

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 février 2003 (13.02.2003)

PCT

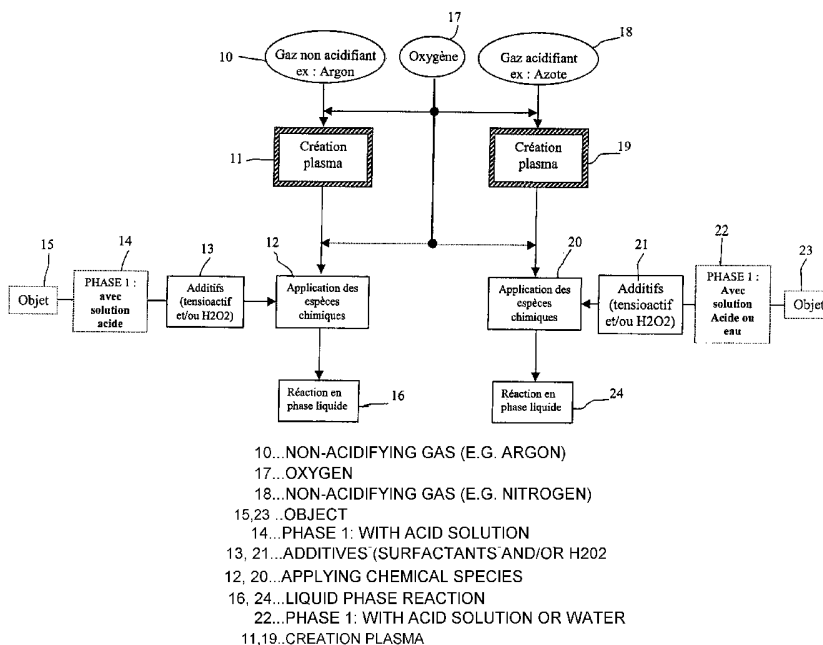
(10) Numéro de publication internationale
WO 03/011346 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : **A61L 2/14** (71) **Déposant** (pour tous les États désignés sauf US) : **SUP-ELEC** [FR/FR]; 3, rue Joliot-Curie, Plateau de Moulon, F-91192 Gif sur Yvette Cedex (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/02703
- (22) Date de dépôt international : 26 juillet 2002 (26.07.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 0110061 27 juillet 2001 (27.07.2001) FR
- (72) **Inventeurs; et**
(75) **Inventeurs/Déposants** (pour US seulement) : **DELAVEREAU, Sophie** [FR/FR]; 18, rue Jean Maridor, F-75015 Paris (FR). **GOLDMAN, Max** [FR/FR]; 5, chemin des Buttes, F-91192 Gif-sur-Yvette (FR). **GOLDMAN, Alice** [FR/FR]; 5, chemin des Buttes, F-91192 Gif-sur-Yvette (FR). **ODIC, Emmanuel** [FR/FR]; 29, rue du Plessis, F-77340 Pontault-Combault (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND MACHINE FOR PLASMA STERILIZATION

(54) Titre : PROCEDE ET MACHINE DE STERILISATION PAR PLASMA



(57) **Abstract:** The invention concerns a method for atmospheric pressure plasma sterilization of surfaces. Said method comprises a first phase which consists in applying a liquid film preferably comprising acid on an object to be treated. It also comprises a second phase which consists in subjecting the object to the action of effluents of a plasma and an oxidizing gas, the plasma being advantageously obtained from argon and the oxidizing gas containing in particular oxygen.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un procédé de stérilisation de surfaces par plasma a pression atmosphérique. Ce procédé comprend une première phase au cours de laquelle on applique un film liquide comprenant de préférence de l'acide sur un objet a traiter. Il comprend également

[Suite sur la page suivante]

WO 03/011346 A1



(74) **Mandataires :** ALLANO, Sylvain etc.; Pontet Allano & Associés Selarl, 25, rue Jean Rostand, Parc Club Orsay Université, F-91893 Orsay Cedex (FR).

européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) **États désignés (national) :** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(84) **États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

"Procédé et machine de stérilisation par plasma"

La présente invention est relative à un procédé et une
5 machine de stérilisation par plasma d'un objet soumis
sensiblement à la pression atmosphérique. Elle trouve une
application particulièrement intéressante, mais non exclusive,
dans le secteur médical pour lequel on désire, par exemple,
stériliser l'instrumentation afin d'éliminer tout germe
10 microbien. La stérilisation vise à obtenir un état d'asepsie
indispensable à la réalisation correcte des actes chirurgicaux
par exemple. Toutefois, la présente invention est d'un cadre
plus large puisqu'elle peut s'appliquer par exemple dans des
installations de climatisation, désodorisation ou purification
15 d'atmosphères, ou en pharmacie pour la stérilisation
d'emballages, en industrie de préservation de l'environnement
pour le traitement des eaux potables et le nettoyage des eaux
usées, ainsi qu'en industrie agroalimentaire, pour la
stérilisation/désinfection des instruments mis en contact avec
20 les aliments ou pour la stérilisation des aliments eux-mêmes.

En chirurgie par exemple, pour éviter, a fortiori, une
mortalité postopératoire liée à une infection, on stérilise
l'ensemble d'éléments tels que les locaux, les vêtements et
les instruments susceptibles de venir en contact avec un
25 patient.

Un des problèmes en matière de stérilisation de
l'instrumentation utilisée dans le milieu médical est de
débarrasser les surfaces contaminées de matériaux,
éventuellement thermo-sensibles, de tous micro-organismes et
30 en particulier des spores de bacilles présents.

Actuellement les matériaux thermo-sensibles (matériel
endoscopique et arthroscopique par exemple) sont généralement
désinfectés à défaut d'être stérilisés. Or, la désinfection
n'apporte pas le même niveau de sécurité que la stérilisation
35 puisque la désinfection, selon la norme AFNOR, vise à réduire
une population de micro-organismes, mais pas nécessairement à
la supprimer en totalité. Cependant, lorsqu'un matériel est
défini comme matériel critique, c'est-à-dire avec pénétration

dans une cavité stérile ou dans la circulation sanguine, on impose le plus haut niveau de désinfection, avec les mêmes cibles que pour un procédé de stérilisation (bactéries, virus, champignons et spores). Or, l'obtention d'un effet sporicide
5 par une désinfection en milieu liquide nécessite des temps de trempage supérieurs à une heure et peut poser des problèmes de toxicité rémanente due à l'adsorption des produits.

La stérilisation répond à des normes définies par la Pharmacopée européenne. Un objet stérile est un objet sur
10 lequel il existe une probabilité de 10^{-6} de trouver un micro-organisme vivant à partir d'une contamination de 10^6 micro-organismes, ce qui suppose une réduction de 12 décades.

Le principal procédé de stérilisation utilisé en milieu hospitalier est la stérilisation par la chaleur humide au
15 moyen d'un autoclave. L'action est basée sur la mise en contact des surfaces à traiter avec de l'eau liquide à une température de 121 - 134 °C selon le cycle, ce qui impose une pression supérieure à la pression atmosphérique. Mais l'utilisation de l'autoclave est impossible pour la
20 stérilisation de matériaux thermo-sensibles, puisque, pour ce type de matériaux, la température dans l'enceinte de traitement ne doit pas dépasser 80 °C.

D'autres procédés en usage permettent la stérilisation de matériaux thermo-sensibles, mais la majeure partie d'entre
25 eux utilise l'action de gaz biocides à pression atmosphérique tels que l'oxyde d'éthylène, le formaldéhyde ou le peroxyde d'hydrogène. Or ces gaz sont toxiques et/ou corrosifs, ce qui nécessite de compléter la phase de stérilisation par une phase de désorption et, en conséquence, les temps de traitement
30 peuvent atteindre plusieurs heures.

Les inconvénients de ces procédés résident donc dans la toxicité des gaz utilisés et la longue durée de traitement pour éliminer cette toxicité. Ces gaz biocides et toxiques peuvent être également utilisés à basse pression; mais
35 l'association de gaz toxiques à un appareillage nécessaire pour l'obtention d'une faible pression en alourdit l'utilisation.

Il existe encore des procédés utilisant des gaz non-biocides (O₂, N₂, Ar ...) à basse pression en combinaison avec un plasma, mais de la même manière que précédemment, ces procédés nécessitent des temps de traitement relativement
5 importants en partie dus à la réduction de pression.

Afin de remédier aux inconvénients liés au gaz biocide et/ou à l'obtention d'une basse pression, on sait réaliser une stérilisation par plasma à pression atmosphérique. Cette stérilisation peut s'appliquer aux matériaux thermo-sensibles,
10 puisqu'elle profite d'une réactivité du plasma à une température avoisinant la température ambiante. En outre, elle utilise un appareillage limité puisque la pression de travail peut être la pression atmosphérique. Le document WO0054819 divulgue un procédé dans lequel on utilise un mélange de gaz
15 non-biocides (O₂, N₂, vapeur d'eau) en qualité de gaz plasmagène pour un plasma de type décharge couronne à pression atmosphérique. Les objets à stériliser sont placés en dehors de la zone de décharge. Les effluents du plasma sont transférés de la zone de décharge vers la zone de traitement
20 des objets. Ce procédé est caractérisé par le fait qu'il contient lors de sa mise en service de l'humidité, c'est à dire de la vapeur d'eau, cette vapeur d'eau étant introduite soit au niveau de la décharge, donc dans le gaz plasmagène, soit au voisinage des objets à traiter. Ce document mentionne
25 notamment l'utilisation d'un mélange d'oxygène et d'azote comme gaz plasmagène. Cependant, dans ces conditions, des composés indésirables et toxiques de type oxydes d'azote et ozone sont formés dans l'enceinte et des phénomènes de corrosion des surfaces métalliques et d'oxydation partielle
30 des surfaces polymères ont été observés.

La présente invention vise à remédier aux inconvénients précités en proposant un procédé qui limite la formation de composés toxiques.

La présente invention a aussi pour but d'améliorer la
35 reproductibilité et la qualité des procédés existants de stérilisation par plasma.

La présente invention a encore pour but dans certains de ces modes opératoires de pouvoir simplifier ceux des systèmes existants de stérilisation par plasma.

On atteint les objectifs précités avec un procédé de stérilisation par plasma, selon l'invention, d'un objet dans une enceinte soumise sensiblement à la pression atmosphérique à partir d'un gaz plasmagène non-biocide. Ce procédé comprend
5 une première phase dans laquelle on applique un film liquide sur l'objet à traiter et une seconde phase dans laquelle on applique sur l'objet ainsi recouvert d'un film liquide, un mélange gazeux comprenant des effluents du plasma; il se forme ainsi une réactivité en phase liquide.

10 Le gaz plasmagène non-biocide peut comprendre un composé gazeux oxydant.

Par ailleurs, on peut introduire dans le mélange gazeux en aval de la décharge électrique génératrice du plasma un composé gazeux oxydant.

15 Le gaz oxydant peut être sec et on peut également avantageusement utiliser un gaz plasmagène sec, comme de l'air sec.

Avec un tel procédé selon l'invention, puisque la réactivité se produit en phase liquide, il est relativement
20 aisé d'éliminer par écoulement tout ou partie d'un quelconque composant toxique contenu dans le film liquide après réaction. Avantageusement, le dépôt du film liquide sur la surface de l'objet à traiter améliore nettement la reproductibilité du traitement par rapport aux procédés existants de stérilisation
25 par plasma. De plus, cela permet d'utiliser un gaz plasmagène sec, ce qui limite la dégradation des électrodes du système de traitement et donc augmente leur durée de vie. En effet, dans l'art antérieur, le procédé devait être effectué à un taux d'humidité élevé soit dans le gaz plasmagène, soit dans la
30 zone de traitement pour obtenir une réactivité en phase gazeuse; dans le cas où l'humidité était introduite dans le gaz plasmagène, il pouvait en résulter une détérioration accélérée des électrodes. En outre, avec le procédé selon la présente invention, on s'affranchit du contrôle de l'humidité
35 du gaz plasmagène puisque celui ci peut être soit humide, soit sec.

Actuellement en milieu hospitalier, avant toute désinfection ou stérilisation, un objet, ayant par exemple servi à une opération, subit un traitement préliminaire

5 systématique de nettoyage. Par exemple, selon la circulaire du Ministère français de la Santé DGS/DH n°96-236 du 2 avril 1996 relative aux modalités de désinfection des endoscopes dans les lieux de soins, cette opération comprend trois phases principales :

- un pré-nettoyage : essuyage et rinçage à l'eau provenant d'un réseau de l'hôpital,
- un nettoyage proprement dit : trempage dans une solution détergente et lavage manuel, et
- 10 - un rinçage à l'eau du réseau suivi d'un séchage.

Avantageusement, l'invention peut mettre à profit ce traitement préliminaire de nettoyage afin de simplifier la première phase du procédé de traitement selon l'invention. Ainsi on peut obtenir le film liquide sur l'objet à traiter au cours d'une des étapes de ce traitement préliminaire de
15 nettoyage et on peut passer directement à la seconde phase à la suite de cette étape. A titre d'exemple, le service hospitalier peut continuer à pratiquer le rinçage final du traitement préliminaire de nettoyage, le transfert de l'objet ainsi mouillé vers la seconde phase devant se faire assez
20 rapidement de façon à éviter son séchage.

Le liquide à appliquer peut donc être de l'eau utilisée au cours de l'étape de pré-nettoyage ou préférentiellement de l'étape du rinçage final du traitement préliminaire de
25 nettoyage. On peut donc passer à la seconde phase selon l'invention tout de suite après l'une ou l'autre de ces étapes dans lesquelles le film liquide appliqué comprend de l'eau. Lorsque le liquide utilisé pour former le film liquide est de l'eau, le gaz plasmagène utilisé au cours de la seconde phase de l'invention est de préférence acidifiant, c'est-à-dire
30 capable de donner au film d'eau des propriétés acides sous l'action du plasma et avoir des propriétés oxydantes. A cet effet, on peut utiliser de l'air ambiant ($N_2 + O_2 + H_2O + CO_2$) ou de l'air synthétique même sec ou encore tout autre gaz ou
35 mélange gazeux présentant ces caractéristiques.

Selon un mode de mise en œuvre avantageux de l'invention, on applique directement un film liquide à propriétés acides. L'efficacité de la stérilisation augmentant

avec l'acidité du liquide, de préférence cet acide présente un pH sensiblement inférieur à deux.

Pour obtenir un film liquide, l'acide peut être introduit pendant le traitement préliminaire de nettoyage au moment de l'étape de lavage. La solution détergente utilisée
5 au cours de l'étape de lavage peut être optimisée pour répondre aux propriétés à la fois recherchées pour le lavage et pour l'application d'un film liquide acide. Par ailleurs, on peut introduire l'acide au moment du rinçage final du traitement préliminaire de nettoyage. De ce fait, la seconde
10 phase selon l'invention peut donc être entreprise après les étapes du lavage ou du rinçage.

Lorsque le liquide utilisé pour former le film liquide est acide, il est de préférence soumis au cours de la seconde
15 phase, à un gaz oxydant non-biocide et aux effluents d'un plasma. Le gaz oxydant est soit contenu dans le gaz plasmagène constitué d'argon ou d'azote par exemple, soit apporté en aval du gaz plasmagène, au voisinage de l'objet à traiter.

Plus précisément, la seconde phase consiste à exposer le
20 film liquide recouvrant l'objet aux espèces chimiques réactives, c'est-à-dire aux produits réactifs des effluents du plasma complétés par ceux du gaz oxydant lorsque celui-ci est injecté en post-décharge. La stérilisation peut avantageusement être réalisée dans une enceinte, de préférence
25 fermée. Cette enceinte peut comprendre deux zones, une zone de décharge dans laquelle on réalise le plasma à partir du gaz plasmagène, et une zone de traitement dans laquelle on dispose l'objet à traiter et dans laquelle les effluents du plasma sont transférés vers cet objet. L'application du film liquide
30 peut être effectuée à l'extérieur ou à l'intérieur de l'enceinte. Le gaz oxydant, pouvant être de l'air ambiant, peut être introduit soit dans la zone de décharge, soit dans la zone de traitement.

On peut aussi réaliser la stérilisation dans une
35 enceinte comprenant une unique zone, c'est-à-dire une zone de décharge. Dans ce cas, l'objet à traiter est disposé dans cette zone de décharge.

L'invention est particulièrement remarquable par le fait que l'utilisation d'un film liquide comprenant de l'acide et

d'un gaz plasmagène comprenant un gaz rare tel que l'argon permet :

- d'éviter la formation d'oxydes d'azote et de limiter la formation d'ozone,
- 5 - d'éviter la formation d'acide nitrique, et
- de choisir la nature de l'acide pour limiter la corrosion.

De préférence lorsque le gaz oxydant est introduit dans la zone de décharge, il sera avantageusement constitué d'oxygène pur, et lorsqu'il est introduit dans la zone de traitement, il sera avantageusement constitué d'air sec ou humide, les deux cas permettant d'obtenir une concentration en oxygène dans le mélange gazeux inférieure à 20%. Pour certaines applications, le gaz oxydant peut être du chlore ou du fluor.

Lorsque le liquide utilisé est simplement de l'eau, le gaz plasmagène peut être composé d'azote ou tout autre gaz pouvant, sous l'action de la décharge, conférer des propriétés acides au film liquide.

20 Selon un mode de mise en œuvre de l'invention, lorsqu'un service hospitalier désire par exemple maintenir le traitement préliminaire de nettoyage en entier (se terminant par une étape de séchage) ou lorsqu'on désire ne pas tenir compte d'un quelconque traitement préliminaire de nettoyage, on peut appliquer le film liquide en trempant l'objet dans un liquide prédéterminé. On peut aussi appliquer ce film liquide en pulvérisant le liquide prédéterminé sur l'objet à traiter. En outre, on peut, par tout procédé approprié, chercher à favoriser les effets de condensation du liquide prédéterminé sur l'objet à traiter.

Selon un autre mode de mise en œuvre de l'invention, pour appliquer le film liquide :

- on dispose en outre un récipient contenant un liquide dans l'espace entre deux électrodes de l'enceinte, et
- 35 - on réalise une décharge dans l'enceinte de façon à pulvériser le liquide sur l'objet à traiter.

De préférence, cette décharge est réalisée dans le gaz plasmagène qui alimente l'enceinte de façon continue. On peut également envisager un fonctionnement de type "batch" pendant

la phase d'application du film liquide, c'est-à-dire une enceinte close sans circulation du gaz plasmagène, l'enceinte contenant ou non déjà le gaz plasmagène.

De préférence, le film liquide acide est obtenu à partir
5 d'un liquide peu corrosif, par exemple l'acide acétique.

D'une façon générale, pour augmenter l'efficacité du traitement, on peut ajouter au film liquide un additif tel que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et/ou un additif de mouillage tel qu'un tensioactif.

10 Suivant un autre aspect de l'invention, il est proposé une machine de stérilisation par plasma d'un objet à partir d'un gaz plasmagène non-biocide. Cette machine met en œuvre l'une quelconque des procédés précédemment cités et comprend une enceinte soumise sensiblement à la pression atmosphérique.

15 Selon l'invention, elle comprend en outre :

- des moyens pour appliquer un film liquide sur l'objet à traiter, et
- des moyens pour appliquer sur cet objet ainsi recouvert d'un film liquide, un mélange gazeux
20 comprenant des effluents du plasma.

En conformité avec ce qui a été présenté ci-dessus, la machine comprend des moyens pour appliquer un film liquide à propriétés acides sur l'objet à traiter.

D'autres avantages caractéristiques de l'invention
25 apparaîtront à l'examen de la description détaillée d'un mode de mise en œuvre nullement limitatif et des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est un organigramme illustrant différentes étapes pouvant intervenir dans la phase 1 du procédé selon
30 l'invention, ces étapes faisant apparaître cinq modes de réalisation;

- la figure 2 est un organigramme illustrant en particulier la seconde phase du procédé selon l'invention;

- la figure 3 est un organigramme illustrant d'une façon
35 générale les principales étapes du procédé selon l'invention;

- la figure 4 est un graphe illustrant l'efficacité sporicide pour un film d'eau et un gaz plasmagène constitué

d'air sec ($N_2 + O_2$), ce graphe comprenant des valeurs expérimentales et une courbe des valeurs moyennes;

- la figure 5 est un graphe comprenant trois courbes permettant d'apprécier la nécessité de la présence d'un gaz oxydant, ici associé à de l'argon, dans le gaz plasmagène, ce graphe comprenant également des valeurs expérimentales liées à chaque courbe;

- la figure 6 est un graphe illustrant l'efficacité sporicide pour un film liquide constitué d'une solution d'acide acétique et un gaz plasmagène constitué d'argon et d'oxygène, ce graphe comprenant des valeurs expérimentales et une courbe des valeurs moyennes; et

- La figure 7 est un schéma illustrant un mode particulier d'application du film liquide sur l'objet à traiter.

En se référant à la figure 1, on va maintenant décrire différents modes de réalisation du procédé selon l'invention. Les étapes 1 à 4 sont parties intégrantes d'un traitement préliminaire de nettoyage d'un objet après utilisation. Ce traitement préliminaire est actuellement réalisé en milieu hospitalier. Dans ce cadre d'application, la présente invention peut se baser directement sur l'une de ces étapes de traitement préliminaire selon les modes 1, 2 et 3 pour réaliser la première phase (application d'un film liquide). Par ailleurs, la première phase selon l'invention peut être obtenue à la suite du traitement préliminaire ou de façon indépendante au moyen d'une étape de pulvérisation selon le mode 4 ou d'une étape de trempage selon le mode 5.

La présente invention nécessite pour sa première phase un composant liquide qui peut être de l'eau 8 ou une solution acide 9.

Le traitement préliminaire de nettoyage débute par une étape de pré-nettoyage dans laquelle on essuie et on rince à l'eau l'objet à traiter. Selon le mode 1 de réalisation de l'invention, on peut se servir de cette étape de pré-nettoyage pour appliquer un film d'eau sur l'objet à traiter puis passer directement à la seconde phase relative à l'application du plasma.

Le mode 2 selon l'invention consiste à réaliser l'étape 1 de pré-nettoyage, puis l'étape 2 de lavage, puis la phase 2

de l'invention. L'étape 2 de lavage comprenant notamment le trempage de l'objet dans une solution détergente et un lavage manuel, peut être réalisée au moyen de la solution acide 9.

Le mode 3 comprend l'étape 3 de rinçage qui peut être
5 réalisée soit avec de l'eau 8 soit avec la solution acide 9.

Si le traitement préliminaire de nettoyage et la stérilisation ne peuvent pas se dérouler en continuité, il est possible, pour réaliser le film liquide, d'effectuer un trempage 6 de l'objet dans un liquide qui peut être de l'eau 8
10 ou la solution acide 9 ou tout autre produit optimisé permettant d'obtenir par la suite une réactivité en phase liquide efficace. Le trempage 6 et la pulvérisation 5 peuvent être effectués indépendamment du traitement préliminaire de nettoyage, et avant l'exposition au plasma au cours de la
15 phase 2. Le film liquide peut aussi être obtenu au cours de l'étape 5 par une pulvérisation du liquide (eau 8, solution acide 9, ou tout autre liquide optimisé) au moyen d'un spray, d'un humidificateur ou de tout autre appareil permettant une
20 bonne adhésion de gouttelettes du liquide sur la surface de l'objet à traiter. Avantagement, le mouillage de la surface peut être amélioré en forçant sur elle les effets de la condensation, soit par refroidissement de l'objet à traiter, soit par un léger chauffage du gaz environnant l'objet à traiter avant son exposition aux produits réactifs du plasma,
25 soit par une pré-exposition au plasma qui améliore la mouillabilité de l'objet à traiter.

Pour la seconde phase, la présente invention utilise de préférence d'une part les effluents d'un plasma obtenu à partir d'un gaz plasmagène, qui peut être un gaz acidifiant,
30 par exemple de l'air ambiant, de l'air reconstitué, de l'azote ou un gaz rare, tel que l'argon; et d'autre part un gaz oxydant, par exemple de l'oxygène, soit contenu dans le gaz plasmagène, soit introduit en aval de la décharge formant le plasma.

35 La seconde phase 7 du procédé selon l'invention consiste à exposer le film liquide, obtenu par l'un des modes 1 à 5 et recouvrant l'objet à traiter, aux espèces chimiques réactives issues directement de l'effluent du plasma, sensiblement à pression atmosphérique, dans le cas où le gaz oxydant est

compris dans le gaz plasmagène, ou résultant du contact entre l'effluent du plasma et le gaz oxydant lorsque celui-ci est introduit en aval du plasma. La stérilisation peut être réalisée dans une enceinte comprenant une zone de décharge et une zone de traitement. La zone de décharge permet d'obtenir un plasma de type décharge couronne par exemple. Le plasma est alors produit entre deux électrodes, par exemple l'une de géométrie multipointes (électrode haute tension) et l'autre de géométrie plane (électrode de masse), l'une ou les deux pouvant être avantageusement recouvertes par un matériau diélectrique. La haute tension appliquée est continue, de polarité positive ou négative mais préférentiellement positive, alternative ou pulsée. L'objet à stériliser peut être placé dans la zone de décharge, mais est préférentiellement placé dans la zone de traitement de manière à le protéger des agressions directes du plasma. Les effluents produits par la décharge peuvent être apportés sur la surface de l'objet à stériliser de façon naturelle par le flux du gaz plasmagène ou de façon forcée par création d'un écoulement. Les espèces réactives produites dans le plasma réagissent avec le film liquide et il se forme alors des espèces chimiques qui agissent sur les micro-organismes jusqu'à leur destruction.

La figure 2 est un schéma illustrant deux procédés selon l'invention, mis en œuvre avec d'une part un gaz non acidifiant, de l'argon, et d'autre part un gaz acidifiant, de l'azote.

Le premier procédé sur la figure 2 fait intervenir l'argon 10 comme gaz plasmagène pour la création d'un plasma à l'étape 11. L'oxygène 17 peut être introduit soit au moment de la création du plasma ou un peu avant, soit au moment de l'application des effluents du plasma sur l'objet 15 à traiter à l'étape 12. Préalablement, l'objet 15 a subi la première phase 14 (application d'un film liquide) selon l'un des modes décrits sur la figure 1. De préférence, le film liquide de la première phase 14 est une solution acide à laquelle on ajoute à l'étape 13 un additif tel que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et/ou un additif de mouillage tel qu'un tensioactif. Ainsi, les effluents du plasma agissent sur un film liquide acide

formé sur l'objet; on obtient une réaction 16 en phase liquide.

Le second procédé de la figure 2 fait intervenir l'azote, un gaz acidifiant. On crée un plasma à l'étape 19 et
5 on applique les effluents de ce plasma à l'étape 20. L'objet 23 sur lequel ce plasma est appliqué est recouvert d'un film liquide acide ou non. En effet, l'azote étant un gaz acidifiant, le film liquide, appliqué au cours de la première phase 22, peut être uniquement de l'eau. Avant d'appliquer les
10 effluents du plasma à l'étape 20, on peut ajouter à l'étape 21 un additif tel que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et/ou un additif de mouillage tel qu'un tensioactif. La réaction est réalisée en phase liquide à l'étape 24.

La figure 3 est une vision globale des principales
15 étapes du procédé selon l'invention. L'étape 25 consiste à introduire dans une enceinte un gaz plasmagène qui peut être de l'azote ou de l'argon. On crée ensuite à l'étape 26 un plasma tel que décrit précédemment. Parallèlement, à l'étape 28 on applique un film liquide sur l'objet à traiter à
20 l'extérieur de l'enceinte. Ce film liquide peut comprendre de l'eau ou de préférence de l'acide. A l'étape 27 on introduit l'objet dans l'enceinte et on applique les effluents du plasma sur l'objet recouvert d'un film liquide et en présence d'un gaz oxydant. Ce gaz oxydant peut être introduit au cours de
25 l'étape 29 soit dans la zone de décharge en même temps que l'étape 25, soit dans la zone de traitement en même temps que l'étape 27. La stérilisation proprement dite est réalisée au cours de l'étape 30 par une réactivité en phase liquide de quelques minutes.

30 Selon une variante de l'invention, au lieu d'appliquer le film liquide à l'extérieur de l'enceinte, on peut l'appliquer à l'intérieur de ladite enceinte.

En référence aux figures 4 à 6, on va maintenant décrire un premier exemple du procédé selon l'invention et un second
35 exemple préféré du procédé selon l'invention.

Le premier exemple consiste à réaliser le film liquide à partir de l'eau et à considérer un gaz plasmagène comprenant de l'azote. Le gaz oxydant est de l'oxygène introduit soit dans la zone de décharge soit dans la zone de traitement. Le

pourcentage d'oxygène est de préférence inférieur à 20%.
Avantageusement, le gaz plasmagène peut être l'air ambiant (20
% d'oxygène et 80 % d'azote avec de la vapeur d'eau). D'une
façon conventionnelle, ce procédé de stérilisation est validé
5 en utilisant divers types de micro-organismes tels que les
spores de *Bacillus stearothermophilus* et les spores de
Bacillus subtilis, considérées comme les plus résistantes,
tout en étant non pathogènes.

La figure 4 permet de voir l'efficacité sporicide
10 provenant de l'interaction entre les spores bactériennes
(*Bacillus stearothermophilus*) en suspension dans de l'eau et
les espèces chimiques formées dans l'intervalle inter-
électrodes ou en post-décharge d'un plasma de décharge
couronne établi dans un mélange gazeux composé d'oxygène et
15 d'azote. On voit que le nombre de spores vivantes passe de 10^4
à environ une dizaine d'unités en 10min de traitement. Dans
ces conditions, on obtient donc une bonne efficacité
sporicide.

La figure 5 est un graphe comportant trois courbes
20 représentatives de trois traitements dans lesquels le film
liquide comprend de l'acide nitrique à un pH de 1,7 et le gaz
plasmagène est formé respectivement d'argon pur, d'oxygène pur
et d'un mélange argon-oxygène. On voit que pour les
traitements caractérisés par la présence dans le gaz
25 plasmagène soit de l'argon seul soit de l'oxygène seul, le
nombre de spores vivantes ne diminue que faiblement au cours
du traitement. Par contre, la présence conjointe d'oxygène et
d'argon dans le gaz plasmagène permet d'obtenir une bonne
efficacité sporicide puisqu'en 15min de traitement le nombre
30 de spores vivantes diminue de plus de trois décades. Ce graphe
montre bien l'utilité de la présence conjointe dans le gaz
plasmagène d'un gaz non acidifiant (argon) et d'un gaz oxydant
(oxygène). En outre l'argon a pour avantage d'éviter la
formation de composés toxiques.

35 Sur la figure 6 est représenté un traitement dans lequel
le film liquide est constitué d'une solution d'acide acétique
dont le pH est égal à deux, le gaz plasmagène étant constitué
d'oxygène et d'argon. Dans ces conditions, le nombre de spores
vivantes diminue de 3 décades en environ 11min de traitement.

L'avantage d'utiliser l'acide acétique est qu'il présente par rapport à l'acide nitrique un caractère moins corrosif, ce qui permet de préserver davantage l'objet à traiter et les matériaux internes de l'enceinte. D'une façon générale, pour
5 obtenir une bonne efficacité de traitement, le pH de l'acide utilisé sera de préférence inférieur ou égal à deux.

Selon un mode de mise en œuvre de l'invention, le film liquide peut être déposé sur les surfaces à traiter conformément à la figure 7 : un récipient 31 en matériau
10 diélectrique, du Pyrex® par exemple, est introduit dans l'espace 35 inter-électrodes, reposant sur l'électrode plane 32 de masse par exemple, en regard de l'électrode 33 connectée à la haute tension. Cette dernière électrode 33 peut adopter diverses géométries, plan, pointe, fil, lame dentée, fil avec
15 pointes, plan avec pointes. Aucune, une ou les deux électrodes métalliques peuvent être recouvertes d'un matériau diélectrique. Le liquide 34 destiné à être déposé sous forme de film sur les objets à désinfecter/stériliser est contenu dans le récipient. En appliquant à l'électrode haute tension
20 un signal bidirectionnel sinusoïdal pleine onde ou pulsé, unidirectionnel pulsé, et ce à des fréquences variant entre quelques Hertz et le domaine des radiofréquences, et avec des amplitudes adaptées selon la géométrie des électrodes, conduisant à la création d'un champ électrique local d'une
25 amplitude suffisante, se développent, dans l'intervalle gazeux 35 séparant cette électrode 33 et la surface du liquide 34 contenu dans le récipient 31, des décharges filamenteuses. L'interaction directe de ces décharges avec le liquide conduit à la pulvérisation/vaporisation du liquide. Une phase
30 hétérogène est alors produite dans l'atmosphère 36 de l'enceinte de traitement, constituée de vapeurs et de gouttelettes du liquide jusqu'à épuisement du volume de liquide ; un dépôt/condensation de ces gouttelettes/vapeurs intervient donc en continu sur les objets 37, 38 à
35 désinfecter/stériliser. Après épuisement de la phase liquide, la décharge électrique est maintenue, continuant à produire en phase gazeuse les espèces responsables de l'effet de désinfection/stérilisation. Les flèches 39 et 40 représentent

l'alimentation de façon continue du gaz plasmagène dans l'enceinte.

Les avantages de cette mise en œuvre sont multiples :

- la source plasma est utilisée pour la mise en suspension/vaporisation du liquide à déposer, remplaçant ainsi tout dispositif supplémentaire,
- on obtient rapidement un film homogène en surface des objets, et
- l'efficacité du procédé repose sur les échanges phase gaz / phase liquide ; ce mode de dispersion du liquide facilite ces échanges. En effet, la dissolution des espèces gazeuses issues du plasma dans le liquide peut s'opérer dans les micro-gouttelettes en suspension dans l'atmosphère de traitement, bénéficiant ainsi d'une surface de contact accrue, avant déposition sur les surfaces.

Il est à noter que l'on peut envisager une source plasma principale, située dans une même enceinte ou dans une enceinte différente, mais communicante.

Bien sûr, l'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits et de nombreux aménagements peuvent être apportés à ces exemples sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de stérilisation par plasma d'un objet dans une
enceinte soumise sensiblement à la pression atmosphérique à
5 partir d'un gaz plasmagène non-biocide, caractérisé en ce
qu'il comprend une première phase dans laquelle on applique un
film liquide à propriétés acides sur l'objet à traiter et une
seconde phase dans laquelle on applique sur l'objet à traiter
un mélange gazeux comprenant des effluents du plasma.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
gaz plasmagène non-biocide comprend un composé gazeux oxydant.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé
15 en ce qu'on introduit dans le mélange gazeux en aval de la
décharge électrique génératrice du plasma un composé gazeux
oxydant.
4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé
20 en ce que les gaz plasmagène et oxydant sont secs.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que le gaz plasmagène comprend
de l'azote.
- 25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que le gaz plasmagène comprend
de l'argon.
- 30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que l'acide introduit présente
un pH sensiblement inférieur à deux.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications
35 précédentes, caractérisé en ce que le film liquide comprend un
additif de mouillage.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le film liquide comprend du peroxyde d'hydrogène.
- 5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on réalise préalablement à la stérilisation, un traitement préliminaire de nettoyage comprenant notamment une étape de pré-nettoyage à l'eau, une étape de lavage, une étape de rinçage et une étape de séchage
- 10 de l'objet à traiter, caractérisé en ce qu'on obtient le film liquide au cours d'une des étapes du traitement préliminaire de nettoyage et on passe à la seconde phase à la suite de cette étape.
- 15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on applique le film liquide en trempant l'objet dans un liquide prédéterminé.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9,
- 20 caractérisé en ce qu'on applique le film liquide en pulvérisant un liquide prédéterminé sur l'objet à traiter.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour appliquer le film
- 25 liquide :
- on dispose en outre un récipient contenant un liquide dans l'espace entre deux électrodes de l'enceinte, et
 - on réalise une décharge dans l'enceinte de façon à pulvériser le liquide sur l'objet à traiter.
- 30
14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce qu'on favorise les effets de condensation du liquide prédéterminé sur l'objet à traiter.
- 35 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on réalise la stérilisation dans une enceinte comprenant deux zones, une zone de décharge dans laquelle on réalise le plasma à partir du gaz plasmagène,

et une zone de traitement dans laquelle on dispose l'objet à traiter et on transfère les effluents du plasma.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14,
5 caractérisé en ce qu'on réalise la stérilisation dans une enceinte dans laquelle l'objet à traiter est disposé dans la zone destinée à la formation du plasma.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 16,
10 caractérisé en ce que le gaz oxydant comprend de l'air ambiant.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce que la concentration en oxygène
15 dans le mélange gazeux est inférieure 20 %.

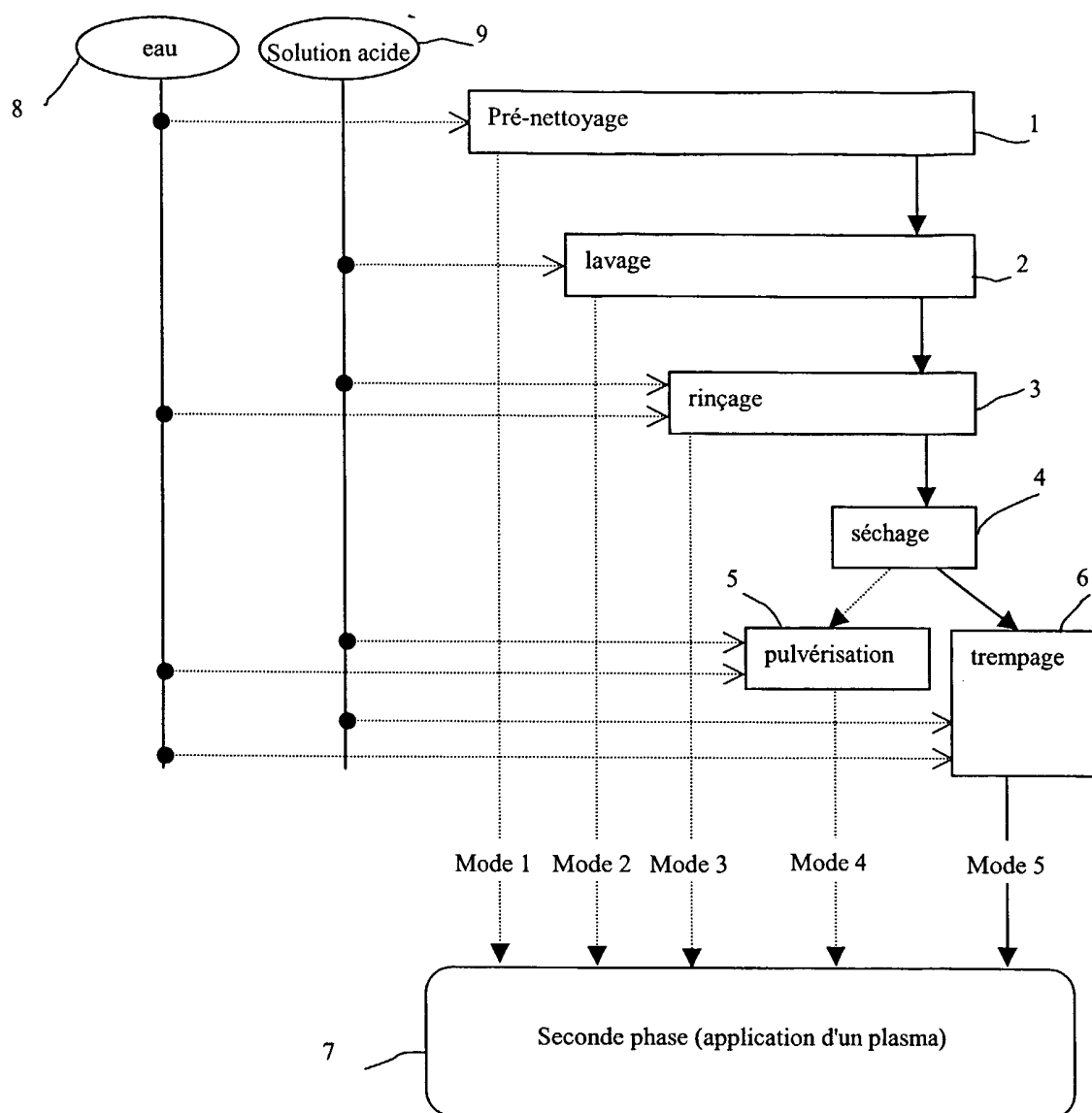
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce qu'on maintient l'atmosphère
environnant l'objet à une température inférieure ou égale à
20 80°C.

20. Machine de stérilisation par plasma d'un objet à partir
d'un gaz plasmagène non-biocide, mettant en œuvre un procédé
selon l'une quelconque des revendications précédentes et
25 comprenant une enceinte soumise sensiblement à la pression atmosphérique, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre :

- des moyens pour appliquer un film liquide à propriétés acides sur l'objet à traiter, et
- des moyens pour appliquer sur ledit objet, un mélange
30 gazeux comprenant des effluents du plasma.

21. Machine selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle comprend un récipient contenant un liquide dans l'espace entre deux électrodes de l'enceinte.

1/5

**FIGURE 1**

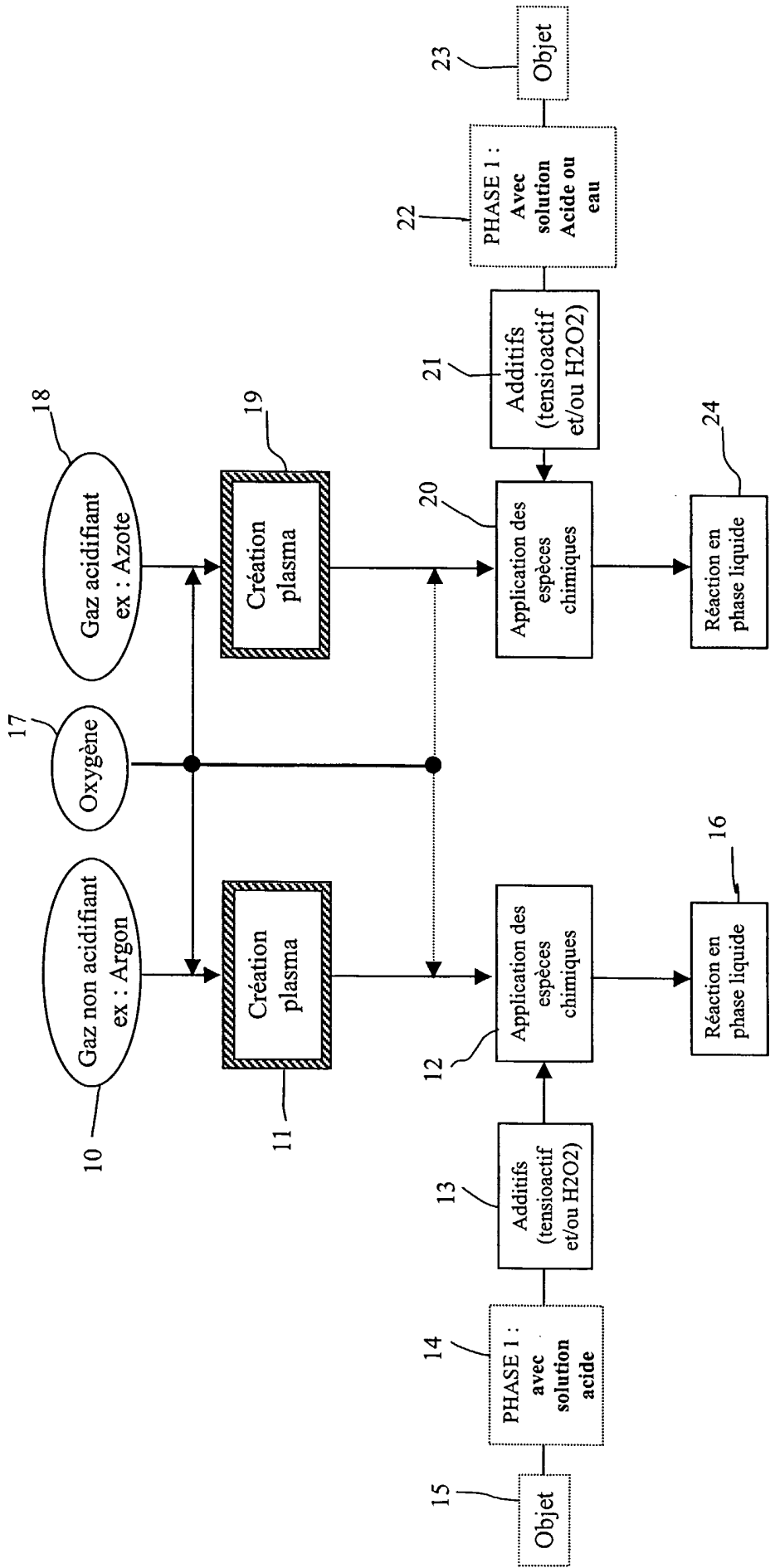
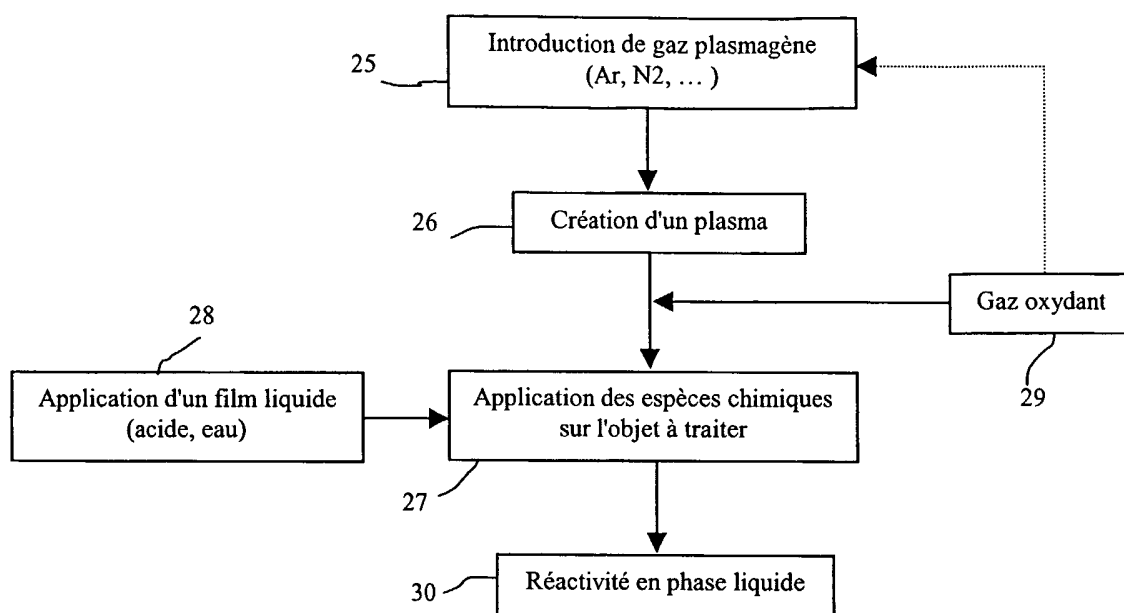
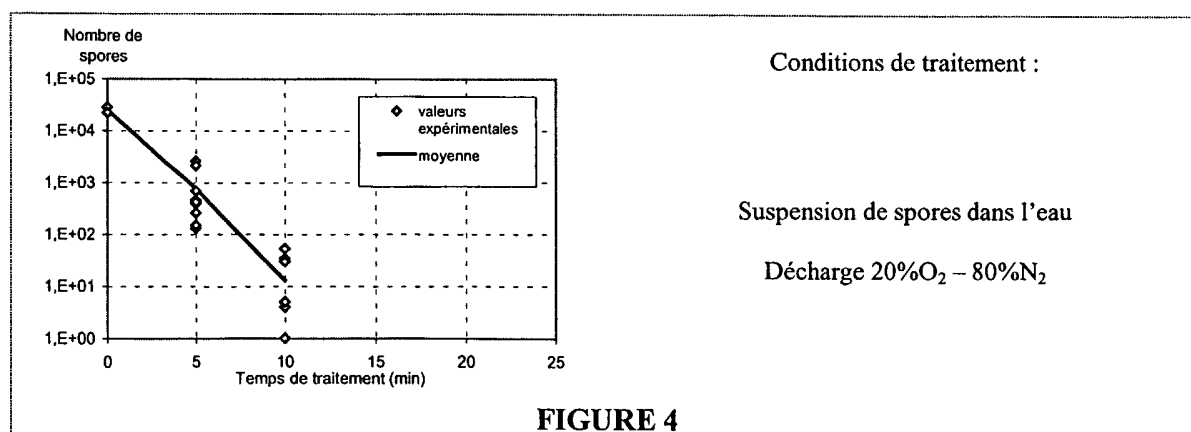
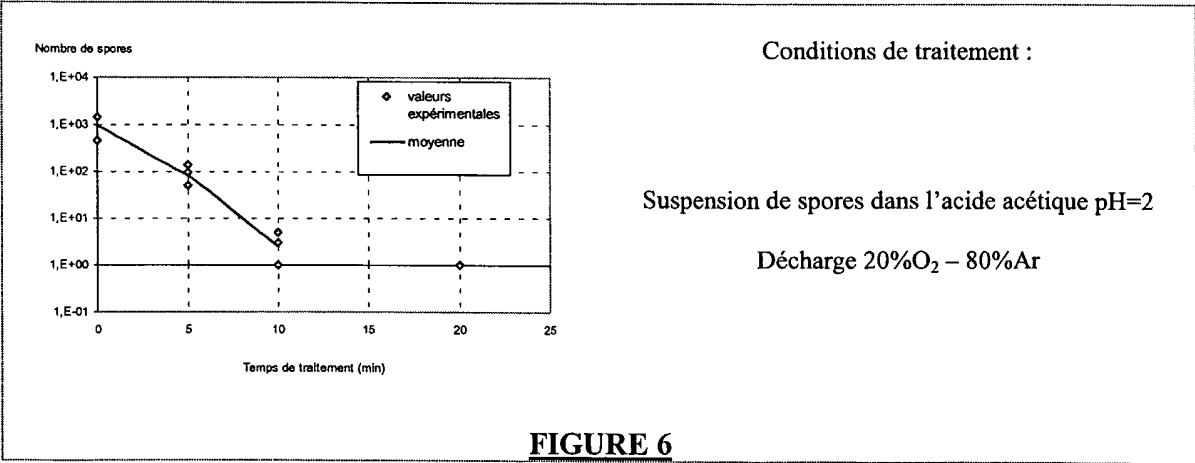
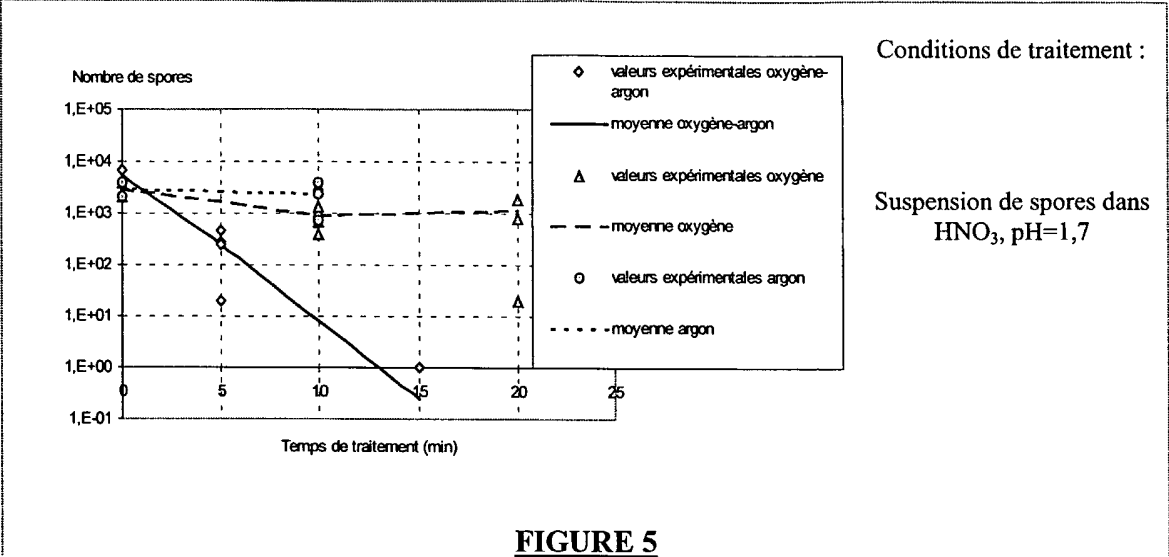


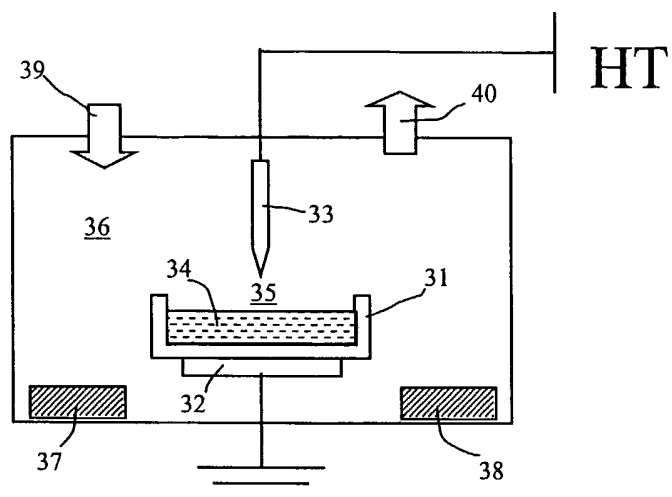
FIGURE 2

3/5

**FIGURE 3****FIGURE 4**



5/5

**FIGURE 7**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ☐ National Application No

PCT/FR 02/02703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61L2/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 876 666 A (JOHNSON & JOHNSON MEDICAL, INC.) 2 March 1999 (1999-03-02) column 4, line 41 -column 6, line 30; claims 1-8 ---	1-21
X	US 5 770 739 A (JOHNSIN & JOHNSON MEDICAL, INC.) 23 June 1998 (1998-06-23) column 5, line 11 - line 50 column 6, line 5 - line 30 ---	1-21
X	FR 2 759 590 A (SA MICROONDES ENERGIE SAYSTEMS) 21 August 1998 (1998-08-21) claims 1,4,11 ---	1-21
X	FR 2 790 962 A (ABSYS) 22 September 2000 (2000-09-22) cited in the application the whole document -----	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2002

Date of mailing of the international search report

12/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ☐ International Application No
PCT/FR 02/02703

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5876666	A	02-03-1999	US 5674450 A	07-10-1997
			AU 704105 B2	15-04-1999
			AU 1774995 A	09-11-1995
			AU 736478 B2	26-07-2001
			AU 2242499 A	20-05-1999
			BR 9501831 A	05-03-1996
			CA 2147953 A1	29-10-1995
			CN 1370602 A	25-09-2002
			CN 1112446 A ,B	29-11-1995
			EP 1084713 A1	21-03-2001
			EP 0679407 A2	02-11-1995
			FI 952005 A	29-10-1995
			JP 8038583 A	13-02-1996
			US 5667753 A	16-09-1997
			US 5770739 A	23-06-1998
			US 5785934 A	28-07-1998
			RU 2152803 C2	20-07-2000
			SG 28258 A1	01-04-1996
			ZA 9503409 A	28-10-1996
US 5770739	A	23-06-1998	US 5674450 A	07-10-1997
			AU 704105 B2	15-04-1999
			AU 1774995 A	09-11-1995
			AU 736478 B2	26-07-2001
			AU 2242499 A	20-05-1999
			BR 9501831 A	05-03-1996
			CA 2147953 A1	29-10-1995
			CN 1370602 A	25-09-2002
			CN 1112446 A ,B	29-11-1995
			EP 1084713 A1	21-03-2001
			EP 0679407 A2	02-11-1995
			FI 952005 A	29-10-1995
			JP 8038583 A	13-02-1996
			US 5667753 A	16-09-1997
			US 5876666 A	02-03-1999
			US 5785934 A	28-07-1998
			RU 2152803 C2	20-07-2000
			SG 28258 A1	01-04-1996
			ZA 9503409 A	28-10-1996
FR 2759590	A	21-08-1998	FR 2759590 A1	21-08-1998
			AU 6627698 A	08-09-1998
			WO 9835708 A1	20-08-1998
FR 2790962	A	22-09-2000	FR 2790962 A1	22-09-2000
			AU 3299200 A	04-10-2000
			EP 1161267 A1	12-12-2001
			WO 0054819 A1	21-09-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Di Internationale No
PCT/FR 02/02703

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61L2/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 876 666 A (JOHNSON & JOHNSON MEDICAL, INC.) 2 mars 1999 (1999-03-02) colonne 4, ligne 41 - colonne 6, ligne 30; revendications 1-8 ---	1-21
X	US 5 770 739 A (JOHNSIN & JOHNSON MEDICAL, INC.) 23 juin 1998 (1998-06-23) colonne 5, ligne 11 - ligne 50 colonne 6, ligne 5 - ligne 30 ---	1-21
X	FR 2 759 590 A (SA MICROONDES ENERGIE SAYSTEMS) 21 août 1998 (1998-08-21) revendications 1,4,11 ---	1-21
X	FR 2 790 962 A (ABSYS) 22 septembre 2000 (2000-09-22) cité dans la demande le document en entier -----	1-21



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 décembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/12/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Luethe, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D Internationale No
PCT/FR 02/02703

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5876666	A	02-03-1999	US 5674450 A	07-10-1997
			AU 704105 B2	15-04-1999
			AU 1774995 A	09-11-1995
			AU 736478 B2	26-07-2001
			AU 2242499 A	20-05-1999
			BR 9501831 A	05-03-1996
			CA 2147953 A1	29-10-1995
			CN 1370602 A	25-09-2002
			CN 1112446 A , B	29-11-1995
			EP 1084713 A1	21-03-2001
			EP 0679407 A2	02-11-1995
			FI 952005 A	29-10-1995
			JP 8038583 A	13-02-1996
			US 5667753 A	16-09-1997
			US 5770739 A	23-06-1998
			US 5785934 A	28-07-1998
			RU 2152803 C2	20-07-2000
			SG 28258 A1	01-04-1996
			ZA 9503409 A	28-10-1996
US 5770739	A	23-06-1998	US 5674450 A	07-10-1997
			AU 704105 B2	15-04-1999
			AU 1774995 A	09-11-1995
			AU 736478 B2	26-07-2001
			AU 2242499 A	20-05-1999
			BR 9501831 A	05-03-1996
			CA 2147953 A1	29-10-1995
			CN 1370602 A	25-09-2002
			CN 1112446 A , B	29-11-1995
			EP 1084713 A1	21-03-2001
			EP 0679407 A2	02-11-1995
			FI 952005 A	29-10-1995
			JP 8038583 A	13-02-1996
			US 5667753 A	16-09-1997
			US 5876666 A	02-03-1999
			US 5785934 A	28-07-1998
			RU 2152803 C2	20-07-2000
			SG 28258 A1	01-04-1996
			ZA 9503409 A	28-10-1996
FR 2759590	A	21-08-1998	FR 2759590 A1	21-08-1998
			AU 6627698 A	08-09-1998
			WO 9835708 A1	20-08-1998
FR 2790962	A	22-09-2000	FR 2790962 A1	22-09-2000
			AU 3299200 A	04-10-2000
			EP 1161267 A1	12-12-2001
			WO 0054819 A1	21-09-2000