

(19)



(11)

EP 2 431 165 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

21.03.2012 Bulletin 2012/12

(51) Int Cl.:

B30B 15/06 *(2006.01)*

C25D 9/02 *(2006.01)*

(21) Numéro de dépôt: **10305986.1**

(22) Date de dépôt: **15.09.2010**

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:

BA ME RS

(71) Demandeurs:

- **E.P.M.O.**
41260 La Chaussee-Saint-Victor (FR)
- **UNIVERSITE DE NANTES**
44035 Nantes (FR)

(72) Inventeurs:

- **Jollivet, Vincent**
37230, FONDETTES (FR)

• **Marchand, Cédric**

41190, HERBAULT (FR)

• **Brousse, Thierry**

44240, LA CHAPELLE SUR ERDRE (FR)

• **Martin, Cédric**

44300, NANTES (FR)

• **Tchoreloff, Pierre**

91440, BURES SUR YVETTE (FR)

• **Busignies, Virginie**

92340, BOURG LA REINE (FR)

(74) Mandataire: **De Souza, Paula**

Cabinet Malemont

42, avenue du Président Wilson

75116 Paris (FR)

(54) **Poinçon de compression d'une matière pulvérulente à surface anti collante et presse équipée d'un tel poinçon**

(57) La présente invention concerne la réalisation d'un poinçon de compression d'une matière pulvérulente pour une presse à comprimer comprenant une partie active préformée destinée à être au contact de ladite matière en vue de la comprimer, caractérisé en ce que ladite partie active est réalisée dans un matériau à la surface

duquel sont greffés par liaison covalente des radicaux comportant des groupes moléculaires à effet anti-collage. Avantageusement, ledit groupe moléculaire est un groupe fluoroalkyle, par exemple de type C_nF_{2n+1} , n étant un entier supérieur ou égal à 1.

EP 2 431 165 A1

Description

[0001] La présente invention concerne la fabrication des poinçons de compression de poudre ainsi que l'application des poinçons dans les presses à comprimer industrielles servant à la fabrication de comprimés en série, notamment dans le domaine de la fabrication de médicament.

[0002] D'une manière générale le terme de poinçon désigne des outils qui sont mobiles dans des alésages et fonctionnent comme des pistons pour assurer le compactage d'une poudre dans une matrice qui la contient et obtenir ainsi un comprimé de poudre agglomérée. La technique est utilisée en production industrielle pour toutes sortes de produits que l'on commercialise ainsi sous la forme d'unités correctement dosées pour l'usage envisagé.

[0003] Sans être d'aucune manière limitatif, on peut citer le cas des poudres à laver, celui des comprimés à dissoudre dans l'industrie alimentaire, celui des compositions pharmaceutiques administrées sous forme de comprimés, ou encore l'industrie du nucléaire (retraitement).

[0004] Suivant l'application, il est plus ou moins important de respecter un degré de cohésion déterminé de la poudre dans le comprimé. Les exigences à cet égard sont particulièrement sévères quand on traite des comprimés à usage pharmaceutique, qui ne doivent en général pas se déliter avant d'être parvenus dans l'estomac du malade.

[0005] Les matériels utilisés dans le cadre de la fabrication industrielle de comprimés sont également très divers. Les poinçons transmettent les forces de compression de la presse à comprimer (galet de compression) à la poudre d'une manière cyclique et répétitive permettant de produire des comprimés identiques par lot, de sorte que lesdits poinçons sont soumis à des contraintes répétitives.

[0006] Pour mieux appréhender ce que représente le besoin de résistance et longévité en fonctionnement on pourra se référer à la description d'une presse à comprimer de type particulier dans la demande de brevet FR 2 908 683. Il s'agit alors d'une presse à tourelle rotative, mais les qualités à attendre des poinçons seraient les mêmes pour d'autres types de presses, celles à fonctionnement alternatif par exemple, ou à introduction de la poudre au milieu de la matrice par la force centrifuge.

[0007] Un problème important rencontré lors de la fabrication de comprimés par compactage de matières pulvérulentes concerne l'adhérence de la poudre mise en oeuvre qui tend à s'accumuler à la surface de la partie active du poinçon, celle qui vient en contact avec de la poudre. Ce phénomène d'adhérence, dit de collage, a des conséquences négatives sur l'aspect et la qualité des comprimés obtenus, et sur la faisabilité même du procédé de compression.

[0008] On peut notamment observer des défauts de masse, de dimensions et d'uniformité de surface des comprimés obtenus. Dans le domaine pharmaceutique, cela peut affecter l'esthétique des comprimés tout comme leur quantité en principes actifs.

[0009] Lors de l'apparition du collage, on opère un démontage, un nettoyage et un polissage des poinçons qui constitue une opération fastidieuse et qui diminue la durée de vie des poinçons.

[0010] Pour lutter contre ce phénomène de collage, une pratique couramment utilisée est d'augmenter la force de compression afin de renforcer la cohésion interne du comprimé. Cela présente cependant plusieurs inconvénients et engendre des désagréments, notamment le fait d'obtenir des comprimés non-conformes en termes d'épaisseur, de dureté, de durée de délitement, de sécabilité. Des phénomènes de clivage et de grippage peuvent également survenir. Enfin, la presse à comprimer et surtout les outillages sont soumis à des contraintes plus importantes qui entraînent au mieux une usure accélérée au pire une rupture des parties actives.

[0011] Il existe donc un besoin de proposer des poinçons résolvant les problèmes de collage avec les poudres à la base de la fabrication des comprimés. Tel est l'objectif de la présente invention. En traitant ce problème, il n'est pas inutile de prendre en compte les connaissances acquises concernant les différentes raisons à la base des phénomènes de collage.

[0012] Un premier type de collage est le collage par ancrage mécanique de la poudre à la surface du poinçon. Ce collage physique correspond à une affinité géométrique entre les particules de poudres qui vont être comprimées et la surface des outillages de compression. Elle peut avoir lieu à plusieurs niveaux : macroscopique au niveau des gravures ou des barrettes de sécabilité ou microscopique au niveau de l'état de surface des outillages métalliques. Dans ce dernier cas, le collage dépend de la rugosité de la surface d'origine ou créée par l'usure. Pour éviter cet ancrage mécanique, un certain niveau de polissage est requis. La surface des poinçons est donc généralement polie à un degré plus ou moins poussé selon les caractéristiques des comprimés et de la nature de la poudre utilisée. La surface est généralement repolie au cours de son utilisation. Bien entendu, un tel polissage présente un coût d'autant plus élevé que l'on souhaite un état de surface le plus lisse possible et que le poinçon est difficile à polir. Les surfaces « simples » sont plus faciles à polir que les surfaces complexes, par exemple présentant des zones en surépaisseur et/ou en creux.

[0013] Un deuxième type de collage est un collage de type physico-chimique entre la poudre et le poinçon. Ce collage correspond à une affinité énergétique entre les particules de poudres à comprimer et la surface des outillages. Pour lutter contre ce type de collage, en l'absence de solution côté outillage, les fabricants de comprimés ont proposé de modifier la formulation de leurs compositions pour les rendre moins collantes. Une solution classiquement utilisée est notamment d'ajouter un lubrifiant tel que du stéarate de magnésium. Ainsi, certaines presses sont équipées pour réaliser

une pulvérisation de stéarate de magnésium à la surface des poinçons avant le remplissage de la chambre de compression. Les cadences sont fortement diminuées et les comprimés peuvent présenter des défauts de surface. Pour certains produits thermosensibles, la presse peut également être équipée d'un système de refroidissement, l'accroissement de la température favorisant le collage « physico chimique ». Cette option est peu répandue. Pour certains produits présentant une géométrie appropriée (surface plane, absence de gravure), des inserts en matières plastiques peuvent être collés à la surface des poinçons dans un logement prévu à cet effet. Ils doivent être cependant très régulièrement remplacés car peu résistants à l'usure.

[0014] Par conséquent, aucune de ces solutions n'est optimale sur un plan industriel et ne permet d'atteindre une qualité de comprimé, des cadences de fabrication élevées, et des coûts réduits de fabrication, de maintenance et d'équipement.

[0015] Ainsi, il a été recherché un traitement de la surface du poinçon conférant des propriétés anti-collage par non affinité vis-à-vis des poudres à comprimer, tout en permettant un niveau de rugosité de surface évitant le collage par ancrage mécanique. Dans le cadre de l'invention, il a été mis en évidence que la surface de la partie active du poinçon doit être fonctionnalisée chimiquement par des molécules apportant cet effet anti-collage.

[0016] L'invention propose un poinçon de compression d'une matière pulvérulente pour une presse à comprimer, qui se caractérise en ce qu'au moins la partie active du poinçon est réalisée en un matériau à la surface duquel sont greffés par liaison covalente des radicaux comportant un groupe moléculaire à effet anti-collage. On entend par « un » groupe moléculaire, que le composé comporte un ou plusieurs groupes.

[0017] L'effet anti-collage de ces greffons est remarquable dans la mesure où il a un effet anti-collage par affinité tout en évitant un collage de la matière pulvérulente par ancrage mécanique car elle ne dégrade pas la rugosité des surfaces en contact avec les systèmes pulvérulents.

[0018] Selon des modes de réalisation préférés, l'ensemble conforme à la présente invention comprend l'une au moins des caractéristiques suivantes :

- ledit groupe moléculaire est un groupe fluoro-carboné ;
- ledit groupe moléculaire est un groupe fluoroalkyle, de préférence un groupe alkyle dont tous les atomes d'hydrogène ont été substitués par un atome de fluor ;
- ledit groupe moléculaire est lié à la surface dudit matériau par un groupe aryle, en particulier un groupe phényle, dont au moins un substituant sur le noyau benzénique est constitué par ledit groupe moléculaire présentant un effet anti-collage ;
- le groupe fluoroalkyle est la chaîne linéaire C_nF_{2n+1} , n étant un entier supérieur ou égal à 1 ;
- lorsque n est égal à 1, le noyau benzénique comporte un ou plusieurs groupes CF_3 comme substituant, et lorsque n est égal à 8, le noyau benzénique comporte un seul substituant C_8F_{17} ;
- les radicaux greffés sont choisis parmi le trifluorométhylphényle et le perfluorooctylphényle ;
- les radicaux sont greffés par un procédé électrochimique à deux et/ou trois électrodes tel que la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie ou la chronopotentiométrie,
- les poinçons sont généralement en acier standard pour outillage, pouvant supporter des pressions élevées (5 à 50 kN/cm²) et avec une certaine capacité à subir des flexions. L'acier de base peut être un acier faiblement allié. Un acier dit « standard », ayant les propriétés requises pour des poinçons selon l'invention, peut être l'acier 55 NCD12. Cet acier comporte environ 0,55 % de carbone, 3% de nickel, ainsi que du chrome et du molybdène en plus faibles teneurs.

[0019] Le poinçon avec ce traitement de surface selon l'invention, présente l'avantage d'avoir une rugosité de surface R_a (rugosité moyenne arithmétique), pour la partie active du poinçon, telle qu'usuellement requise, qui est de préférence de l'ordre de 0,02 à 0,03 μm .

[0020] De plus avec ce traitement de surface selon l'invention, on parvient à obtenir un poinçon qui a une dureté de surface au moins égale à 600 Hv (dureté Vickers), de préférence au moins égale à 1500 Hv, de préférence de l'ordre de 2000 à 3000 Hv. Une telle dureté confère au poinçon une durée de vie suffisante en conditions industrielles.

[0021] L'invention concerne aussi une presse à comprimer comprenant un poinçon avec des composés greffés sur la surface de sa partie active, tel que décrit précédemment.

[0022] Selon un cas particulier de l'invention, la presse à comprimer comprend un plateau à matrices de formage des comprimés, et des poinçons supérieurs et des poinçons inférieurs montés de part et d'autre du plateau à matrices. Les poinçons inférieurs viennent obturer la base de la matrice pour régler la quantité de matière pulvérulente versée en excès par l'orifice supérieur de la matrice, et lesdits poinçons supérieurs, par leur partie active sortant du guide poinçon, viennent comprimer ladite matière pulvérulente dans la matrice pour former les comprimés. La presse est telle qu'au moins lesdits poinçons supérieurs ou inférieurs, et en général les deux, sont réalisés avec une partie active à effet anti-collage comme décrit précédemment.

[0023] D'une façon plus générale, l'invention s'applique à toutes presses à comprimer dans lesquelles, en fonction-

nement, les comprimés sont produits à partir d'une poudre mise en place dans une matrice (ou chambre de compression) et qui est compactée à l'intérieur de cette matrice par action de compression d'un ou plusieurs poinçons.

[0024] L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de réalisation non limitatifs décrits ci-après.

[0025] Selon ces exemples, pour réaliser un poinçon de compression de poudre à comprimer selon l'invention, on greffe électrochimiquement des greffons comportant des groupes moléculaires à base de fluorocarbones à effet anti-collage à la surface de la partie active d'un poinçon.

[0026] Ce greffage se fait en deux étapes.

[0027] La première étape du traitement de surface consiste à générer in situ, en présence d'électrolyte, un sel de diazonium par réduction d'une amine aromatique dont le noyau benzénique comporte comme substituant(s) un ou plusieurs groupes fluoroalkyle. Alternativement, le sel de diazonium peut être utilisé directement s'il est disponible commercialement.

[0028] La seconde étape concerne le greffage électrochimique dudit noyau benzénique ainsi substitué, par réduction électrochimique du cation aryle diazonium à la surface du poinçon. La réduction électrochimique du cation diazonium aromatique conduit à la formation d'un radical aryle. Ce dernier réagit avec la surface électroconductrice à fonctionnaliser par échange d'électrons pour former une liaison covalente. Cette seconde étape peut se faire par exemple par voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel ou par chronoampérométrie.

[0029] De manière générale, la réduction électrochimique s'effectue avec un système à trois électrodes :

- une électrode de référence qui est ici le couple Ag/AgCl,
- une contre-électrode, dans le cas présent une grille de platine (Pt) avec une surface de 1 cm²,
- l'électrode de travail est le poinçon lui-même.

[0030] La voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique classique qui consiste à appliquer à l'électrode de travail (où l'on souhaite faire une réaction électrochimique) un potentiel tension qui varie linéairement et périodiquement, entre deux valeurs extrêmes (choisies en fonction de la stabilité de l'électrolyte support et le matériau d'électrode) et de suivre le courant de réponse.

[0031] Le potentiel variable est imposé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail alors que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. On trace l'intensité en fonction du potentiel pour obtenir les voltammogrammes qui donnent des informations sur les réactions intervenant à la surface de l'électrode de travail comme la réduction ou l'oxydation d'espèces électroréactives.

[0032] Pour les exemples qui suivent, on se place dans une fenêtre de potentiels qui induisent des courants négatifs permettant la réduction du cation diazonium concerné. On observe une vague de réduction qui traduit la réduction du sel de diazonium en radical phényle pour se greffer à la surface du poinçon et permet de déterminer le potentiel de réduction du sel de diazonium utilisé dans les conditions d'emploi. On observe aussi une diminution des courants de réponse au cours du temps qui met en évidence le greffage du radical phényle concerné à la surface du poinçon, les greffons limitant le passage des électrons à l'interface électrode/électrolyte.

[0033] La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel fixe à l'électrode de travail pour permettre la réaction d'oxydoréduction souhaitée, ce potentiel ayant été déterminé par la méthode de voltammétrie décrite précédemment. Le courant de réponse en fonction du temps est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

[0034] Dans les exemples qui suivent, les courants diminuent au cours du temps, ce qui traduit qu'il y a greffage à la surface du poinçon (électrode de travail) comme expliqué précédemment. Quand le courant devient constant, la réaction de greffage à la surface du poinçon est terminée. La réaction est conduite pendant le temps nécessaire indiqué aux exemples.

[0035] Dans le cas des exemples qui suivent, on applique un potentiel légèrement plus négatif que le potentiel de réduction déterminé afin de favoriser la réaction de réduction du cation diazonium.

[0036] EXEMPLE 1 : Traitement de surface fluoré d'un poinçon avec un revêtement en carbone diamant amorphe dopé au tungstène (CDA-W).

[0037] Exemple 1a : Selon cet exemple 1a, on greffe le radical phényle comportant deux groupes trifluorométhyle C₆H₃-(CF₃)₂ sur la surface d'un poinçon en acier avec un revêtement en carbone diamant dopé au tungstène (CDA-W).

- Première étape : Préparation du sel de diazonium N₂⁺-C₆H₃-(CF₃)₂.

* Dans 50 ml d'un électrolyte support (5,2 g de tétraéthylammonium tétrafluoroborate Et₄NBF₄ à 0,1 M dans 250 ml d'acétonitrile ACN désaéré à l'azote), on dissout 117 mg de 3,5-bis-trifluorométhylaniline [NH₂-C₆H₃-(CF₃)₂]

* On ajoute 176 mg de réducteur tert-butylnitrite, soit 3 équivalents molaires.

* La solution ainsi préparée est dégazée sous bullage d'azote pendant 30 minutes.

EP 2 431 165 A1

- Deuxième étape : Greffage du $C_6H_3-(CF_3)_2$ par voltammétrie cyclique à la surface du poinçon.

* A potentiel ouvert, on plonge le poinçon dans la solution de sel de diazonium $N_2^+-C_6H_3-(CF_3)_2$ préparée précédemment.

* Après stabilisation du potentiel d'équilibre, on effectue une voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel à 50 mV.s, durant 10 cycles, entre -0,5V et 0,6 V.

* On détermine ainsi le potentiel de réduction du sel de diazonium $N_2^+-C_6H_3-(CF_3)_2$ sur la surface du poinçon revêtu CDA-W qui est de -0,05 V.

- Alternative à la deuxième étape : Greffage du $N_2^+-C_6H_3-(CF_3)_2$ par chronoampérométrie.

* A potentiel ouvert, on plonge le poinçon dans la solution de sel de diazonium $N_2^+-C_6H_3-(CF_3)_2$ préparée précédemment.

* Après stabilisation du potentiel d'équilibre, on applique un potentiel de -0,25 V à l'électrode de travail pendant 10 minutes.

[0038] Exemple 1b: Selon cet exemple 1b, on greffe le radical perfluorooctylphényle $C_6H_4C_8F_{17}$ sur la surface d'un poinçon en acier avec un revêtement en carbone diamant dopé au tungstène (CDA-W).

- Première étape : Préparation du sel de diazonium $N_2^+-C_6H_4-C_8F_{17}$ par réduction d'une aniline.

* Dans 50 ml d'un électrolyte support (5,2 g de tétraéthylammonium tétrafluoroborate Et_4NBF_4 à 0,1 M dans 250 ml d'acétonitrile ACN désaéré à l'azote), on dissout 255 mg de 4-perfluorooctylaniline ($NH_2-C_6H_4-C_8F_{17}$).

* On ajoute 176 mg de tert-butylnitrite, soit 3 équivalents molaires.

* La solution ainsi préparée est dégazée sous bullage d'azote pendant 30 minutes.

- Deuxième étape : greffage du $C_6H_4C_8F_{17}$ par voltammétrie cyclique.

* A potentiel ouvert, on plonge le poinçon dans la solution de sel de diazonium $N_2^+-C_6H_4-C_8F_{17}$ préparée précédemment.

* Après stabilisation du potentiel d'équilibre, on effectue une voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel à 50 mV.s, durant 20 cycles, entre -0,5 V et 0,2 V.

* On détermine le potentiel de réduction du sel de diazonium $N_2^+-C_6H_4-C_8F_{17}$ sur la surface du poinçon revêtu CDA-W qui est de 0,05 V.

- Alternative à la deuxième étape : Greffage du radical $C_6H_4-C_8F_{17}$ par chronoampérométrie :

* A potentiel ouvert, on plonge le poinçon en acier dans la solution du sel de diazonium $N_2^+-C_6H_4C_8F_{17}$ préparée précédemment.

* Après stabilisation du potentiel d'équilibre, on applique un potentiel de -0,250 V à l'électrode de travail pendant 4 minutes.

[0039] EXEMPLE 2 : Traitement de surface fluoré d'un poinçon avec un revêtement en acier (GRANE).

[0040] Exemple 2a : Selon cet exemple, on greffe le radical comportant deux groupes trifluorométhyle $C_6H_3-(CF_3)_2$ sur la surface d'un poinçon en acier (GRANE).

- Première étape : Préparation du sel de diazonium $N_2^+-C_6H_3-(CF_3)_2$.

* Dans 50 ml d'un électrolyte support (5,2 g de tétraéthylammonium tétrafluoroborate Et_4NBF_4 à 0,1 M dans 250 ml d'acétonitrile ACN désaéré à l'azote), on dissout 117 mg de 3,5-bis-trifluorométhylaniline [$NH_2-C_6H_3-(CF_3)_2$]

* On ajoute 176 mg de réducteur tert-butylnitrite, soit 3 équivalents molaires.

* La solution ainsi préparée est dégazée sous bullage d'azote pendant 30 minutes.

- Deuxième étape : Greffage du $C_6H_3-(CF_3)_2$ par voltammétrie cyclique à la surface du poinçon.

* A potentiel ouvert, on plonge le poinçon en acier GRANE dans la solution de sel de diazonium $N_2^+-C_6H_3-(CF_3)_2$ préparée précédemment.

EP 2 431 165 A1

* Après stabilisation du potentiel d'équilibre, on effectue une voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel à 50 mV.s, durant 10 cycles, entre -0,5V et 0,6 V.

* On détermine ainsi le potentiel de réduction du sel de diazonium $N_2^+-C_6H_3-(CF_3)_2$ sur la surface du poinçon en acier GRANE qui est de -0,05 V.

- Alternative à la deuxième étape : Greffage du $C_6H_3-(CF_3)_2$ par chronoampérométrie.

* A potentiel ouvert, on plonge le poinçon en acier GRANE dans la solution de sel de diazonium $N_2^+-C_6H_3-(CF_3)_2$ préparée précédemment.

* Après stabilisation du potentiel d'équilibre, on applique un potentiel de -0,25 V à l'électrode de travail pendant 10 minutes.

[0041] Exemple 2b : Selon cet exemple 3b, on greffe le radical perfluorooctylphényle $C_6H_4-C_8F_{17}$ sur la surface d'un poinçon en acier GRANE.

- Première étape : Préparation du sel de diazonium $N_2^+-C_6H_4-C_8F_{17}$ par réduction d'une aniline.

* Dans 50 ml d'un électrolyte support (5,2 g de tétraéthylammonium tétrafluoroborate Et_4NBF_4 à 0,1 M dans 250 ml d'acétonitrile ACN désaéré à l'azote), on dissout 255 mg de 4-perfluorooctylaniline ($NH_2-C_6H_4-C_8F_{17}$).

* On ajoute 176 mg de tert-butylinitrite, soit 3 équivalents molaire.

* La solution ainsi préparée est dégazée sous bullage d'azote pendant 30 minutes.

- Deuxième étape : greffage du $C_6H_4C_8F_{17}$ par voltammétrie cyclique.

* A potentiel ouvert, on plonge le poinçon en acier GRANE dans la solution de sel de diazonium $N_2^+-C_6H_4-C_8F_{17}$ préparée précédemment.

* Après stabilisation du potentiel d'équilibre, on effectue une voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel à 50 mV.s, durant 20 cycles, entre -0,5 V et 0,2 V.

* On détermine le potentiel de réduction du sel de diazonium $N_2^+-C_6H_4-C_8F_{17}$ sur la surface du poinçon en acier GRANE qui est de -0,1 V.

- Alternative à la deuxième étape : Greffage du radical $N_2^+-C_6H_4-C_8F_{17}$ par chronoampérométrie :

* A potentiel ouvert, on plonge le poinçon en acier dans la solution du sel de diazonium $N_2^+-C_6H_4-C_8F_{17}$ préparée précédemment.

* Après stabilisation du potentiel d'équilibre, on applique un potentiel de -0,4 V à l'électrode de travail pendant 4 minutes.

TEST ANTI-COLLAGE :

[0042] On teste l'effet anti-collage des poinçons ainsi réalisés.

[0043] En conditions industrielles, la compression de la matière pulvérulente est effectuée dans un intervalle de forces compris entre une force minimum et une force maximum. Chacune de ces forces a été déterminée selon la nature du grain de la poudre, les matières premières constituant la poudre et les conditions environnementales (température, humidité) de la compression ainsi que de l'épaisseur, la masse, la dureté, la friabilité, la capacité de désagrégation voulues pour le comprimé. Si la force de compression est trop élevée, le comprimé aura un temps de désagrégation trop élevé et une épaisseur trop faible. Si la force de compression n'est pas assez élevée, alors le comprimé aura un temps de désagrégation trop faible et une épaisseur trop forte. En dehors de cet intervalle, les comprimés obtenus sont considérés comme non-conformes.

[0044] Chaque poudre possède ses propres propriétés. La caractérisation de l'aptitude des poinçons à ne pas donner de collage a été réalisée avec deux poudres de formulations différentes. Un premier test a été fait avec une poudre A du commerce réputée très collante. Un second test a été réalisé avec une autre poudre, référencée poudre B, beaucoup moins collante que la poudre A.

[0045] Le collage de la poudre aux poinçons est force-dépendant, à savoir qu'il diminue quand on augmente la force de compression. C'est un phénomène progressif avec un enrichissement plus ou moins important de la surface des poinçons par la poudre, et on peut déterminer une « force seuil » en dessous de laquelle le collage obtenu n'est plus acceptable industriellement. Cette force seuil dépend de la propension des surfaces à provoquer du collage. Plus la force seuil sera faible, moins les surfaces provoqueront du collage.

EP 2 431 165 A1

[0046] Le critère d'appréciation du collage est un critère visuel basé sur l'apparition ou non d'une couche résiduelle de poudre à la surface du poinçon après compression de la poudre.

[0047] On peut définir 3 niveaux d'appréciation :

- l'absence de collage : pas de poudre résiduelle sur le poinçon ;
- le collage tolérable : présence d'une fine couche de poudre qui reste stable au fil du temps et qui n'adhère que très faiblement à la surface du poinçon ; cette couche s'enlève très facilement ;
- le collage rédhitoire: présence d'une couche épaisse de poudre qui s'enrichit au fur et à mesure des compressions ; cette couche adhère très fortement à la surface et est difficile à enlever.

[0048] L'absence de collage et le collage tolérable permettent de produire industriellement dans de bonnes conditions alors que le collage rédhitoire n'est plus acceptable pour produire industriellement.

Test avec la poudre A :

[0049] Pour la poudre A, on détermine une force de compression minimum à 7 kN et une force de compression maximum à 10 kN, entre lesquelles doit se faire la compression de la poudre pour réaliser des comprimés ayant les caractéristiques requises.

[0050] Les résultats des tests sont répertoriés dans le tableau ci-après :

Outillage	Force seuil	Résultat
Acier standard	13,7 kN	Collage systématique en conditions industrielles
Acier standard, revêtement standard	16,5 kN	Collage systématique en conditions industrielles
Acier standard, polissage poussé	11,2 kN	Collage systématique en conditions industrielles
Acier standard, revêtement standard, polissage poussé	14,8 kN	Collage systématique en conditions industrielles
Acier standard avec insert en matière plastique collé sur la partie active	6,7 kN	Jamais de collage en laboratoire mais durée de vie trop faible pour usage industriel
Acier standard, polissage standard, greffage $C_6H_3-(CF_3)_2$	8,5 kN	Collage aléatoire en fonction de la force de compression appliquée
Acier standard, polissage standard, greffage $C_6H_4-C_8F_{17}$	6,9 kN	Jamais de collage en conditions industrielles

[0051] Ainsi, à titre comparatif, pour deux poinçons sans le traitement de surface par greffage de composés à effet anti-collage, qui sont respectivement en acier standard et en acier standard avec un polissage poussé, on observe un collage rédhitoire de la poudre en conditions industrielles [7-10 kN]. Pour ces poinçons, la force seuil pour ne plus avoir de collage de la poudre A est supérieure à 10 kN, donc hors de l'intervalle des forces de compression requis.

[0052] A titre comparatif également, on teste un poinçon en acier standard (acier 55NCD12) sur lequel a été collé un insert en matière plastique. Une telle surface ne donne pas lieu à un collage (absence de collage) de la poudre A en laboratoire, la force seuil est inférieure à 7kN mais une telle matière a une durée de vie bien trop faible (la dureté de surface Vickers est de 400 Hv) pour un usage industriel.

[0053] On teste le poinçon en acier standard avec un polissage standard, dont la surface comporte des greffons conformément à l'exemple 1. Une telle surface ne donne pas lieu systématiquement à un collage de la poudre A qui soit rédhitoire en conditions industrielles, on observe du collage tolérable ou parfois rédhitoire dans l'intervalle de forces de compression. Toutefois la force seuil pour n'observer aucun collage rédhitoire est abaissée par rapport au poinçon non traité, elle est de 8.5 kN. Cette force seuil étant comprise dans l'intervalle de forces requis, le poinçon ainsi traité permet en général de produire industriellement dans des conditions satisfaisantes tant que la force de compression reste supérieure à 8.5 kN.

[0054] On teste ensuite le poinçon en acier standard avec un polissage standard, dont la surface comporte des greffons conformément à l'exemple 2. Une telle surface ne donne aucun collage (absence de collage) avec la poudre A en conditions industrielles. La force seuil est inférieure à 7kN. La production industrielle de comprimés peut se faire sans problème de collage avec ce poinçon.

Test avec la poudre B :

[0055] Pour la poudre B, on détermine une force de compression minimum à 14 kN et une force de compression maximum à 16 kN, entre lesquelles doit se faire la compression de la poudre B pour réaliser des comprimés ayant les caractéristiques requises.

[0056] Les résultats des tests sont répertoriés dans le tableau ci-après :

Outillage	Force seuil	Résultat
Acier standard	12 kN	Jamais de collage en conditions industrielles
Acier standard, revêtement standard	10 kN	Jamais de collage en conditions industrielles
Acier standard avec insert en matière plastique collé sur la partie active	5 kN	Jamais de collage en laboratoire mais durée de vie trop faible pour usage industriel
Acier standard, polissage standard, greffage $C_6H_3-(CF_3)_2$	7 kN	Jamais de collage en conditions industrielles
Acier standard, polissage standard, greffage $C_6H_4-C_8F_{17}$	6,1 kN	Jamais de collage en conditions industrielles

[0057] A titre comparatif, pour un poinçon respectivement en acier standard ou avec un revêtement (sans traitement de surface par greffage de composés à effet anti-collage), on n'observe aucun collage (absence de collage) de la poudre B dans la plage de forces de compression requise (14-16kN). Pour ce poinçon, la force seuil pour n'avoir aucun collage de la poudre B est de 14 kN, donc dans l'intervalle de forces de compression requis.

[0058] A titre comparatif également, on teste un poinçon en acier standard sur lequel a été collé un insert en matière plastique. Une telle surface ne donne pas lieu à un collage par affinité (absence de collage) de la poudre A en laboratoire, la force seuil est d'environ 5kN. Toutefois comme indiqué pour la poudre A, une telle matière a une durée de vie bien trop faible pour un usage industriel.

[0059] On teste aussi le poinçon en acier standard avec un polissage standard, dont la surface comporte des greffons conformément à l'exemple 1. Une telle surface ne donne aucun collage avec la poudre B en conditions industrielles et la force seuil est d'environ 7kN.

[0060] Enfin on teste le poinçon en acier standard avec un polissage standard, dont la surface comporte des greffons conformément à l'exemple 2. Une telle surface ne donne aucun collage de la poudre B en conditions industrielles et la force seuil est d'environ 6kN.

[0061] Bien que même sans traitement de surface, le poinçon ne donne aucun collage, le poinçon une fois traité en surface voit sa force seuil abaissée.

[0062] Dans tous les cas, le greffage de la surface du poinçon par un composé comportant deux groupes $-CF_3$ ou la chaîne $-C_8F_{17}$ vient diminuer la force seuil en dessous de laquelle le collage est rédhibitoire.

[0063] Les poinçons obtenus selon la présente invention présentent donc des caractéristiques anti-collages combinées à une résistance à l'abrasion jamais obtenue auparavant. Des tests in situ ont également permis de valider les résultats obtenus et de vérifier leur durée de vie nettement allongée par rapport à l'art antérieur.

[0064] D'autres techniques de greffage peuvent être envisagées. Par exemple le greffage peut être réalisé par réaction chimique entre le radical à groupe moléculaire anti-collage et la surface du poinçon à traiter. Selon un autre exemple, le greffage peut se faire par voie photochimique telle qu'une irradiation qui produit des électrons à la surface du poinçon à traiter.

Revendications

1. Poinçon de compression d'une matière pulvérulente pour une presse à comprimer comprenant une partie active préformée destinée à être au contact de ladite matière en vue de la comprimer, **caractérisé en ce que** ladite partie active est réalisée dans un matériau à la surface duquel sont greffés par liaison covalente des radicaux comportant des groupes moléculaires à effet anti-collage.
2. Poinçon selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit groupe moléculaire est un groupe fluoro-carboné.
3. Poinçon selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit groupe moléculaire est un groupe fluoroalkyle, de préférence un groupe alkyle dont tous les atomes d'hydrogène ont été substitués par un atome de fluor.

EP 2 431 165 A1

4. Poinçon selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit groupe moléculaire est lié à la surface dudit matériau par un groupe aryle, en particulier un groupe phényle, dont au moins un substituant sur le noyau benzénique est constitué par ledit groupe moléculaire présente effet anti-collage.
- 5 5. Poinçon selon la revendication 3 ou 4, **caractérisé en ce que** le groupe fluoroalkyle est la chaîne linéaire C_nF_{2n+1} , n étant un entier supérieur ou égal à 1.
6. Poinçon selon la revendication 5, **caractérisé en ce que**, lorsque n est égal à 1, le noyau benzénique comporte un ou plusieurs groupes CF_3 comme substituant, et lorsque n est égal à 8, le noyau benzénique comporte un seul substituant C_8F_{17} .
- 10 7. Poinçon selon l'une des revendications 1 à 6 **caractérisé en ce que** les radicaux greffés sont choisis parmi le trifluorométhylphényle et le perfluorooctylphényle.
- 15 8. Poinçon selon l'une des revendications 4 à 7, **caractérisé par le fait que** les radicaux sont greffés par un procédé électrochimique à deux et/ou trois électrodes tel que la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie ou la chronopotentiométrie.
- 20 9. Poinçon selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** lesdits poinçons sont en acier.
10. Presse à comprimer comprenant des matrices de formage des comprimés et des poinçons comprimant la matière pulvérulente formant les comprimés, lesdits poinçons étant tels que décrits dans l'une des revendications 1 à 9.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 10 30 5986

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	DE 296 19 564 U1 (NOTTER WERKZEUGBAU GMBH [DE]) 3 avril 1997 (1997-04-03) * page 2, ligne 14 - page 5, ligne 3 * * figure 1 * * revendications 1-8 * -----	1-10	INV. B30B15/06 C25D9/02
A	DE 198 38 103 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 2 mars 2000 (2000-03-02) * colonne 3, ligne 34 - ligne 58 * * colonne 4, ligne 35 - ligne 45 * * figure 1 * * revendications 1,10,11,12 * -----	1-10	
A	A. CHAUSSE ET AL: "The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 14, 29 décembre 2001 (2001-12-29), pages 392-400, XP002624754, * le document en entier * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	HINGE M ET AL: "On the electrografting of stainless steel from para-substituted aryldiazonium salts and the thermal stability of the grafted layer", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 205, no. 3, 10 août 2010 (2010-08-10), pages 820-827, XP027295397, ISSN: 0257-8972 [extrait le 2010-08-10] * le document en entier * -----	1-10	B30B C25D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 25 février 2011	Examineur Le Hervet, Morgan
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.02 (P04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 10 30 5986

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	YANG N ET AL: "Characterization of diamond surface terminations using electrochemical grafting with diazonium salts", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATION, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 11, no. 11, 1 novembre 2009 (2009-11-01), pages 2237-2240, XP026737654, ISSN: 1388-2481, DOI: DOI:10.1016/J.ELECOM.2009.09.039 [extrait le 2009-10-01] * le document en entier * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 25 février 2011	Examineur Le Hervet, Morgan
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 03.02 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 10 30 5986

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

25-02-2011

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 29619564 U1	03-04-1997	AUCUN	
DE 19838103 A1	02-03-2000	DE 19861338 B4	05-04-2007

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2908683 [0006]