

Les élastomères thermoplastiques fluorés

Synthèse, propriétés et applications

Bruno Améduri et Bernard Boutevin

Résumé Un élastomère thermoplastique (ETP) est un polymère contenant à la fois des domaines élastomères (ou amorphes caractérisés par de faibles températures de transition vitreuse) et des zones thermoplastiques (ou cristallines). Après avoir brièvement rappelé quelques ETP non fluorés commerciaux de référence, cet article recense les ETP fluorés présentant des architectures contrôlées : copolymères à blocs obtenus par polymérisation par transfert d'iode et copolymères greffés. A côté de ces ETP commerciaux, il existe divers ETP fluorés de synthèse tels que ceux composés de perfluoropolyéthers, d'oligomères téléchéliques à base d'alcènes fluorés, ou de silicones hybrides fluorés qui présentent des plateaux caoutchoutiques remarquables. Les propriétés et applications de ces polymères fluorés de hautes valeurs ajoutées – destinés à des joints d'étanchéité pour l'aéronautique, des matériaux biomédicaux ou des revêtements haute résistance – sont présentées dans cet article.

Mots-clés **Élastomères thermoplastiques fluorés, polymérisation radicalaire par transfert d'iode, polymères à blocs, polymères greffés, fluorosilicones hybrides.**

Abstract **Synthesis, properties and applications of fluorinated thermoplastic elastomers**
A thermoplastic elastomer (TPE) is a segmented polymer containing both elastomeric (or amorphous) domains characterized by a low glass transition temperature and crystalline (or thermoplastic) zones. After briefly recalling the commercially available nonfluorinated TPEs, this article displays the fluorinated TPEs which exhibit well-defined architectures: block copolymers synthesized by iodine transfer polymerization and graft copolymers. Beside these commercial TPEs, a wider series of synthetic fluorinated TPEs has also been obtained in academic or industrial laboratories. They can be composed of perfluoropolyethers, of telechelic oligomers based on fluoroalkenes, of fluorinated hybrid silicones endowed with remarkable rubbery plateau. The properties and applications of these high value added-fluoropolymers (involved in O-rings and gaskets for aerospace or other biomedical items and even in high resistance coatings) are presented.

Keywords **Fluorinated thermoplastic elastomers, iodine transfer polymerization, block copolymers, graft copolymers, hybrid fluorosilicones.**

Les élastomères sont des polymères indispensables du fait de leurs applications dans le domaine de l'aéronautique ou de l'aérospatiale (principalement pour les joints d'étanchéité), et il existe une très grande variété d'élastomères hydrocarbonés (variant des polyoléfinés aux silicones, mais aussi d'autres plus complexes). Cependant, cet ensemble de produits nécessite d'être réticulé pour prétendre trouver des applications, ce qui limite totalement leur réutilisation. Ceci a incité les chercheurs à imaginer des polymères comportant à la fois des phases souples et, pour remplacer les zones réticulables, des zones rigides – caractérisées par des températures de transition vitreuse (T_g) ou de fusion (T_m) élevées. C'était une certaine forme de nanostructuration avant l'heure.

On trouve des élastomères thermoplastiques dans le commerce : copolymères triblocs polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène, SBS (Kraton[®] G de Shell), copolymères diblocs polyester-b-polyéther (Hytrel[®] de DuPont), ou copolymères à base de polyamide (Pebax[®] d'Arkema).

Parallèlement, le domaine des polymères fluorés s'est développé pour les applications « haut de gamme », en

particulier celles nécessitant de hautes températures et de hautes résistances chimiques, et l'on trouve pour ce type de produits, la même évolution que pour les matériaux hydrocarbonés, à savoir un passage des élastomères classiques réticulables tels que le Viton[®] à des élastomères thermoplastiques greffés ou à blocs [1].

Cet article a pour but de présenter aussi bien les rares produits commercialisés actuellement que les produits issus de laboratoires universitaires ou industriels, beaucoup plus nombreux.

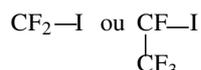
Synthèse d'élastomères thermoplastiques fluorés (ETP) commerciaux

Il n'existe que deux produits ayant atteint le niveau industriel : un copolymère tribloc (homologue du copolymère hydrocarboné tribloc SBS, mais en série fluorée) de la société Daikin, et un copolymère greffé commercialisé par Central Glass.

ETP fluorés à blocs commerciaux

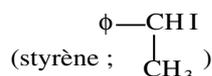
Ce sont les plus anciens sur le marché et ils ont le privilège d'être le résultat d'une recherche très avancée en polymérisation radicalaire, puisque ce sont les premiers ou l'un des tous premiers exemples de polymérisation radicalaire contrôlée. Cette importante avancée en chimie radicalaire est due à Tatemoto [2], chercheur de la société japonaise Daikin, et à ses recherches consacrées à l'« iodine transfer polymerisation » (ITP).

Le concept est basé sur la faible énergie de liaison des groupes iodofluoroalkylés tels que (l'énergie de la liaison C-I est d'environ 45 kJ/mol) :



Cette faible énergie a pour conséquence qu'à température moyenne (ou haute *a fortiori*), la liaison C-I est réversible et que la constante de transfert qui lui est associée est élevée, ce qui permet de rendre réactive toutes les molécules correspondantes.

Le concept a été beaucoup plus étudié une vingtaine d'années plus tard par l'équipe de Matyjaszewski [3], d'abord avec le « transfert dégénératif » dans le cas du couple :



et, encore plus récemment, avec les procédés « radical addition fragmentation chain transfer » (RAFT) [4] et « macromolecular design through interchange of xanthate » (MADIX) [5] à base de dithioesters, de xanthates, de trithiocarbonates et même de thiurams (ou dithiocarbamates). Le concept, faisant intervenir des espèces « vivantes » $\text{P}^\circ_{\text{p}}$ (et

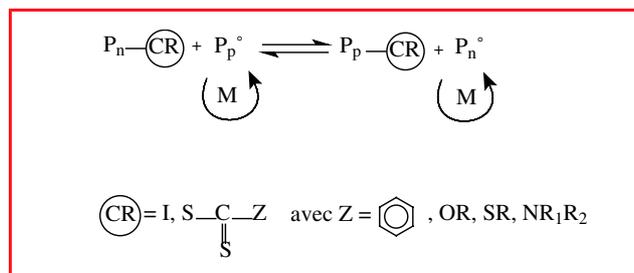


Figure 1.

donc réactives) et des espèces « dormantes » $\text{P}_p\text{-CR}$, peut être schématisé selon la figure 1.

A la fin des années 1970, Tatemoto [2] a préparé des copolymères di- et triblocs en utilisant les connaissances généralement admises sur les associations de monomères fluorés entre eux ou avec des monomères hydrocarbonés pour obtenir des segments souples ou rigides.

La synthèse, en deux étapes,

est résumée dans la figure 2. Le symbole A représente un ensemble de deux, trois ou quatre monomères fluorés facilement (co)polymérisables dans les conditions d'ITP (le segment $(\text{A})_n$ est considéré mou ou « soft »), caractérisé par une faible température de transition vitreuse (T_g variant de -33 à -1 °C), tandis que B correspond à un ou deux monomères (co)polymérisable(s) (la séquence $(\text{B})_n$ dure ou « hard » présentant des températures de fusion T_m variant de 160 à 267 °C). Le tableau 1 représente les nombreuses possibilités de combinaisons. Cependant, la

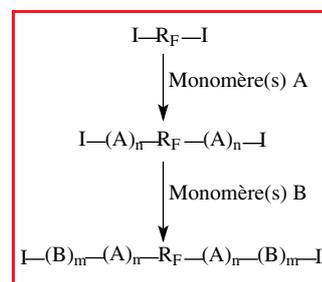


Figure 2.

Tableau I - Polymérisation par transfert d'iode d'alcènes fluorés pour la synthèse d'élastomères thermoplastiques fluorés : copolymères triblocs à base de segments durs et souples (n.d. : non donné) [1].

a) CTFE : chlorotrifluoroéthylène, E : éthylène, FVA : acide acétique perfluorovinyle, HFP : hexafluoropropène, P : propène, PMVE : perfluorométhylvinyléther, TFE : tétrafluoroéthylène, VDF : fluorure de vinylidène.

b) tétrapolymérisation avec moins de 1 mol.% de $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

c) tétrapolymérisation avec moins de 1 mol.% du mélange $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{CH}=\text{CH}_2/\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}=\text{CH}_2/\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}=\text{CH}_2/\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Bloc souple ^{a)}	% comonomère dans le bloc souple	Segment dur	Rapport souple/dur (wt%)	T _g (°C)	T _m (°C)	[Réf.]
I[(VDF) _x HFP] _y I	n.d.	PVDF	n.d.	n.d.	160	2a
I[(VDF) _x HFP] _y I	n.d.	poly(E-alt-TFE)	n.d.	n.d.	220	2a
I[(CTFE) _x (VDF) _y] _z I	45/55	poly(E-co-CTFE)	85/15	- 6	247	2c
I[(CTFE) _x (VDF) _y] _z I	45/55	poly(E-co-TFE)	90/10	- 8	252	2c
I[(VDF) _x (FVA) _y] _z I	n.d.	PVDF	n.d.	n.d.	n.d.	2b
I[(TFE) _x P] _y I	55/45	poly(E-co-TFE)	80/20	- 1	267	7
I[(VDF) _x HFP(TFE) _y] _z I ^{b)}	56/19/25	PVDF	80/20	- 12 à - 15	165	8a-b
I[(VDF) _x HFP(TFE) _y] _z I	35/40/25 (wt)	poly(E-alt-TFE)	n.d.	- 8	222	2a
I[(VDF) _x HFP(TFE) _y] _z I	50/30/20	poly(E-co-HFP-co-TFE)	85/15	n.d.	n.d.	2b
I[(VDF) _x HFP(TFE) _y] _z I ^{b)}	54/21/25	poly(E-alt-TFE)	80/20	- 13	266	8a
I[(VDF) _x PMVE(TFE) _y] _z I ^{b)}	62/19/19	PVDF	80/20	- 30	160	8a-c
I[(VDF) _x PMVE(TFE) _y] _z I	73/17/10	poly(E-co-TFE)	72/28	- 33	254	7
I[(VDF) _x PMVE(TFE) _y] _z I ^{b)}	n.d.	poly(E-co-TFE)	n.d.	- 13 à - 15	266	8a-b
I[(VDF) _x PMVE(TFE) _y] _z I ^{b)}	57/23/20	poly(E-co-TFE-co-PMVE)	75/25	n.d.	180	8c
I[(TFE) _x P(VDF) _y] _z I	n.d.	poly(E-co-TFE)	85/15	- 13	262	7
I[(TFE) _x E(PMVE) _y] _z I	45/19/36	poly(E-co-TFE)	71/29	- 16	245	7

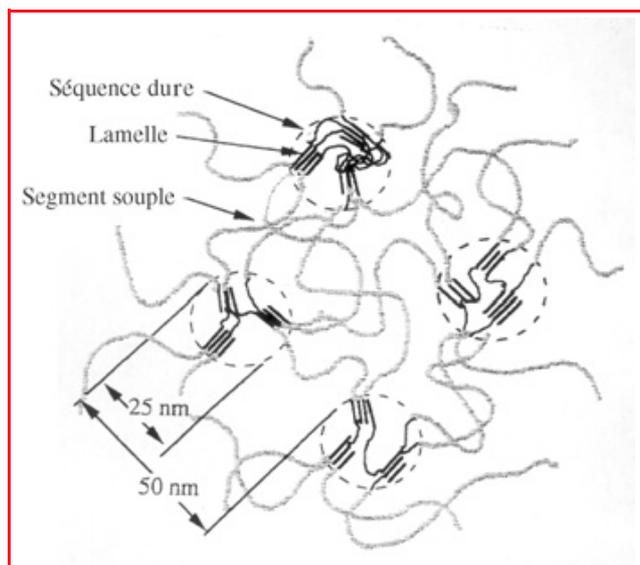


Figure 3 - Microstructure d'un copolymère de type Daiel® (courtoisie de Daikin).

présence d'homopolymère (A)_n est inévitable compte tenu des réactions de transfert au cours de la première étape et de la présence des réactions d'amorçage direct par l'amorceur radicalaire.

Le produit commercialisé par Daikin sous la marque Daiel® est le premier ETP mis sur le marché; sa microstructure est donnée figure 3 et quelques propriétés mécaniques sont indiquées dans le tableau II.

Tableau II - Caractéristiques thermiques et mécaniques de deux élastomères thermoplastiques fluorés commerciaux.

E : éthylène, TFE : tétrafluoroéthylène, VDF : fluorure de vinylidène, T_m : température de fusion de la phase rigide, T_g : température de transition vitreuse du segment souple, T_D : température de décomposition, E' : module d'Young, ε_e : élongation à la rupture, σ_R : contrainte à la rupture.

Copolymère	Daiel®		Cefral Soft®
	E/TFE	VDF	
T _m (°C)	220	160	162-165
T _g (°C)	- 9	- 10	- 25
T _D (°C)	380	400	380
E' (MPa)	5	4	80-100
ε _e (%)	650	1 000	500
σ _R (kN/m ²)	29	31	110-120

Pour augmenter les propriétés mécaniques des copolymères, divers chercheurs ont été amenés à procéder à des réticulations chimiques (par exemple par irradiation [6]). De même, la société DuPont Performance Elastomers a produit une nouvelle génération de Viton® [7]. Puis plus récemment, la société Ausimont (devenue Solvay Solexis depuis 2003) a breveté une autre méthode (qui a conduit aux produits Tecnoflon®) pour améliorer ces propriétés, en utilisant un diène fluoré (tel CH₂=CH-C₆F₁₂-CH=CH₂) au cours de la synthèse afin d'augmenter le nombre de liaisons CF₂-I, conduisant ainsi à une réticulation mineure qui correspond à une nette amélioration des propriétés [8] (tableau III). Un schéma de cette synthèse est représenté sur la figure 4. Cette technologie est appelée « branching and pseudoliving technology » par rapport à la technologie de Daikin dite « pseudoliving ».

Tableau III - Propriétés mécaniques et élastiques des copolymères à blocs après pressage (180 °C pendant 5 min) et recuit (150 °C pendant 4 h). Comparaison entre des copolymères à blocs synthétisés par « pseudo living polymerization » et la technologie « branching and pseudo living polymerization » [2b]. E' : module d'Young, ε_e : élongation à la rupture.

Propriétés	Polymérisation « pseudo living » (Daikin)	Technologie « branching and pseudo living » (Ausimont)
E 100 % (MPa)	5	6
Force de traction (MPa)	9,9	11,8
ε _e (%)	410	230
Dureté (Shore A)	80	72
« Compression set » (ASTM) :		
100 °C 24 h (%)	60	23
150 °C 24 h (%)	rupture	29

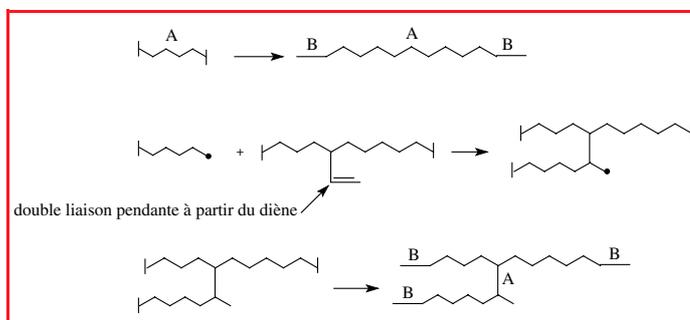


Figure 4 - Polymérisation via la « pseudobranching and living technology » d'Ausimont (Solvay-Solexis).

Ces deux matériaux présentent des propriétés mécaniques et élastiques très intéressantes (tableau III). Par exemple, le Daiel® possède encore un retour élastique (ou « compression set ») de 60 % et un allongement à la rupture de plus de 400 % après un traitement thermique à 100 °C pendant 24 h.

ETP fluorés greffés

La synthèse d'ETP greffé [9] repose sur une technologie basée sur les travaux d'Otsu [10]. Elle consiste en la copolymérisation radicalaire de monomères porteurs d'un ou de plusieurs substituant(s) amorceur(s), tel que le t-butylperoxy-carbonate d'allyle (TBPAC), avec des monomères fluorés (fluorure de vinylidène (VDF) et chlorotrifluoroéthylène (CTFE)) à des températures très inférieures à celles de la décomposition de ces substituants amorceurs (voir le schéma réactionnel en figure 5). Ainsi, le squelette carboné du copolymère est souple tandis que les segments latéraux sont rigides. Ces copolymères sont commercialisés par la société Central Glass sous la marque Cefral Soft® [9].

Applications des ETP fluorés commerciaux [1-2, 6-9]

Ces élastomères thermoplastiques sont utilisés dans de nombreux domaines (figure 6) :

- Tout d'abord et principalement pour les « joints » (toriques ou spéciaux) utilisés pour l'industrie chimique, électronique

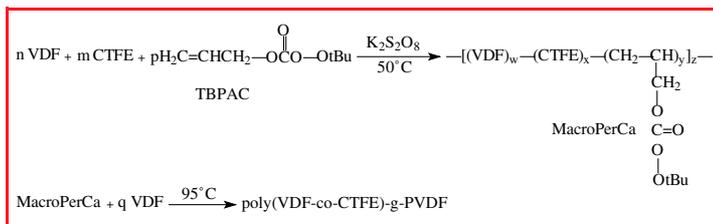


Figure 5 - Schéma réactionnel de la synthèse d'ETP greffé (Cefral soft de la société Central Glass).



Figure 6 - Articles préparés à partir d'ETP (courtoisie de Daikin).

(semi-conducteurs) et aéronautique. On demande à de tels joints une haute pureté et une très bonne résistance chimique, ainsi qu'une résistance au gonflement dans des solvants de polarités variées.

- Ensuite, pour les films ou les revêtements à l'intérieur des tubes pour le transport de l'eau (très pure) ou de fluides très corrosifs (tel l'acide fluorohydrique). Le cahier des charges exige qu'ils soient ininflammables.

- Pour les câbles électriques, qui doivent aussi présenter des propriétés d'ininflammabilité, de résistance chimique et thermique, et évidemment de très faibles constantes diélectriques.

- Enfin, pour toutes les applications où l'on veut éviter les contaminations, telles que les articles biomédicaux aseptisés par des rayonnements gamma ou les lentilles ophtalmiques souples.

Synthèses d'ETP non commerciaux (recherche)

Les travaux de recherche concernent plus spécialement les copolymères multiblocs qui mettent en œuvre des oligomères téléchéliques (ou dérivés α,ω -difonctionnels) contenant des segments fluorés généralement utilisés pour leurs stabilités thermique et thermooxydative. Ces travaux sont beaucoup plus variés et il est très difficile d'être exhaustif. On peut cependant les classer arbitrairement en trois grands groupes : ceux contenant des polyéthers fluorés, ceux mettant en œuvre les élastomères fluorés obtenus par copolymérisation de monomères fluorés variés,

et ceux faisant intervenir des copolymères porteurs de groupes fluorés et d'autres segments (par exemple silicones). Pour chaque technique, un exemple est donné ci-après.

ETP à base de polyéthers fluorés [1]

Nature des précurseurs

Trois grands types de synthèses sont actuellement mis en œuvre :

- celles basées sur les peroxydes de tétrafluoroéthylène : les Fomblin[®] commercialisés par Ausimont (maintenant Solvay-Solexis) (figure 7) ;

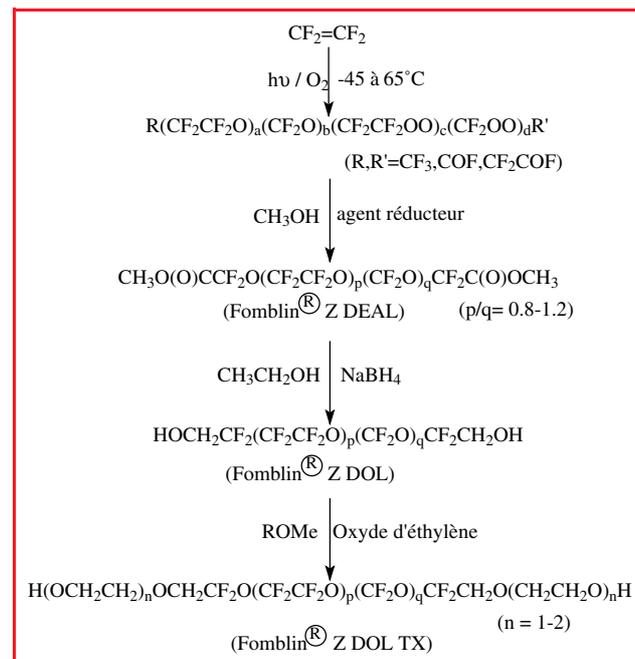


Figure 7 - Synthèse de Fomblin[®] ZDOL TX (Ausimont/Solvay-Solexis).

- celles basées sur la polymérisation de l'oxyde de perfluoropropène : les Krytox[®] produits par DuPont (figure 8) ;

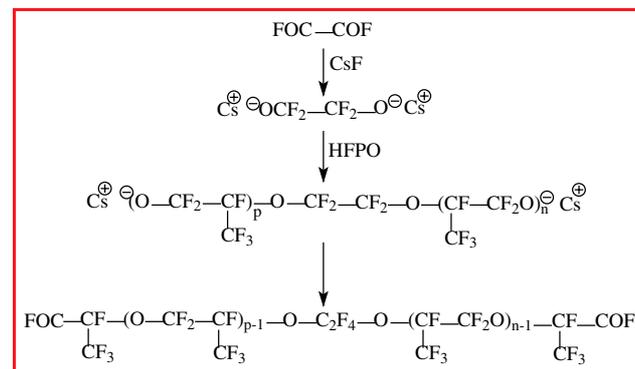


Figure 8 - Synthèse d'oligomères Krytox[®] téléchéliques par polymérisation anionique par ouverture de cycle d'oxyde d'hexafluoropropène (HFPO), selon le procédé DuPont.

- celles issues de la polymérisation cationique par ouverture d'oxéthanes fluorés : les Demnum[®] commercialisés par la société Daikin (figure 9).

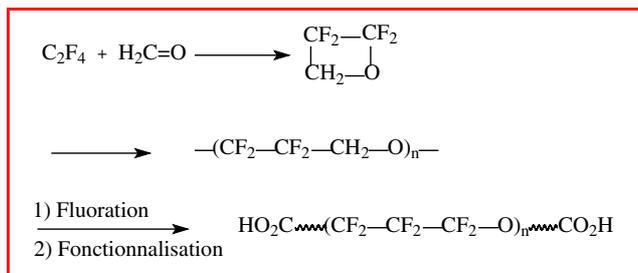


Figure 9 - Synthèse d'oligomères Demnum® par polymérisation cationique par ouverture d'oxéthanes fluorés (procédé Daikin).

Utilisation de ces précurseurs pour la synthèse d'ETP

Divers polyuréthanes (PU) ont été synthétisés par la société Ausimont (figure 10a) [11]. Les diols HO-R_H-OH utilisés comme allongeur de chaîne, sont les produits classiquement employés dans la synthèse des polyuréthanes tels que le 1,4-butane diol. Ces polymères présentent un comportement élastomère sur une large plage de température (-75 à 100 °C), une morphologie multiphasée et de très bonnes propriétés de surface (tension superficielle $\gamma \sim 15$ mN/m). Cependant, la faiblesse de ces produits provient évidemment des fonctions uréthanes entre les segments fluorés.

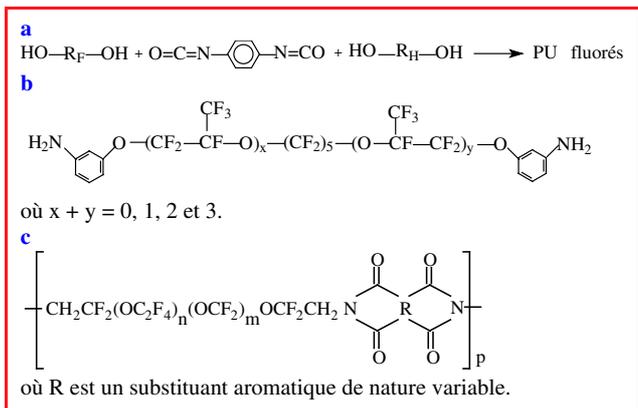


Figure 10.

Il existe beaucoup d'autres synthèses de polymères thermostables dans lesquels ces polyéthers jouent le rôle de segments souples : les diamines téléchéliques par exemple (figure 10b), utilisées pour la synthèse de nouveaux polyamides fluorés et polyimides présentant des thermostabilités élevées [12]. De même, les travaux d'Ausimont [13] ont conduit à des polyimides fluorés originaux (figure 10c).

ETP à base d'oligomères téléchéliques de monomères fluorés

La synthèse de copolymères poly(aryléthersulfone)-b-PVDF (PAES-b-PVDF) est résumée sur la figure 11. Elle consiste à coupler des α,β -dibromooligomères téléchéliques du VDF avec des α,ω -diphénols oligomères d'arylène éther sulfonés [14]. Là encore, les polymères sont hétérophasés et les deux transitions observées pour des masses molaires respectives de 1 200 pour le PVDF et de 4 900 (ou 9 000) pour la polysulfone sont -54 °C et 105 °C (ou 167 °C). Les stabilités thermiques sont excellentes (supérieures à 400 °C). L'optimisation du bloc fluoré devrait permettre une amélioration des propriétés à basses températures.

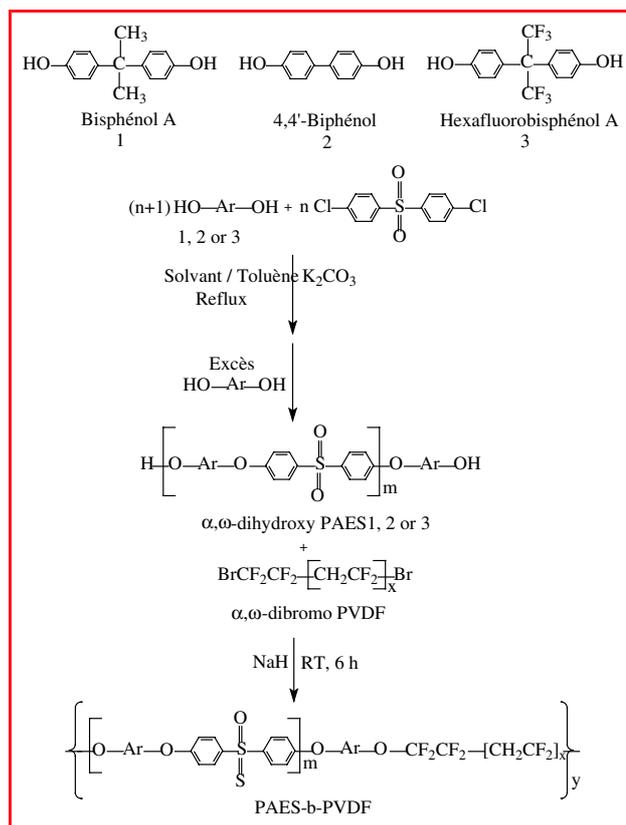


Figure 11 - Synthèse de copolymères à blocs poly(aryl éther sulfone)-b-PVDF [14].

Un autre exemple est donné sur la figure 12 à partir des travaux de DuPont sur des oligomères du tétrafluoroéthylène [15].

Dans ce domaine, les recherches peu nombreuses sur les oligomères téléchéliques expliquent le peu d'exemples d'ETP.

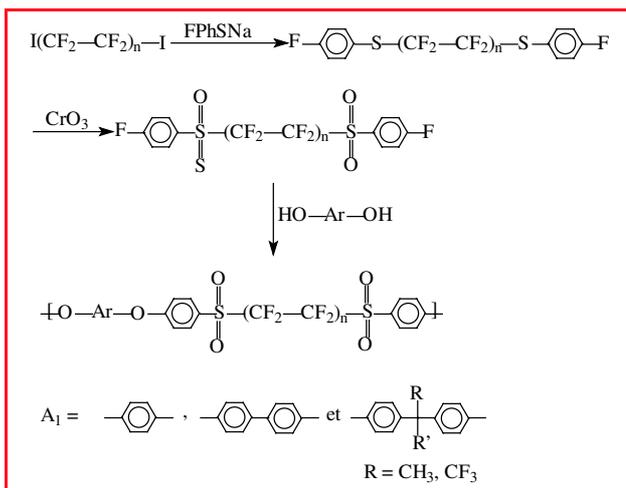


Figure 12 - Synthèse de copolymères à blocs poly(aryl éther sulfone)-b-PTFE [15].

ETP à base de silicones hybrides fluorés

Il s'agit du copolymère multibloc contenant des segments polyimides partiellement fluorés et des blocs polysiloxanes

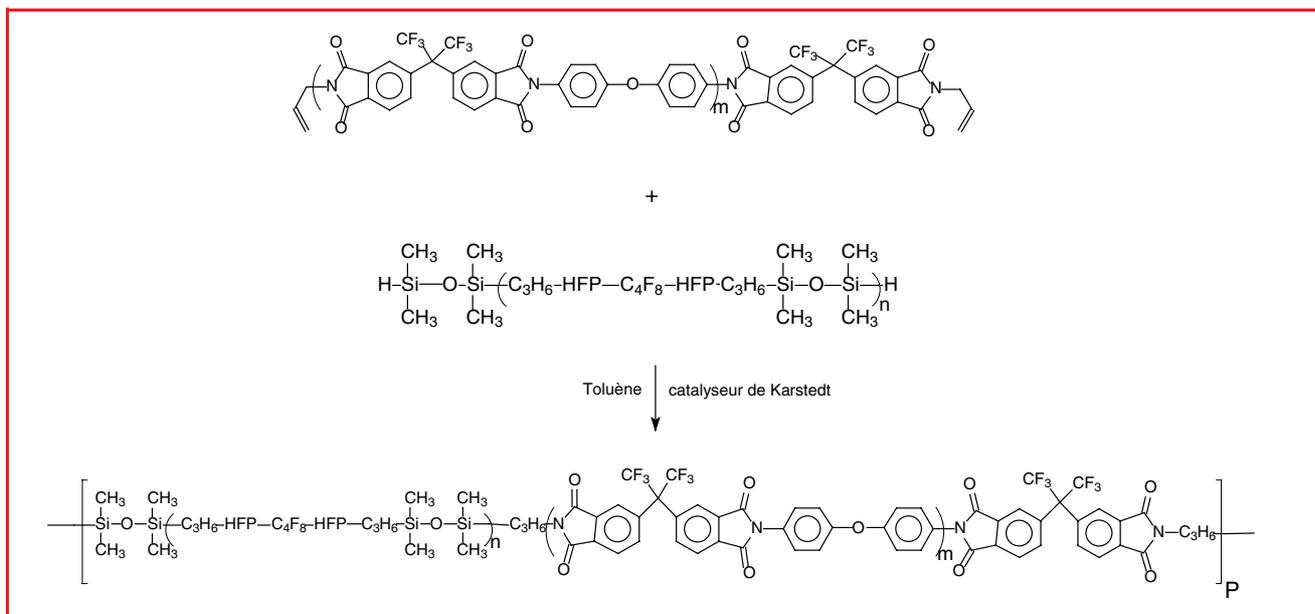


Figure 13 - Élastomères thermoplastiques fluorés basés sur des copolymères fluorés poly(imide)-b-poly(fluorosiloxanes) [16].

Tableau IV - Propriétés thermiques et de surface [16] d'élastomères thermoplastiques polyimides-b-polyfluorosiloxanes de structure :

% massique imide	Tg par DMA (°C)		γ_s (mN/m)
	de - 120 à + 75 °C	de + 50 à + 230 °C	
0 (homopolysiloxane)	- 49 (par DSC)	-	-
15	- 31	+ 176	26,7
19	- 31	+ 190	25,9
38	- 16	+ 191	28,0
40	- 30	+ 196	28,4
56	- 19	+ 180	29,6
100 (homopolyimide)	-	+ 290 (par DSC)	-

DMA, DSC, HFP et γ_s désignent respectivement l'analyse dynamique mécanique, la calorimétrie différentielle à balayage, l'hexafluoropropène et la tension de surface.

hybrides à chaîne fluorée obtenus par polyhydrosilylation (figure 13). Nous avons fait varier les structures, les longueurs des deux segments (tableau IV), et surtout les modes de jonctions entre les deux blocs pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques [16]. Leurs propriétés thermodynamiques mécaniques, par comparaison aux principaux ETP non fluorés, sont données sur la figure 14. Ces résultats montrent clairement que l'on a obtenu sur une très large plage de température (de - 50 °C à + 200 °C) un plateau caoutchoutique quasiment parfait, ce qui fait de ces copolymères polyimides-b-polyfluorosiloxanes des ETP extrêmement performants.

Conclusion

Bien qu'il n'existe encore que très peu d'ETP sur le marché, les produits fluorés ont déjà une bonne place puisque deux d'entre eux sont déjà arrivés au stade commercial. Cependant, ces produits sont encore perfectibles pour augmenter la plage de température d'utilisation, en particulier à basses températures (mais diminuer la Tg de la phase souple en deçà de - 40 °C est un

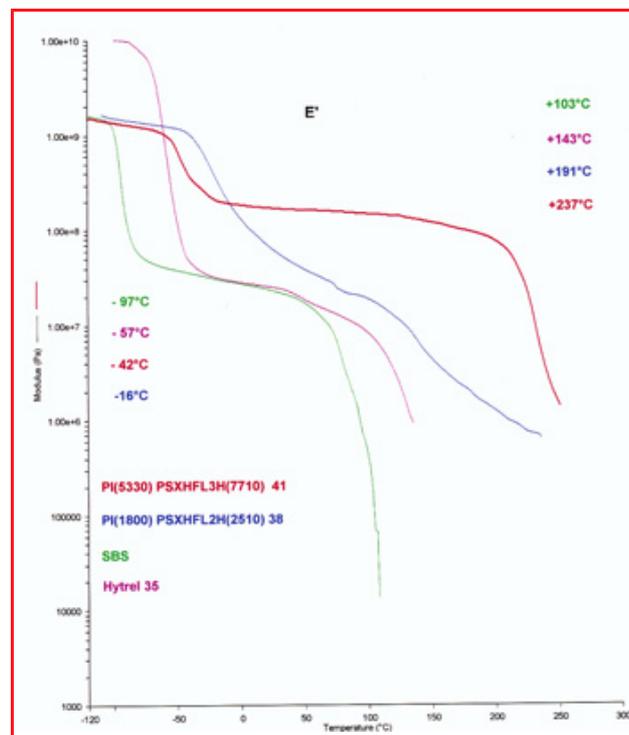


Figure 14 - Propriétés thermodynamiques mécaniques de divers élastomères commerciaux (SBS et Hytrel® 35) et de synthèse (PI-PSXHFL).

SBS, Hytrel® 35 et PI-PSXHFL représentent respectivement des polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrènes (Kraton® G de Shell), des copolymères diblocs polyester-b-polyéther (DuPont) et des copolymères polyimides-b-polyfluorosiloxanes.

réel défi). Le « challenge » consiste à préparer des matériaux possédant des propriétés excellentes sur une large gamme (de - 60 à + 300 °C par exemple). De plus, le cahier des charges requiert aussi des propriétés thermooxydatives, de tenue thermique, de résistance aux gonflements dans les solvants polaires et non polaires (en particulier pour l'aéronautique et l'aérospatiale). En outre, il ne faut pas

négliger les propriétés mécaniques et de retour à la compression élastique (« compression set ») qui sont demandées aux joints et aux « sealants ». Il y a donc encore beaucoup de recherche à faire pour cumuler autant de propriétés.

Remerciements

Les auteurs remercient les sociétés Dow Corning (Midland, États-Unis) et Daikin (Settsu-shi, Japon) pour leurs aides financières ainsi que Sébastien André, Francine Guida-Pietrasanta, Amédée Ratsimihety et Alain Rousseau pour leurs contributions scientifiques.

Références

- [1] Améduri B., Boutevin B., *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **2004**.
- [2] a) Tatemoto M., *Intern. Polym. Sci. and Technol.*, **1985**, *12*, p. 85 ; b) Tatemoto M., Shimizu T., *Modern Fluoropolymers*, J. Scheirs (ed), John Wiley & Sons, New York, **1997**, Chap. 30, p. 566-576 ; c) Yagi T., Tsuda N., Noguchi T., Sakaguchi K., Tanaka Y., Tatemoto M., Brevet Europ. EP 0,422,644 (Daikin), **1990**.
- [3] Matyjaszewski K., Gaynor S., Wang J.S., *Macromolecules*, **1995**, *28*, p. 2093.
- [4] a) Le P., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., PCT Int. Appl. WO 9801478 A1 980115 (DuPont de Nemours), **1998** ; b) Moad G., Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Skidmore M., Thang S.H., Kinetics and mechanism of RAFT polymerization, *Advanced in Controlled/Living Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski (ed), ACS series, **2003**, *854*, p. 520-535.
- [5] a) Charmot D., Corpart P., Michelet D., Zard S., Biadatti T., PCT Int. Appl. WO 9858974 (Rhodia Chimie), **1999** ; b) Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S., Biadatti T., Bouhadir G., *Macromol. Symp.*, **2000**, *150*, p. 23.
- [6] Tatemoto M., Brevet Europ. EP 0,404,239 (Daikin Ind.), **1990**.
- [7] Carlson P.D., Brevet Europ. EP 0,444,700 A2 (DuPont), **1991**.
- [8] a) Arcella V., Brinati G., Albano M., Tortelli V., Brevet Europ. EP 0683186 (Ausimont), **1995** ; b) Arcella V., Brinati G., Albano M., Tortelli V., Brevet Europ. 661,312 (Ausimont), **1995** ; c) Gayer U., Schuer T., Arcella V., Brinati G., Albano M., Tortelli V., Brevet Europ. 1,231,239 (Ausimont), **2002**.
- [9] a) Kawashima S., Yosamura T., Brevet Japon JP 5,930,847 (Central Glass), **1984**, Chem. Abstr. 101 73689v ; b) Kawashima S., Yasumura T., Brevet Américain US 4,472,557 (Central Glass), **1984** ; c) Kawashima S., Fusso Jushi Handbook, T. Satokawa (ed), *Xikfan Kogyo Shinbunsha*, Tokyo, **1990**, p. 671-686 ; d) Katoh E., Kawashima C., Ando I., *Polymer J.*, **1995**, *27*, p. 645.
- [10] Otsu T., *Makromol. Chem.*, **1989**, *190*, p. 915.
- [11] Tonelli C., Trombetta T., Scicchiatano M., Simeone G., Ajroldi G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, *59*, p. 311.
- [12] Chapman T.P., Marra K.G., *Macromolecules*, **1995**, *28*, p. 2081.
- [13] Strepparola E., Caporiccio G., Monza E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1984**, *23*, p. 600.
- [14] Yang Y., Shi Z., Holdcroft S., *Europ. Polym. J.*, **2004**, *40*, p. 531.
- [15] a) Harris J.E., Johnson R.N., *Encyclopedia of Polym. Sci. Acad. Engineering (2nd ed.)*, Wiley, New York, **1988**, *13*, p. 196-211 ; b) Feiring A.E., *J.M.S. Pure Appl. Chem.*, **1994**, *A31*, p. 1657-1673.
- [16] André S., Guida-Pietrasanta F., Rousseau A., Boutevin B., Caporiccio G., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **2004**, *42*, p. 200.



B. Améduri

Bruno Améduri et Bernard Boutevin sont directeurs de recherche CNRS à l'Institut Fédératif Gerhardt de Montpellier*.



B. Boutevin

* Institut Fédératif Gerhardt, Laboratoire de chimie macromoléculaire, UMR CNRS 5076 – ENS Chimie Montpellier, 34296 Montpellier Cedex 5. Courriels : bruno.ameduri@enscm.fr, bernard.boutevin@enscm.fr



**Innovation, Dynamisme,
Flexibilité.
Notre expertise
vous est dédiée.**

www.coatex.com

35, rue Ampère - 69730 GENAY
Tél. 04 72 08 20 00 - Fax 04 72 08 20 30

coAtex
Additives Designers