

Des résines alkydes hydrides aux propriétés ignifugeantes pour la formulation de revêtements

Résumé Un oligomère contenant du phosphore et du silicone (DOPO-VMDMS) a été synthétisé et greffé sur des résines alkydes afin d'obtenir des résines alkydes hybrides aux propriétés ignifugeantes. Les résines silicone-alkydes ont démontré un meilleur temps de séchage, une meilleure brillance et une meilleure résistance chimique que les résines alkydes sans DOPO-VMDMS. Les propriétés thermiques et ignifugeantes ont été étudiées à l'aide d'un calorimètre différentielle à balayage, d'une analyse thermogravimétrique et d'un microcalorimètre à combustion. Les résines alkydes ont été appliquées sous forme de revêtement sur une surface en bois et le comportement au feu a été testé par analyse au cône calorimètre.

Mot-clés Retardateur de flamme, résines alkydes, phosphore, silicium, revêtement.

Abstract Hybrid alkyd resins with flame retardant properties for coating formulations

An oligomer containing phosphorus and silicon (DOPO-VMDMS) has been synthesized and grafted to the remaining hydroxyl groups of alkyd resins in order to obtain hybrid alkyd resins with flame retardant properties. Silicon-alkyd resins have demonstrated better drying time, gloss and chemical resistance than alkyd resins without DOPO-VMDMS. The thermal and flame retardancy properties have been investigated through differential scanning calorimeter, thermogravimetric analysis and pyrolysis-combustion flow calorimeter. The alkyd resins were applied as a coating on a wood surface and fire behavior was tested by cone calorimeter analysis.

Keywords Flame retardant, alkyd resin, phosphorous, silicon, coating.

Depuis l'Antiquité, le bois est un matériau utilisé pour diverses constructions, allant de l'édifice de bâtiments à l'élaboration de meubles. En France, le marché de la construction en bois représente 1,93 milliard d'euros hors taxes en 2020, soit une hausse de 2 % par rapport à 2018, malgré la crise sanitaire de la Covid-19 [1]. L'environnement et le développement durable font partie des préoccupations majeures de ces dernières années et jouent en faveur du développement du marché du bois. Cependant, le bois est un matériau poreux, sensible aux agressions extérieures telles que l'humidité, les ultraviolets, le développement de champignons et les attaques d'insectes à larves xylophages.

Le groupe Berkem s'inscrit dans cette problématique à travers ses activités industrielles portant sur la protection du matériau via la société Adkalis, spécialiste de la formulation de produits de traitement du bois, et la société Lixol, spécialiste des résines alkydes dédiées au marché des revêtements (voir encadré).

En effet, les revêtements tels que peintures et vernis protègent le bois tout en lui apportant de l'esthétisme. Ces revêtements sont tous constitués de liants tels que des résines acryliques, époxy, alkydes... Cependant, comme tous polymères, ces résines contiennent un taux élevé de carbone et d'hydrogène, éléments réducteurs, qui sont inflammables en présence d'une source de chaleur et d'un élément oxydant tel que l'oxygène présent dans l'air.

Des additifs retardateurs de flamme (RF) peuvent être incorporés dans les résines alkydes afin de réduire le risque lié à leur inflammabilité. Les retardateurs les plus utilisés sont des composés halogénés, plus particulièrement les substances bromées [2], dont la combustion dégage des fumées corrosives toxiques pour l'environnement et la santé humaine [3]. Par conséquent, leur utilisation est limitée par la réglementation européenne et des alternatives plus respectueuses doivent être développées. De plus, il a été démontré que la migration et le lessivage des additifs RF sont observés après exposition des résines à une température élevée ou à une

Encadré

Le groupe Berkem

Créé en 1993 et détenteur de près de soixante ans de savoir-faire en chimie, le groupe Berkem, industriel français, est aujourd'hui organisé autour de quatre marchés : construction et matériaux ; santé, beauté et nutrition ; hygiène et protection ; industrie.

Afin de servir ces marchés, le groupe met sa connaissance de la nature au cœur des activités de ses quatre filiales et de son département pour :

- extraire le meilleur des végétaux par l'extraction et la fabrication d'actifs, avec Berkem Extraction ;
- conserver les qualités naturelles des produits par la lyophilisation, avec Eurolyo ;
- formuler des solutions, dans la mesure du possible biosourcées, de préservation des matériaux de construction et notamment du bois, et accompagner avec ses solutions les acteurs de l'hygiène publique et de la lutte antiparasitaire : la stratégie d'Adkalis ;
- remplacer à terme, dans la synthèse de résines, les ressources fossiles par des ressources durables : l'objectif de Lixol.

Mettre son expertise à la disposition des fabricants de biocides de synthèse pour leur fournir des solutions végétales innovantes, permettant de réduire les quantités de substances actives biocides tout en maintenant leur efficacité : telle est la volonté de Berkem Biosolutions, département du groupe.

• www.berkem.com/fr

atmosphère humide. Cet inconvénient peut être évité en utilisant des additifs réactifs afin de créer des liaisons covalentes entre la matrice polymère et le retardateur de flamme [4].

Ainsi, l'entreprise Lixol, spécialiste des résines alkydes, cherche à concevoir de nouvelles résines pour la formulation de peintures aux propriétés ignifugeantes dédiées au revêtement du support bois.

Dans le cadre d'une collaboration entre la société Lixol et le CNRS avec les laboratoires de l'Institut Charles Gerhardt

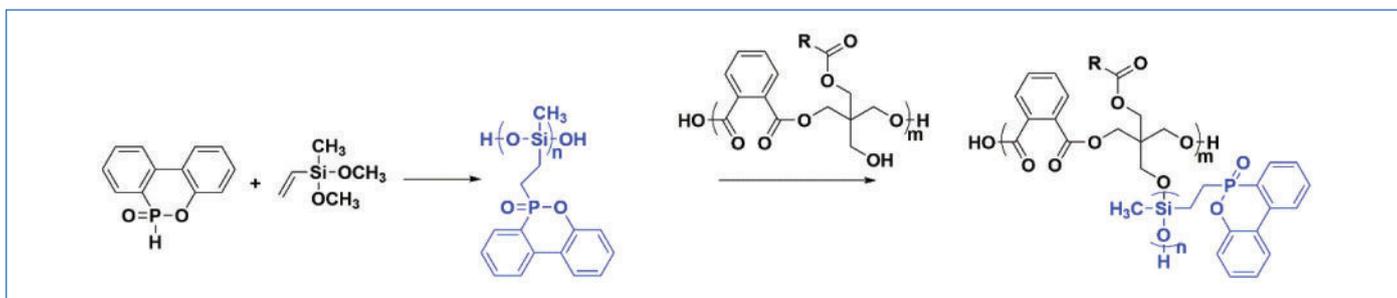


Figure 1 - Synthèse générale de la résine alkyde hybride DOPO-VMDMS.

| Échantillon | Adhésion | Dureté Persoz (s) | Brillance 20°/60° (U.B.) | Temps de séchage (min) | Tg (°C) |
|-------------------|----------|-------------------|--------------------------|------------------------|---------|
| Référence | 0 | 92 | 60/92 | 270 | 10 |
| 10 % _m | 0 | 81 | 66/94 | 200 | 19 |
| 20 % _m | 0 | 95 | 80/97 | 190 | 19 |
| 30 % _m | 0 | 119 | 81/96 | 180 | 24 |

Tableau I - Adhésion, dureté, brillance et temps de séchage des résines alkydes.

de Montpellier et l'IMT Mines Alès, un nouvel oligomère de polysiloxane contenant du phosphore, le 6-(2-(dihydroxy(méthyl)silyl)éthyl)dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinine 6-oxyde (DOPO-VMDMS), a été synthétisé et greffé aux groupes hydroxyles de résines alkydes afin d'obtenir des résines alkydes hybrides aux propriétés ignifuges [5]. Ces résines alkydes modifiées phosphore-silicone ont démontré un meilleur temps de séchage, une meilleure brillance et une meilleure résistance chimique que les résines alkydes de référence sans DOPO-VMDMS. Ces travaux ont fait l'objet d'un article publié au sein de *Progress in Organic Coatings* [6].

Dans le cadre de ce travail, le DOPO-VMDMS, oligomère aux propriétés ignifugeantes et plus respectueux de l'environnement, contenant du phosphore et un silicone, a été synthétisé et greffé sur une résine alkyde synthétisée (figure 1). Ainsi, plusieurs résines modifiées respectivement avec 10, 20 et 30 % massique d'oligomère DOPO-VMDMS ont été synthétisées. Les structures moléculaires et les stabilités thermiques des résines alkydes modifiées phosphore-silicone ont été caractérisées par différentes analyses telles que résonance magnétique nucléaire (RMN), infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), chromatographie d'exclusion stérique (SEC), analyse thermogravimétrique (TGA), calorimétrie à balayage (DSC), analyse calorimétrique à flux de combustion par pyrolyse (PCFC) et calorimètre à cône. Les propriétés des films telles que flexibilité, brillance, adhérence et résistance chimique ont également été analysées afin d'étudier l'influence de cette hybridation des résines.

Propriétés filmogènes

Des films de ces résines ont été appliqués afin d'obtenir une épaisseur de film sec de 50 μm. L'adhésion, la dureté Persoz, la brillance et le temps de séchage de ces films ont été mesurés et sont présentés dans le tableau I.

Tous les échantillons ont présenté d'excellentes propriétés d'adhérence selon la norme ISO 2409:2020. En effet, les bords des découpes sont parfaitement lisses et aucun des carrés de la grille n'a été arraché ; ils ont donc été évalués en classe 0. L'introduction de DOPO-VMDMS dans les résines alkydes n'impacte donc pas les propriétés d'adhérence des résines.

Dureté du revêtement

Elle a été déterminée selon la norme ISO 1522:2006 à l'aide d'un duromètre Persoz. Plus le film d'un revêtement est souple, plus ce dernier est capable d'absorber l'énergie liée à l'oscillation du pendule. Ainsi, plus le film du revêtement est souple, plus le pendule est amorti rapidement, et donc moins d'oscillations sont nécessaires. Comme le montre le tableau I, le nombre d'oscillations augmente de 92 pour la résine de référence à 119 pour la résine avec 30 %_m de DOPO-VMDMS, ce qui signifie que l'introduction de DOPO-VMDMS dans les résines alkydes permet d'améliorer la dureté des films de résines. Ces résultats sont confirmés par des analyses en DSC à 20 °C/min qui présentent des valeurs de T_g plus élevées avec l'augmentation de la quantité de DOPO-VMDMS dans les résines alkydes. Néanmoins, bien que cette modification augmente la dureté des films, ces valeurs sont proches de celle de la résine de référence, ce qui signifie que les films restent souples, permettant ainsi à la résine de conserver des propriétés filmogènes idéales pour les substrats bois et métal.

Brillance

La brillance des revêtements a été déterminée selon la norme ISO 2813:2014 (voir tableau I). Toutes les résines alkydes présentent un niveau de brillance élevé avec des valeurs comprises entre 92 et 96 unités de brillance pour les mesures réalisées avec un angle de 60° ; les mesures de brillance ont donc été réalisées sous un angle de 20°. Il est ainsi observé que l'introduction de 30 %_m de DOPO-VMDMS permet d'améliorer la brillance de la résine, avec une augmentation de 21 unités de brillance par rapport à la résine référence. L'introduction de l'oligomère augmente donc la brillance du revêtement.

Temps de séchage

Comme le montre le tableau I, grâce à l'introduction de l'oligomère DOPO-VMDMS dans les résines alkydes, le temps de séchage est fortement réduit. Néanmoins, la concentration massique de DOPO-VMDMS dans la résine n'est pas le paramètre le plus impactant sur la réduction du temps de séchage. Cette réduction est liée à une masse molaire plus

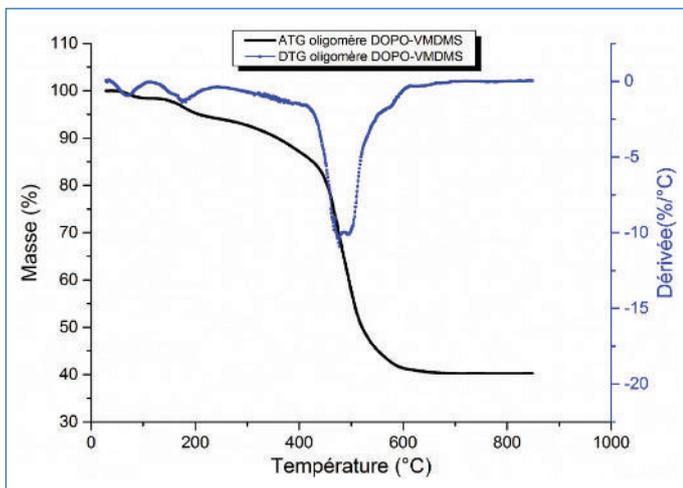


Figure 2 - Courbes de la perte de masse (noire) et de sa dérivée (bleue) de l'oligomère DOPO-VMDMS.

élevée pour les résines modifiées. Elle est également favorisée par l'augmentation de la T_g des résines alkydes avec DOPO-VMDMS. En effet, la rigidité plus élevée apportée par l'oligomère conduit à la formation d'un film « solide » à un stade plus précoce de la réticulation [7].

Propriétés thermiques et ignifuges

Des analyses des propriétés thermiques et ignifuges ont été réalisées pour mettre en évidence l'influence de l'oligomère DOPO-VMDMS dans les résines alkydes.

Décomposition thermique

La décomposition thermique de l'oligomère DOPO-VMDMS se réalise en trois étapes, qui peuvent être clairement identifiées grâce à la courbe de la dérivée première de la perte de masse présentée sur la figure 2. La perte de masse maximale de la première étape est observée autour de 70 °C avec une perte massique de 2 %. Cette perte massique peut être causée par l'évaporation du chloroforme résiduel utilisé comme solvant lors de la purification de l'oligomère. Ensuite, la perte de masse maximale de la deuxième étape est observable autour de 175 °C avec une diminution de 4 %. À cette température, une réaction de polycondensation pourrait se produire entre les groupements silanol (Si-OH), libérant ainsi de l'eau. La perte de masse maximale de la troisième étape est observée autour de 475 °C avec une diminution de 47 %. Cette dégradation peut être causée par la décomposition du DOPO qui forme les radicaux $PO\cdot$ et PO_2 [8] et également par la scission des groupements Si-O-Si dans le DOPO-VMDMS. Il est bien connu que le DOPO agit principalement en phase gazeuse grâce à la formation de radicaux $PO\cdot$ et que son efficacité en tant que promoteur de char est limitée [9].

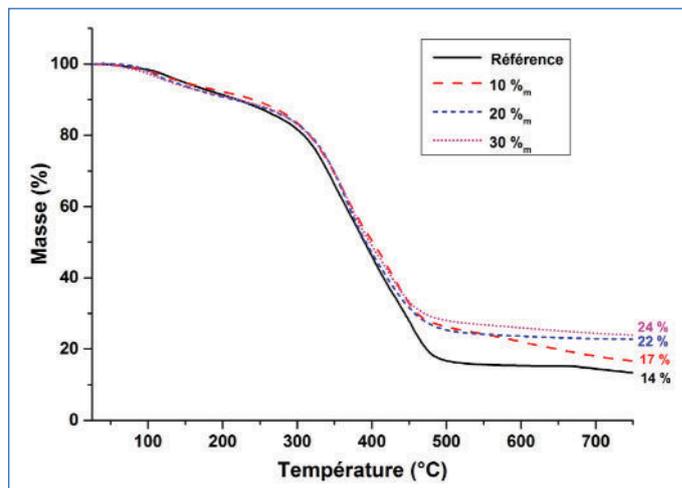


Figure 3 - Courbes ATG des résines alkydes, de référence (noire), puis avec 10 %_m (rouge), 20 %_m (bleue) et 30 %_m (rose) de l'oligomère DOPO-VMDMS.

Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques de toutes les résines alkydes ont été étudiées par des analyses thermogravimétriques (ATG) sous flux d'azote. La figure 3 présente les thermogrammes des résines alkydes, référence et avec respectivement 10, 20 et 30 % massique en oligomère DOPO-VMDMS. Il est observé que la stabilité thermique augmente légèrement lorsque la quantité massique de DOPO-VMDMS augmente. Les facteurs thermiques tels que la température de décomposition à 5 % de perte massique, la température à 50 % de perte massique et le rendement en résidu à 750 °C sont présentés dans le tableau II.

Il est observé tout d'abord que les températures à 5 % de perte massique ne sont pas modifiées avec l'introduction de RF et restent très faibles. Ces températures peuvent être associées à l'évaporation de white spirit résiduel, piégé dans la matrice polymère lors de l'étape de séchage.

Compte tenu de la température à 50 % de perte massique, la stabilité thermique est légèrement supérieure pour les résines alkydes contenant du DOPO-VMDMS. De plus, le taux de perte massique pour la température de décomposition maximale diminue de 76 % pour la résine de référence à 64 % pour la résine alkyde avec 30 %_m en DOPO-VMDMS. Le rendement en résidu de la résine alkyde sans RF est d'environ 14 %_m, tandis que le rendement en résidu d'oligomère DOPO-VMDMS synthétisé est plus élevé, d'environ 40 %_m. Le rendement en résidu de la résine augmente ainsi avec la teneur en DOPO-VMDMS, avec un maximum à 24 %_m pour la résine alkyde contenant 30 %_m d'oligomère. Le rendement en résidu est favorisé par le VMDMS dans l'oligomère. Cette augmentation de résidu est susceptible d'entraîner un effet isolant lors de la combustion avec le cône calorimètre. En effet, lors de la combustion, SiO_2 agit comme une couche céramique

| Échantillons | Td,5 % (°C) | Td,50 % (°C) | Td,max (°C) | Perte de masse à Td,max (%) | Résidu à 750 °C (%) |
|-------------------|-------------|--------------|-------------|-----------------------------|---------------------|
| DOPO-VMDMS | 208 | 521 | 475 | 47 | 40 |
| Référence | 137 | 390 | 349 | 76 | 14 |
| 10 % _m | 136 | 399 | 363 | 68 | 17 |
| 20 % _m | 136 | 396 | 365 | 67 | 22 |
| 30 % _m | 135 | 400 | 367 | 64 | 24 |

Tableau II - Résultats des analyses ATG des résines alkydes et de l'oligomère DOPO-VMDMS.

| Échantillons | pHRR (W.g ⁻¹) | T à pHRR (°C) | THR (kJ.g ⁻¹) | Taux de résidu (%) | EHC (kJ.g ⁻¹) |
|-------------------|---------------------------|---------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|
| Référence | 183 | 427 | 19,4 | 7 | 20,9 |
| 10 % _m | 159 | 416 | 18,6 | 13 | 21,4 |
| 20 % _m | 107 et 124 | 358 et 438 | 17,8 | 19 | 21,9 |
| 30 % _m | 108 et 121 | 365 et 435 | 17,3 | 23 | 22,5 |

Tableau III - Résultats des analyses PCFC des résines alkydes.

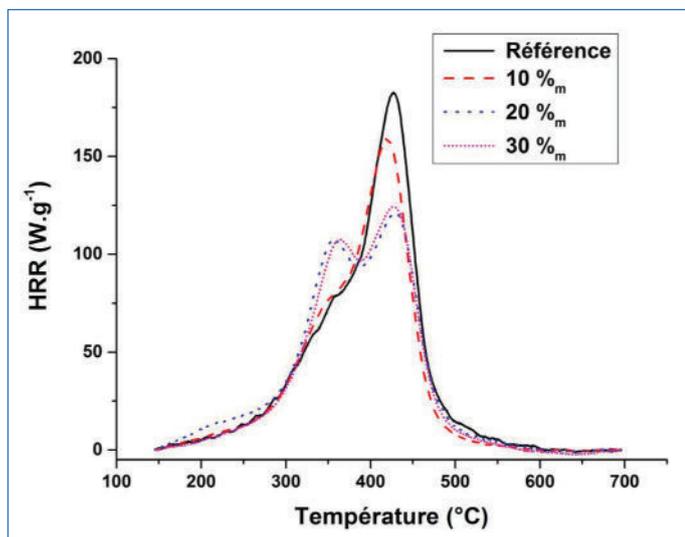


Figure 4 - Courbes PCFC des résines alkydes, de référence (noire), puis avec 10 %_m (rouge), 20 %_m (bleue) et 30 %_m (rose) de l'oligomère DOPO-VMDMS.

continue et protectrice. Cette couche de carbone-silice peut isoler le polymère et empêcher le transfert de chaleur et de gaz entre les phases gazeuses et condensées [10-11]. Le *tableau III* résume les données obtenues à partir des analyses PCFC. Dans des conditions standards, la combustion est complète dans le test PCFC grâce à la chambre de combustion à 900 °C sous flux d'oxygène. Par conséquent, l'effet inhibiteur du DOPO ne peut pas être démontré dans l'analyse PCFC. Les courbes obtenues, présentées dans la *figure 4*, montrent une réduction du pic de taux de dégagement de chaleur (pHRR), correspondant à la valeur maximale du taux de dégagement de chaleur, ainsi qu'une diminution de la chaleur totale dégagée (THR) avec l'augmentation de la quantité d'oligomère DOPO-VMDMS dans la résine. En effet, le pHRR diminue de 183 W.g⁻¹ pour la résine alkyde sans RF à 108-121 W.g⁻¹ pour la résine alkyde modifiée avec 30 %_m de DOPO-VMDMS. La *figure 4* montre que les résines alkydes modifiées avec 20 et 30 %_m de DOPO-VMDMS présentent deux pics de pHRR. Une décomposition précoce du DOPO-VMDMS peut expliquer ce phénomène. Le THR diminue légèrement avec l'augmentation des quantités de DOPO-VMDMS. L'introduction de l'oligomère dans la résine alkyde montre une faible influence sur la température du pHRR, qui n'est que peu significative. La teneur résiduelle après pyrolyse anaérobie augmente de 16 % avec

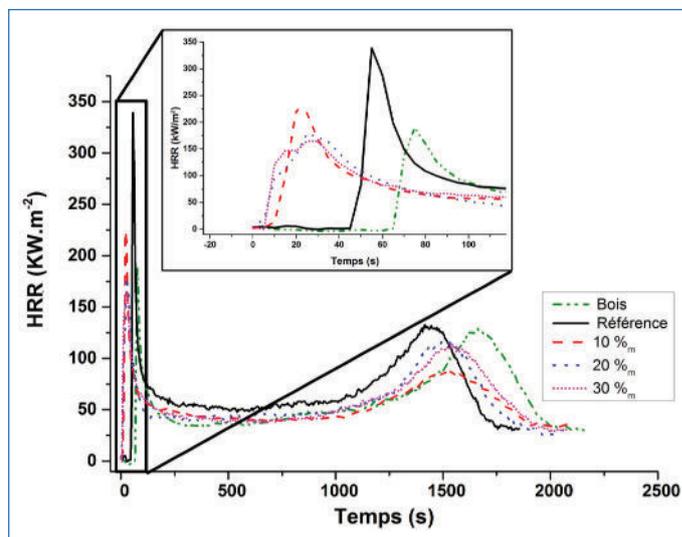


Figure 5 - Courbes cône calorimètre du bois (verte), des résines alkydes, de référence (noire), puis avec 10 %_m (rouge), 20 %_m (bleue) et 30 %_m (rose) de l'oligomère DOPO-VMDMS.

une modification de 30 %_m de DOPO-VMDMS. Cette augmentation est cohérente avec les résultats des analyses thermogravimétriques. De plus, l'énergie de combustion (EHC) augmente légèrement avec la quantité de DOPO-VMDMS.

Comportement au feu

Les analyses au cône calorimètre permettent d'obtenir des informations importantes sur le comportement au feu d'un matériau [12]. Ces analyses ont été réalisées avec un flux de chaleur de 35 kW.m⁻² en conditions ventilées sur des échantillons de bois d'environ 25 mm ± 0,2 mm. Les résultats sont résumés dans le *tableau IV* et la *figure 5* présente les courbes obtenues au cône calorimètre. Des tests ont été effectués sur des échantillons de bois avec environ 1 g de résine sèche comme revêtement.

• Le **taux de dégagement de chaleur** (HRR) ainsi que le dégagement de chaleur total (THR) sont des paramètres importants pour caractériser le comportement au feu des matériaux. Les courbes présentent deux pHRR, ce qui est très courant pour les échantillons de bois. Le premier pic représente le taux de dégagement de chaleur (pHRR₁) atteint juste après l'ignition. Après la consommation complète du revêtement, le flux de chaleur diminue jusqu'à atteindre un plateau qui correspond à la chaleur pénétrant le bois jusqu'à atteindre

| Échantillons | TTI (s) | pHRR ₁ (KW.m ⁻²) | THR (MJ.g ⁻¹) | EHC (MJ.kg ⁻¹) |
|-------------------|---------|---|---------------------------|----------------------------|
| Bois | 65 | 190 ± 10 | 9,4 | 11,8 |
| Référence | 47 | 337 ± 9 | 10,2 | 12,5 |
| 10 % _m | 11 | 245 ± 16 | 10,1 | 12,2 |
| 20 % _m | 6 | 183 ± 12 | 9,1 | 11,5 |
| 30 % _m | 8 | 160 ± 9 | 9,3 | 11,2 |

Tableau IV - Résultats obtenus au cône calorimètre avec flux de chaleur de 35 kW.m⁻².

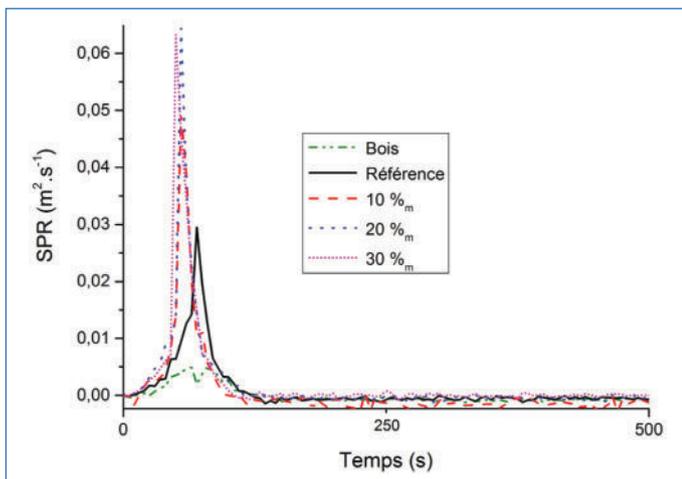


Figure 6 - Courbes du taux de production de fumée du bois (verte), des résines alkydes, de référence (noire), puis avec 10 %_m (rouge), 20 %_m (bleue) et 30 %_m (rose) de l'oligomère DOPO-VMDMS.

le fond de l'échantillon. Plus le plateau est bas, plus la pyrolyse progresse lentement dans l'épaisseur du bois. Lorsque la chaleur atteint la surface non exposée (isolée par de la laine de roche), la chaleur ne peut pas être évacuée, ce qui entraîne un deuxième pic de taux de dégagement de chaleur (pHRR₂). Ce deuxième pic est induit par le bois ainsi que son épaisseur et est indépendant du revêtement.

Le bois sans revêtement présente un pHRR₁ modéré de 190 kW.m⁻². L'utilisation de revêtement sur support bois est souvent nécessaire pour le protéger des agressions extérieures telles que les UV, les intempéries. Or ces revêtements affectent généralement négativement l'ignifugation. En effet, la résine alkyde sans RF conduit à une forte augmentation du pHRR₁ (jusqu'à 337 kW.m⁻²). L'objectif est donc de synthétiser un revêtement avec une meilleure ignifugation qu'un revêtement standard. L'introduction de DOPO-VMDMS présente une forte influence sur le pHRR en raison de son activité à la fois en phase condensée et en phase gazeuse. En effet, le pHRR₁ diminue avec l'augmentation des quantités de DOPO-VMDMS. Le pHRR le plus faible est obtenu pour la résine modifiée à 30 %_m de DOPO-VMDMS et permet ainsi d'améliorer l'ignifugation en diminuant le pHRR de près de 55 % par rapport à la résine alkyde sans DOPO-VMDMS. L'énergie de combustion (EHC) des résines alkydes diminue légèrement avec l'augmentation des quantités de DOPO-VMDMS comme le montre le *tableau IV*. Néanmoins, ce revêtement n'impacte pas significativement l'énergie de combustion. En effet, cette énergie est calculée à partir de la masse résiduelle et du THR, qui est le dégagement de chaleur pendant l'ensemble de l'analyse et non seulement pour le premier pic (pHRR₁), or le revêtement n'impacte que le pHRR₁.

• **Le temps d'allumage** (TTI) représente le temps nécessaire pour obtenir une combustion enflammée initiée par une irradiance de cône définie. Le TTI diminue fortement avec l'introduction du DOPO-VMDMS. Le DOPO agissant principalement comme un inhibiteur de flamme, une augmentation du TTI était attendue. Or, toutes les résines alkydes avec DOPO-VMDMS présentent un TTI autour de 10s. Cette réduction inattendue du TTI peut être causée par la décomposition précoce du DOPO-VMDMS. En effet, la décomposition de l'oligomère se produit en trois étapes comme le montre la courbe de la dérivée de perte de masse de la *figure 2*.

• **Le taux de production de fumée** (SPR) (*figure 6*) fournit des informations supplémentaires sur le mode d'action du

DOPO-VMDMS dans le test au calorimètre à cône. En effet, une augmentation significative de la production de fumée est généralement due à l'inhibition de la flamme. La production de fumée n'est apparue qu'entre 0 et 150 secondes. Comme prévu, les revêtements contenant des résines alkydes avec DOPO-VMDMS présentent un SPR plus élevé que le bois et la résine alkyde sans DOPO-VMDMS. Ces observations confirment ainsi le mode d'action du DOPO-VMDMS en phase gazeuse grâce à la libération d'inhibiteur de flamme.

Vers l'industrialisation et la mise sur le marché

Un nouvel oligomère ignifuge contenant du phosphore et un silicone (DOPO-VMDMS) a été synthétisé avec succès. Cet oligomère a été caractérisé et greffé sur des résines alkydes aux caractéristiques adaptées afin d'obtenir un polymère hybride aux propriétés ignifuges. L'introduction de l'oligomère DOPO-VMDMS n'a pas détérioré la résistance chimique des résines alkydes, et le temps de séchage, la dureté et la brillance du revêtement ont été améliorés. Le comportement au feu de ces polymères a été étudié par TGA, PCFC et calorimètre à cône. Toutes les résines alkydes ont montré un meilleur comportement thermique avec DOPO-VMDMS. Il a été démontré que la résine alkyde avec 30 % massique de DOPO-VMDMS présentait une meilleure résistance thermique et une meilleure ignifugation. Ainsi, le support bois protégé avec un revêtement contenant 30 %_m de DOPO-VMDMS a présenté une réduction de 55 % du pHRR par rapport au revêtement sans retardateur de flamme. Des peintures formulées avec ces résines modifiées DOPO-VMDMS ont également été évaluées au cône calorimètre et ont présenté d'excellentes propriétés ignifugeantes [5].

Les résultats issus de ces travaux font actuellement l'objet d'une étude d'industrialisation afin de permettre la mise sur le marché d'une gamme de résines alkydes ayant des propriétés de résistance au feu. Ces résines seront plus particulièrement destinées aux fabricants de produits de traitement et de décoration des matériaux (peintures, vernis...), leur permettant d'apporter des solutions concrètes aux problématiques liées à l'inflammabilité des matériaux.

- [1] Enquête nationale de la construction en bois - activité 2020, Observatoire national de la construction bois., 2021.
- [2] « Flame Retardant Market 2021 is estimated to clock a modest CAGR of 5.3% during the forecast period 2021-2026 with Top countries data, *The Express Wire*.
- [3] S.-Y. Lu, I. Hamerton, Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, 27, p. 1661-1712.
- [4] *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, C.A. Wilkie, A.B. Morgan (eds), Taylor & Francis Group, 2009, p. 107-127.
- [5] M. Denis, Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2022.
- [6] M. Denis, D. Le Borgne, R. Sonnier, S. Caillol, C. Negrell, Synergistic effect of DOPO and VMDMS for flame retardancy of alkyd resins, *Prog. Org. Coat.*, 2022, 172, 107086.
- [7] Z.W. Wicks, Alkyd resins, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000, 2, p. 147-169.
- [8] K.A. Salmeia, S. Gaan, An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: chemistry and flame retardant applications, *Polym. Degrad. Stab.*, 2015, 113, p. 119-134.
- [9] C. Negrell *et al.*, Self-extinguishing bio-based polyamides, *Polym. Degrad. Stab.*, 2016, 134, p. 10-18.
- [10] J. Qi, Q. Wen, W. Zhu, Research progress on flame-retarded silicone rubber, in *Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, 392, 032007.
- [11] S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J.-M. Lopez-Cuesta, F. Ganachaud, Flame retardancy of silicone-based materials, *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, 94, p. 465-495.
- [12] T. McNally *et al.*, Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer*, 2005, 46, p. 8222-32.

Damien LE BORGNE^{1*}, responsable R&D, **Maxinne DENIS**^{1,2}, doctorante CIFRE, **Laurent CUBIZOLLES**¹, directeur R&D, **Rodolphe SONNIER**³, maître assistant, **Sylvain CAILLOL**², directeur de recherche CNRS, et **Claire NEGRELL**², ingénieure de recherche.

¹Lixol, groupe Berkem, Blanquefort.

²ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier.

³C2MA, IMT - Mines Alès, Alès.

* damien.leborgne@berkem.com