(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 929 295**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **08 51901**

(51) Int Cl[8] : ***C 23 C 16/04*** *(2006.01), C 23 C 16/50, A 61 M 5/178*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 25.03.08.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 02.10.09 Bulletin 09/40.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *BECTON DICKINSON FRANCE Société par actions simplifiée* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** VIROT THOMAS, MONTGOMERY DAVID BENJAMIN, ENFOUX YVES et BOULANGE LAURENCE.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** CABINET LAVOIX LYON.

(54) APPAREIL POUR LE TRAITEMENT PAR PLASMA DE CORPS CREUX.

(57) La présente invention concerne un appareil pour le traitement plasma des parois intérieures d'au moins un corps creux comprenant:

- au moins un support (4) adapté aux dimensions extérieures du corps creux (12),
- au moins deux électrodes métalliques (8),

caractérisé en ce que ledit appareil comprend caractérisé en ce que ledit appareil comprend un couvercle (1) comportant des moyens (10) pour délivrer un gaz dans les volumes intérieurs desdits corps creux et un système pour le traitement plasma des parois intérieures d'au moins un corps creux, ledit système comprenant ledit appareil.

Elle concerne également un procédé pour le revêtement par dépôt chimique en phase vapeur des parois intérieures d'au moins un corps creux mettant en oeuvre ledit système.

Elle concerne également un corps creux présentant un ratio L/D supérieur ou égal à 3, de préférence supérieur ou égal à 5, L étant la longueur et D étant le diamètre dudit corps creux, ledit corps creux ayant un revêtement intérieur d'une épaisseur comprise entre 300 et 500 nm présentant des variations inférieures à 20%.

FR 2 929 295 - A1

[0001] L'invention concerne un appareil et un procédé pour le traitement par plasma de corps creux, par exemple de seringues, présentant des diamètres intérieurs faibles. Elle concerne plus particulièrement le revêtement des parois intérieures par la technique du dépôt chimique en phase vapeur desdits corps creux.

[0002] Si les techniques de dépôt chimique en phase vapeur ont déjà été largement utilisées pour le revêtement de tubes et/ou corps creux les revêtements obtenus sont souvent insuffisamment réguliers et présentent des défauts qui ne sont pas compatibles avec les cahiers des charges imposés par exemple dans le domaine de la production de seringues à destination de l'industrie pharmaceutique lorsque lesdits corps creux ont une longueur importante et une section faible.

[0003] De tels procédés pour revêtir l'intérieur de corps creux ont été décrits par exemple dans le brevet US5702770, qui enseigne l'utilisation desdits corps creux comme la chambre de réaction soumise à un vide avant remplissage par le gaz qui sera utilisé pour effectuer le dépôt. L'utilisation du corps creux comme chambre permet d'éviter d'utiliser une chambre externe qui devrait être nettoyée, entretenue et intégrée dans le processus industriel. Les électrodes pour produire l'énergie peuvent être déplacées pour améliorer l'homogénéité du dépôt et également adaptées aux différents corps creux à revêtir. L'adaptation du dispositif aux différents objets à traiter en fonction des productions sera également plus aisée en effet seuls les électrodes et le gaz seront à modifier en fonction des objets à revêtir.

[0004] Dans la demande US-2002/0155218, un procédé pour améliorer l'uniformité du revêtement comprenant une phase de fermeture de l'une des extrémités ouvertes du corps creux à revêtir par un dispositif hermétique au gaz. Cette fermeture permet d'obtenir un dépôt plus homogène et plus constant sur toute la surface intérieure du corps creux traité.

[0005] Du brevet US 5972436, est connu un procédé pour améliorer l'uniformité du revêtement, par un procédé comprenant une étape de chauffage préalable de l'intérieur dudit corps creux en initiant un plasma par remplissage de celui-ci d'oxygène puis déclenchement du plasma lorsque la température voulue est atteinte, alimentation en gaz qui sera utilisé pour le revêtement avec initiation d'un nouveau plasma.

[0006] Le revêtement d'une partie seulement du corps creux à traiter à été décrit par exemple dans US-5318806, qui enseigne un procédé permettant d'obtenir un gradient du dépôt chimique effectué sur l'objet en fonction du positionnement dudit objet par rapport au plasma très haute densité qui est généré dans un volume encadrant l'électrode. Plus la surface de l'objet est proche de l'électrode plus le plasma subi est intense et permet un dépôt plus important, plus la surface de l'objet est éloignée de l'électrode, plus le dépôt est faible.

[0007] Un procédé permettant le revêtement simultané de plusieurs pièces avec uniformité des couches déposées et reproductibilité mais aussi un bon rendement a été décrit dans la demande de brevet US-2005/0005853. Le procédé, permet à partir d'une source unique de micro-ondes, grâce à un guide d'ondes dont différentes structures sont décrites, de générer simultanément dans toutes les chambres, qui peuvent être formées par les pièces qui doivent être revêtues, un plasma.

[0008] On connaît du brevet US-6177148, un procédé conduisant à un revêtement simultané uniforme de plusieurs pièces en utilisant un procédé pulsé avec antennes adjacentes contrôlées chronologiquement qui permettent d'alimenter les électrodes de deux objets adjacents devant être revêtus, à différents moments pour éviter les interférences entre les plasmas ainsi crées.

[0009] Outre les problèmes exposés ci-dessus d'homogénéité et de simultanéité de revêtement de plusieurs pièces, il apparaît que le revêtement intérieur de pièces de petits diamètres pose des problèmes particuliers qui ont été décrits dans le brevet US-4948628, qui décrit un appareil pour générer un plasma permettant de revêtir les parois intérieures d'un tube de petit diamètre, ledit appareil comportant un diaphragme qui sépare deux chambres en une première chambre équipée d'une entrée de gaz et une seconde chambre connectée à une source de vide. Un diélectrique protège les électrodes de toutes décharges de plasma à l'extérieur de la zone entre les deux électrodes. La différence de pression entre les deux chambres permet en maintenant une différence de pression entre l'extrémité proximale et l'extrémité distale du tube d'obtenir un dépôt uniforme aux deux extrémités et un flux de gaz à l'intérieur dudit tuyau.

[00010] La présente invention permet de résoudre les problèmes ci-dessus exposés et permet d'effectuer des revêtements dont les variations d'épaisseur sont

faibles à l'intérieur de corps creux présentant une longueur importante et un diamètre faible tout en permettant d'effectuer le revêtement sur tout ou partie desdits corps creux. La présente invention permet également d'effectuer lesdits revêtements simultanément sur des séries de corps creux autorisant ainsi une industrialisation du procédé.

[00011] La présente invention consiste en un appareil pour le traitement plasma des parois intérieures d'au moins un corps creux comprenant :

- au moins un support adapté aux dimensions extérieures du corps creux,
- au moins deux électrodes métalliques,

caractérisé en ce que ledit appareil comprend un couvercle comportant des moyens pour délivrer un gaz dans les volumes intérieurs desdits corps creux.

[00012] Dans un mode de réalisation ledit couvercle forme avec le support une chambre intermédiaire pour distribuer le gaz dans les volumes intérieurs de plusieurs corps creux.

[00013] Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt de films minces à partir de précurseurs gazeux. Le principe consiste à injecter sous atmosphère contrôlée des précurseurs gazeux puis le substrat est chauffé et la réaction chimique de dépôt a lieu en surface après adsorption des réactifs gazeux. De préférence le dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma (PECVD ou PACVD, Plasma Assisted or Enhanced Chemical Vapor Deposition) est utilisé dans la présente invention.

[00014] Selon l'invention l'appareil est constitué de modules adjacents assemblés, chaque module comprenant un support adapté pour recevoir au moins un corps creux.

[00015] L'appareil a ainsi une capacité flexible et peut être adapté pour effectuer un revêtement sur un ensemble de corps creux comprenant un nombre variable de corps creux et permet ainsi l'adaptation de la taille des lots aux besoins de la production.

[00016] L'appareil comprend également des écrans qui peuvent être placés sur une de ses faces extérieures, de part et d'autre et/ou à la partie inférieure des modules, pour obtenir une distribution uniforme et intense du plasma à l'intérieur des corps creux.

[00017] L'appareil selon l'invention est adapté à un corps creux cylindrique, présentant un ratio L/D supérieur ou égal à 3, de préférence supérieur ou égal à 5, L étant la longueur et D étant le diamètre dudit corps creux.

[00018] Le support de l'appareil selon l'invention est particulièrement adapté à des corps de seringues

[00019] L'invention concerne également un appareil selon l'invention caractérisé en ce qu'il comprend en outre des moyens pour ajuster la distance entre lesdites électrodes.

[00020] Dans un mode de réalisation lesdits moyens sont des écarteurs isolants.

[00021] La présence de ces moyens permet d'adapter le dispositif à la longueur des corps creux voire de ne revêtir qu'une partie desdits corps creux en positionnant les électrodes au niveau où l'interruption du revêtement est souhaitée.

[00022] Dans un mode de réalisation la hauteur de revêtement sera comprise entre la collerette et l'épaulement formé avant l'embout de la seringue de préférence sur la longueur correspondant à la course du piston.

[00023] Dans un mode de réalisation le gaz peut s'échapper par l'extrémité opposée à l'extrémité permettant l'introduction du gaz dans ledit corps creux, l'extrémité du corps creux formant un moyen d'échappement pour le gaz.

[00024] Lorsque cette extrémité présente une ouverture d'un diamètre inférieur à celui de l'ouverture permettant l'introduction du gaz, par exemple lorsque lesdits corps creux sont des seringues, sur lesquelles sont montées les aiguilles, la différence de diamètre entre le corps creux et l'aiguille étant susceptible de créer une surpression dans le corps creux, un moyen d'échappement constitué par un orifice est ménagé à la partie supérieure de l'appareil. Ledit moyen d'échappement est par exemple un orifice placé à l'extrémité permettant également l'introduction du gaz. Dans ce mode de réalisation un canal d'échappement du gaz est ménagé sur la partie supérieure du couvercle.

[00025] Ladite invention permet ainsi le revêtement des parois intérieures de corps creux dont une extrémité est fermée ou dont une extrémité est en partie obstruée, par exemple des seringues sur lesquelles les aiguilles ont été préalablement fixées sans risque de dépôt de revêtement dans les aiguilles, les électrodes pouvant être positionnées à un niveau supérieur à celui des électrodes.

[00026] Dans un mode de réalisation le traitement plasma est un traitement de revêtement par dépôt chimique en phase vapeur.

[00027] Dans un mode de réalisation le traitement plasma est un traitement de nettoyage par plasma oxydant.

[00028] On entend par plasma oxydant, la création d'un plasma après remplissage du corps creux par un mélange gazeux contenant essentiellement de l'oxygène.

[00029] Dans un mode de réalisation on effectue deux traitements successifs, un plasma oxydant en présence d'oxygène puis, après évacuation de l'oxygène et remplissage du corps creux par des précurseurs gazeux adaptés, on effectue un traitement de revêtement par dépôt chimique, en phase vapeur.

[00030] La présente invention concerne également un système pour le traitement plasma des parois intérieures d'au moins un corps creux, ledit système comprenant :

- un appareil selon l'invention tel que défini ci-dessus,
- une chambre adaptée pour contenir ledit appareil,
- des moyens pour créer une décharge plasma entre lesdites électrodes,
- des moyens pour distribuer un gaz dans le volume intérieur dudit corps creux.

[00031] Dans un mode de réalisation ladite chambre comprend en outre :

- des moyens pour créer et maintenir un niveau de pression prédéterminé dans l'appareil.

[00032] Dans un mode de réalisation le niveau de pression prédéterminé est le vide, par exemple un vide moyen de 1 à 10^{-3} mbar (10^{2} à 10^{-1} Pa) ou un vide poussé de 10^{-3} à 10^{-7} mbar (10^{-1} à 10^{-5} Pa).

.

[00033] Dans un autre mode de réalisation le niveau de pression prédéterminé est la pression atmosphérique, soit environ 101 325 Pa.

[00034] Les moyens pour créer la décharge plasma entre les deux électrodes sont des moyens radio-fréquence dans un mode de réalisation ou dans un autre mode de réalisation des microondes.

[00035] Dans une variante du système au moins une des électrodes est reliée à la terre.

[00036] L'invention concerne également un procédé pour le revêtement par dépôt chimique en phase vapeur des parois intérieures d'au moins un corps creux comprenant les étapes de :

a) positionner ledit corps creux dans le support d'un appareil selon l'invention tel que défini ci-dessus,

b) créer et maintenir un niveau prédéterminé de pression dans ledit appareil,

c) introduire un gaz dans le volume interne dudit corps creux,

d) créer une décharge plasma entre les deux dites électrodes.

[00037] Dans un mode de réalisation le niveau de pression prédéterminé est le vide.

[00038] Dans un autre mode de réalisation le niveau de pression prédéterminé est la pression atmosphérique.

[00039] Le gaz est choisi en fonction du traitement et/ou du revêtement visé.

[00040] Lorsque le dépôt en phase vapeur est effectué à froid le gaz est choisi dans le groupe constitué par l'hexaméthyldisiloxane (HMDSO), le chlorure de polyvinylidène, le fluorocarbone, les dérivés de silane, le méthane, le triméthylstannate ($Sn(CH_3)_3$, seuls ou en mélange avec de l'air ou de l'oxygène.

[00041] Lorsque le dépôt en phase vapeur est effectué à froid le gaz est choisi dans le groupe constitué par le trioxyde d'aluminium, l'hexaméthyldisiloxane (HMDSO), les dérivés du silane, le méthane, seuls ou en mélange avec de l'air ou de l'oxygène.

[00042] Grâce au procédé et à l'appareil, le gaz introduit et distribué par l'intermédiaire du couvercle va se répartir dans les corps creux et uniquement dans les corps creux grâce à la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du corps creux.

[00043] L'invention concerne également un corps de seringue en verre revêtu selon un procédé selon l'invention. Dans un mode de réalisation le verre est du

borosilicate.

[00044] L'invention concerne également un corps de seringue en matière plastique revêtu selon un procédé selon l'invention. Dans un mode de réalisation la matière plastique est du propylène ou une cyclopolyoléfine, terme générique désignant par exemple un mélange de résines comme les résines « ZEONEX » fournies par la société ZEON CHEMICALS

[00045] L'invention concerne également un corps creux présentant un ratio L/D supérieur ou égal à 3, de préférence supérieur ou égal à 5, L étant la longueur et D étant le diamètre dudit corps creux, ledit corps creux ayant un revêtement intérieur d'une épaisseur comprise entre 300 et 500 nm présentant des variations d'épaisseur inférieures ou égales à 20 %.

[00046] Dans un mode de réalisation l'invention concerne un procédé pour nettoyer par plasma oxydatif les parois intérieures d'au moins un corps creux comprenant les étapes de :

a) positionner ledit corps creux dans le support d'un appareil selon l'invention tel que défini ci-dessus,

b) créer et maintenir un niveau prédéterminé de pression dans ledit appareil,

c) introduire de l'oxygène dans le volume interne dudit corps creux,

d) créer une décharge plasma entre les deux dites électrodes.

[00047] Dans un mode de réalisation préféré, l'appareil comprend quatre écarteurs qui sont placés dans le support pour adapter l'appareil à des corps de seringue en verre d'une capacité de 1 millilitre.

[00048] Deux écrans sont également ajoutés aux deux extrémités du support, pour obtenir un plasma intense et uniforme à l'intérieur des corps de seringue.

[00049] La présente invention sera mieux comprise au vu des figures représentant un mode de réalisation particulier de l'invention.

[00050] La figure 1 représente une vue éclatée d'un appareil selon l'invention.

[00051] Les figures 2 et 3 représentent une vue générale d'un module de l'appareil selon l'invention dans deux modes de montage.

[00052] La figure 4 représente une vue générale d'un appareil selon l'invention

[00053] La figure 5 représente une vue en coupe selon l'axe XX d'un appareil selon l'invention.

[00054] La figure 6 représente un corps de seringue présentant un revêtement sur une partie de la longueur du corps de la seringue.

[00055] Les figures 7, 8 et 9 représentent une vue schématique des zones de mesure et des angles de contact.

[00056] L'appareil pour le traitement de plasma représenté sous forme de vue éclatée à la figure 1 comporte un couvercle 1 présentant à sa surface inférieure des évidements 10 formant des moyens pour délivrer le gaz dans les volumes intérieurs des corps creux et formant avec le support inférieur une chambre de distribution du gaz dans les corps creux. Le module représenté comporte deux électrodes 8, dont la surface présente des lumières susceptibles de recevoir les corps creux 12 représentés sur la vue éclatée et qui sont des corps de seringue sans aiguille. L'appareil comporte également un support 4 comportant des lumières adaptées au corps creux ci-dessus cités. Sont également représentés des écarteurs isolants 5 permettant d'adapter la distance entre les électrodes 8. Des écrans 6 qui seront placés de chaque côté des modules, pour obtenir une distribution uniforme du plasma à l'intérieur des corps creux sont également représentés. Des moyens d'assemblage, à savoir des tiges 13, des écrous 14, des écrous à papillon 15 et des vis 16 sont également représentés pour assembler les composants ci-dessus décrits. En fonctionnement les modules, à savoir les électrodes 8, le support 4 et les écarteurs 5 sont assemblés avant mise en place des corps creux puis du couvercle 1 et des écrans 6. L'appareil est ensuite placé dans une chambre, les électrodes sont reliées à une source d'énergie, et les orifices 11 sont reliés à un réseau qui permet de faire le vide à l'intérieur des corps creux puis d'injecter le gaz à l'intérieur desdits corps creux.

[00057] Aux figures 2 et 3 sont représentées une vue générale d'un module de l'appareil selon l'invention dans deux modes de montage. A la figure 2, un montage comportant un couvercle 1 des électrodes 8, un support 4 des écarteurs 5 et un écran 6 placé au dessous de l'appareil. Le couvercle comporte un orifice 11 d'alimentation en gaz. Dans le montage de la figure 3, le même appareil est

représenté, mais pour permettre l'application du procédé à des seringues comportant des aiguilles, le couvercle utilisé comporte un orifice de dégazage 2. Les modules ainsi montés peuvent ensuite être assemblés pour obtenir un appareil, qui comporte plusieurs modules comportant un couvercle 1 comportant un orifice d'alimentation en gaz 11, un support 4, des écarteurs 5, des électrodes 8 et des écrans 6, dans lequel ont été placés des corps creux selon l'invention, tel que représenté à la figure 4.

[00058] A la figure 5 est représentée une coupe selon l'axe XX d'un appareil tel que représenté à la figure 4. On observe, placés dans ledit appareil des corps creux 12 maintenus dans des supports 4 qui surmontent des écarteurs 5 qui sont placés entre les électrodes 8. Des écrans 6 sont placés entre chaque module. Le montage effectué comporte cinq parties, A, B, C, D et E. Les parties A et B étant destinées à recevoir des corps creux portant une aiguille. A cet effet un orifice de dégazage 2 est ménagé pour permettre le retour du gaz injecté. Dans les modules C, D et E, les corps creux destinés à être revêtus ne comportent pas d'aiguille, le dégazage pourra être effectué par l'extrémité distale dudit corps creux, à savoir la zone 22 dudit corps creux. Ces modules ne présentent donc pas de trou de dégazage.

[00059] A la figure 6 est représenté un corps de seringue présentant un revêtement 24 sur une partie de la longueur du corps de la seringue. Le revêtement est déposé sur une longueur ℓ du corps de la seringue, la longueur totale du corps étant représentée par une longueur L et le diamètre par la lettre D. L'ensemble de ces variables sont utilisées dans la suite du texte, notamment dans les exemples et dans les tableaux, pour caractériser les corps des seringues soumis à un traitement selon l'invention.

[00060] Le corps de seringue représenté à la figure 7, illustre les zones de mesure des angles de contact à savoir en 20 la zone de collerette, en 21 le milieu du corps de la seringue, et en 22 la zone dite de l'aiguille.

[00061] Aux figures 8 et 9 sont représentés des angles de contact avec l'eau à la surface d'un substrat.

[00062] A la figure 8 est représentée une surface hydrophile 25 ne portant pas de revêtement et une goutte 23 qui présente un angle de contact avec la surface faible.

[00063] A la figure 9 est représentée une surface hydrophobe 24 comportant un revêtement sur laquelle est positionnée une goutte 23 avec un angle de contact élevé avec ladite surface 24.

[00064] L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples suivants.

1) Aspect général

[00065] Tous les exemples sont conduits dans des seringues de verre, de marque BD Hypak ^{TM} ou des seringues en polymère CCP (Cristal Clear Polymer ou cyclopolyolefine). Le mélange de gaz est composé de 20 SCCM d'air et de 3,5 SCCM (Standard Cubic Centimeter Minute) de HMDSO (HexaMethylDiSiloxane). Le plasma est généré par une fréquence scanne radio de 18 MHz et une puissance de 400 V (pic à pic). Le revêtement est effectué dans un support contenant au moins un rang de dix seringues. La composition des revêtements est déterminée selon la méthode de spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS).

[00066] L'analyse XPS est effectuée en utilisant un spectromètre (SSX200, Surface Science) employé à une source de rayons X achromatique Al Kn (486.6 eV) fonctionnant à 10 kV avec une puissance de 225 Watts.

[00067] Les spectres sont obtenus avec une énergie de passage de 150 eV pour tous les échantillons pour déterminer quels éléments sont présents dans les quelques nanomètres de la partie haute de la surface du revêtement. La valeur de l'angle entre la surface et la direction de la détection des électrons est 35°. Les pressions de travail sont de $4x10^{-9}$ torrs et la zone d'analyse est un cercle de diamètre de 0,84 mm. La zone de base de la surface du pic est retirée avant analyse des spectres. Les formes des lignes utilisées pour l'analyse « curve-fitting » sont à 80% Gaussiennes et à 20% Lorentziennes pour les éléments C 1s et O 1s. Les ratios entre chaque élément exprimés en pourcentages ont été calculés en utilisant la surface des pics sur la base des acquisitions et après soustraction de la ligne de base.

[00068] Les angles de contact avec l'eau des différents revêtements ont été mesurés selon la méthode suivante : après revêtement, les cylindres sont coupés en utilisant une scie à fil diamanté et les angles de contact sont mesurés sur la longueur du cylindre en utilisant un goniomètre automatique équipé avec un logiciel

corrigeant la courbe du cylindre pendant la mesure de l'angle de contact. Un revêtement homogène à l'intérieur du cylindre de la seringue correspond à des angles de contact avec l'eau mesurés à trois différents endroits à l'intérieur du cylindre revêtu (voir figures 7, 8 et 9) . Les angles de contact avec l'eau sont exprimés en degrés.

[00069] S'agissant du ratio L/D, pour tous les échantillons il est égal 6,3 cm, L étant égal à 5 cm et D étant égal à 0,8 cm.

[00070] La longueur du corps de la seringue sur lequel un revêtement est effectué (longueur de coating) ℓ est susceptible de varier (voir figure 6).

Exemple 1

[00071] Influence du ratio ℓ /D pour le revêtement de seringues de verre sans aiguille.

[00072] Un revêtement plasma est créé sur les seringues qui sont placées dans le support. Avec un ratio ℓ/D de 5,7, il est possible de créer un plasma plus profondément à l'intérieur des seringues en comparaison avec un ratio de 4,4 (voir résultats dans le tableau 1 ci-dessous).

Tableau 1

[00073] Angle de contact avec l'eau à l'intérieur des seringues de verre

ℓ/D	Collerette	Milieu	Aiguille
4,4	99,2 (0,7)	98,2 (1,1)	95,7 (1,2)
5,7	96,9 (2,0)	96,1 (1,7)	94,5 (1,3)
Corps non enduit	46,0 (9,7)	45,7 (9,3)	52,6 (7,3)

[00074] En conclusion, il est possible d'obtenir un revêtement en utilisant l'appareil et le procédé selon l'invention puisque les angles de contact sont initialement entre 45° et 53° sur un verre non enduit et à plus de 90° après le dépôt du revêtement.

[00075] De plus, avec un ratio de 5,7 la différence entre les angles de contact avec l'eau est plus faible qu'avec un ratio de 4,4, cela montre un revêtement plus homogène à l'intérieur de la longueur du corps de la seringue.

Exemple 2

[00076] Revêtement de seringues avec aiguilles

[00077] Grâce à cette invention, il est possible de créer un plasma à l'intérieur de seringues même si celles-ci ont une aiguille fixée à une extrémité. Grâce au procédé selon l'invention, les aiguilles en acier inoxydable n'interagissent pas avec le plasma (voir résultats dans le tableau 2). La même qualité de plasma peut être produite dans les seringues avec ou sans aiguille fixée.

Tableau 2

[00078] Contrôle du plasma à l'intérieur du corps des seringues avec aiguilles fixées.

ℓ/D 5,7	Collerette	Milieu	Aiguille
Seringue sans aiguille	96,9 (2)	96,1 (1,7)	94,5 (1,3)
Seringue avec aiguille	94,7 (3,9)	92,4 (2,9)	91,9 (2,5)

Exemple 3

[00079] Vérification de l'efficacité du positionnement des électrodes

[00080] La distance optimale entre deux électrodes pour obtenir un plasma homogène et intense sur toute la longueur de la seringue (100°), correspond à un ratio de 6,3.

[00081] Si le ratio ℓ/D est trop élevé (6,9), alors le plasma est créé à l'extérieur du support, et des résidus de polymérisation sont déposés à l'extrémité de la collerette, à l'intérieur du cylindre. La mesure de l'angle de contact nécessitant une surface non contaminée par des particules est, par conséquent faussée.

[00082] Si le ratio est inférieur à 6,3 (5,7), alors le plasma n'est pas formé sur la totalité de la longueur de la seringue, tel que cela est illustré par la variation des valeurs d'angles de contact dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

[00083] Contrôle du plasma à l'intérieur des seringues en verre avec ajustement du positionnement de l'électrode

ℓ /D	Collerette	Milieu	Aiguille
5,7	94,7 (3,9)	92,4 (2,9)	91,9 (2,5)
6,3	100,3 (3,7)	100,2 (1,8)	100,8 (1,4)
6,9	98,7 (2,4)	100,7 (1,8)	100,2 (1,7)
7,6	N/A	N/A	N/A

Exemple 4

[00084] Optimisation du plasma pour le revêtement de seringues avec aiguilles posées par addition d'un écran.

[00085] L'addition d'un écran de chaque côté du support réduit la décharge plasma à l'extérieur du dispositif et crée un plasma plus intense et plus uniforme à l'intérieur du cylindre de la seringue (voir tableau 4).

Tableau 4

[00086] Contrôle du plasma à l'intérieur des seringues de verre avec addition d'un écran de chaque côté du support

ℓ /D = 6,3	Collerette	Milieu	Aiguille
Sans écran	100,3 (3,7)	100,2 (1,8)	100,8 (1,4)
Ecrans sur les côtés	100,0 (1,6)	97,7 (1,7)	97,3 (1,3)

[00087] Le revêtement à l'intérieur du corps de la seringue est plus homogène lorsque l'on utilise des écrans sur les côtés du dispositif car l'écart type mesuré est plus faible.

Exemple 5

[00088] Essai de revêtement avec plusieurs rangs de seringues de verre

[00089] Différents supports avec deux, trois ou quatre rangs de seringues à revêtir ont été testés, les résultats sont rassemblés dans le tableau 5 ci-dessous. Il est possible de revêtir des seringues de verre dans un appareil avec plusieurs rangs de seringues comme cela est montré par les angles de contact obtenus.

Tableau 5

ℓ/D = 6,3	Collerette	Milieu	Aiguille
Verre non revêtu	46,0 (9,7)	45,7 (9,3)	52,6 (7,3)
Deux rangs	92,8 (1,0)	87,8 (2,0)	74,7 (6,1)
Trois rangs	92,1 (0,9)	86,2 (2,7)	69,5 (5,2)
Quatre rangs	70,8 (0,9)	68,1 (1,1)	66,7 (1,4)

Exemple 6

[00090] Utilisation de gaz inertes ou oxydants sur le verre ou les seringues en CCP (Cristal Clear Polymer)

[00091] Il est possible dans cet appareil avec un rapport ℓ/D = 6,3 d'utiliser différents gaz comme l'oxygène ou l'air avec du HMDSO. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous sur des seringues avec un ratio $\ell / D = 6{,}3$. En utilisant l'air, le revêtement est composé d'oxygène, silicone, carbone et azote, c'est un revêtement hydrophile, alors que en utilisant seulement de l'oxygène, le revêtement est seulement composé de carbone, silicone et oxygène et devient plus hydrophobe. Dans ce cas, les ratios oxygène/HMDSO et air/HMDSO sont respectivement de 2 et 10.

Tableau 6

[00092] Comparaison de la composition de revêtement et de la mouillabilité sur des seringues de verre en fonction des ratios de gaz

Verre	Collerette	Milieu	Aiguille	C%	O%	Si%	Autres
Non revêtu	46,0 (9,7)	45,7 (9,3)	52,6 (7,3)	16,8	52,9	25,1	Na=5,2
Oxygène/HMDSO	62,9 (3,0)	58,3 (2,6)	61,6 (2,9)	12,7	53,4	27,9	0
Air/HMDSO	53,6 (5,6)	57,3 (9,9)	63,3 (5,6)	41,5	27,2	9,1	N=20,4

Exemple 7

[00093] Essai sur des seringues CCP

[00094] Un plasma uniforme et intense est également généré dans des cylindres en CCP (Cristal Clear Polymer) (de mêmes dimensions que les seringues de marque BD Hypak ^{TM} 1 millilitre) en utilisant le même dispositif que celui décrit à l'exemple 4 avec une décroissance de la puissance à 300 volts.

[00095] Comme obtenu précédemment, il est possible d'obtenir un revêtement plus hydrophile en utilisant un mélange d'air et de monomère (HMDSO) en comparaison avec un mélange d'oxygène et de monomère. Dans ce cas, les ratios Oxygène/HMDSO et Air/HMDSO sont respectivement 1 et 10 (voir tableau 7).

Tableau 7

[00096] Comparaison de la composition d'un revêtement et de la mouillabilité sur des seringues CCP en fonction du ratio de gaz

CCP	Collerette	Milieu	Aiguille	C%	O%	Si%	N%
Non revêtu	88,4 (2,1)	89,5 (3,4)	90,7 (2,5)	97,5	2,5	0	0
Oxygène/HMDSO	107,9 (1,3)	108,0 (0,9)	107,6 (1,2)	53,4	20,7	25,9	0
Air/HMDSO	62,7 (3,8)	67,4 (2,7)	69,8 (3,0)	69,1	18,4	6,5	6,0

REVENDICATIONS

1. Appareil pour le traitement plasma des parois intérieures d'au moins un corps creux comprenant :
   - au moins un support (4) adapté aux dimensions extérieures du corps creux (12),
   - au moins deux électrodes métalliques (8),
   caractérisé en ce que ledit appareil comprend un couvercle (1) comportant des moyens (10) pour délivrer un gaz dans les volumes intérieurs desdits corps creux.

2. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit couvercle (1) forme avec le support (4) une chambre intermédiaire pour distribuer le gaz dans les volumes intérieurs de plusieurs corps creux (12).

3. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'une extrémité du corps creux forme un moyen d'échappement (2) pour le gaz.

4. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un canal d'échappement (2) du gaz est ménagé sur la partie supérieure du support.

5. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est constitué de modules adjacents assemblés, chaque module comprenant un support (4) adapté pour recevoir au moins un corps creux.

6. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un écran (6) placé sur une de ses faces extérieures.

7. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est adapté a un corps creux cylindrique (12), présentant un ratio L/D supérieur ou égal à 3, de préférence supérieur ou égal à 5, L étant la

longueur et D étant le diamètre dudit corps creux.

8. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit support est adapté à des corps de seringues.

9. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend en outre des moyens (5) pour ajuster la distance entre lesdites électrodes.

10. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens pour ajuster la distance entre les électrodes sont des écarteurs isolants (5).

11. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le traitement plasma est un traitement de revêtement par dépôt chimique en phase vapeur.

12. Appareil selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le traitement plasma est un traitement de nettoyage par plasma oxydant.

13. Système pour le traitement plasma des parois intérieures d'au moins un corps creux, ledit système comprenant :
- un appareil selon l'une des revendications précédentes,
- une chambre adaptée pour contenir ledit appareil
- des moyens pour créer une décharge plasma entre lesdites électrodes,
- des moyens pour distribuer un gaz dans le volume intérieur dudit corps creux.

14. Système selon la revendication 13, caractérisé en ce que ladite chambre comprend en outre :
- des moyens pour créer et maintenir un niveau de pression prédéterminé dans l'appareil.

15. Système selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, dans lequel le niveau de pression prédéterminé est le vide.

16. Système selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, dans lequel le niveau de pression prédéterminé est la pression atmosphérique.

17. Système selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, dans lequel les moyens pour créer la décharge plasma entre les deux électrodes sont des moyens radio-fréquence.

18. Système selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, dans lequel les moyens pour créer la décharge entre les deux électrodes sont des microondes.

19. Système selon l'une quelconque des revendications 13 à 1718 dans lequel au moins une des électrodes est reliée à la terre.

20. Procédé pour revêtement par dépôt chimique en phase vapeur les parois intérieures d'au moins un corps creux comprenant les étapes de :
a) positionner ledit corps creux dans le support d'un appareil selon l'une quelconque des revendications 1 à 12,
b) créer et maintenir un niveau prédéterminé de pression dans ledit appareil,
c) introduire un gaz dans le volume interne dudit corps creux,
d) créer une décharge plasma entre les deux dites électrodes.

21. .Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le niveau de pression prédéterminé est le vide.

22. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le niveau de pression prédéterminé est la pression atmosphérique.

23. Procédé selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que ledit gaz est choisi dans le groupe constitué par l'hexamethyldisiloxane (HMDSO), le polyvinylidene chloride, le fluorocarbone, les derivés de silane,

le méthane, le trimethylstannate ($Sn(CH_3)_3$ seuls ou en mélange avec de l'air ou de l'oxygène.

24. Procédé selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que ledit gaz est choisi dans le groupe constitué par le trioxide d'aluminium, l'hexamethyldisiloxane (HMDSO), les dérivés du silane derivatives, le méthane seuls ou en mélange avec de l'air ou de l'oxygène.

25. Corps de seringue en verre revêtu selon un procédé selon l'une des revendications 20 à 24.

26. Corps de seringue selon la revendication 25, caractérise en ce que le verre est du borosilicate.

27. Corps de seringue en matière plastique revêtue selon un procédé selon l'une des revendications 20 à 24.

28. Corps de seringue selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la matière plastique est du propylène ou une cyclooléfine.

29. Corps creux présentant un ratio L/D supérieur ou égal à 3, de préférence supérieur ou égal à 5, L étant la longueur et D étant le diamètre dudit corps creux, ledit corps creux ayant un revêtement intérieur d'une épaisseur comprise entre 300 et 500 nm présentant des variations d'épaisseur inférieures ou égales à 20 %.

30. Procédé pour nettoyer par plasma oxydatif les parois intérieures d'au moins un corps creux comprenant les étapes de :

a) positionner ledit corps creux dans le support d'un appareil selon l'une quelconque des revendications 1 à 12,

b) créer et maintenir un niveau prédéterminé de pression dans ledit appareil,

c) introduire de l'oxygène dans le volume interne dudit corps creux,

d) créer une décharge plasma entre les deux dites électrodes.

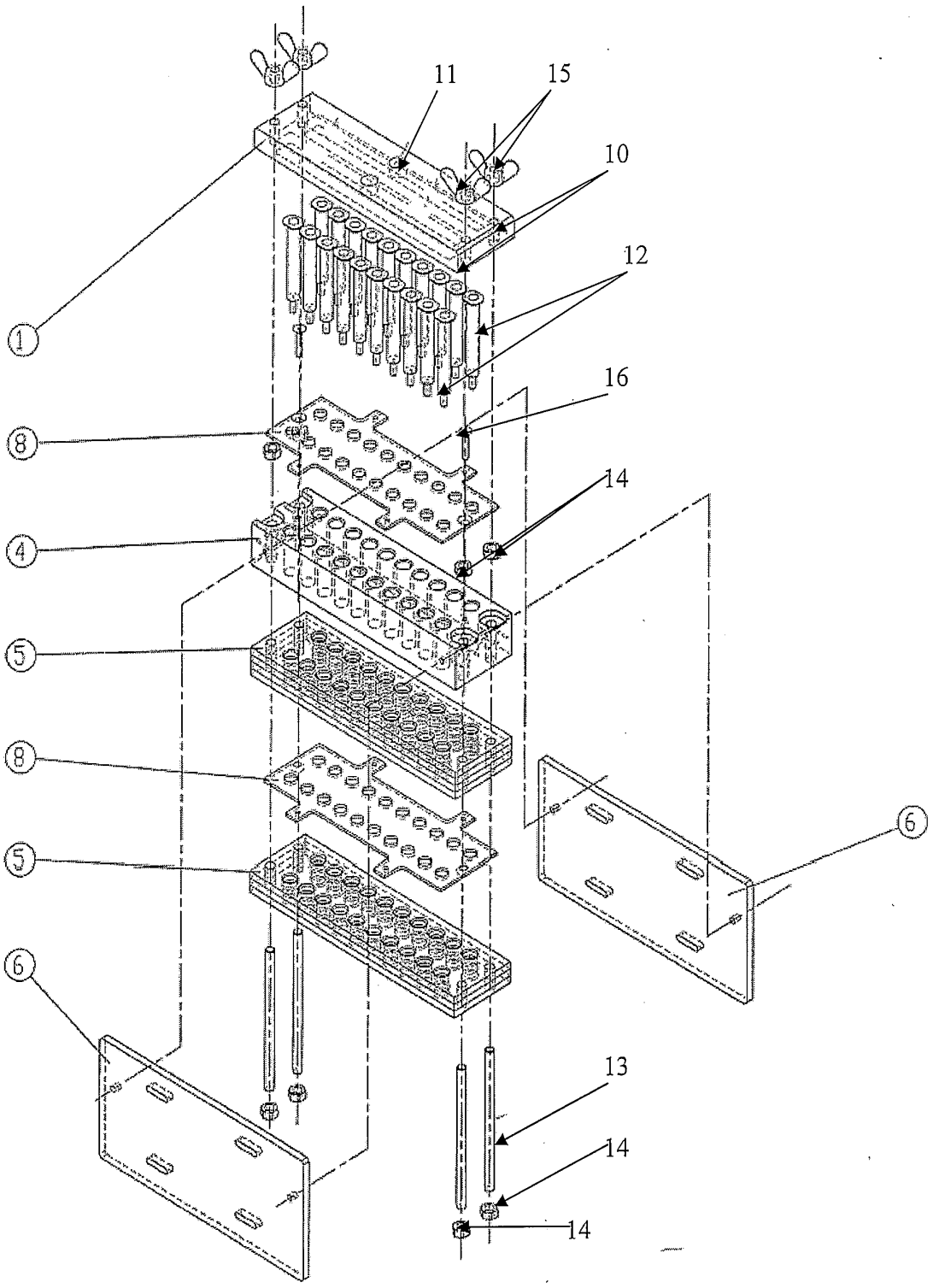


FIG. 1

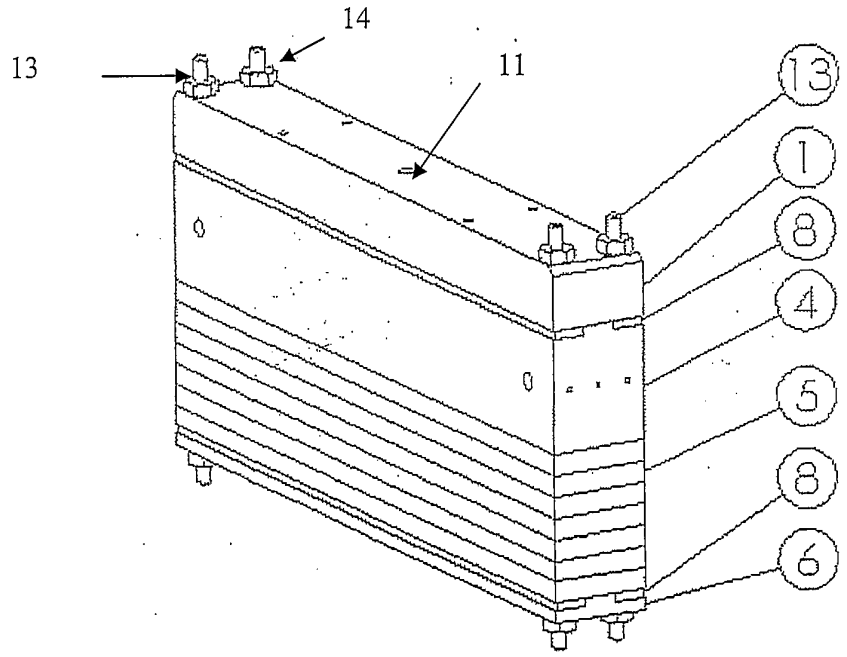


FIG 2

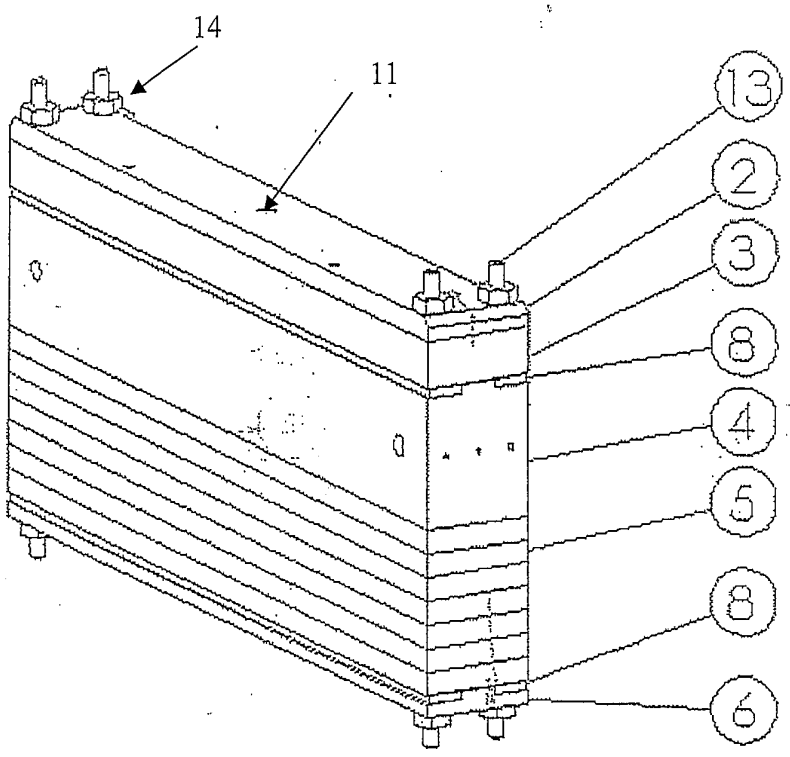


FIG 3

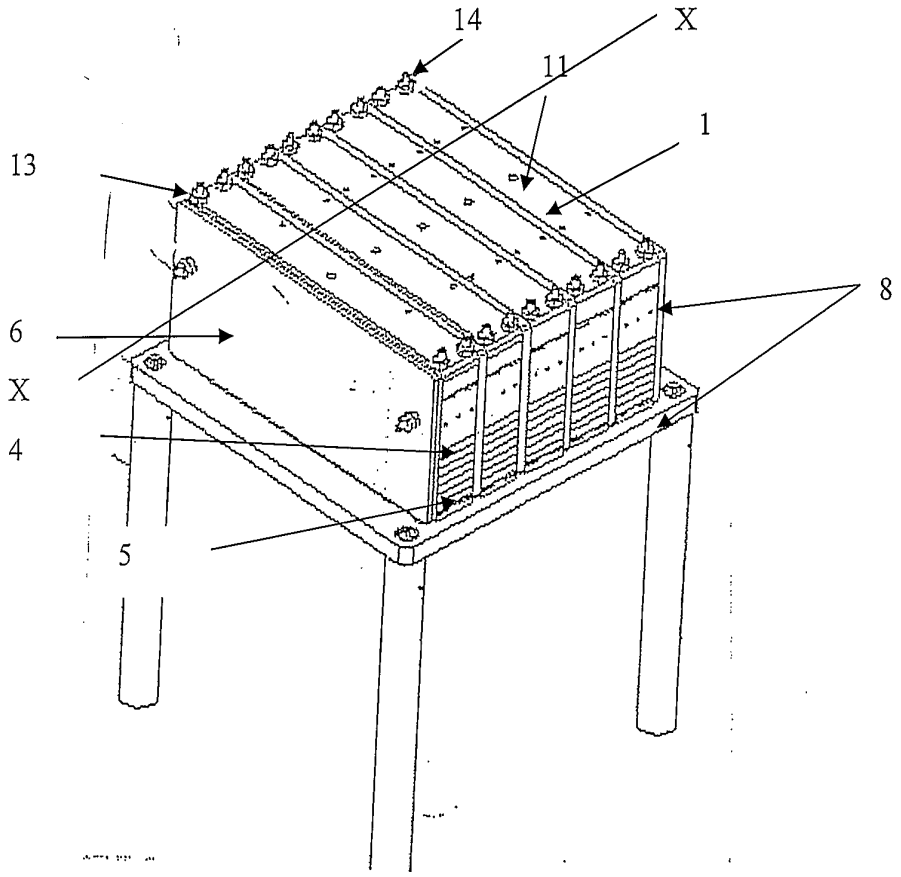


FIG 4

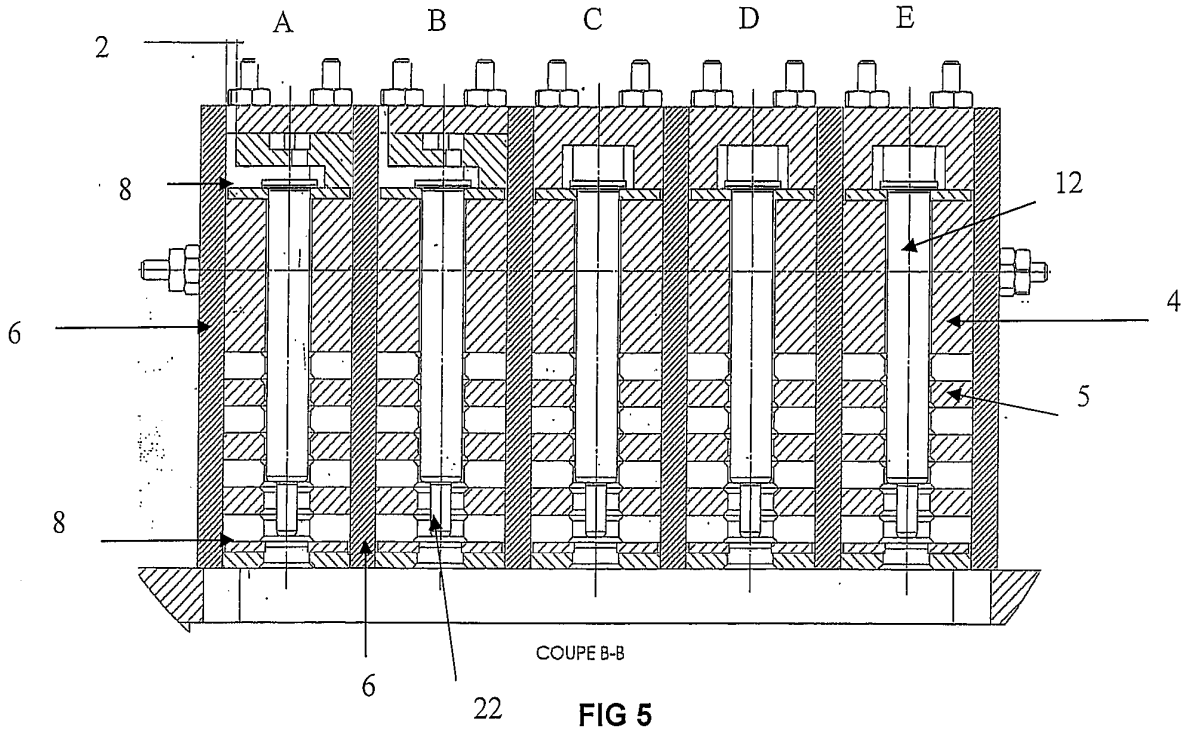


FIG 5

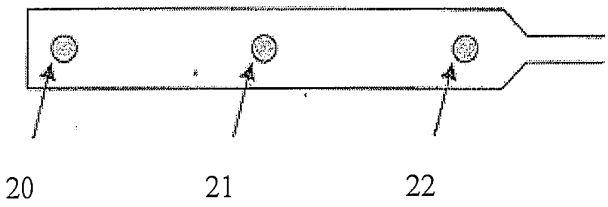


FIG. 7

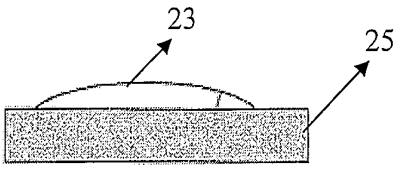


FIG. 8

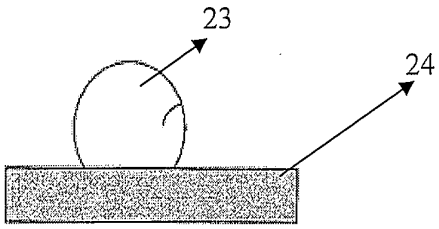


FIG. 9

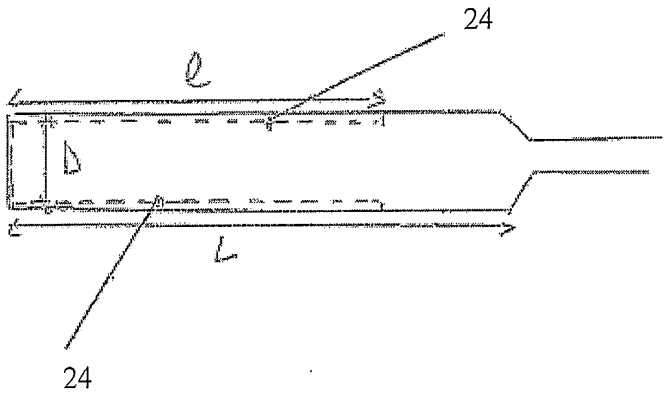


FIG. 6

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement national

FA 705696
FR 0851901

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 516 941 A (MITSUBISHI SHOJI PLASTICS CORP [JP]) 23 mars 2005 (2005-03-23) * colonne 10, alinéa 37 - colonne 12, alinéa 43; figure 2 * * colonne 13, alinéa 49 * * colonne 17, alinéa 62-66 * * colonne 19, alinéa 72-74 * -----	1-4,6,7, 11-24,30	C23C16/04 C23C16/50 A61M5/178
X	EP 1 493 839 A (MITSUBISHI SHOJI PLASTICS CORP [JP]; YOUTEC CO LTD [JP]) 5 janvier 2005 (2005-01-05) * page 8, alinéas 57,58; figure 1 * * page 10, alinéa 69 - page 11, alinéa 75 * * page 11, alinéa 78 - page 12, alinéa 83 * * page 12, alinéa 92 * -----	1-4,6,7, 11-24,30	
X	WO 98/15669 A (FELTS JOHN T [US]) 16 avril 1998 (1998-04-16) * page 7, ligne 4 - page 10, ligne 20; figure 1 * -----	1,3,4,6, 7,11-24, 30	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61M C23C
X	EP 1 652 961 A (MITSUBISHI SHOJI PLASTICS CORP [JP]; YOUTEC CO LTD [JP]; KIRIN BREWERY) 3 mai 2006 (2006-05-03) * page 9, alinéa 65 - page 10, alinéa 76; figure 5 * -----	1,3,4,6, 7,11-24, 30	
X	EP 1 508 630 A (KIRIN BREWERY [JP]) 23 février 2005 (2005-02-23) * le document en entier * ----- -/--	1,3,4,6, 7,11-24, 30	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
3 décembre 2008	Joffreau, P

CATÉGORIE 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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement national

FA 705696
FR 0851901

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2007/022976 A (SCHOTT AG [DE]; BICKER MATTHIAS [DE]; HORMES ROBERT [DE]; LOHMEYER MAN) 1 mars 2007 (2007-03-01) * page 1, ligne 6-9 * * page 4, ligne 23 - page 5, ligne 8 * * page 6, ligne 23 - page 7, ligne 18 * * page 10, ligne 1-14 * * page 16, ligne 6 - page 17, ligne 12 * * page 18, ligne 21-35 * * page 20, ligne 1-14 * * page 29, ligne 21 - page 32, ligne 14 * * page 34, ligne 29 - page 35, ligne 6 * * page 42, ligne 9 - page 44, ligne 4 * * page 59, ligne 24 - page 61, ligne 12 * * figures 1,6 * -----	25-28	
X	WO 2007/081814 A (SCHOTT AG [DE]; HAINES DANIEL [US]; BURZIO LUIS [US]; BICKER MATHIAS [] 19 juillet 2007 (2007-07-19) * page 4, ligne 2,5-7,13-20 * * page 8, ligne 5-9 * * page 10, ligne 1-3 * * page 13, ligne 31 - page 14, ligne 22 * -----	25-28	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	US 5 702 770 A (MARTIN DAVID ALAN [US]) 30 décembre 1997 (1997-12-30) * colonne 1, ligne 21-23,31-34,53-55 * * colonne 2, ligne 13-26,44-67 * * colonne 3, ligne 1-14 * * colonne 4, ligne 42-48 * * colonne 5, ligne 35-67 * * colonne 7, ligne 1-59 * * colonne 8, ligne 19 - colonne 10, ligne 55 * ----- -/--	27,28	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
3 décembre 2008	Joffreau, P

CATÉGORIE 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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement national

FA 705696
FR 0851901

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 787 823 A (BECTON DICKINSON CO [US]) 6 août 1997 (1997-08-06) * page 2, ligne 25-59 * * page 3, ligne 6-58 * * page 8, ligne 27-59 * * figure 8 * -----	27,28	
X	EP 0 709 105 A (SCHOTT GLASWERKE [DE] SCHOTT GLAS [DE]) 1 mai 1996 (1996-05-01) * colonne 1, ligne 3-17 * * colonne 4, ligne 52-58 * * colonne 7, ligne 51-56 * * colonne 8, ligne 23-44 * -----	27,28	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
3 décembre 2008	Joffreau, P

CATÉGORIE 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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0851901 FA 705696

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03-12-2008
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1516941	A	23-03-2005	AU	2003244311 A1	06-01-2004
			CN	1662675 A	31-08-2005
			HK	1080121 A1	28-03-2008
			WO	2004001095 A1	31-12-2003
			JP	4149748 B2	17-09-2008
			JP	2004027271 A	29-01-2004
			US	2005155553 A1	21-07-2005
EP 1493839	A	05-01-2005	AU	2003236027 A1	20-10-2003
			BR	0304820 A	15-06-2004
			CN	1646727 A	27-07-2005
			WO	03085165 A1	16-10-2003
			US	2005229851 A1	20-10-2005
			ZA	200309541 A	28-07-2004
WO 9815669	A	16-04-1998	AU	4498897 A	05-05-1998
			EP	0958400 A1	24-11-1999
			US	6180191 B1	30-01-2001
			US	6112695 A	05-09-2000
EP 1652961	A	03-05-2006	CN	1826425 A	30-08-2006
			JP	2005036260 A	10-02-2005
			WO	2005007925 A1	27-01-2005
			KR	20060029694 A	06-04-2006
			US	2006177575 A1	10-08-2006
EP 1508630	A	23-02-2005	AT	403018 T	15-08-2008
			AU	2003241766 A1	19-12-2003
			CN	1656247 A	17-08-2005
			WO	03102263 A1	11-12-2003
			JP	4132982 B2	13-08-2008
			JP	2003341673 A	03-12-2003
			RU	2337180 C2	27-10-2008
			US	2007157885 A1	12-07-2007
WO 2007022976	A	01-03-2007	CN	101268538 A	17-09-2008
			DE	102005040266 A1	01-03-2007
			EP	1927124 A2	04-06-2008
WO 2007081814	A	19-07-2007	EP	1810758 A1	25-07-2007
			EP	1981555 A2	22-10-2008
			JP	2007185515 A	26-07-2007
US 5702770	A	30-12-1997	AU	713728 B2	09-12-1999
			AU	1232297 A	07-08-1997
			BR	9700732 A	06-10-1998

EPO FORM P0465

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

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0851901 FA 705696

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03-12-2008
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5702770 A		CA 2194323 A1	31-07-1997
		DE 69705552 D1	16-08-2001
		DE 69705552 T2	16-05-2002
		EP 0787828 A2	06-08-1997
		ES 2158379 T3	01-09-2001
		JP 9241827 A	16-09-1997
		SG 76491 A1	21-11-2000
		US 5833752 A	10-11-1998
EP 0787823 A	06-08-1997	AU 1231997 A	07-08-1997
		BR 9700733 A	06-10-1998
		CA 2195049 A1	31-07-1997
		DE 69735734 T2	12-04-2007
		DE 69737837 T2	21-02-2008
		ES 2258783 T3	01-09-2006
		JP 3224349 B2	29-10-2001
		JP 9253078 A	30-09-1997
		SG 66348 A1	20-07-1999
		US 5738920 A	14-04-1998
		US 6013337 A	11-01-2000
EP 0709105 A	01-05-1996	DE 4438360 A1	09-05-1996
		JP 3249035 B2	21-01-2002
		JP 8206201 A	13-08-1996
		US 6331174 B1	18-12-2001

EPO FORM P0465

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

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 705696
FR 0851901

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-28,30

Appareil pour le traitement plasma des parois intérieurs d'au moins un corps creux, comprenant au moins un support adapté aux dimensions extérieures du corps creux, au moins deux électrodes métalliques, et un couvercle comportant des moyens pour délivrer un gaz dans les volumes intérieurs desdits corps creux. Système pour le traitement plasma des parois intérieurs d'au moins un corps creux comprenant ledit appareil, une chambre adaptée pour contenir ledit appareil, des moyens pour créer une décharge entre lesdites électrodes, des moyens pour distribuer un gaz dans le volume intérieur dudit corps creux. Procédé CVD pour revêtir les parois intérieures d'un corps creux comprenant le positionnement dudit corps creux dans le support dudit appareil, la création d'un niveau prédéterminé de pression dans ledit appareil, l'introduction d'un gaz dans le volume interne dudit corps creux, la création d'une décharge plasma entre les deux dites électrodes. Corps de seringue en verre ou en matière plastique revêtue selon un tel procédé. Procédé pour nettoyer par plasma oxydatif les parois intérieures d'au moins un corps creux comprenant le positionnement dudit corps creux dans le support dudit appareil, la création et le maintien d'un niveau prédéterminé de pression dans ledit appareil, l'introduction d'oxygène dans le volume interne dudit corps creux et la création d'une décharge plasma entre les deux dites électrodes.

---

2. revendication: 29

Corps creux présentant un ratio L/D supérieur ou égal à 3, L étant la longueur et D étant le diamètre dudit coprs creux, ledit corps creux ayant un revêtement intéerieur d'une épaisseur comprise entre 300 et 500 nm et présentant des variations inférieures à 20%.

La première invention a été recherchée.

La présente demande ne satisfait pas aux dispositions de l'article L.612-4 du CPI car elle concerne une dualité d'inventions qui ne sont pas liées entres elles en formant un seul concept inventif général, puisqu'elles n'ont à priori aucune caractéristique technique spéciale en commun (voir descriptif desdites inventions)