3',5' benzophénone, le tétraamino-1,2,4,5 benzène, le tétraamino-2,3,6,7 naphthalène, la diamino-3,3' benzidine, le tétraamino-3,3',4,4' oxyde de phényle, le tétraamino-3,3',4,4' diphenylméthane, la tétraamino-3,3',4,4' diphenylsulfone, la bis(diamino-3,4 phényl)-3,5 pyridine, les oligomères de formule moyenne:



dans laquelle  $R_2$  et x possèdent la signification donnée précédemment. Ces oligomères à groupements amine peuvent être obtenus selon des procédés connus tels que ceux qui sont décrits dans les brevets français Nos 1430977, 1481935 et 1533696.

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



dans laquelle  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent:

— un groupement hydroxyle ou un groupement du type  $-OR_8$  dans lequel  $R_8$  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 alcoyle 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 (V), y est en réalité toujours un nombre entier mais, comme il s'agit en l'occurrence 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 diffèrent 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 (V) dans laquelle:

— R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un radical phényle;

— R<sub>7</sub> représente un groupement hydroxyle;

— y est un nombre, entier ou fractionnaire, de 0 à 250.

Il s'agit donc de silanediols lorsque y est égal à 0 ou bien de polysiloxanediols 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'édition 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 diéthylsilanediol,
  - le diphenylsilanediol,
  - le méthylphénylsilanediol,
  - le tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxanediol-1,3,
  - le diméthyl-1,1 diphenyl-3,3 disiloxanediol-1,3,
  - le diméthyl-1,3 diphenyl-1,3 disiloxanediol-1,3,
  - l'hexaméthyl-1,1,3,3,5,5 trisiloxanediol-1,5,
  - l'octaméthyl-1,1,3,3,5,5,7,7 tétrasiloxanediol-1,7,
  - le décaméthyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9 pentasiloxanediol-1,9,
  - le dodécaméthyl-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11 hexasiloxanediol-1,11,
  - le pentaméthyl-1,3,5,7,9 pentaphényl-1,3,5,7,9 pentasiloxanediol-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- $\alpha,\omega$  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- $\alpha,\omega$  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'exemples, mais il en existe d'autres pouvant convenir tout aussi bien.

Pour la préparation des polymères selon l'invention, il doit être entendu que l'on peut utiliser un mélange d'oligo-imides ainsi qu'un mélange de composés organosiliciques hydroxylés. De même, par le terme polyamine, on peut également désigner des mélanges de polyamines de même fonctionnalité ou bien encore des mélanges de polyamines dont au moins deux possèdent des fonctionnalités différentes. On utilise généralement une ou plusieurs diamines biprimaires éventuellement en association avec une ou plusieurs polyamines de fonctionnalité supérieure pouvant représenter en poids jusqu'à 50% du poids des diamines engagées.

Dans la description de l'invention, le terme oligo-imide, le terme polyamine et le terme composé organosilicique hydroxylé englobent donc aussi bien chaque composé de ce type que des mélanges d'oligo-imides, de polyamines ou de composés organosiliciques hydroxylés.

Lorsque les polymères selon l'invention sont préparés à partir d'un oligo-imide (I) et d'un composé organosilicique hydroxylé (V) (variante 1), on choisit les quantités de réactifs de manière à avoir un rapport pondéral composé

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

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 d'oligo-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 de l'oligo-imide. Ce rapport est en général compris entre 0,0003 et 10 et se situe de manière préférentielle entre 0,001 et 2.

Lorsque les polymères selon l'invention sont préparés à partir d'un oligo-imide (I), d'une polyamine (II) et d'un composé organosilicique hydroxylé (V) (variante 2), on utilise des quantités de réactifs telles que l'on ait un rapport pondéral

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

compris entre 5 et 80%. Habituellement, ce rapport pondéral se situe entre 10 et 50%.

Si l'on définit les proportions relatives des réactifs non plus pondéralement, mais par l'intermédiaire de leurs groupements fonctionnels, le rapport entre, d'une part, le nombre de fonctions hydroxyle du composé organosilicique hydroxylé et le nombre de fonctions amine de la polyamine et, d'autre part, le nombre de groupements imide de l'oligo-imide est compris généralement entre 0,1 et 10 et se situe de manière préférentielle entre 0,2 et 4.

Dans le cas de la variante 2, les proportions entre le composé organosilicique hydroxylé et la polyamine sont telles que le rapport

$$\frac{\text{nombre de fonctions hydroxyle}}{\text{nombre de fonctions amine}}$$

est compris entre 0,005 et 40 et de préférence entre 0,01 et 10.

La température de réaction peut varier dans d'assez larges limites, en fonction de la nature et du nombre de réactifs en présence mais, en règle générale, elle se situe entre 50 et 300°C.

Les polymères selon l'invention peuvent être préparés en masse, en chauffant au moins jusqu'à l'obtention d'un liquide homogène, le mélange constitué, dans la variante 1, d'un oligo-imide (I) tel que défini précédemment et d'un composé organosilicique hydroxylé (V) et, dans la variante 2, d'un oligo-imide (I), d'une polyamine (II) et d'un composé organosilicique hydroxylé (V). Dans ce qui suit, ce mélange sera désigné par l'expression mélange des réactifs. Avant de soumettre le mélange des réactifs au chauffage, il est avantageux d'en effectuer une homogénéisation préalable.

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 50-300 °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 éthers comme le dioxane, le tétrahydrofurane et l'oxyde de dibutyle, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone, la N-vinylpyrrolidone, le méthylglycol et la méthyléthylcétone. 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.

Mais ces polymères peuvent également se présenter sous l'aspect de prépolymères (P) présentant un point de ramollissement à une température inférieure à 250 °C (en général, ce point de ramollissement est compris entre 50 et 200 °C). On appelle point de ramollissement d'un polymère la température approximative à laquelle une baguette de verre peut s'enfoncer facilement de quelques millimètres dans ledit polymère. 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 température généralement située entre 50 et 200 °C. La préparation des prépolymères peut également être effectuée en suspension ou en solution dans un diluant qui est liquide dans une partie au moins de l'intervalle 50-200 °C.

Il faut noter que, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on peut, dans le cas de la variante 2, former un prépolymère (PP) à partir de tout ou partie de l'oligo-imide et de la polyamine à raison de 1,2 à 5 groupements imide par fonction amine; ce prépolymère (PP), qui présente un point de ramollissement généralement compris entre 50 et 200 °C, est ensuite mélangé au composé organosilicique hydroxylé et éventuellement avec le restant d'oligo-imide et de polyamine pour obtenir le prépolymère (P).

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 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 350 °C, généralement comprises entre 150 et 300 °C; une mise en forme complémentaire peut être effectuée pendant le durcissement, éventuellement sous vide ou pression superatmosphérique, ces opérations pouvant également être consécutives. Le durcissement peut être effectué en présence d'un initiateur de polymérisation radicalaire tel le peroxyde de lauroyle, l'azobisisobutyronitrile, ou d'un catalyseur de polymérisation anionique tel que le diazabicyclooctane.

Les polymères selon l'invention intéressent les domaines de l'industrie qui requièrent des matériaux doués de bonnes propriétés mécaniques et électriques ainsi qu'une grande stabilité à des températures de l'ordre de 200 à 300 °C.

On notera tout spécialement que les polymères selon l'invention possèdent un indice thermique plus élevé que celui correspondant aux polymères de l'art antérieur, tels que par exemple les polyimides décrits dans le brevet français N° 1555564 déjà cité. Nous appelons

indice thermique d'un matériau la température à laquelle il conserve, après 20 000 h, des propriétés mécaniques ayant une valeur égale à 50% de la valeur initiale desdites propriétés.

Les nouveaux polymères selon l'invention se signalent encore par des propriétés notablement améliorées en ce qui concerne un domaine habituellement délicat, qui est la stabilité dimensionnelle et pondérale des polymères à groupements imide en milieu aqueux.

Tous ces avantages dont la liste précédente n'est absolument pas limitative, montrent tout l'intérêt qu'offrent les polymères décrits dans la présente invention.

Leur mise en œuvre peut se faire sous les formes les plus diverses telles qu'objets moulés, stratifiés, peintures, films, revêtements... Leurs applications dans des domaines aussi variés que les industries électrique ou mécanique, les domaines de l'isolation électrique, du chauffage par radiance, convection ou conduction, des circuits imprégnés, découlent des avantages qu'apportent leurs propriétés.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif, mais non limitatif, de l'invention.

#### Exemple 1:

On prépare un prépolymère à groupements imide à partir de N,N',4,4'-diphénylméthanebismaléimide et de 4,4'-diaminodiphénylméthane, à raison de 2,5 groupements imide pour une fonction amine, par chauffage du mélange des réactifs pendant 20 min à 160 °C. Après refroidissement, le prépolymère est broyé et dissous dans la N-méthylpyrrolidone (NMP).

A une solution de 655 g du prépolymère préparé ci-dessus dans 1000 g de N-méthylpyrrolidone, on ajoute 165 g d'huile polysiloxanique méthylée à groupements hydroxyle, ayant 0,2% en poids de groupement hydroxyle (huile 48 V 500 de Rhône-Poulenc). On obtient ainsi une solution (ou collodion) comprenant 55% en poids de NMP et 45% en poids de solutés (36% en poids de prépolymères à groupements imide et 9% de polysiloxane hydroxylé).

Ce collodion est déposé au pinceau sur les deux faces d'un tissu de verre (toile de 200 g/m<sup>2</sup>) traité finish A 1100 (traitement de surface du fil par le fabricant du tissu), de manière à avoir un rapport pondéral tissu de verre/mélange prépolymère à groupements imide + polysiloxane de 65/35. Le collodion est déposé en deux passes séparées par un séchage de 1 min à 140 °C. Après la deuxième passe, le séchage est de 14 min à 140 °C en étuve fortement ventilée.

Le préimprégné ainsi obtenu est utilisé pour préparer des stratifiés:

a) stratifié 12 plis (12 couches de préimprégné); les plis sont portés à 160 °C pendant 6 min, puis sont pressés pendant 15 min à 160 °C sous 60 bar et enfin sont pressés pendant 75 min à 180 °C sous 60 bar; le recuit en étuve ventilée est de 24 h à 200 °C; le taux de résine sur le stratifié est de 22,5% en poids;

b) stratifié 40 plis (40 couches de préimprégné); les plis sont portés pendant 8 min à 160 °C, puis sont pressés pendant 15 min à 160 °C sous 60 bar et pendant 75 min à 180 °C sous 60 bar; on opère un recuit de 24 h à 200 °C en étuve ventilée; le taux de résine sur le stratifié est de 24,6% en poids.

Les propriétés mécaniques déterminées sur le stratifié 12 plis et sur un stratifié 12 plis témoin préparé avec le même tissu de verre, mais en utilisant uniquement le prépolymère à groupements imide préparé ci-avant (taux de résine sur ce stratifié témoin = 30,1% en poids) sont rassemblées dans le tableau 1.

Les mesures sont effectuées à température ambiante (20 °C environ) après recuit selon la norme ASTM D 790.

(Tableau en tête de la colonne suivante)

#### Exemple 2:

A une solution de 165 g de diphénylsilanediol (à 15,7% en poids de groupements hydroxyle) dans 1000 g de N-méthylpyrrolidone (NMP), on ajoute 655 g de prépolymère à groupements imide préparé comme à l'exemple 1.

Tableau 1

Essais	Déterminations	
Stratifié 12 plis avec l'association selon l'invention	Résistance en flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	57,3
	Module en flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	3050
Stratifié 12 plis témoin	Résistance en flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	59,0
	Module en flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	2682

La viscosité de cette solution (ou collodion) est de 0,65 Po et n'évolue pas pendant un stockage du collodion de 48 h à température ambiante (environ 20°C).

Ce collodion est déposé au pinceau sur les deux faces d'un tissu de verre (satin à 300 g/m<sup>2</sup>), traité finish A 1100. L'enduction est réa-

lisée selon la formule 35/65 (35% en poids de résine pour 65% du poids de tissu de verre) en deux passes séparées par un séchage de 1 min à 170°C. Le temps de séchage total est de 16 min à 170°C en étuve ventilée. Le préimprégné obtenu ci-dessus est utilisé pour réaliser des stratifiés par pressage pendant 1 h à 180°C sous 40 bar, suivi d'un recuit de 24 h à 200°C.

On prépare ainsi:

- un stratifié à 21 plis à 32,0% de taux de résine,
- un stratifié à 12 plis à 26,5% de taux de résine,
- un stratifié à 8 plis à 28,0% de taux de résine.

Les propriétés mécaniques sont déterminées sur le stratifié 12 plis ainsi que sur un stratifié 12 plis témoin préparé sur le même tissu de verre (satin à 300 g/m<sup>2</sup>) enduit à l'aide du seul prépolymère à fonctions imide (taux de résine: 28,8% en poids).

Les mesures sont effectuées à 180°C (norme ASTM D 790) pour les différentes durées de vieillissement à 180°C (voir tableau 2).

Tableau 2

Essais	Déterminations	Durée de vieillissement à 180°C				
		0 h	5000 h	10 000 h	15 000 h	20 000 h
Stratifié 12 plis avec association selon l'invention	Résistance en flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	47,5	46,9	37,7	34,4	33,9
	Module en flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	2440	2200	2098	2094	2125
Stratifié 12 plis témoin	Résistance en flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	49,7	48,7	39,8	28,3	18,5
	Module en flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	2389	2520	2346	2215	2170

Les propriétés électriques sont déterminées sur les stratifiés à 8 et 21 plis (voir résultats dans le tableau 3).

Tableau 3

Propriétés électriques mesurées	Valeurs initiales	Après 24 h dans l'eau
Rigidité diélectrique (en kV/mm)	19	17
Constante diélectrique à 1 MHz: $\epsilon$	5	5
Tangente de l'angle de perte à 1 MHz	$4 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$

Le comportement du stratifié à 21 plis dans l'eau bouillante est déterminé par la mesure des dimensions et du poids de l'échantillon après des séjours de 24, 500, 1000 et 1500 h. A titre de comparaison, un stratifié témoin de même épaisseur, préparé à partir du seul prépolymère à groupements imide sur le même tissu-support, a été soumis aux mêmes tests (tableau 4).

(Tableau en fin de brevet)

Le comportement au feu, selon la norme UL 94 (de Underwriters Laboratories) décrite dans le document BNMP 9750 du Bureau de normalisation des matières plastiques, de stratifiés ayant une épaisseur de 0,7 et de 1,4 mm, préparés comme indiqué précédemment dans le présent exemple, fait apparaître un classement 94 V 1, quels que soient l'épaisseur et le conditionnement.

Exemple 3:

A une solution de 165 g d'huile méthylphénylpolysiloxanique- $\alpha,\omega$  dihydroxylée comportant 4,8% en poids de fonctions hydroxyle (huile 50606 de Rhône-Poulenc), dans 1000 g de N-méthylpyrrolidone (NMP), on ajoute 655 g de prépolymère à fonctions imide préparé selon la méthode décrite dans l'exemple 1.

La viscosité de ce collodion ainsi obtenu est de 0,56 Po et est stable dans le temps.

On dépose ce collodion au pinceau sur les deux faces d'un tissu de verre (satin à 300 g/m<sup>2</sup>), traité finish A 1100. L'enduction est réalisée selon la formule 35/65 (35% en poids de résine pour 65% en poids de tissu de verre) en deux passes séparées par un séchage de 1 min à 180°C. Le séchage final est de 9 min à 180°C dans une étuve ventilée.

On réalise des stratifiés, à partir du préimprégné obtenu ci-avant, par le pressage d'empilements (12 ou 20 plis) pendant 1 h à 180°C sous 40 bar, suivi d'un recuit de 24 h à 200°C.

On prépare ainsi:

- un stratifié 12 plis à 26,6% en poids de taux de résine,
- un stratifié 20 plis à 29,0% en poids de taux de résine.

On détermine les propriétés mécaniques sur le stratifié 12 plis ainsi que sur un stratifié témoin préparé avec le même tissu de verre (satin à 300 g/m<sup>2</sup>) enduit à l'aide du seul prépolymère à groupements imide (taux de résine: 28,8% en poids).

Les mesures sont effectuées à 180°C (norme ASTM D 790) pour différentes durées de vieillissement à 180°C (tableau 5).

Tableau 5

Essais	Déterminations	Durée de vieillissement à 180°C				
		0 h	5000 h	10 000 h	15 000 h	20 000 h
Stratifié 12 plis avec association selon l'invention	Résistance en flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	51,9	47,4	45,7	35,8	33,1
	Module en flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	2694	2654	2710	2608	2445
Stratifié 12 plis témoin	Résistance en flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	49,7	48,7	39,8	28,3	18,5
	Module en flexion (kg/mm <sup>2</sup> )	2389	2520	2346	2215	2170

Des mesures effectuées à 200°C sur le stratifié 12 plis préparé avec l'association selon l'invention ont donné les valeurs initiales (temps 0) suivantes:

- Résistance en flexion à 200°C: 45,1 kg/mm<sup>2</sup>
- Module en flexion à 200°C: 2685 kg/mm<sup>2</sup>

On a également déterminé certaines propriétés électriques sur le stratifié 20 plis, puis effectué une deuxième série de mesures de ces propriétés après avoir fait séjourner le stratifié 24 h dans l'eau (voir tableau 6).

Tableau 6

Propriétés électriques mesurées	Valeurs initiales	Après 24 h dans l'eau
Rigidité diélectrique (en kV/mm)	21	20
Résistivité transversale Ω cm	$1 \times 10^{15}$	$2 \times 10^{14}$
Constante diélectrique à 1 MHz: ε	5	5
Tangente de l'angle de perte à 1 MHz	$6,1 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-3}$

Dans l'eau bouillante, du stratifié à 20 plis préparé ci-avant est déterminé par la mesure des dimensions et du poids de l'échantillon après des séjours de 24, 500, 1000 et 1700 h.

A titre comparatif, un stratifié témoin de même épaisseur a été préparé sur le même tissu-support, mais avec le seul prépolymère à groupements imide et a été soumis aux mêmes tests (voir tableau 7).

(Tableau en fin de brevet)

#### Exemple 4:

A 70 g de prépolymère à groupements imide préparé comme indiqué à l'exemple 1, on ajoute 30 g de diphénylsilanediol (à 15,7% en poids de groupements hydroxyle). L'ensemble de ces deux poudres est mélangé intimement.

Le mélange obtenu est placé dans un récipient qui est introduit ensuite dans une étuve ventilée. L'étuve est alors chauffée pendant 45 min à 165°C, puis pendant 24 h à 200°C.

Après refroidissement, la résine obtenue est broyée jusqu'à obtention de grains de diamètre inférieur à 100 μ, puis elle est soumise à une analyse thermogravimétrique.

Les conditions de marche de l'analyse thermogravimétrique sont les suivantes:

balance: type Setaram B 60  
gaz de balayage: air avec un débit de 45 ml/min  
vitesse d'échauffement: 5°C/min  
prise d'essai: 40 mg de résine

#### Résultats:

- la résine ne présente pas de perte de poids jusqu'à 282°C;
- température correspondant à une perte de poids de 5%: 334°C;
- température correspondant à une perte de poids de 10%: 362°C.

La résine peut donc supporter des températures élevées sans subir de dommages importants.

#### Exemple 5:

A 79,8 g de N,N',4,4'-diphénylméthanebismaléimide, on ajoute 20 g de diphénylsilanediol (à 15,7% en poids de groupements hydroxyle). L'ensemble de ces deux poudres est mélangé dans un récipient équipé d'un système d'agitation mécanique.

Le mélange est fondu en le portant à une température de 145°C, puis on continue le chauffage à 155-160°C pendant 6 min, en maintenant l'agitation mécanique.

Le polymère à l'état liquide ainsi obtenu est placé ensuite 5 min dans une enceinte dans laquelle est établie une pression réduite de 60 mm de Hg. Le polymère est ensuite coulé dans un moule en aluminium, puis introduit dans une étuve ventilée, préalablement chauffée à 160°C. Le polymère est soumis dans ladite étuve au cycle de cuisson suivant: 30 min à 160°C; 30 min à 170°C; 90 min à 180°C; finalement, 24 h à 200°C.

Après refroidissement, la résine obtenue est broyée jusqu'à obtention de grains de diamètre inférieur à 100 μ, puis elle est soumise à une analyse thermogravimétrique qui va montrer la bonne stabilité thermique dont elle fait preuve.

Les conditions de marche de l'analyse thermogravimétrique effectuée sont celles indiquées dans l'exemple 4.

#### Résultats:

- la résine ne présente pas de perte de poids jusqu'à 310°C;
- température correspondant à une perte de poids de 5%: 386°C;
- température correspondant à une perte de poids de 10%: 402°C.

Tableau 4

Essais	Stabilités dimensionnelle et pondérale (en % de variation par rapport aux valeurs initiales)															
	Après 24 h			Après 500 h			Après 1000 h			Après 1500 h						
	$\Delta L$	$\Delta I$	$\Delta e$	$\Delta P$	$\Delta L$	$\Delta I$	$\Delta e$	$\Delta P$	$\Delta L$	$\Delta I$	$\Delta e$	$\Delta P$	$\Delta L$	$\Delta I$	$\Delta e$	
Stratifié 21 plis avec l'association selon l'invention	+0,028	+0,100	+0,45	+0,47	+0,028	+0,039	+0,45	+1,31	+0,028	+0,039	+0,45	+1,59	+0,028	+0,039	+0,45	+1,74
Stratifié témoin de même épaisseur	+0,038	+0,079	+0,49	+0,69	+0,155	+0,177	+1,23	+1,79	+0,10	+0,196	+2,71	+2,40				

$\Delta L$  = Variation en % sur la longueur initiale.

$\Delta I$  = Variation en % sur la largeur initiale.

$\Delta e$  = Variation en % sur l'épaisseur initiale.

$\Delta P$  = Variation en % sur le poids initial.

Tableau 7

Essais	Stabilités dimensionnelle et pondérale (en % de variation par rapport aux valeurs initiales)															
	Après 24 h			Après 500 h			Après 1000 h			Après 1700 h						
	$\Delta L$	$\Delta I$	$\Delta e$	$\Delta P$	$\Delta L$	$\Delta I$	$\Delta e$	$\Delta P$	$\Delta L$	$\Delta I$	$\Delta e$	$\Delta P$	$\Delta L$	$\Delta I$	$\Delta e$	
Stratifié 20 plis avec l'association selon l'invention	0	0	0	+0,375	0	0	0	+1,25	+0,015	0	+0,25	+1,55	+0,015	0	+0,25	+1,80
Stratifié témoin de même épaisseur	+0,09	+0,19	+0,14	+0,63	+0,052	+0,16	+1,24	+1,45	+0,10	+0,26	+2,56	+2,04				

$\Delta L$  = Variation en % sur la longueur initiale.

$\Delta I$  = Variation en % sur la largeur initiale.

$\Delta e$  = Variation en % sur l'épaisseur initiale.

$\Delta P$  = Variation en % sur le poids initial.