

Électrodéposition cationique de polymères à partir d'émulsions aqueuses *(revue bibliographique)*

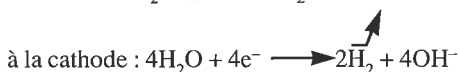
Rossitza Dobрева* (*maître de conférence*), Joseph Sledz* (*maître de conférence*), François Schué* (*professeur*), Jean-André Alary** (*chef du service Recherche*)

A l'heure actuelle, le prix élevé des solvants organiques, l'augmentation du coût de l'énergie, le souci de ne pas polluer l'atmosphère ont induit le développement de technologies nouvelles dont les revêtements à partir de solutions ou d'émulsions aqueuses, les réactions de réticulations sous irradiation, etc. Chacune de ces technologies visent à réduire ou à éliminer les solvants organiques présents dans les systèmes de revêtements conventionnels et à les remplacer par l'eau, de coût faible, non toxique et ininflammable.

Ces techniques nouvelles ont eu leur essor dans la protection des pièces métalliques par des peintures applicables par électrodéposition. Mais c'est l'électrodéposition cationique (ou cataphorèse) qui a donné aux peintures électrodéposables un essor sans précédent [1-8]. Apparue vers 1975 aux États-Unis, elle est utilisée, aujourd'hui, sur plus de 90 % des véhicules produits dans le monde. Ce succès est particulièrement dû à l'utilisation des peintures polymères polycationiques en solution ou en émulsion dans l'eau. Ces résines pour cataphorèse sont en général à base d'amines tertiaires $-NR_3$ insolubles dans l'eau et quaternisées par un acide aqueux afin de la solubiliser [9].

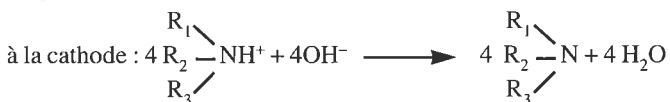
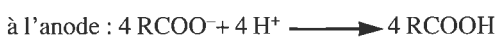
Si, on applique une différence de potentiel entre les deux électrodes plongées dans l'eau, et si le liquide contient une résine ionisée, l'électrolyse s'accompagne du dépôt de celle-ci sur l'électrode de signe opposé. Les réactions aux électrodes lors d'une électrodéposition cationique sont donc :

Électrolyse de l'eau



Il y a donc acidification au voisinage de l'anode et alcalinisation au voisinage de la cathode.

Déposition



D'autres groupements cationiques sont aussi utilisés, à savoir, les groupements tertiaires sulfonium et phosphonium. Les propriétés du film déposé à la cathode dépendent largement de la nature chimique de R. Ce dernier peut être un polymère époxydique ou acrylique.

Le principal avantage du dépôt cathodique est la passivation du substrat en l'absence de dépôt métallique, ce qui permet une meilleure protection contre la corrosion, même sous faible épaisseur [13].

Par ailleurs, le dépôt cathodique permet une meilleure résistance aux attaques basiques en raison de la présence des groupements carboxyliques [8].

LES POLYMERES CATIONIQUES

Les polymères pour cataphorèse renferment des composés aminés ou soufrés pouvant être quaternisés pour former un polymère cationique. Les principaux groupements cationiques utilisés sont les groupements ammonium quaternaire, les groupements sulfonium et phosphonium tertiaire. Des résines époxy et acryliques servent de support pour ces groupements ionisés.

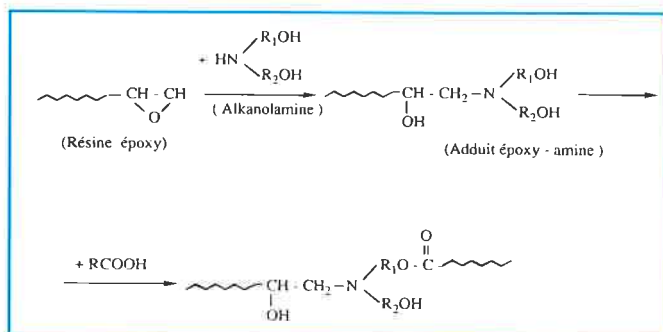
Dans ce qui suit, nous allons décrire les différentes méthodes trouvées dans la littérature en vue de la synthèse de polymères pour cataphorèse.

Résines époxy

a. Ces résines peuvent être obtenues par réaction de groupements époxy avec des amines secondaires, en particulier des alkanolamines telle la diéthanolamine. L'adduit époxy-amine ainsi obtenu, insoluble dans l'eau, est neutralisé par un acide afin de le solubiliser, mais il est impossible de le réticuler. Pour cela, il doit être estérifié par un acide gras insaturé ou un acide polyacrylique [11, 14-20].

* Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université de Montpellier II, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05. Tél. : 67.14.47.57 (télécopie : 67.14.38.88).

** Secteur Élaboration des matériaux, Centre de recherche et développement de Voreppe, Pechiney, BP 27, 38340 Voreppe. Tél. : 42.65.21.24 (télécopie : 42.58.31.81).



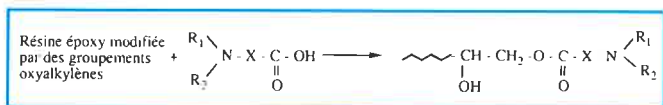
Ainsi M. Ramasari et coll. [21] ont préparé des liants cationiques, solubles dans l'eau et thermodurcissables, en traitant l'araldite avec de la diéthanolamine et un acide gras d'huile de castor déshydraté. L'épaisseur du film obtenu est de 20 à 25 µm pour une immersion de 2 minutes sous 50 V. De même I.P. Khrat et coll. [22] ont étudié des liants cationiques solubles dans l'eau, obtenus par réaction d'une résine époxy et de la diéthanolamine à 170°C en présence de 5 % de MeOCH₂CH₂OAc suivie d'une estérification partielle en présence d'un acide gras d'huile de castor déshydraté.

Des solutions aqueuses claires sont obtenues pour un rapport époxy-amine 1-2 et des couches 12 µm peuvent être atteintes par cataphorèse. Ces couches présentent une bonne résistance aux solvants ainsi qu'une bonne dureté, flexibilité et adhérence.

b. Des résines comportant des groupements époxy ainsi que des structures oxyalkylènes en vue d'augmenter leur caractère hydrophile sont mises en réaction avec des esters de l'acide borique [22-25].

Malheureusement, ni le mécanisme réactionnel, ni la structure exacte des produits résultants ne sont connus de manière précise.

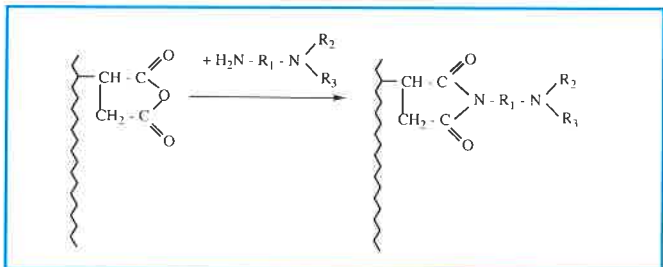
c. Des résines époxy modifiées par des groupements oxyalkylènes sont mises en réaction avec des amines tertiaires portant des fonctions alcools, acides carboxyliques ou esters [26]. Exemple :



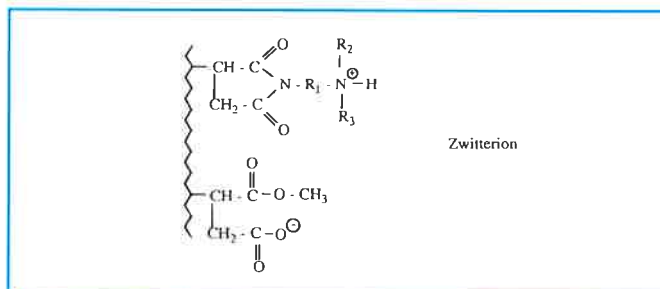
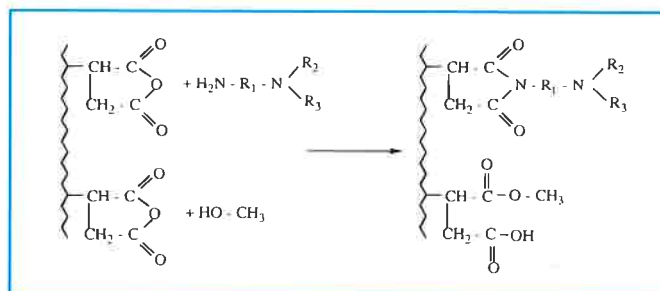
Dans cette optique, W. Daimer et coll. [27] ont préparé des liants cationiques, solubles dans l'eau, par réaction de résines époxy avec des carbonates de polyhydroxyalkylamine, en vue de la formation de sels d'ammonium quaternaire.

De même Basso [28] a préparé des polymères cationiques par polymérisation par voie aqueuse de monomères vinyliques en présence de polymères aminés quaternaires préparés par réaction de polyépoxydes avec des amines tertiaires insaturés.

d. Une autre possibilité, en vue d'introduire des atomes d'azote basiques, implique la réaction d'anhydrides d'acides avec des diamines comportant un atome d'azote primaire et tertiaire [29-31].

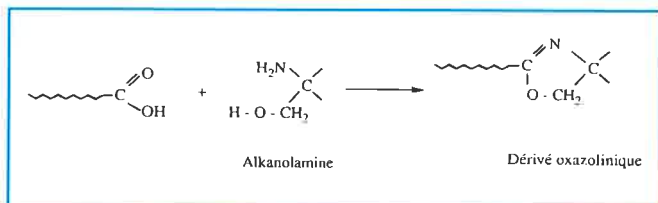


Si un excès d'anhydride d'acide réagit avec des groupements aminés, il est possible d'obtenir des zwitterions. Ces derniers, neutralisés par des acides ou des bases, permettent la solubilisation des polymères sur lesquels ils sont greffés et donc leur dépôt à l'anode ou à la cathode.



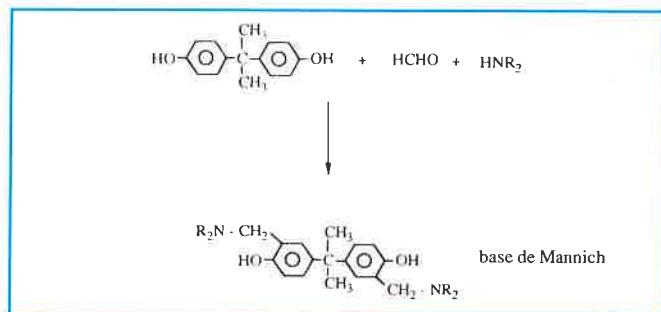
e. Des liants cathodiques possédant d'excellentes propriétés de résistance au jaunissement peuvent être obtenus par réaction d'un acide carboxylique aliphatique avec un amino-alcool, tel le diéthanolamine, permettant la formation d'un cycle oxazoline [33-35].

L'azote de ce cycle est basique et permet donc la formation de sels solubles dans l'eau.

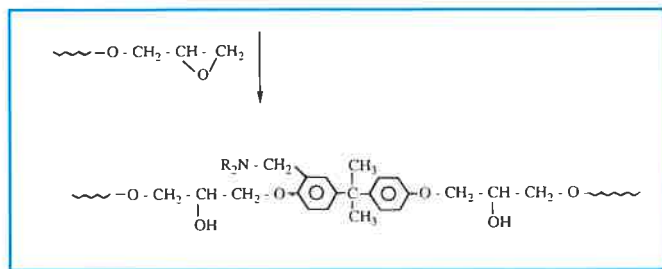


Parrwillibaed [36] a préparé des esters de résines époxy contenant des groupements oxazolidine obtenus par réaction d'une résine époxy avec un monoester d'un acide dicarboxylique et d'un (hydroxyalkyl) oxazolidine, suivie d'une neutralisation par un acide.

f. Une autre possibilité d'introduction de l'azote réside dans l'utilisation des bases de Mannich [13, 37].

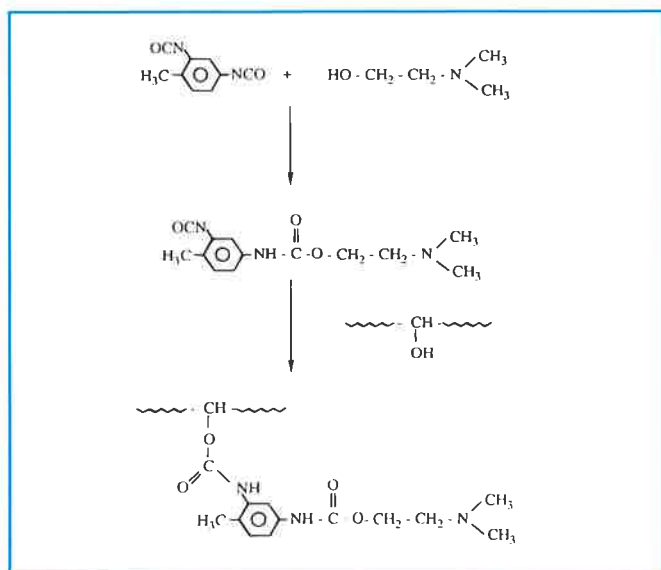


Les bases résultantes peuvent réagir avec des groupements époxy terminaux de polyépoxydes,



et former ainsi des polymères solubilisables dans l'eau.

g. La réaction d'un uréthane contenant un groupe amine avec un polymère hydroxylé constitue une autre voie d'accès à des polymères solubilisables dans l'eau [38-43].



Sanyo Chemicals Ind. Ltd ont eux aussi mis au point une résine pour cataphorèse permettant le dépôt d'une couche possédant de bonnes propriétés de flexibilité et de résistance à l'impact, en faisant réagir le groupement époxy de polyépoxydes avec une base forte aminée et un polyisocyanate. Le produit résultant est mélangé avec de l'acide acétique afin de le dissoudre dans l'eau [44].

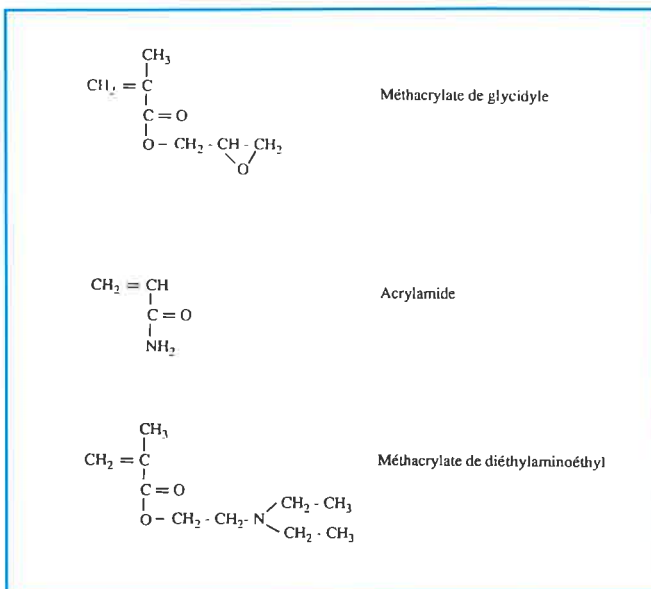
Pampouchidis et coll. [39, 45] ont préparé des liants thermodurcissables en condensant des polymères hydroxylés avec des amines tertiaires contenant des groupements $-N=C=O$. Une acidification ultérieure permet la solubilisation du polymère dans l'eau.

Ramasri et coll. [21] ont préparé des liants pour électrodéposition cationique en modifiant des résines époxy avec des phénols bloqués par des isocyanates. Ces liants présentent une bonne résistance aux agents chimiques et aux solvants. Ce sont aussi d'excellents adhésifs.

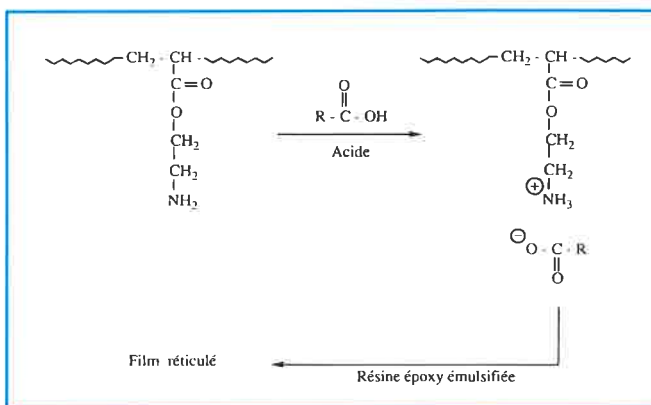
Liants acryliques

Des polymères cationiques solubles dans l'eau peuvent aussi être obtenus en utilisant des dialkylamino acrylates et méthacrylates. D'autres méthodes mettent en œuvre la réaction du groupement époxy d'un méthacrylate ou d'un acrylate de glycidyle avec une amine primaire ou secondaire ou un dialkylamino alcool [46-48].

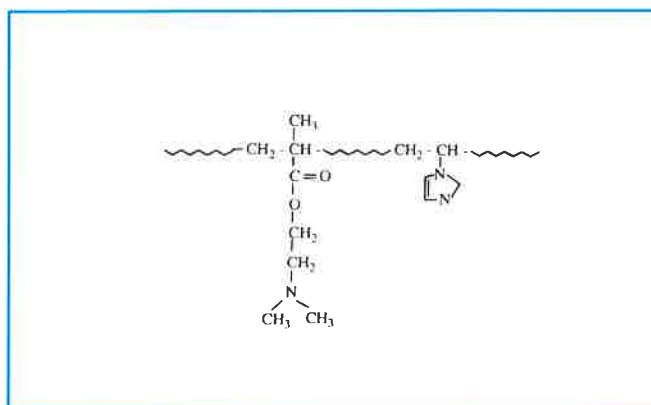
Les structures de quelques monomères fonctionnels utilisables dans le cas présent sont données ci-après :



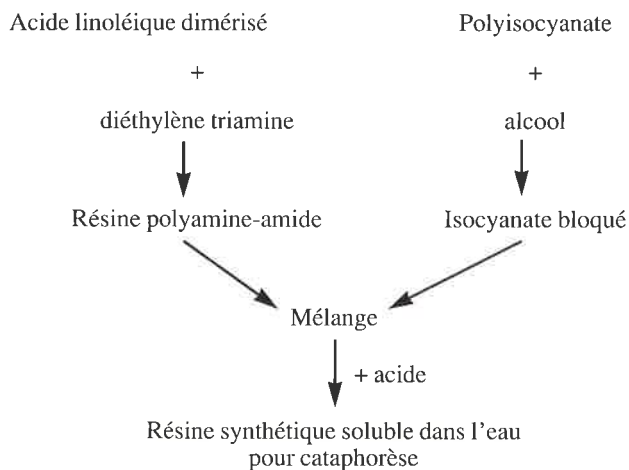
Un système soluble dans l'eau et réticulable par la suite a été mis au point. La réaction peut être décrite comme suit :



La polymérisation en solution permet aussi l'introduction de monomères basiques. On peut, ainsi, polymériser le méthacrylate de N, N'-diméthylaminoéthyle avec la N-vinylimidazole ou des aminoalkylamides de l'acide acrylique [49-58, 58a].



Un procédé décrit la formation d'un film par polymérisation à la cathode de monomères vinyliques. Pour ce faire, le bain consiste en un mélange de méthacrylonitrile avec d'autres monomères vinyliques dans un solvant organique polaire. De plus, des électrolytes sont rajoutés en vue d'augmenter la conductivité [59-65].



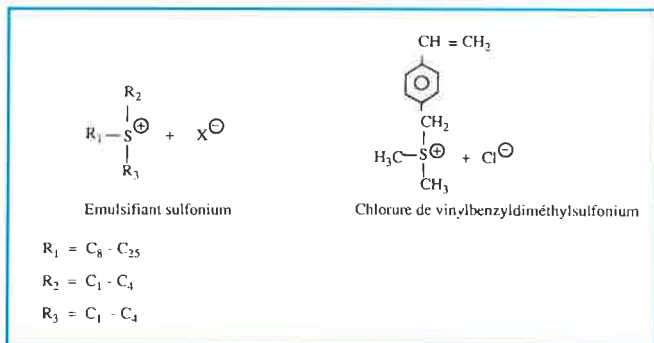
Si à présent, le courant passe dans la solution, un film de polymère se forme à la cathode. Après polymérisation, le film est réticulé à une température située au-dessus du point d'ébullition du solvant polaire.

LES DISPERSIONS

Un groupe spécial de liants cathodiques sont les dispersions, qui sont stabilisées avec des émulsifiants cationiques, alors que le polymère dispersé lui-même ne porte pas de charges ioniques.

Dans la littérature, on mentionne des dispersions acryliques contenant des composés "sulfonium" en tant qu'émulsifiants cationiques, ou des dispersions contenant des copolymères à base de vinylsulfonium [29-31].

En vue d'augmenter la conductivité, des électrolytes auxiliaires sont nécessaires, et la dispersion est coagulée lors du dépôt de l'émulsifiant.



LES AGENTS DE NEUTRALISATION

Les acides organiques les plus utilisés sont les acides formique, acétique, propionique, lactique, malonique, tartrique et citrique. Il est possible d'utiliser deux ou plusieurs acides simultanément. Des acides inorganiques tels les acides phosphorique, sulfurique et chlorhydrique peuvent être utilisés. Mais, pour des raisons pratiques, il est préférable d'utiliser des acides volatils de faible masse tels que les acides formique et acétique [48, 66].

RÉTICULATION ET VULCANISATION DES DÉPÔTS OBTENUS PAR CATAPHORÈSE

Le film obtenu par cataphorèse est un produit basique ne permettant pas les réactions classiques de vulcanisation catalysées par les protons. Aussi, s'est-il avéré nécessaire de trouver de nouveaux agents de réticulation efficaces sous l'action catalytique de bases. Une méthode possible semble être l'emploi de

substances très acides qui, lors du dépôt, peuvent être transférées à la cathode avec les pigments et catalyser ainsi la réaction de réticulation de la manière usuelle. De telles substances pourraient, par exemple, être des esters d'acide sulfonique aromatique, saponifiables dans le film basique par chauffage et susceptible ainsi de libérer l'acide sulfonique.

Un autre moyen de réticulation serait d'utiliser des composés à base d'isocyanates bloqués solubles dans l'eau ou d'inclure des groupements isocyanates bloqués dans une chaîne polymère afin de produire des polymères solubles dans l'eau et autoréticulables. Les isocyanates bloqués pourront être des diuréthanes obtenus par réaction du toluène diisocyanate avec, par exemple, l'éthyl-2-hexanol. La réaction de réticulation se produira par chauffage à 180°C pendant 45 minutes.

ÉLECTRODÉPOSITION CATIONIQUE DES POLYIMIDES

Les films de polyimides ont d'excellentes propriétés thermiques et électriques permettant leur utilisation dans l'industrie électronique [67]. Les méthodes conventionnelles de dépôt des films, par pulvérisation, sur tournette ou par laminage, peuvent être mises en œuvre pour ces polymères, mais ces méthodes s'appliquent, plus particulièrement, aux substrats plans. Aussi, le dépôt électrophorétique est-il une méthode importante sur le plan commercial pour disposer des films sur des surfaces non planes, et l'adaptation de cette méthode aux polyimides permettrait d'ouvrir de manière conséquente le champ d'application de ces derniers.

En fait, la littérature fait déjà état de quelques études sur l'électrodéposition des polyimides. Ainsi, D.C. Philips [68], W.M. Alvino [69, 70] et L.C. Scala [71] reportent le dépôt électrophorétique d'un acide polyamique précurseur du polyimide, à partir d'une dispersion non aqueuse. Cette technique a l'avantage d'utiliser le polyimide préparé à partir du dianhydride pyromellitique et du 4-aminophényl éther, dans sa forme soluble d'acide polyamique.

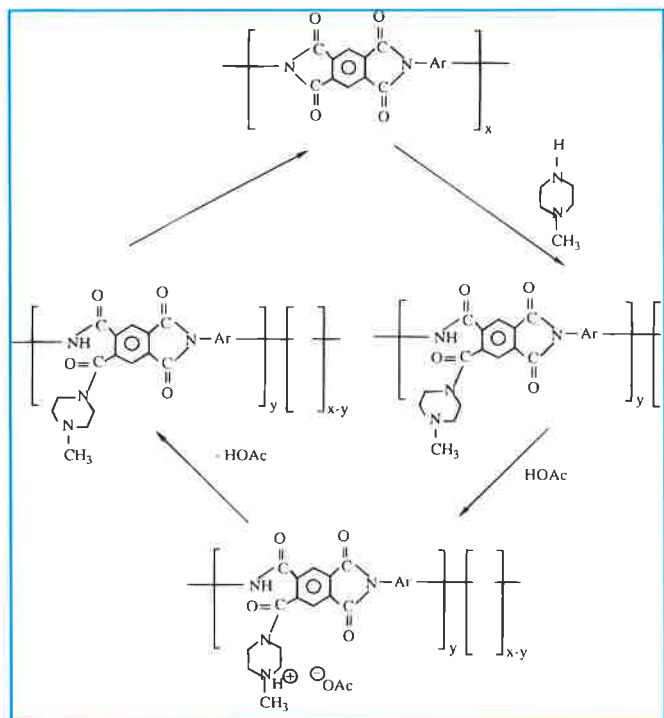
Mais ces travaux présentent toutefois quelques inconvénients. Le plus important concerne le dépôt à l'anode, et il est connu que, dans ces conditions, un peu de métal est incorporé dans le film formé [68].

Pour ces raisons, l'électrodéposition cathodique des résines époxy a été développée.

Un deuxième inconvénient lors de l'utilisation de l'acide polyamique est la formation d'un film conducteur et dont l'épaisseur ne sera pas auto-limitante.

Aussi, en vue de réaliser une électrodéposition à partir d'une émulsion aqueuse d'un polyimide, a-t-il fallu rechercher la valeur optimale des groupements chargés sur le polymère. Cet optimum se trouve dans une zone relativement étroite permettant, de ce fait, une bonne stabilité de l'émulsion ainsi qu'un bon dépôt du film (schéma ci-après).

C'est ainsi que S.L. Buchwalter [72] a réalisé la modification de plusieurs polyimides du commerce (Upjohn PI-2080, M et T Chemicals 2065, 3500, 5000, Ciba-Geigy Matrimid 5218, National Starch et Chemicals Therimid IP-630) à l'aide de N-méthylpipérazine. Ce dernier permet l'ouverture du cycle avec formation d'un groupement amine tertiaire pendant. Ce dernier peut être quaternisé par addition d'acide et permettra ainsi la préparation d'une émulsion aqueuse. Mais un certain nombre de paramètres dont la nature du cosolvant et de l'acide, les pourcentages de modification et de quaternisation, le degré de dilution, les paramètres de l'électrodéposition (tension et intensité du courant, temps) doivent être optimisés afin d'obtenir un bon dépôt cathodique.



Cette revue, sans être exhaustive, montre que, actuellement, grâce aux nombreuses possibilités de modifications chimiques des polymères, la gamme des produits polymères intéressante pour la cataphorèse, y compris les émulsions aqueuses, s'enrichit de plus en plus. Certains de ces produits (cas des polyimides, par exemple) présentent non seulement un intérêt dans la lutte anti-corrosion, mais également dans le domaine des membranes. Le dépôt cataphorétique de films fins, denses et uniformes donne des possibilités potentielles pour révolutionner les techniques connues d'élaboration de films à propriétés séparatives et ouvre un nouveau champ d'application de la cataphorèse pour les besoins de l'industrie membranaire.

RÉFÉRENCES

- [1] P.L. Bonora, R. Calvillo, G. Trombetti et G. Bianchini, *Fatipec Congr.*, The electrochemical processes of the electrodeposition of resins on metals 2° cataphoresis, **1978**, *14*, 171-6.
- [2] R. Ott, Kataphoretische klarlackierung und galvanotechnik, *Metalloberflaeche*, **1983**, *37*, 140-3.
- [3] W. Rausch, Chemical treatment of automobile bodies before cataphoretic painting, *Pint Acabados Ind.*, **1984**, *26*, 29-32, 35-37, 39-44.
- [4] V.M. Polyakova, Y.K. Deinega, L.N. Aleksandrova, L.A. Sirota, A.I. Gavriyluk, Cataphoretic precipitation of phenol-formaldehyde oligomer dispersions from concentrated electrolyte solutions, *Ukr : Khim. Zh. (Russ. Ed.)*, **1982**, *48*, 379-83.
- [5] De 3642 16 4 A 1 88 06 23 ; ger. Offen., 9 pp. BASF AG, **1988**, Removing acids from cathodic electrocoat bath by electro dialysis.
- [6] R. Rouillet et B. Mirabel, Utilisation industrielle de l'ultrafiltration dans le procédé de peinture par électrophorèse, *Informations Chimie*, **1988**, *296*, 117-9.
- [7] D. Sellick, Electrocoating and its application in general industry, *Mater. Australas.*, **1988**, *20*, 16-17.
- [8] V.M. Polyakova, Y.F. Deinega, Electrophoresis as a method for preparation of polymer coatings, *Khim. Tekhnol. (Kiev)*, **1988**, *6*, 3-12.
- [9] J. Delcour, Electrodeposible paint in the automobile industry, *Double liaison-Chim. Peint.*, **1988**, *35*, 55-59.
- [10] US Pat. 3894922, **1974**.
- [11] E.L. Gerchanova, Z.I. Manitcheva, M.F. Sorokin, Liants dilués dans l'eau et déposés par cataphorèse, *Lakorras Mater IRH Primen*, **1980**, n° 1, 14-15.
- [12] EP 0131721 (n° de dépôt), **1985**.
- [13] V.M. Polyakova et Y.F. Deinega, Use of an electrophoretic method for application of coatings, *Tekhnol. Organ. Proizvod*, **1988**, *4*, 37-9.
- [14] W.J. van Westrenen, Modern developments in aqueous industrial coatings, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **1979**, *62*, 246-55.
- [15] US Pat. 4468307, **1984**.
- [16] BR 8306308 A 840619 ; Braz. Pedido PI ; **1984**, 24 pp., Imperial Chemical Industries (UK), Coating a conductive substrate, coating composition adequate for this use, and this coated substrate.
- [17] American cyanamid Co., DT Pat. 1 669 593, **1966**.
- [18] BASF AG, DT Pat. 1 930 949, **1969**.
- [19] BASF AG, DT Pat. 2001 232, **1970**.
- [20] Shinto Paint Co - Ltd, DT Pat. 2 325 177, **1972**.
- [21] M. Ramasari, G.S. Srinivasa et Shrisalkar, *Paint Resin*, **1985**, *55*, 14.
- [22] PPG Industries Inc., DT Pat. 2003 123, **1970**.
- [23] PPG Industries Inc., DT Pat. 2 142 449, **1970**.
- [24] PPG Industries Inc., DT Pat. 2 163 143, **1970**.
- [25] PPG Industries Inc., DT Pat. 2 339 398 **1972**.
- [26] PPG Industries Inc., DT Pat. 2 033 770, **1969**.
- [27] W. Daimer, H. Verdino et G. Pampouchidis, AT Pat. 348 637, **1979**.
- [28] PPG Industries Inc., US Pat. 4 294 741, **1981**.
- [29] Bayer AG, DT Pat. 1 570 594, **1965**.
- [30] Sinclair Research Inc., US Pat. 3 415 745, **1966**.
- [31] Sinclair Research Inc., US Pat. 3 444 151, **1965**.
- [32] I.B. Ivanenko, V.I. Podol'Skaya et Z.R. Ul'Berg, Formation of electrically conducting metal - filled polymer primers based on zinc and copper, *Lakokras Mater. Ikh. Primen.*, **1988**, *4*, 32-4.
- [33] Vianova Kunsthartz AG, OE Pat. 309 624, **1971**.
- [34] Vianova Kunsthartz AG, OE Pat. 314 695, **1972**.
- [35] Vianova Kunsthartz AG, OE Pat. 318 105, **1972**.
- [36] Vianova Kunsthartz AG, OE Pat. 696 768, **1983**.
- [37] V.M. Polyakova, Y.F. Deinega, L.N. Aleksandrova, L.A. Sirota et A.I. Gavriyluk, Cataphoretic precipitative of phenol-formaldehyde oligomer dispersions from concentrated electrolyte solutions, *Ukr. Khim. Zh.*, **1982**, *48*, 379-83.
- [38] US Pat. 3925180, **1974**.
- [39] OE Pat. 346987, **1978**.
- [40] V.M. Polyakova, T.A. Nesmeyanova, A.P. Grekov, Matériaux anticorrosifs et la technique moderne de la peinture, *M. : MDNTP*, **1983**, p. 36-40.
- [41] US Pat 3922253, **1973**.
- [42] US Pat. 4452681, **1984**.
- [43] Kokai Tokyo Koho JP Pat. 88249652, **1988**.
- [44] Sanyo, Chemical Ind. Ltd., Jpn. Kokai Tokyo Koho JP Pat. 6009, 571, **1985**.
- [45] G. Pampouchidis, W. Daimer et H. Verdino, AT Pat. 76, 9, 270, **1976**.
- [46] Nippon Paint Co. Ltd., EP Pat. 274 389, **1987**.
- [47] M.F. Sorokin, E.L. Gershanova et T.P. Skopina, Nitrogen - containing acrylic copolymers as binders for electrodeposition on a cathode, *Lakokras. Mater. Ikh. Primen.*, **1984**, *4*, 4-6.
- [48] R.V. Isakina, L.N. Lyulina et I.A. Krylova, Technological aspects of selective of a neutralizer for cataphoretic film-forming agents, *Lakokras, Mater. Ikh. Primen.*, **1985**, *1*, 25-7.
- [49] BASF AG, DT Pat. 1 276 260, **1965**.
- [50] BASF AG, DT Pat. 1 546 846, **1965**.
- [51] BASF AG, DT Pat. 1 546 847, **1965**.
- [52] BASF AG, DT Pat. 2 002 756, **1970**.

[53] BASF AG, GB Pat. 1 139 837, **1965**.
 [54] BASF AG, GB Pat. 1 159 812, **1965**.
 [55] BASF AG, GB Pat. 1 172 727, **1966**.
 [56] BASF AG, US Pat. 3 455 806, **1965**.
 [57] BASF AG, US Pat. 3 458 420, **1965**.
 [58] BASF AG, US Pat. 3 703 596, **1971**.
 [58a] BASF AG, Fr. Pat. 1 486 212, **1967**.
 [59] PPG Industries Inc., DT Pat. 2 131 060, **1971**.
 [60] PPG Industries Inc., DT Pat. 2 252 536, **1971**.
 [61] Reichhold-Albert Chem., AG DT Pat. 2 235 002, **1972**.
 [62] Grace and Co, GB Pat. 1 134 387, **1966**.
 [63] Toyota Jidosha Kogyo K.K., G.B. Pat. 1 329 348, **1970**.
 [64] Toyota Jidosha Kogyo K.K., G.B. Pat. 1 330 212, **1970**.
 [65] Toyota Jidosha Kogyo K.K., G.B. Pat. 1 348 819, **1970**.
 [66] R.V. Isakina, G.N. Shanina, L.N. Lyulina, G.F. Kostyuchenko, G.A. Smirnov et A.I. Ivanova, Effect of the degree of acidification and type of acid on the cathodic electrode-

position of an amino - containing acrylic copolymer, *Lakrkras. Mater. Ikh. Primen.*, **1984**, 4, 60-2.
 [67] K. Sato, S. Harada, A. Saiki, T. Kimura, T. Okubo et K. Mukai, *IEEE Trans.*, Parts, hybrid and packaging, **1973**, 1973, 176.
 [68] D.C. Phillips, *J. Electrochem. Soc.*, **1972**, 119, 1645.
 [69] W.M. Alvino et L.C. Scala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, 341.
 [70] W.M. Alvino et L.C. Scala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1983**, 28, 267.
 [71] L.C. Scala, W.N. Alvino et T.J. Fuller, *In Polyimides : Synthesis, Characterization and Applications*, edited by K.L. Mittac, **1984**, 2, 1081.
 [72] S.L. Buchwalter, Electrophoretic deposition of polyimide : electrocoating on the cathode, *Polymeric materials science and engineering*, **1988**, 59, 61-67.

I N F O R M A T I O N S

LES COMPLEXES DU PLATINE ET LA CHIMIOTHÉRAPIE DU CANCER.

Depuis plus de 20 ans, le cisplatine est administré aux malades du cancer. Depuis près de 10 ans, le carboplatine est au stade de l'étude chimique. Les dérivés organiques du platine sont l'objet d'un important programme de recherche justifié par leur relative efficacité, mais aussi par leurs effets secondaires et les phénomènes de résistance observés au niveau des cellules tumorales.

Un grand nombre de substances analogue au cisplatine sont étudiées dans le monde entier. Une brève revue de ces travaux a été récemment présentée par *Platinum Metals Review*, excellente publication de la société Johnson Matthey*.

Le tableau ci-contre est extrait de cet article qui comporte une liste de 23 publications très récentes.

R.H.

[1] L.R. Kelland, S.J. Clarke, M.J. Mc Keace "Advances in Platinum Complex Cancer Chromatography, *Platinum Metals Review*, 1992, 36, (4) 178-184.

**Platinum Metals Review*, Public Ltd Company, Hatton Garden, Londres EC1N 8EE, Grande-Bretagne.

CRÉATION DU GROUPEMENT DE RECHERCHE SUR LES FLUIDES EN MICROGRAVITÉ

Le CNES (Centre National d'Études Spatiales) et le CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique, département des sciences pour l'ingénieur) viennent de créer un groupement de recherche sur les

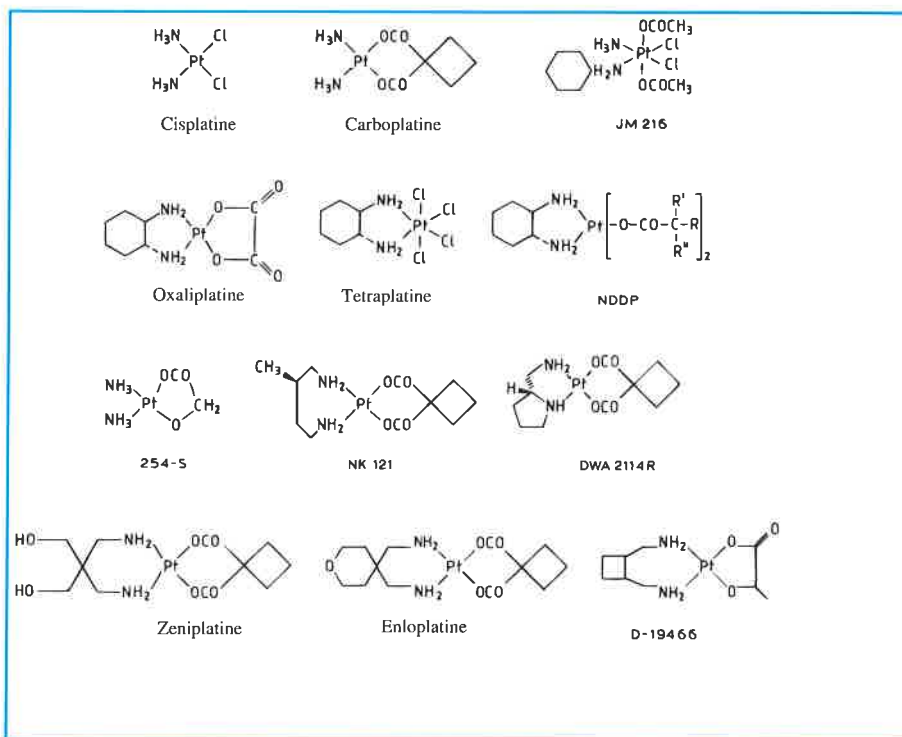


Figure 1 - Structures chimiques du cisplatine, du carboplatine et des substances analogues actuellement en phase de développement clinique [1].

fluides en microgravité. Ce groupement constitue un laboratoire "sans mur" réunissant une dizaine d'unités de recherche du CNRS qui travaillent sur le comportement des fluides dans l'espace et utilisent la microgravité pour construire des travaux rigoureusement impossibles à réaliser au sol. C'est ainsi que la combustion, les écoulements diphasiques, les phénomènes au voisinage du point critique et, d'une manière plus générale, les phéno-

mènes physico-chimiques dans la matière mal condensée ont fait l'objet d'expériences soutenues par le CNES, qui ont eu lieu, soit en fusées-sonde ou en vols paraboliques, soit au cours de vols orbitaux effectués en coopération bilatérale avec la Russie, les Etats-Unis ou l'Agence Spatiale Européenne. En permettant une meilleure compréhension des phénomènes intervenant dans les fluides, l'expérimentation en microgravité a donc une

influence certaine sur les recherches entreprises au sol. Le groupement devrait accentuer la réflexion de base et favoriser la naissance de nouvelles idées.

Sept formations de recherche du CNRS participe à ce groupement :

- l'Institut de Mécanique des Fluides de Marseille,
- l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse,
- le Centre de Recherche sur la Chimie de la Combustion à Orléans,
- le Laboratoire d'Aérothermique du CNRS à Meudon,
- le Laboratoire d'ingénierie des matériaux et de hautes pressions de Villeneuve,
- le Laboratoire de modélisation avancée des systèmes thermiques et des écoulements réels de Bordeaux,
- le Laboratoire de chimie physique de la combustion de Poitiers,

INSTALLATION À GIF D'UN EXTRACTEUR PILOTE À FLUIDE SUPERCRITIQUE

Le Laboratoire d'extraction et de fermentation de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN) du CNRS, à Gif-sur-Yvette, vient d'acquiescer une installation pilote d'extraction par fluide supercritique, installation qui a été inaugurée le 3 décembre dernier.

Pour certains gaz, il existe une température dite "critique" - égale à 347 °C pour l'eau et 31 °C pour le gaz carbonique - au-dessus de laquelle ils ne peuvent être liquéfiés, quelle que soit la pression. A la pression atmosphérique, un gaz porté au-dessus de sa température critique - donc dans un état dit "supercritique" - se comporte comme un gaz classique ; en revanche, à haute pression, sa densité se rapproche de celle du liquide et la capacité à dissoudre certaines substances devient considérable.

Les utilisations industrielles des fluides supercritiques paraissent très vaste : extraction, élution, atomisation de solides.

L'extraction par solvants supercritiques offre des avantages remarquables par rapport aux techniques de séparation classiques. Elle permet l'obtention d'un extrait très pur, sans solvant résiduel, et qui n'a pas subi une dégradation par élévation de température ou par oxydation. L'économie d'énergie réalisée est très importante. Enfin, cette méthode offre la possibilité de fractionnement ou de purification selon des critères nouveaux.

Cette installation pilote est destinée en priorité aux laboratoires de l'ICSN, ainsi qu'aux divers instituts du campus de Gif ou du CNRS, laboratoires universitaires, organismes de recherche comme le Commissariat à l'Énergie Atomique, l'Institut

National de la Recherche Agronomique, l'Institut Pasteur, etc. Cet appareil va élargir le champ des prestations en direction des organismes de recherche publics, mais aussi des PME et PMI dans le domaine de la cosmétologie, de la parfumerie, de la pharmacie et de l'alimentation. Le Conseil régional Ile-de-France et de l'Essonne ont subventionné largement cette acquisition.

PRIX JEUNE CHERCHEUR

Appel à candidatures

La Fondation Georges Deflandre offre, en 1993, un prix de trente mille francs destiné à récompenser les travaux d'un jeune chercheur dans les domaines des sciences exactes ou de la santé.

L'innovation apportée par ces travaux sera appréciée en tenant compte de sa contribution à l'amélioration des conditions de vie des hommes, amélioration allant dans le sens d'un développement durable au niveau planétaire.

Outre les éléments d'identification et de localisation du candidat, le dossier de proposition devra comporter un résumé des travaux soumis, ne dépassant pas une dizaine de pages, les éléments de la bibliographie et, éventuellement, tous documents ad hoc facilitant l'évaluation comparative.

Le dossier doit être adressé, avant le 15 mai 1993, à la Fondation George Deflandre c/o Fondation de France, Programmes scientifiques, 40 avenue Hoche, 75008 Paris.

CRAFT

La recherche européenne à la portée des PME

CRAFT est une initiative de la Commission des Communautés européennes fonctionnant dans le cadre du programme Brite/Euram II Technologies industrielles et Matériaux, pour faciliter la participation des PME aux activités de la recherche de la communauté.

Basée sur le principe de la recherche coopérative, l'initiative CRAFT permet à des PME de plusieurs états membres de confier à un organisme tiers (laboratoire de recherche, centre technique, entreprise) un problème technologique commun qu'elles ne peuvent résoudre par elles-mêmes. Les projets durent de 1 à 2 ans pour un coût maximal de 1 million d'écus (soit environ 7 millions de francs) dont 50 % pris en charge par la Commission des Communautés européennes.

Doté d'un budget de 57 million d'écus, CRAFT pourra financer d'ici 1994 l'équi-

valent de 150 nouveaux projets, lesquels devraient réunir près de 1 500 PME européennes.

Françoise Girault, ANRT-Europe. Tél. : (1) 47.04.47.57.

LE CRÉDIT D'IMPOT-RECHERCHE

Le crédit d'impôt-recherche a été mis en place, il y a 10 ans (1983) pour encourager les PME à accroître leurs activités de R & D. Son coût budgétaire est passé de 400 MF en 1983 à 4 milliards de franc actuellement. Environ 8000 entreprises en bénéficient dont un quart ont un CA inférieur à 500 MF (voir encadré)

Le crédit d'impôt-recherche

Le crédit d'impôt-recherche est égal à 50 % de la différence entre les dépenses de recherche et de développement d'une entreprise) pour une année civile - et la moyenne des dépenses de même nature des deux années précédentes, revalorisées de l'indice moyen annuel des prix à la consommation. Son montant est limité à 40 millions de francs par entreprise et par an.

Il vient en déduction de l'impôt sur le revenu ou de l'impôt sur les sociétés dû par les entreprises. Cette imputation se fait au moment du paiement du solde de l'impôt. Si le crédit d'impôt est supérieur à l'impôt, l'excédent est restitué l'année de la déclaration aux entreprises de moins de 5 ans.

Sept types de dépenses ouvrent droit au crédit d'impôt :

- les dotations aux amortissements des immobilisations affectées à la recherche.
- les dépenses de personnel concernant les chercheurs et techniciens.
- les dépenses de fonctionnement fixées forfaitairement à 75 % des dépenses de personnel de recherche,
- les dépenses correspondant à la réalisation d'opérations de recherche et de développement confiées par l'entreprise à un organisme ou à un expert agréé par le ministère de la Recherche et de l'Espace,
- les frais de dépôt et de maintenance de brevets,
- les dotations aux amortissements des brevets acquis en vue de réaliser des opérations de recherche et de développement expérimental,
- les dépenses de normalisation afférentes aux produits de l'entreprise, définies comme suit, pour la moitié de leur montant : les salaires et charges sociales afférentes aux périodes pendant lesquelles les salariés participent aux réunions officielles de normalisation et les autres dépenses exposées à raison de ces mêmes opérations ; celles-ci étant fixées forfaitairement à 30 % de ces salaires.

Source : ministère de la Recherche et de l'Espace, 1, rue Descartes, 75231 Paris Cedex 05.