

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 135**

51 Int. Cl.:

C23C 16/00	(2006.01)
A61M 5/31	(2006.01)
B05D 7/22	(2006.01)
C23C 16/04	(2006.01)
C23C 16/40	(2006.01)
B05D 1/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2009 PCT/US2009/057886**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.03.2010 WO10034004**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2009 E 09815395 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2350340**

54 Título: **Sistemas para revestir el interior de un recipiente**

30 Prioridad:

22.09.2008 US 192782 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.11.2019

73 Titular/es:

**BECTON, DICKINSON AND COMPANY (100.0%)
1 Becton Drive
Franklin Lakes, NJ 07417-1880, US**

72 Inventor/es:

**RODRIGUEZ SAN JUAN, NESTOR y
SRIDHARAN, SRINIVASAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 731 135 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sistemas para revestir el interior de un recipiente

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a sistemas, aparatos y métodos para una deposición química en fase de vapor ("chemical vapor deposition", CVD)) térmica y/o con fotólisis, tal como de CVD con filamento caliente pirolizante (HFCVD), para proporcionar uno o más revestimientos de barrera y/o lubricantes sobre la superficie interior de un recipiente, tal como una jeringa, tubo o dispositivo de recolección médico.

Descripción de la técnica relacionada

Tradicionalmente, los recipientes para materiales químicamente sensibles se han fabricado a partir de materiales inorgánicos, tales como vidrio. Los recipientes de vidrio ofrecen la ventaja de que son sustancialmente impenetrables por los gases atmosféricos y, por tanto, proporcionan un producto con una caducidad larga. Sin embargo, los recipientes de vidrio pueden ser frágiles y caros de fabricar.

En fechas más recientes, se están utilizando recipientes más ligeros y menos caros fabricados con materiales poliméricos en aplicaciones en las que se usaban los recipientes de vidrio tradicionales. Estos recipientes poliméricos son menos susceptibles a la rotura, menos caros de fabricar, son más ligeros y es más barato transportarlos que los recipientes de vidrio. Sin embargo, los recipientes poliméricos pueden ser permeables a gases, y permiten que los gases atmosféricos atraviesen el recipiente polimérico hasta alcanzar el producto envasado y también permiten que los gases en el producto envasado escapen a través del recipiente polimérico, y ambas situaciones degradan, de modo no deseable, la calidad y la caducidad del producto envasado.

Una estrategia para disminuir la permeabilidad a gases de los recipientes poliméricos es formar un recipiente polimérico de múltiples capas, que incluye al menos una capa polimérica permeable a gases, junto con al menos otra capa polimérica. Sin embargo, esta estrategia es relativamente complicada y cara.

Tanto si el recipiente está fabricado de vidrio como de material polimérico, la reactividad de la superficie interior del recipiente con los contenidos del recipiente, tales como materiales biológicos y/o fármacos, resulta problemática. Ciertos componentes traza del material de vidrio o polimérico pueden migrar hacia el contenido del recipiente y/o ciertos componentes del contenido del recipiente pueden migrar o reaccionar con la superficie interior del recipiente.

Para disminuir la migración de los componentes y/o el contenido del recipiente y para reducir la permeabilidad a gases de los recipientes poliméricos, puede depositarse un revestimiento de barrera sobre el interior del recipiente, es decir, un revestimiento que tenga una resistencia sustancial a la permeabilidad de materiales gaseosos o volátiles a través del recipiente polimérico o una resistencia a la migración entre la superficie interior del recipiente y el contenido del recipiente. Sin embargo, puede resultar difícil obtener un revestimiento de barrera uniforme, en particular sobre el interior de recipientes de pequeño volumen y con un diseño interior complejo, por ejemplo, cilindros de jeringas.

Además, ciertos dispositivos, tales como los cilindros de jeringas, requieren de un inicio lento y controlado y del mantenimiento del movimiento deslizante de una superficie sobre otra superficie. Se sabe que dos superficies estacionarias que tienen una relación de deslizamiento a menudo muestran una resistencia suficiente al inicio del movimiento, de modo que una fuerza gradualmente creciente aplicada sobre una de las superficies no provoca el movimiento hasta que se alcanza una fuerza umbral, y en este punto se produce una separación de cizallamiento o deslizamiento repentino de las superficies. Esta separación repentina de las superficies estacionarias para alcanzar una relación de deslizamiento se denomina en la presente "estallido" o "liberación".

La "fuerza de estallido" se refiere a la fuerza requerida para superar la fricción estática entre las superficies de un ensamblaje de jeringa que previamente se han movido para alcanzar una relación de deslizamiento, pero que han permanecido estacionarias ("aparcadas" o inmóviles) durante un periodo corto de tiempo (por ejemplo, de milisegundos a horas). Una fuerza friccional importante, pero menos conocida, es la "fuerza de liberación", que se refiere a la fuerza requerida para superar la fricción estática entre las superficies de un ensamblaje de jeringa que previamente no se han movido para alcanzar una relación de deslizamiento, o que han permanecido estacionarias durante un periodo más largo de tiempo, a menudo con una unión química o de los materiales o la deformación de las superficies debido a la edad, la esterilización, los ciclos de temperatura u otros procesamientos.

Las fuerzas de estallido y de liberación son particularmente problemáticas en dispositivos de dispensación de líquidos, tales como jeringas, usados para administrar cantidades pequeñas y medidas de modo preciso de un líquido mediante un avance alineado creciente suave de una superficie sobre una segunda superficie. Este problema también aparece en dispositivos que emplean grifos, tales como buretas, pipetas, embudos de adición y similares, en los que se desea un control del flujo gota a gota cuidadoso.

Los problemas de unas excesivas fuerzas de estallido y de liberación están relacionados con la fricción. La fricción se define, en general, como la fuerza resistente que surge cuando una superficie de una sustancia se desliza, o tiende a deslizarse, sobre una superficie adyacente de la misma u otra sustancia. Entre las superficies de los sólidos en contacto pueden aparecer dos tipos de fricción: (1) la resistencia que se opone a la fuerza requerida para iniciar el movimiento de una superficie sobre otra, que se denomina de modo convencional fricción estática, y (2) la resistencia que se opone a la fuerza requerida para mover una superficie sobre otra a una velocidad variable, fijada o predeterminada, que se denomina de modo convencional fricción cinética.

La fuerza requerida para superar la fricción estática e inducir el estallido o liberación se denomina "fuerza de estallido" o "fuerza de liberación", respectivamente, y la fuerza requerida para mantener un deslizamiento constante de una superficie sobre otra después del estallido o la liberación se denominan "fuerza de mantenimiento". Dos factores principales, la adherencia y la inercia, contribuyen a la fricción estática y, por tanto, a la fuerza de estallido o liberación. El término "adherir" o "adherencia", tal como se emplea en la presente, indica la tendencia de dos superficies en contacto estacionario a desarrollar un grado de adherencia entre sí. El término "inercia" se define, de modo convencional, como la indisposición al movimiento que debe superarse para poner una masa en movimiento. En el contexto de la presente invención, se entiende que la inercia indica el componente de la fuerza de estallido o liberación que no implica adherencia.

Las fuerzas de estallido o liberación, en particular el grado de adherencia, varían según la composición de las superficies. En general, los materiales que tienen elasticidad muestran una mayor adherencia que los materiales no elásticos. La cantidad de tiempo que las superficies han estado en contacto estacionario entre sí también influye en las fuerzas de estallido y/o liberación. En la técnica de las jeringas, el término "aparcar" indica el tiempo de conservación, caducidad o el intervalo entre el llenado y la descarga. El tiempo de aparcamiento en general aumenta la fuerza de estallido o liberación, en particular si la jeringa ha sido enfriada o calentada durante el aparcamiento.

Una estrategia convencional para solucionar el estallido o la liberación ha consistido en la aplicación de un lubricante a una interfase de superficies. Los lubricantes habituales empleados son aceites de hidrocarburos, tales como aceites minerales, aceite de cacahuete, aceites vegetales y similares. Estos productos tienen la desventaja de ser solubles en una diversidad de fluidos, tales como los vehículos que se utilizan habitualmente para dispensar medicamentos. Además, estos lubricantes están sometidos a la oxidación del aire, lo cual provoca cambios en la viscosidad y la aparición inaceptable de color. Además, son particularmente propensos a migrar desde la superficie a la interfase de las superficies. En general, se cree que esta migración del lubricante es responsable del aumento en la fuerza de estallido o liberación a lo largo del tiempo durante el aparcamiento.

Los aceites de silicona se emplean habitualmente como lubricantes, y tienen la ventaja de no estar sometidos a la oxidación, aunque sí se produce migración y adherencia, y las elevadas fuerzas de estallido y/o liberación pueden ser un problema. Las superficies de politetrafluoroetileno proporcionan alguna reducción en las fuerzas de estallido y/o liberación, pero este material es muy caro y la estrategia no ha sido totalmente eficaz.

Por tanto, es necesario un sistema mejor para superar las elevadas fuerzas de estallido y liberación, mediante el cual pueda lograrse una transición suave de dos superficies desde el contacto estacionario hasta el contacto de deslizamiento. También es necesario un proceso sencillo, barato y fiable para depositar un revestimiento de barrera sobre el interior de un recipiente para evitar la filtración de materiales desde la superficie del recipiente hacia el contenido del recipiente y/o desde el contenido del recipiente hacia la superficie del recipiente, y para evitar la permeabilidad a gases y/o agua hacia los recipientes, tales como jeringas, tubos y dispositivos de recolección médicos.

El documento JP 2008 127054 A describe un sistema para revestir botellas de plástico reciclables, que comprende una cámara de vacío con un recipiente que se va a revestir, un suministro de gas monomérico de fluorocarbono, una superficie pirolizante en forma de un filamento calientes, un controlador de temperatura con líneas de enfriamiento en el interior de la cámara de vacío, y un conducto de salida.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un sistema según la reivindicación 1. En algunas realizaciones no limitantes, la presente descripción proporciona un sistema para revestir al menos una porción de una superficie de la pared interior de un recipiente, que comprende (a) un recipiente que comprende un extremo abierto, un segundo extremo en posición opuesta al extremo abierto, y una pared que se extiende entre ambos, teniendo la pared una superficie de la pared exterior y una superficie de la pared interior, y teniendo el recipiente una cámara dentro de un área definida por la superficie de la pared interior entre el extremo abierto y el segundo extremo del recipiente; (b) una fuente de suministro de gas monomérico para suministrar al menos un gas monomérico; (c) un conducto de entrada de gas colocado en el extremo abierto del recipiente y que tiene una porción que se extiende hacia una porción de la cámara para suministrar al menos un gas monomérico recibido de la fuente de suministro de gas monomérico hacia la cámara; (d) una superficie pirolizante para pirolizar al menos una porción del gas monomérico suministrado a la cámara del recipiente para formar un gas reactivo que comprende al menos un resto reactivo procedente del gas monomérico; (e) un controlador de la temperatura para mantener la superficie de la pared interior del recipiente a una temperatura que es menor que la temperatura de la superficie pirolizante para facilitar el depósito y la

polimerización del resto reactivo sobre al menos una porción de la superficie de la pared interior del recipiente; y (f) un conducto de salida colocado en el extremo abierto del recipiente o el segundo extremo del recipiente para retirar el exceso de gas reactivo de la cámara.

5 En algunas realizaciones no limitantes, la presente descripción proporciona un aparato para revestir al menos una porción de una superficie de la pared interior de un recipiente, comprendiendo el recipiente un extremo abierto, un segundo extremo en posición opuesta al extremo abierto, y una pared que se extiende entre ambos, teniendo la pared una superficie de la pared exterior y una superficie de la pared interior, y teniendo el recipiente una cámara dentro de un área definida por la superficie de la pared interior entre el extremo abierto y el segundo extremo del
10 recipiente, y comprendiendo el aparato: (a) una fuente de suministro de gas monomérico para suministrar al menos un gas monomérico; (b) un conducto de entrada de gas para ser colocado en el extremo abierto del recipiente, y el conducto de entrada de gas tiene una porción para ser extendida hacia una porción de la cámara para suministrar al menos un gas monomérico recibido de la fuente de suministro de gas monomérico hacia la cámara; (c) una superficie pirolizante para pirolizar al menos una porción del gas monomérico suministrado a la cámara del
15 recipiente para formar un gas reactivo que comprende al menos un resto reactivo procedente del gas monomérico; (d) un controlador de la temperatura para mantener la superficie de la pared interior del recipiente a una temperatura que es menor que la temperatura de la superficie pirolizante para facilitar el depósito y la polimerización del resto reactivo sobre al menos una porción de la superficie de la pared interior del recipiente; y (e) un conducto de salida para ser colocado en el extremo abierto del recipiente o el segundo extremo del recipiente para retirar el exceso de
20 gas reactivo de la cámara.

En algunas realizaciones no limitantes, la presente descripción proporciona un sistema para revestir al menos una porción de una superficie de la pared interior de un recipiente, que comprende: (a) un recipiente que comprende un extremo abierto, un segundo extremo en posición opuesta al extremo abierto, y una pared que se extiende entre
25 ambos, teniendo la pared una superficie de la pared exterior y una superficie de la pared interior, y teniendo el recipiente una cámara dentro de un área definida por la superficie de la pared interior entre el extremo abierto y el segundo extremo del recipiente; (b) una fuente de suministro de gas monomérico para suministrar al menos un gas monomérico; (c) un conducto de entrada de gas colocado en el extremo abierto del recipiente y que tiene una porción que se extiende hacia una porción de la cámara para suministrar al menos un gas monomérico recibido de la
30 fuente de suministro de gas monomérico hacia la cámara; (d) una fuente de energía de fotólisis para proporcionar fotones al menos a una porción del gas monomérico suministrado a la cámara del recipiente para formar un gas reactivo que comprende al menos un resto reactivo procedente del gas monomérico; y (e) un conducto de salida colocado en el extremo abierto del recipiente o el segundo extremo del recipiente para retirar el exceso de gas reactivo de la cámara.

35 En algunas realizaciones no limitantes, la presente descripción proporciona un aparato para revestir al menos una porción de una superficie de la pared interior de un recipiente, comprendiendo el recipiente un extremo abierto, un segundo extremo en posición opuesta al extremo abierto, y una pared que se extiende entre ambos, teniendo la pared una superficie de la pared exterior y una superficie de la pared interior, y teniendo el recipiente una cámara dentro de un área definida por la superficie de la pared interior entre el extremo abierto y el segundo extremo del
40 recipiente, y comprendiendo el aparato: (a) una fuente de suministro de gas monomérico para suministrar al menos un gas monomérico; (b) un conducto de entrada de gas para ser colocado en el extremo abierto del recipiente, y el conducto de entrada de gas tiene una porción para ser extendida hacia una porción de la cámara para suministrar al menos un gas monomérico recibido de la fuente de suministro de gas monomérico hacia la cámara; (c) una fuente
45 de energía de fotólisis para proporcionar fotones al menos a una porción del gas monomérico suministrado a la cámara del recipiente para formar un gas reactivo que comprende al menos un resto reactivo procedente del gas monomérico; y (d) un conducto de salida para ser colocado en el extremo abierto del recipiente o el segundo extremo del recipiente para retirar el exceso de gas reactivo de la cámara.

50 En algunas realizaciones no limitantes, la presente descripción proporciona un método para aplicar un revestimiento de película a una superficie de la pared interior de un recipiente, que comprende (a) proporcionar una fuente de suministro de gas monomérico para suministrar al menos un gas monomérico a un conducto de entrada de gas; (b) colocar un recipiente que comprende un extremo abierto, un segundo extremo en posición opuesta al extremo
55 abierto, y una pared que se extiende entre ambos, teniendo la pared una superficie de la pared exterior y una superficie de la pared interior, y teniendo el recipiente una cámara dentro de un área definida por la superficie de la pared interior entre el extremo abierto y el segundo extremo del recipiente, de modo que el extremo abierto está conectado a la fuente de suministro de gas monomérico mediante el conducto de entrada de gas; (c) colocar el conducto de entrada de gas en el extremo abierto del recipiente, de modo que una porción del conducto de entrada de gas se extiende hacia una porción de la cámara para suministrar al menos un gas monomérico recibido de la
60 fuente de suministro de gas monomérico hacia la cámara; (d) pirolizar al menos una porción del gas monomérico suministrado a la cámara del recipiente para formar un gas reactivo que comprende al menos un resto reactivo; (e) mantener la superficie de la pared interior del recipiente a una temperatura que es menor que la temperatura del gas pirolizante para facilitar el depósito y la polimerización del resto reactivo sobre al menos una porción de la superficie de la pared interior del recipiente; y (f) retirar el exceso de gas reactivo de la cámara a través de un conducto de
65 salida colocado en el extremo abierto del recipiente o el segundo extremo del recipiente.

En algunas realizaciones no limitantes, la presente descripción proporciona un método para aplicar un revestimiento de película a una superficie de la pared interior de un recipiente, que comprende: (a) proporcionar una fuente de suministro de gas monomérico para suministrar al menos un gas monomérico a un conducto de entrada de gas; (b) colocar un recipiente que comprende un extremo abierto, un segundo extremo en posición opuesta al extremo abierto, y una pared que se extiende entre ambos, teniendo la pared una superficie de la pared exterior y una superficie de la pared interior, y teniendo el recipiente una cámara dentro de un área definida por la superficie de la pared interior entre el extremo abierto y el segundo extremo del recipiente, de modo que el extremo abierto está conectado a la fuente de suministro de gas monomérico mediante el conducto de entrada de gas; (c) colocar el conducto de entrada de gas en el extremo abierto del recipiente, de modo que una porción del conducto de entrada de gas se extiende hacia una porción de la cámara para suministrar al menos un gas monomérico recibido de la fuente de suministro de gas monomérico hacia la cámara; (d) fotolizar al menos una porción del gas monomérico suministrado a la cámara del recipiente para formar un gas reactivo que comprende al menos un resto reactivo; y (e) retirar el exceso de gas reactivo de la cámara a través de un conducto de salida colocado en el extremo abierto del recipiente o el segundo extremo del recipiente.

En algunas realizaciones no limitantes, la presente descripción proporciona un artículo médico que comprende una cámara que presenta una superficie de la pared interior y al menos una capa de revestimiento sobre esta, en el que la capa de revestimiento presenta una primera región depositada a partir de un primer gas reactivo que contiene una funcionalidad química que es reactiva con una primera funcionalidad de superficie presente en un primer dominio de la superficie de la pared interior antes del revestimiento, y una segunda región depositada a partir de un segundo gas reactivo que contiene una funcionalidad química que es reactiva con una segunda funcionalidad de superficie presente en un segundo dominio de la superficie de la pared interior antes del revestimiento.

En algunas realizaciones no limitantes, la presente descripción proporciona un método para aplicar un revestimiento de película a una superficie de la pared interior de un recipiente, que comprende: (a) proporcionar un recipiente que comprende una superficie de la pared interior, comprendiendo la superficie de la pared interior un primer dominio que contiene una primera funcionalidad química y un segundo dominio que contiene una segunda funcionalidad química diferente; (b) exponer la superficie de la pared interior a un primer gas reactivo que contiene una funcionalidad que es reactiva con la primera funcionalidad del primer dominio, y un segundo gas reactivo que contiene una funcionalidad que es reactiva con la segunda funcionalidad química del segundo dominio, de modo secuencial o simultáneo; y (c) exponer la superficie de la pared interior revestida a una fuente de energía para facilitar la formación de la capa de revestimiento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La presente invención se entenderá mejor a partir de la siguiente descripción de las realizaciones específicas cuando se lean en conexión con los dibujos adjuntos:

La figura 1 es un diagrama esquemático de un sistema y aparato para revestir el interior de un recipiente usando un proceso de deposición química en fase de vapor;

la figura 2 es un diagrama esquemático de una realización alternativa de un sistema y aparato para revestir el interior de un recipiente usando un proceso de deposición química en fase de vapor;

la figura 3 es un diagrama esquemático de una porción del sistema y aparato de la figura 1 para revestir el interior de un único recipiente usando un proceso de deposición química en fase de vapor;

la figura 4 es un diagrama esquemático de una realización alternativa de un sistema y aparato de la figura 1 para revestir el interior de un único recipiente usando un proceso de deposición química en fase de vapor;

la figura 5 es un diagrama esquemático de una realización alternativa de un sistema y aparato de la figura 1 para revestir el interior de un único recipiente usando un proceso de deposición química en fase de vapor;

la figura 6 es una vista elevada lateral de una porción de una pared lateral de un recipiente que presenta un primer revestimiento y un segundo revestimiento sobre el primero;

la figura 7 es una vista elevada lateral de una porción de una pared lateral de un recipiente que presenta regiones de diferentes funcionalidades químicas y una capa de revestimiento que presenta las correspondientes regiones de diferentes funcionalidades químicas;

la figura 8 es una vista elevada inferior de una placa que rodea a un corte transversal de un conducto de entrada de gas para estimular el flujo radial de gas desde el conducto de entrada de gas;

la figura 9 es un diagrama esquemático de un sistema y aparato para revestir el interior de un recipiente usando un proceso de deposición con fotólisis; y

la figura 10 es un diagrama esquemático de un sistema y aparato para revestir el interior de un recipiente usando un proceso de deposición química en fase de vapor y con fotólisis.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Fuera de los ejemplos de funcionamiento, o cuando se indique, debe entenderse todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos indicados en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener por medio de la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los

equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos considerarse a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando las técnicas de redondeo normales.

A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que exponen el alcance amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos indicados en los ejemplos específicos se ofrecen de la manera más precisa posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene, de forma inherente, ciertos errores que surgen necesariamente de la desviación estándar que aparece en sus respectivas mediciones de ensayo. Además, cuando en la presente se indican intervalos numéricos de alcance variable, se contempla que puede usarse cualquier combinación de estos valores que incluya los valores indicados.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico indicado en la presente pretende incluir todos los subintervalos subsumidos en aquel. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, incluyendo estos valores, es decir, tienen un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10.

Una característica notable de la presente invención es que el recipiente actúa como su propia cámara de vacío individual, en la que se producen reacciones potenciadas o inducidas por CVD con fotólisis y/o pirolizante, con la resultante modificación de la superficie de la pared interior del recipiente o el depósito sobre esta. Los sistemas, aparatos y métodos de la presente descripción no requieren una cámara de vacío. Una cámara de vacío, tal como se emplea en la mayoría de los procesos de deposición, requiere un control y un espacio para el proceso significativos.

La presente invención aumenta la eficacia de fabricación permitiendo el procesamiento en línea en cada recipiente individual, en oposición al método habitual de procesamiento discontinuo de muchos recipientes. Las cámaras de vacío para procesar grandes lotes requieren unos tiempos de bombeo de extracción más largos debido al mayor volumen de las cámaras y la desgasificación de las cámaras. Por tanto, con la presente invención se elimina la carga y la descarga de los recipientes hacia el interior y hacia el exterior de una cámara de procesamiento discontinuo.

Otra característica útil de la presente invención es que el revestimiento de película de barrera sobre la superficie de la pared interior del recipiente se encuentra sustancialmente protegido frente a los daños físicos. Cuando el revestimiento de película de barrera se encuentra sobre el exterior del recipiente, lo cual es el caso habitual, está sometido a daños abrasivos debidos a la manipulación durante la fabricación, el transporte o por parte del usuario final. Por tanto, un revestimiento de película de barrera sobre la superficie de la pared interior del recipiente mejora la eficacia de la caducidad del recipiente, debido a que los daños al revestimiento de película de barrera se reducen sustancialmente.

Otra ventaja de la presente invención es que el revestimiento de película de barrera sobre la superficie de la pared interior tiene una calidad sustancialmente mayor que un revestimiento de película de barrera sobre la pared exterior del recipiente. Esto es debido al hecho de que es menos probable que la superficie de la pared interior del recipiente se ponga en contacto con contaminaciones, tales como aceites, grasas y polvo, que el exterior del recipiente durante la fabricación. Estas contaminaciones sobre las paredes del recipiente pueden provocar que el revestimiento no sea uniforme, aparezcan defectos y se produzca una mala adhesión. No se requiere limpiar los revestimientos o los materiales en partículas acumulados del interior del recipiente, puesto que cada recipiente que se va a revestir es una nueva "cámara" de tratamiento.

Otra ventaja de la presente invención es que el medio para impartir energía dentro del recipiente puede alterarse, moverse y/o rotarse dentro del recipiente para conseguir diversas localizaciones y posiciones, para asegurar sustancialmente la uniformidad del revestimiento de película de barrera. Por tanto, el "efecto de sombra" durante el proceso con plasma no es un problema, tal como sí lo es en el procesamiento con plasma sobre la pared exterior del recipiente.

Otros inconvenientes de los sistemas discontinuos, en los que el procesamiento se realiza sobre la pared externa del recipiente, incluyen el "ajuste" del recipiente sobre los electrodos y las variaciones en las dimensiones del recipiente, tales como los "arqueamientos". Estas cuestiones no son un problema en la presente invención. Además, el fallo de una unidad de procesamiento de muchos lotes provocaría una enorme pérdida en la productividad, mientras que el fallo de una unidad en línea provocaría una pérdida mínima de capacidad si están disponibles muchas líneas (puesto que cada línea cuesta menos). Debido a la simplicidad del proceso en línea, se mejora la rugosidad y la capacidad de reparación frente al proceso discontinuo alternativo. Se cree que los recipientes pueden procesarse en línea mediante esta invención sin parar nunca el movimiento a lo largo de la línea.

Otra ventaja de la presente invención consiste en que, puesto que el medio para impartir energía dentro del recipiente es interno con respecto al recipiente, este aparato puede alterarse con facilidad y de forma barata. Esto permite ajustar una línea de producción a los requisitos específicos mediante la alteración fácil de dicho aparato para ajustarse a las dimensiones del conducto de entrada de gas, junto con la alteración de los gases reactantes. Esto permite que una única línea procese diferentes configuraciones de recipientes con solo unos cambios mínimos en la

línea de producción.

Los tubos de plástico revestidos sobre la superficie de su pared interior con el revestimiento de película de barrera pueden mantener una retención del vacío, un volumen de extracción y una retención de la integridad termomecánica sustancialmente mejores que los tubos de plástico formados por composiciones poliméricas y sus mezclas con un revestimiento de película de barrera sobre la superficie de la pared externa del tubo. Además, la resistencia del tubo al impacto es sustancialmente mucho mejor que la del vidrio. Es muy notable la transparencia del revestimiento de película de barrera y su durabilidad para sustancialmente resistir al impacto y a la abrasión, tal como durante el transporte y la manipulación de jeringas, el uso en una maquinaria automática, tal como centrifugas para tubos de ensayo y/o la exposición a ciertos niveles de radiación en el proceso de esterilización.

Remitiéndose a la figura 1, en la que los números iguales indican elementos iguales, en algunas realizaciones no limitantes la presente descripción proporciona un sistema, indicado en general como 10, para revestir al menos una porción de una superficie de la pared interior de un recipiente. El sistema 10 comprende al menos un recipiente 12 y un aparato 14 para revestir al menos una porción de una superficie de la pared interior del recipiente. El recipiente 10 comprende un extremo abierto 16, un segundo extremo 18 en posición opuesta al extremo abierto 16, y una pared 20 que se extiende entre ambos, teniendo la pared 20 una superficie de pared exterior 22 y una superficie de pared interior 24. El recipiente 12 presenta una cámara 26 dentro de un área definida por la superficie de la pared interior 24 entre el extremo abierto 16 y el segundo extremo 18 del recipiente 12.

El recipiente 12 puede tener cualquier forma, por ejemplo, en general cilíndrica, tubular, o con forma de copa. El recipiente presenta un primer extremo al menos parcialmente abierto 16 y un segundo extremo 18 en general en una posición opuesta al primer extremo 16. El segundo extremo 18 puede ser abierto o cerrado.

En algunas realizaciones no limitantes, el recipiente se selecciona del grupo que consiste en jeringas, cartuchos de fármacos, inyectoros sin aguja, dispositivos de dispensación de líquidos, dispositivos dosimétricos para líquidos, tubos de recolección de muestras, catéteres, viales y tubos. Por ejemplo, tal como se muestra en la figura 1, el recipiente 12 puede comprender un cilindro de jeringa. El recipiente de cilindro de jeringa 12 puede presentar un extremo abierto 16 y un segundo extremo en general en posición opuesta 18 que puede estar cerrado, por ejemplo, por medio de una aguja incorporable 28 o cánula unida a él, y opcionalmente un protector o capucha para la punta 30 que cubre al menos una porción del exterior de la aguja incorporable 28 o cánula. Por ejemplo, el ensamblaje de cilindro de jeringa, aguja y capucha para la punta puede ser el que se utiliza en los sistemas de jeringa prellenables de plástico STERTFILL SCF™ o los sistemas de jeringa prellenables de vidrio HYPACK SCF™, que están disponibles en Becton Dickinson Company of Franklin Lakes, Nueva Jersey.

El recipiente puede estar formado por vidrio, metal, cerámica, plástico, goma o sus combinaciones. En algunas realizaciones no limitantes, la cámara se prepara a partir de uno o más polímeros olefínicos, tales como polietileno, polipropileno, poli(1-buteno), poli(2-metil-1-penteno) y/o poliolefina cíclica. Por ejemplo, la poliolefina puede ser un homopolímero o un copolímero de una monoolefina alifática, teniendo la monoolefina alifática preferiblemente de aproximadamente 2 a 6 átomos de carbono, tal como polipropileno. En algunas realizaciones no limitantes, la poliolefina puede ser básicamente lineal, pero opcionalmente puede contener cadenas laterales, tales como las que se encuentran, por ejemplo en el polietileno de baja densidad convencional. En algunas realizaciones no limitantes, la poliolefina es al menos 50% isotáctica. En otra realizaciones, la poliolefina es al menos aproximadamente 90% isotáctica en su estructura. En algunas realizaciones no limitantes pueden usarse polímeros sindiotácticos. En algunas realizaciones no limitantes pueden usarse poliolefinas cíclicas. Los ejemplos no limitantes de poliolefinas cíclicas adecuadas incluyen los polímeros de norborneno, tales como los que se describen en las patentes de EE. UU. n.ºs 6.525.144, 6.511.756, 5.599.882 y 5.034.482 (cada una de Nippon Zeon), 7.037.993, 6.995.226, 6.908.970, 6.653.424 y 6.486.264 (cada una de Zeon Corp.), 7.026.401 y 6.951.898 (Ticona), 6.063.886 (Mitsui Chemicals), 5.866.662, 5.856.414, 5.623.039 y 5.610.253 (Hoechst), 5.854.349 y 5.650.471 (Mitsui Petrochemical and Hoechst), y como se describe en "Polycyclic olefins", Process Economics Program (julio de 1998), SRI Consulting, incorporándose cada una de las anteriores referencias como referencia en la presente. Los ejemplos no limitantes de poliolefinas cíclicas adecuadas incluyen las poliolefinas cíclicas Apel™ disponibles en Mitsui Petrochemical, las poliolefinas cíclicas Topas™ disponibles en Ticona Engineering Polymers, las poliolefinas cíclicas Zeonor™ o Zeonex™ disponibles en Zeon Corporation, y las poliolefinas cíclicas disponibles en Promerus LLC.

Las poliolefinas pueden contener una pequeña cantidad, en general aproximadamente del 0,1 al 10%, de un polímero adicional incorporado en la composición mediante copolimerización con el monómero apropiado. Estos copolímeros pueden añadirse a la composición para potenciar otras características de la composición final, y pueden ser, por ejemplo, poliacrilato, poliestireno, SEBS y similares.

En algunas realizaciones no limitantes, la cámara puede estar construida por una composición de poliolefinas que incluye un aditivo estabilizante frente a la radiación para impartir estabilidad frente a la radiación al recipiente, tal como un aditivo movilizante que contribuye a la estabilidad frente a la radiación del recipiente, tales como, por ejemplo, los descritos en las patentes de EEUU n.ºs 4.959.402 y 4.994.552, cedidas a Becton, Dickinson and Company, incorporándose ambas como referencia en la presente.

En algunas realizaciones no limitantes, el recipiente de la presente descripción es un dispositivo para la recolección de sangre. El dispositivo para la recolección de sangre puede ser un tubo de recolección de sangre al vacío o un tubo de recolección de sangre no sometido al vacío. El tubo de recolección de sangre puede estar fabricado de poli(tereftalato de etileno), polipropileno, poli(naftalato de etileno) o sus copolímeros.

5 Las dimensiones, por ejemplo, el diámetro interno y externo, la longitud, el espesor de pared, etc., del recipiente 12 pueden tener cualquier tamaño deseado. Las dimensiones del conducto de entrada de gas y el caudal del gas reactivo hacia la cámara del recipiente pueden ajustarse para adaptarse a las dimensiones y el espesor deseado del revestimiento para cualquier cámara. Por ejemplo, para un cilindro de jeringa con un volumen de 1 ml, el diámetro interno del cilindro sería de aproximadamente 6,35 mm (0,25 pulgadas) y la longitud de aproximadamente 50,8 mm (2,0 pulgadas). Para un cilindro de jeringa con un volumen de 20 ml Sterifill de plástico, el diámetro interno del cilindro sería de aproximadamente 19,05 mm (0,75 pulgadas) y la longitud de aproximadamente 95,3 mm (3,75 pulgadas). En general, el diámetro interno puede variar de aproximadamente 6,35 mm (0,25 pulgadas) a aproximadamente 254 mm (10 pulgadas), o de aproximadamente 6,35 mm (0,25 pulgadas) a aproximadamente 127 mm (5 pulgadas), o cualquier valor intermedio. Por tanto, el diámetro externo del conducto de entrada de gas debe ser menor que el diámetro interno del recipiente para permitir el flujo del gas reactivo entre ambos y para permitir colocar el filamento caliente (si está presente) alrededor del conducto.

20 Puesto que la administración del gas activado se logra en una posición cercana a la superficie que se va a revestir, no se requiere un régimen para dirigir el flujo y pueden usarse flujos de gas muy bajos. El caudal del gas será determinado por la tasa de depósito deseada, la capacidad de vacío, el bombeo eficaz a través de la sección transversal permitida por el dispositivo/conducto, y las prestaciones de la línea para tiempo-proceso. Unos caudales típicos por boquilla en general pueden variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 ml/min.

25 Tal como se analizó anteriormente, el aparato 14 proporciona reacciones potenciadas o inducidas por CVD pirolizante o térmica y/o con fotólisis, que se realizan dentro de la cámara de cada recipiente individual para depositar y polimerizar los restos reactivos sobre la superficie de la pared interior del recipiente.

30 El aparato 14 comprende al menos una fuente de suministro de gas monomérico 32 para suministrar al menos un gas monomérico 34 a través de un conducto de entrada de gas 36. El gas monomérico puede seleccionarse para proporcionar el revestimiento deseado sobre el interior del recipiente. En algunas realizaciones no limitantes, el gas monomérico comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros de organosilicio, monómeros de hidrocarburos, monómeros de azurina, monómeros de tirano, monómeros olefinicos insaturados y sus mezclas. Los ejemplos no limitantes de gases monoméricos adecuados se describen en las patentes de EE. UU. n.^{os} 6.153.269, 6.156.435 y 6.887.578, cada una de las cuales se incorpora como referencia en la presente en su totalidad.

40 El término "fluorocarbono", tal como se emplea en la presente, significa un compuesto halocarbonado en el que el flúor reemplaza a algunos o a todos los átomos de hidrógeno. El término "organosilicio", tal como se emplea en la presente, significa un compuesto que contiene al menos un enlace Si-C.

45 Los ejemplos no limitantes de monómeros de organosilicio adecuados incluyen los seleccionados del grupo que consiste en hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, 1,3,5-trivinil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, 1,3,5,7-tetравinil-1,3,5,7-tetrametilciclotrisiloxano, 3-(N-alilamino)propiltrimetoxisilano, alildiclorosilano, alildimetoxisilano, alildimetilsilano, aliltriclorosilano, aliltrimetoxisilano, aliltrimetilsilano, bis(dimetilamino)vinilmetilsilano, para-(t-butildimetilsiloxi)estireno, decametilciclopentasiloxano, dietilsilano, dimetiletoxosilano, dimetilsilano, divinildimetilsilano, diviniltetrametildisilano, 1,3-diviniltetrametildisiloxano, etiltrimetoxisilano, hexametildisiloxano, 1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano, hexavinildisiloxano, metiltri-etoxisilano, metiltrimetoxisilano, metilsilano, tetraetoxisilano, tetraetilciclotetrasiloxano, tetraetilsilano, tetrametoxisilano, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, tetrametilsilano, tetravinilsilano, trimetilsilano, vinildimetilsilano, vinilmetil-bis(trimetilsiloxi)-silano, 3-vinilheptametiltrisiloxano, vinilmetildietoxisilano, viniloxitrimetilsilano, vinilpentametildisiloxano, viniltetrametildisiloxano, viniltrimetoxisilano, viniltrimetilsilano y sus mezclas.

55 Los ejemplos no limitantes de monómeros de halocarburos adecuados incluyen los seleccionados del grupo que consiste en óxido de hexafluoropropileno, tetrafluoroetileno, hexafluorociclopropano, octafluorociclobutano, fluoruro de perfluorooctansulfonilo, octafluoropropano, trifluorometano, difluorometano, difluorodiclorometano, difluorodibromometano, difluorobromometano, difluoroclorometano, trifluoroclorometano, tetrafluorociclopropano, tetraclorodifluorociclopropano, triclorotrifluoroetano, diclorotetrafluorociclopropano y sus mezclas.

60 Los ejemplos no limitantes de monómeros de olefina insaturados adecuados incluyen los seleccionados del grupo que consiste en d ciclopentadieno (DCP), dipentadieno, norborneno, ciclopentadieno, metiltetraciclododeceno (MTD), tetraciclododeceno y sus mezclas.

65 En algunas realizaciones no limitantes, los procesos de deposición proporcionados por la presente descripción permiten adaptar la composición química de las películas depositadas para producir películas finas de polímeros de fluorocarbono que tienen una estequiometría y unas propiedades del material similares a las del PTFE en masa. Un

monómero útil es el óxido de hexafluoropropileno (C_3FeO o HFPO). El HFPO se caracteriza por un anillo epóxido muy tensionado que permite que se produzcan con facilidad reacciones de apertura del anillo con nucleófilos. Se ha descubierto que las películas depositadas usando HFPO bajo condiciones de HFCVD producen películas poliméricas con una alta fracción de CF_2 y poca o ninguna incorporación de oxígeno.

En algunas realizaciones no limitantes, los procesos de la presente descripción contemplan el uso de cualquier gas de alimentación que proporcione un monómero que puede fotolizarse o pirolizarse para proporcionar especies de difluorocarbano (CF_2) para producir una película de polímero de fluorocarbano con una alta fracción de grupos CF_2 y un bajo grado de reticulación del polímero. Por ejemplo, se entiende que el monómero de HFPO descrito anteriormente se descompone bajo pirólisis para formar una cetona fluorada y el difluorocarbano deseado. La cetona fluorada es relativamente estable, comparada con el difluorocarbano. Se entiende que esto conduce a un alto contenido en CF_2 en la película a medida que se produce la polimerización en la superficie de depósito de la película. El oxígeno presente en el monómero se inmoviliza en el subproducto de la descomposición de la cetona, relativamente no reactivo, y por tanto se incorpora muy poco oxígeno a la película.

Considerando la selección del monómero del gas en general, la proporción de CF_2/F en el gas puede afectar a las reacciones de grabado y depósito en competición que se producen durante un proceso de deposición; una proporción elevada puede corresponder con la potenciación del depósito y la supresión de las reacciones de grabado. Esta proporción puede aumentar incluyendo, en una composición de gas de alimentación, un captador de flúor, por ejemplo, hidrógeno, un hidrocarburo o un compuesto o monómero insaturado. En general, la adición de hidrógeno o C_2F_4 a un gas de alimentación de fluorocarbano puede provocar la disminución de la concentración de F atómico con relación a la concentración de CF_x . Esta disminución en la concentración de F atómico puede provocar un aumento en la tasa de depósito. Además, la inclusión de hidrógeno en el gas de alimentación puede alterar las capacidades de relleno de huecos de la película depositada, debido a su reducción en el bombardeo de iones. Además, el hidrógeno puede incluirse en el gas de alimentación para proporcionar un mecanismo *in situ* para neutralizar los enlaces colgantes sobre la superficie de una estructura que se está procesando. Por ejemplo, el hidrógeno puede neutralizar los enlaces colgantes del silicio amorfo. En algunas realizaciones no limitantes, pueden usarse radicales menos reactivos, pero que no interfieren, con respecto al difluorocarbano o puede usarse un esquema de depósito activo-inactivo en el que se alterna la entrada de los gases. Puesto que los presentes métodos emplean un flujo relativamente menor y tienen una mayor eficacia que HFCVD, el esquema de activación-inactivación puede controlarse con más precisión.

La selección de los constituyentes del gas de alimentación preferiblemente también debe tomar en consideración cualquier traza de impurezas que puedan incorporarse en una película depositada a partir del gas de alimentación. Por ejemplo, el HFPO es un monómero del gas de alimentación que puede provocar la incorporación de cantidades traza de oxígeno en una película depositada. Por tanto, si no son aceptables trazas de oxígeno en una película depositada, es preferible usar un monómero del gas de alimentación distinto de HFPO. De modo similar, preferiblemente deben considerarse otros parámetros del proceso para la selección de los monómeros del gas de alimentación, tal como reconocerán los expertos en la técnica.

En algunas realizaciones no limitantes, el gas monomérico puede comprender azurinas o tiiranos, por ejemplo, 3-metil-2*H*-azirin-2-metilo, 3-amino-2*H*-azirin-2-metilo, 2-hidroxi-2*H*-azirina, 3-fenil-2*H*-azirina, 1-óxido de 2,3-diariltiireno, 1-óxido de 2,3-di-*t*-butiltiireno, y 2,3-dimetiltiireno.

Remitiéndose en este punto a la figura 6, pueden introducirse gases monoméricos químicamente diferentes en la cámara 26 de modo secuencial para depositar múltiples capas sobre el sustrato. Tal como se muestra en la figura 6, puede depositarse una primera capa 70 a partir de un primer gas reactivo y puede depositarse una segunda capa 72 sobre aquella a partir de un segundo gas monomérico químicamente diferente. Como alternativa, si se emplea una mezcla de gases reactivos, la proporción en volumen de la mezcla puede ajustarse durante el depósito para formar múltiples capas o una capa en gradiente. Los ejemplos no limitantes de materiales de depósito de múltiples capas son una mezcla de polietileno y siloxano como primera capa y PTFE como segunda capa, o PTFE como una primera capa y poli(ácido acrílico) como una segunda capa.

Remitiéndose en este punto a la figura 1, el aparato 14 comprende un conducto de entrada de gas 36 o boquilla colocado en el extremo abierto 16 del recipiente 12 y que tiene una porción 38 que se extiende hacia una porción 40 de la cámara 26 para suministrar al menos un gas monomérico 34 recibido de la fuente de suministro de gas monomérico 32 hacia la cámara 26. El conducto de entrada de gas 36 puede tener cualquier forma deseada, tal como un tubo en general cilíndrico. La pared o paredes laterales 42 del conducto de entrada de gas 36 pueden ser en general lisas o presentar protuberancias para inducir un flujo turbulento, según se desee. En algunas realizaciones no limitantes, el conducto de entrada de gas 36 presenta una pluralidad de aberturas 44 en la pared lateral 42 del conducto 36 o tubo. En algunas realizaciones no limitantes, el conducto de entrada de gas se prepara a partir de un material poroso,

El conducto de entrada de gas 36 puede estar formado por cualquier metal, cerámica o material plástico resistente a altas temperaturas, tales como acero inoxidable, óxido de circonio, cerámica de silicatos, polímeros de polisulfonas (tales como las polisulfonas UDEL™ disponibles en Solvay Polymers), poliéter éter cetona (PEEK) o poliéter imidas.

En algunas realizaciones no limitantes, el conducto de entrada de gas 36 puede estar formado por un material que actúa como catalizador para facilitar la polimerización por radicales y/o la modificación del difluorocarbano a partir de singulete de dirradical a un triplete. Los ejemplos no limitantes de materiales funcionales adecuados incluyen metales de transición, tales como cromo, cobre y paladio. Estos metales pueden obtenerse como un tipo moldeado (sólido) o sinterizado (un material poroso térmicamente unido, por ejemplo, usando un material cementador, tal como cobalto, en el proceso o compactado hasta una cierta densidad). También pueden emplearse materiales sinterizados, tales como aleaciones de nicromo, aleaciones de cuprotal y aleaciones de constatano. También pueden usarse materiales cerámicos porosos dopados como catalizadores. El conducto 36 puede calentarse de modo indirecto por medio de un elemento de calentamiento o sistema de convección apropiado, o de modo directo haciendo pasar a través de él una corriente eléctrica, tal como se analiza a continuación. Es posible un tipo de inducción de calentamiento indirecto mediante una señal r.f. que incluye señales en la gama del infrarrojo o las microondas con la frecuencia y la amplitud apropiadas.

En algunas realizaciones no limitantes, el aparato 14 puede comprender además una superficie catalítica de metal de transición (no se muestra) colocada dentro de la cámara 26, además de cualquier superficie de metal de transición que pueda incorporarse en el conducto de entrada de gas 36. La superficie catalítica de metal de transición puede ser una inserción colocada en el extremo inferior del conducto de entrada de gas 36 o a lo largo de un lado del conducto de entrada de gas 36, según se desee. La superficie catalítica de metal de transición puede facilitar la formación de restos reactivos en el gas reactivo.

En algunas realizaciones no limitantes, el conducto de entrada de gas 36 comprende además al menos una placa 46 (mostrada en la figura 8) que se extiende radialmente desde una pared lateral exterior 48 del tubo o conducto 36 en una posición cercana a una abertura 44 en la pared lateral 48 del tubo 36. La placa 46 puede configurarse para que rodee la periferia externa del conducto 36. La placa 46 puede incluir una pluralidad de aletas radiales o aberturas a su través para conducir una porción del gas radialmente hacia afuera del conducto 36. La placa 46 puede estar formada por cualquiera de los materiales analizados anteriormente como adecuados para formar el conducto, y puede estar formada por el mismo material que el conducto, si se desea.

A continuación, el sistema y aparato se analizará con referencia a la utilización de la pirólisis para generar el gas reactivo. Otros sistemas y aparatos que emplean la fotólisis para generar el gas reactivo, y otros sistemas y aparatos que emplean tanto la fotólisis como la pirólisis para generar el gas reactivo se analizarán en detalle a continuación.

Remitiéndose en este punto a la figura 1, el aparato 14 comprende una superficie pirolizante 50 para pirolizar al menos una porción del gas monomérico 34 suministrado a la cámara 26 del recipiente 12 para formar un gas reactivo 52 que comprende al menos un resto reactivo. Los restos reactivos formados mediante la pirolización del gas monomérico analizado anteriormente son muy conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, muchos de los monómeros de fluorocarbano analizados anteriormente pueden producir el radical difluorocarbano tras la pirólisis, tal como se analizó en detalle anteriormente. En algunas realizaciones no limitantes, la superficie pirolizante 50 puede estar presente cerca del conducto de entrada de gas 36, tal como se muestra en la figura 1. Como alternativa o además, la superficie pirolizante 50 puede estar presente en cualquier posición adecuada entre la fuente de suministro de gas 32 y la cámara 26, por lo cual el conducto de entrada de gas 36 transporta el gas reactivo 52 que comprende al menos un resto reactivo hacia la cámara 26. Esta técnica de pirólisis tiene la ventaja de eliminar una superficie de pirólisis en la cámara que, en sí misma, está revestida con la especie de gas reactivo producido por la pirólisis.

La temperatura de la superficie pirolizante 50 debe ser suficiente para pirolizar o combustionar al menos una porción del gas monomérico 34 y formar uno o más restos reactivos. Por ejemplo, la temperatura de la superficie pirolizante 50 puede ser de aproximadamente 26,85 °C (300 °K) a aproximadamente 500 °C (773 °K), o mayor que aproximadamente 226,85 °C (500 °K). Los expertos en la técnica comprenderán que no es necesario que el gas monomérico 34 se ponga en contacto directo con la superficie pirolizante 50, sino que puede pirolizarse al menos parcialmente en una posición cercana al calor generado por la superficie pirolizante 50. Además, los expertos en la técnica entenderán que, dependiendo del gas o gases monoméricos seleccionados, la temperatura de la pirólisis y la duración de la exposición pueden variar.

La expresión "deposición química en fase de vapor", tal como se emplea en la presente, significa un proceso que transforma radicales o moléculas gaseosas en un material sólido en forma de una película fina o polvo sobre la superficie de un sustrato. En el proceso de deposición química en fase de vapor térmica o con filamento caliente (CVD térmica), no se produce sustancialmente ningún bombardeo de iones, porque no se genera ningún campo eléctrico sustancial en la cámara de depósito para atraer a los iones cargados hacia la película a medida que esta se deposita. De modo notable, y en contraste con las películas depositadas por PECVD, las películas depositadas a través de CVD con filamento caliente ("hot-filament CVD", HFCVD) presentan composiciones bien definidas. Por ejemplo, las películas de fluorocarbano depositadas por PECVD comprenden una diversidad de grupos CF (por ejemplo, CF₃, C terciario, y C--F, además de CF₂), mientras que las películas de fluorocarbano depositadas por HFCVD consisten casi en totalidad de CF₂, junto con una pequeña cantidad de restos CF₃. Además, los grupos de iniciación y terminación en HFCVD están bien definidos, mientras que los precursores en los procesos de PECVD sufren una fragmentación mucho mayor (estas películas presentan enlaces Si--F, por ejemplo, que surgen de la

fragmentación total de los precursores de fluorocarbono). Una consecuencia de la naturaleza del proceso de HFCVD es que solo los grupos más térmicamente estables (por ejemplo, CF_2 y anillos de siloxano) aparecen en la película, dando como resultado películas más térmicamente estables. La CVD fotoiniciada (ph-CVD), o fotólisis, presenta la especificidad de HFCVD con la ventaja de que no se añade al sistema un calentamiento térmico colateral, o se añade un calentamiento térmico mínimo, lo cual permite el depósito bajo condiciones más frescas.

Una de las diferencias químicas específicas más importantes entre el CVD con filamento caliente y el CVD potenciado por plasma la aparición de un bombardeo de iones e irradiación ultravioleta en esta última técnica. Debido a esta diferencia, las películas de HPCVD no contienen los defectos que se observan en las películas de PECVD. Por ejemplo, las películas de HFCVD no presentan enlaces colgantes, que siempre se producen en los procesos de PECVD. Los enlaces colgantes son electrones desapareados que se quedan en la película. Si estos enlaces están presentes, la película sufrirá reacciones con los componentes de la atmósfera ambiental (tal como agua, por ejemplo, dando como resultado un gran número de grupos hidroxilo). Por tanto, las películas de PECVD son más susceptibles al envejecimiento atmosférico y a la degradación de sus propiedades ópticas, eléctricas y químicas. Además, las películas producidas por procesos de HFCVD son menos densas que las producidas por los procesos de CVD potenciados por plasma. Debido a las diferencias entre los mecanismos de nucleación y crecimiento entre los dos procesos, es posible fabricar películas porosas usando HFCVD, pero no usando PECVD.

El uso de un iniciador en HFCVD permite que las películas se depositen a una tasa significativamente mayor y proporciona un mayor control sobre la composición química y la morfología. Esto fue demostrado por Pryce Lewis *et al.* para películas de fluorocarbono depositadas a partir de óxido de hexafluoropropileno (HFPO) usando fluoruro de perfluorooctano sulfonilo (PFOSF) como iniciador (Pryce Lewis, H. G., Caulfield, J. A., Gleason, K. K., Langmuir, 2001, 17, 7652). En el mecanismo propuesto para el crecimiento de la película, la generación de radicales libres a partir de la pirólisis de PFOSF es la etapa de iniciación. Después el radical de fluorocarbono se combina con la especie en propagación, el difluorocarbano (CF_2), que es generado por la pirólisis del HFPO. El uso de PFOSF produce unas tasas de depósito más altas, una utilización más eficaz del HFPO, y el cierre de los extremos con grupos CF_3 .

En algunas realizaciones no limitantes, la superficie pirolizante 50 puede ser un filamento caliente, tal como se muestra en las figuras 1, 3 y 4. El filamento caliente u otra superficie calentada se proporciona preferiblemente en una posición con relación al flujo de gas monomérico de entrada de tal modo que el gas monomérico de entrada fluye cerca de la estructura calentada, por lo cual el gas se piroliza para producir especies de depósito reactivas. Por ejemplo, tal como se muestra en las figuras 1, 3 y 4, un filamento caliente 50 puede colocarse o enrollarse alrededor de una superficie exterior 54 del conducto de entrada de gas 36, de modo que el gas inyectado en la cámara 26 a través del conducto de entrada de gas 36 pasa sobre el filamento caliente 50. El filamento caliente puede calentarse, por ejemplo, por calentamiento resistivo. En este caso, se proporciona una fuente de voltaje dc (no se muestra) para aplicar el voltaje de calentamiento al filamento que consiste, por ejemplo, en un alambre de Ni/Cr. El alambre de filamento caliente puede tener un diámetro de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,5 mm, por ejemplo, y una longitud para proporcionar la resistencia ohmica apropiada para ajustar la temperatura del proceso.

Entre las diferentes técnicas de CVD disponibles, el CVD con filamento caliente (HFCVD, también conocida como CVD pirolítica o de alambre caliente) es única en varios aspectos. En el HFCVD, un gas precursor es térmicamente descompuesto por un filamento calentado resistivamente. Los productos de la pirólisis resultantes se adsorben sobre un sustrato mantenido a aproximadamente la temperatura ambiente y reaccionan para formar una película. El HFCVD no requiere la generación de plasma, con lo cual se evitan los defectos en la película en crecimiento producidos por la irradiación UV y el bombardeo de iones. Además, las películas producidas por HFCVD tienen una estructura química mejor definida porque existen menos vías de reacción que en el método de CVD potenciado por plasma, que es menos selectivo. El HFCVD proporciona películas con una densidad de enlaces colgantes, es decir, electrones desapareados, sustancialmente menor. Además, el HFCVD ha demostrado producir películas que tienen un grado bajo de reticulación. El HFCVD se ha usado para depositar películas de fluorocarbono que son espectroscópicamente similares al politetrafluoroetileno (PTFE), así como películas de organosilicio que consisten en unidades repetitivas de siloxano lineal y cíclico (Limb, S. J., Lau, K. K. S., Edell, D. J., Gleason, E. F., Gleason, K. K., *Plasmas and Polymers*, 1999, 4, 21).

Otros mecanismos de excitación térmica distintos del filamento caliente son igualmente adecuados para el proceso de CVD térmica. En efecto, es preferible que el mecanismo térmico seleccionado, junto con el sistema de administración de gas, proporcione una entrada uniforme de gas y una pirólisis uniforme del gas. Como alternativa, pueden emplearse ventanas calientes, electrodos u otras superficies, así como las paredes calentadas 42 del conducto de entrada de gas 36, en configuraciones de pirólisis dirigidas a producir una pirólisis uniforme del gas. En algunas realizaciones no limitantes, la superficie pirolizante 50 es una parte integral del conducto de entrada de gas. Por ejemplo, el conducto de entrada de gas 36 puede estar formado por un material metálico, y una porción de este puede calentarse hasta una temperatura pirolizante mediante convección o directamente haciendo pasar a su través una corriente eléctrica, o un tipo de inducción de calentamiento indirecto mediante una señal r.f. que incluye señales en la gama del infrarrojo o las microondas con la frecuencia y la amplitud apropiadas. También pueden emplearse otras técnicas de calentamiento directo, por ejemplo, técnicas de calentamiento con láser, así como puede emplearse una amplia gama de otros mecanismos de pirólisis.

Tal como se analizó anteriormente, el aparato 14 comprende un controlador de temperatura 56 para mantener la superficie de la pared interior 24 del recipiente 12 a una temperatura que es menor que la temperatura de la superficie pirolizante 50 o del gas reactivo 52 para facilitar el depósito y la polimerización del resto reactivo sobre al menos una porción de la superficie de la pared interior 24 del recipiente 12. La temperatura de la superficie de la pared interior 24 del recipiente 12 se mantiene a una temperatura menor que la temperatura de pirólisis de la superficie pirolizante 50 o del gas reactivo 52. De modo específico, la temperatura de la superficie de la pared interior 24 del recipiente 12 se mantiene preferiblemente a una temperatura lo bastante baja para favorecer la polimerización bajo la presión parcial de una especie reactiva concreta empleada en el proceso de deposición. También resulta preferible que la presión parcial de la especie reactiva se mantenga a un nivel bajo que evite que se produzcan reacciones en fase de gas homogénea, que podrían provocar la producción de partículas en el entorno gaseoso en lugar de sobre la superficie que se va a revestir.

En algunas realizaciones no limitantes, la temperatura de la superficie de la pared interior 24 del recipiente 12 depende del material específico que se está revistiendo y de la sección transversal para establecer enlaces covalentes entre la especie de radical y la superficie, por ejemplo, para una resina CCP, la temperatura debe ser menor que 140 °C. La temperatura de la superficie de la pared interior 24 es menor que la temperatura de la superficie pirolizante 50 o gas reactivo 52, por ejemplo menor en al menos aproximadamente 20 °C o más y, en algunas realizaciones, se mantiene a una temperatura de entre aproximadamente -40 °C y aproximadamente +200 °C (de 233 °K a 473 °K) durante el depósito, o de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 50 °C (de 293 °K a 323 °K). La temperatura que se mantiene durante el depósito de la película puede ser un factor importante para determinar la tasa de depósito, la estabilidad de la especie de radical y la estabilidad térmica final de la película producida por medio del proceso de deposición. Las películas depositadas a unas temperaturas estructurales relativamente mayores pueden ser, en algunas realizaciones, relativamente más resistentes al calentamiento. El tiempo de depósito dependerá de la tasa de flujo, la eficacia de activación y del espesor deseado del revestimiento. Los tiempos de depósito típicos pueden variar de unos segundos a horas. Unos tiempos de depósito muy rápidos son deseables para poner en práctica el esquema de depósito con esquema de activación-inactivación mencionado anteriormente. El espesor de la película en general puede variar de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 100 micrómetros, por ejemplo.

Tal como se muestra en la figura 1, en algunas realizaciones no limitantes, el controlador de temperatura 56 es una placa metálica espesa 58 que presenta al menos una abertura 60 a su través para recibir el recipiente 12 en su interior, de modo que la superficie de la pared exterior 22 del recipiente 14 se encuentra en una posición cercana o enfrentada con la abertura 60 de la placa 58. La placa puede estar formada por cualquier material metálico, por ejemplo, acero inoxidable o cobre. El cobre presenta la ventaja de tener una alta conductancia térmica y, por tanto, es capaz de enfriar el recipiente con más rapidez y eficacia. El espesor 62 de la placa metálica puede corresponderse a la longitud 64 del recipiente 12, o puede ser menor que la longitud 64 del recipiente 12. La superficie interna 66 de cada abertura 60 en la placa 58 en general se adapta a la forma exterior del respectivo recipiente 12 colocado en su interior. Las superficies internas 66 de cada abertura 60 pueden ser iguales o diferentes, dependiendo de la forma exterior del recipiente 12 que se va a colocar en su interior. Además, la superficie interna 66 de cada abertura 60 preferiblemente se encuentra en una posición cercana a la superficie de la pared exterior 22 del recipiente 14 o en una posición enfrentada con esta para estimular el enfriamiento o la transferencia de calor, según sea necesario, para mantener la superficie de la pared interior 24 del recipiente 12 a la temperatura deseada durante la duración deseada.

En otras realizaciones no limitantes, el controlador de temperatura puede ser una camisa térmica colocada alrededor de la superficie de la pared exterior 22 de cada recipiente 14. La camisa térmica puede estar formada por cualquier material metálico, tal como cobre. Puesto que el aparato puede usarse en un proceso en línea y las dimensiones del recipiente tienen varianza dimensional, se prevé que puede emplearse algún tipo de capa interfacial elástica sobre el elemento de enfriamiento, tal como un polímero de elevada conductancia térmica, una goma de silicona similar a un relleno polimérico o un polímero relleno con politetrafluoretileno-grafito. Pueden utilizarse espirales de enfriamiento u otros mecanismos de enfriamiento apropiados, para mantener la superficie de la pared interior 24 del recipiente 12 a la temperatura deseada durante la duración deseada.

Tal como se muestra en las figuras 1 y 3-5, el aparato 14 comprende al menos un conducto de salida 68 colocado en el extremo abierto 16 del recipiente 12 o el segundo extremo 18 del recipiente (mostrado en la figura 2) para retirar el exceso de gas reactivo 52, así como los subproductos de las reacciones de pirólisis/fotólisis o de activación desde la cámara 26. La retirada del exceso de gas reactivo 52 y otros productos de la pirólisis puede realizarse a presión atmosférica o al vacío. La presión vendrá determinada por la proporción del promedio de paso libre de la especie reactiva a la distancia de la superficie de activación al sustrato. El vacío puede lograrse mediante dos regímenes, flujo difusor y molecular y, en general, las presiones de vacío típicas pueden variar de aproximadamente 1,0 Pa a aproximadamente 500 Pa. Otra potenciación del aparato consistiría en el uso de una trampa de frío (criobomba) cerca del conducto de salida 68 para aumentar la velocidad de bombeado durante el ciclo de depósito, seguido de una etapa de desorción durante la transición del ensamblaje de conducto para dirigirse al siguiente lote. El conducto de salida 68 puede estar conectado a un sistema de producción de vacío o a un conducto de entrada de gas insertado en un recipiente adyacente, es decir, conectado en serie.

En algunas realizaciones no limitantes, el sistema 10 comprende además al menos un tratamiento seleccionado del grupo que consiste en un tratamiento de superficie (oxidativo, con gases nobles u otro), un tratamiento con calor y una irradiación con un isótopo, haz de electrones o radiación ultravioleta. Este tratamiento adicional puede realizarse antes, al mismo tiempo o después del tratamiento de pirólisis. Este tratamiento puede estimular la adhesión (unión covalente o no covalente) o puede modificar las propiedades de superficie. Puede usarse un aparato adecuado junto con el aparato 14 existente, de modo que no sea necesario mover los recipientes antes del tratamiento adicional, o los recipientes pueden recibir el tratamiento adicional en una segunda localización empleando un equipo adicional.

El tratamiento con plasma puede realizarse en cualquier equipo de generación de plasma al vacío o en condiciones atmosféricas. Puede emplearse cualquier plasma ionizante adecuado, tal como, por ejemplo, un plasma generado mediante una descarga de resplandor o una descarga de corona. El plasma puede generarse a partir de una diversidad de gases o sus mezclas. Los gases que se emplean con frecuencia incluyen aire, hidrógeno, helio, amoníaco, nitrógeno, oxígeno, neón, argón, kriptón y xenón. Puede usarse cualquier presión de gas, por ejemplo, la presión atmosférica o 5 mm de Hg o menor, tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 mm de Hg. En algunas realizaciones, tales como los métodos oxidantes en condiciones atmosféricas, el plasma ionizante puede introducirse directamente desde un pequeño orificio en la abertura de la cámara. La superficie de la pared interior 24 del recipiente 12 puede tratarse directamente de modo similar a los métodos de tratamiento con plasma o corona actuales. En otras realizaciones, tales como las que emplean un equipo basado en el vacío, el plasma puede excitarse alrededor de la cámara revestida y dejar que se difunda hacia las características de la cámara. Como alternativa, el plasma puede excitarse dentro de la cámara abierta controlando de forma adecuada la posición del electrodo. Después del tratamiento oxidante, la cámara tratada puede someterse a un tratamiento térmico o irradiación con un isótopo (tal como radiación gamma), haz de electrones o radiación ultravioleta. Como alternativa, la cámara tratada puede calentarse por medio de una estufa o con frecuencias de radio ("radio frequency", RF). En el caso de una reticulación en estufa, las temperaturas pueden variar de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 140° C, y el tiempo de residencia en la estufa es, en general, de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 segundos, dependiendo de la formulación precisa. Si se emplean técnicas de RF, la espiral debe conducir el calor suficiente para obtener una temperatura de la superficie del sustrato de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 200 °C. A estas temperaturas, solo son necesarios de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 segundos para el curado.

En algunas realizaciones, el revestimiento se reticula al menos parcialmente mediante irradiación con un isótopo, haz de electrones o radiación ultravioleta. Esta técnica tiene la ventaja de que también esteriliza, lo cual resulta útil en aplicaciones médicas. La esterilización con radiación en forma de radiación ionizante se emplea habitualmente en hospitales para dispositivos médicos, tales como catéteres, artículos quirúrgicos y herramientas cruciales para cuidados. La irradiación gamma ejerce un efecto microbicida mediante la oxidación del tejido biológico y, por tanto, proporciona un método sencillo, rápido y eficaz de esterilización. Los rayos gamma se emplean a partir de una fuente de isótopos de cobalto-60 (⁶⁰Co) o a partir de una fuente de electrones acelerados generados por una máquina. Se logran unas exposiciones suficientes cuando los materiales que se van a esterilizar se mueven alrededor de una fuente de ⁶⁰Co expuesta durante un periodo de tiempo definido. La dosis que se emplea más habitualmente para esterilizar artículos médicos es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 kGy, por ejemplo, 5-50 kGy.

En algunas realizaciones no limitantes, la presente descripción proporciona un método para aplicar un revestimiento de película a una superficie de la pared interior de un recipiente, que comprende: (a) proporcionar una fuente de suministro de gas monomérico para suministrar al menos un gas monomérico a un conducto de entrada de gas; (b) colocar un recipiente que comprende un extremo abierto, un segundo extremo en posición opuesta al extremo abierto, y una pared que se extiende entre ambos, teniendo la pared una superficie de la pared exterior y una superficie de la pared interior, y teniendo el recipiente una cámara dentro de un área definida por la superficie de la pared interior entre el extremo abierto y el segundo extremo del recipiente, de modo que el extremo abierto está conectado a la fuente de suministro de gas monomérico mediante el conducto de entrada de gas; (c) colocar el conducto de entrada de gas en el extremo abierto del recipiente, de modo que una porción del conducto de entrada de gas se extiende hacia una porción de la cámara para suministrar al menos un gas monomérico recibido de la fuente de suministro de gas monomérico hacia la cámara; (d) pirolizar al menos una porción del gas monomérico suministrado a la cámara del recipiente para formar un gas reactivo que comprende al menos un resto reactivo; (e) mantener la superficie de la pared interior del recipiente a una temperatura que es menor que la temperatura del gas pirolizante para facilitar el depósito y la polimerización del resto reactivo sobre al menos una porción de la superficie de la pared interior del recipiente; y (f) retirar el exceso de gas reactivo de la cámara al vacío a través de un conducto de salida colocado en el extremo abierto del recipiente o el segundo extremo del recipiente.

En algunas realizaciones no limitantes, el método comprende además tratar al menos una porción de la superficie de la pared interior del recipiente con al menos un tratamiento seleccionado del grupo que consiste en un tratamiento oxidante, un tratamiento térmico y una irradiación con un isótopo, haz de electrones o radiación ultravioleta antes, al mismo tiempo o después del tratamiento de pirólisis, tal como se analizó en detalle anteriormente.

Remitiéndose en este punto a la figura 9, a continuación se analizará un sistema que emplea la fotólisis. En algunas

realizaciones no limitantes, la presente descripción proporciona un sistema, indicado en general como 200, para revestir al menos una porción de una superficie de la pared interior 224 de un recipiente 212, que comprende: (a) un recipiente 212 que comprende un extremo abierto 216 mantenido sobre un soporte 217, un segundo extremo 218 en posición opuesta al extremo abierto 216, y una pared 220 que se extiende entre ambos, teniendo la pared 220 una superficie de la pared exterior 222 y una superficie de la pared interior 224, y teniendo el recipiente 212 una cámara 226 dentro de un área definida por la superficie de la pared interior 224 entre el extremo abierto 216 y el segundo extremo 218 del recipiente 212; (b) una fuente de suministro de gas monomérico 232 para suministrar al menos un gas monomérico 234; (c) un conducto de entrada de gas 236 colocado en el extremo abierto 216 del recipiente 212 y que tiene una porción 238 que se extiende hacia una porción 240 de la cámara 226 para suministrar al menos un gas monomérico 234 recibido de la fuente de suministro de gas monomérico 232 hacia la cámara 226; (d) una fuente de energía de fotólisis 250 para proporcionar fotones al menos a una porción del gas monomérico 234 suministrado a la cámara 226 del recipiente 212 para formar un gas reactivo 252 que comprende al menos un resto reactivo procedente del gas monomérico 234; y (e) un conducto de salida 268 colocado en el extremo abierto 216 del recipiente 212 o el segundo extremo 218 del recipiente 212 para retirar el exceso de gas reactivo de la cámara 226. El sistema puede comprender un controlador de temperatura 256 para mantener la superficie de la pared interior 224 del recipiente 312 a una temperatura que es menor que la temperatura de la fuente de energía de fotólisis 250 para facilitar el depósito y la polimerización del resto reactivo sobre al menos una porción de la superficie de la pared interior 224 del recipiente 212.

Los componentes del sistema distintos de la fuente de energía de fotólisis son los mismos que los descritos anteriormente en detalle con respecto al sistema y aparato de pirólisis.

En algunas realizaciones no limitantes, la fuente de energía de fotólisis tiene una longitud de onda predeterminada (o intervalo de longitudes de onda). En algunas realizaciones no limitantes, la fuente de energía de fotólisis es una radiación ultravioleta con una longitud de onda predeterminada dentro de la gama del ultravioleta. En algunas realizaciones no limitantes, la fuente de energía de fotólisis es una radiación gamma con una longitud de onda predeterminada dentro de la gama de la radiación gamma.

En algunas realizaciones no limitantes, la fuente de energía de fotólisis se obtiene a partir de una fuente de láser. La fotólisis puede realizarse fuera del recipiente (por ejemplo, dirigiendo el haz de luz a través de las paredes del recipiente en el caso de un recipiente transparente) o dentro del recipiente (por ejemplo, con un haz anular colineal dirigido desde el extremo abierto hacia el segundo extremo del recipiente). La fuente sería una fuente de luz regulable (selectiva) que consiste, por ejemplo, en un láser regulable (empleando tintes o cristales de generación n-armónica) o una fuente de luz blanca acoplada a un filtro, por ejemplo, una fuente de luz dirigida por láser (tal como LDLS EQ-99 de Energetiq Technology, Inc. de MA). En el caso de la fotólisis, puede emplearse el filamento u otra fuente de calentamiento para potenciar la catálisis, pero esto no es necesario para realizar la pirólisis del gas monomérico.

Tal como se muestra en la figura 9, la fuente de energía de fotólisis 250 puede colocarse al menos parcialmente dentro de la cámara 226. Como alternativa o además, la fuente de fotólisis 251 puede colocarse en una posición externa a la cámara 226.

En algunas realizaciones no limitantes, el conducto de entrada de gas 236 puede comprender además un catalizador que activa los productos procedentes de la reacción de fotólisis para formar el gas reactivo que comprende al menos un resto reactivo. El catalizador puede comprender una superficie catalítica de metal de transición colocada dentro de la cámara, tal como se analizó anteriormente, y/o una superficie de metal de transición que puede incorporarse en el conducto de entrada de gas 36.

Remitiéndose en este punto a la figura 10, en algunas realizaciones no limitantes, el sistema y el aparato pueden comprender ambos una fuente de energía de fotólisis 350 y una superficie pirolizante 450, tal como se describió anteriormente. La superficie pirolizante puede pirolizar al menos una porción del gas monomérico o uno o más productos de la fotólisis para formar un gas reactivo que comprende al menos un resto reactivo. El sistema puede comprender además un controlador de temperatura 356 para mantener la superficie de la pared interior 324 del recipiente 312 a una temperatura que es menor que la temperatura de la superficie pirolizante 450 y/o la fuente de energía de fotólisis 350 para facilitar el depósito y la polimerización del resto reactivo sobre al menos una porción de la superficie de la pared interior 324 del recipiente 312.

En algunas realizaciones no limitantes, la presente descripción proporciona un método para aplicar un revestimiento de película a una superficie de la pared interior de un recipiente, que comprende: (a) proporcionar una fuente de suministro de gas monomérico para suministrar al menos un gas monomérico a un conducto de entrada de gas; (b) colocar un recipiente que comprende un extremo abierto, un segundo extremo en posición opuesta al extremo abierto, y una pared que se extiende entre ambos, teniendo la pared una superficie de la pared exterior y una superficie de la pared interior, y teniendo el recipiente una cámara dentro de un área definida por la superficie de la pared interior entre el extremo abierto y el segundo extremo del recipiente, de modo que el extremo abierto está conectado a la fuente de suministro de gas monomérico mediante el conducto de entrada de gas; (c) colocar el conducto de entrada de gas en el extremo abierto del recipiente, de modo que una porción del conducto de entrada

de gas se extiende hacia una porción de la cámara para suministrar al menos un gas monomérico recibido de la fuente de suministro de gas monomérico hacia la cámara; (d) fotolizar al menos una porción del gas monomérico suministrado a la cámara del recipiente para formar un gas reactivo que comprende al menos un resto reactivo; y (e) retirar el exceso de gas reactivo de la cámara a través de un conducto de salida colocado en el extremo abierto del recipiente o el segundo extremo del recipiente. En algunas realizaciones no limitantes, el método comprende además exponer el gas reactivo a un catalizador para activar el producto de la reacción de fotólisis para formar el gas reactivo que comprende al menos un resto reactivo. En algunas realizaciones no limitantes, el método comprende además pirolizar al menos una porción del gas monomérico para formar un gas reactivo que comprende al menos un resto reactivo.

La etapa de pirólisis/fotólisis puede realizarse antes o al mismo tiempo que la activación o potenciación de la especie o especies reactivas para la etapa de polimerización, en la que, en el CVD pirolizante, la etapa de pirolizante se realiza al mismo tiempo. Esto permite el uso de materiales catalíticos mejores sin imponer restricciones térmicas, así como facilita el depósito del revestimiento en un lugar alejado de la localización de la pirólisis/fotólisis.

En algunas realizaciones no limitantes, la presente descripción proporciona un artículo médico, tal como un recipiente tal como se describió anteriormente, que comprende una cámara que presenta una superficie de la pared interior y al menos una capa de revestimiento sobre esta, en el que la capa de revestimiento presenta una primera región depositada a partir de un primer gas reactivo que contiene una funcionalidad química que es reactiva con una primera funcionalidad de superficie presente en un primer dominio de la superficie de la pared interior antes del revestimiento, y una segunda región depositada a partir de un segundo gas reactivo que contiene una funcionalidad química que es reactiva con una segunda funcionalidad de superficie presente en un segundo dominio de la superficie de la pared interior antes del revestimiento. Estas funcionalidades químicas pueden incluir una insaturación carbono-carbono, una funcionalidad nitrilo, imido, amido o halógeno, por ejemplo.

Remitiéndose en este punto a la figura 7, la superficie de la pared interior 24 del recipiente 12 puede comprender regiones o dominios 74 de diferente funcionalidad química o propiedad, por ejemplo, un primer dominio 76 puede presentar una funcionalidad química de doble enlace carbono-carbono (insaturación) y un segundo dominio 78 puede presentar una funcionalidad química de éster. Los gases reactivos que presentan diferentes funcionalidades reactivas puede depositarse selectivamente sobre estos primer y segundo dominios 76, 78 (que se muestran como las correspondientes primera y segunda región 80, 82) depositados a partir de gases reactivos que contienen las respectivas funcionalidades que son reactivas con la funcionalidad de superficie presente en cada dominio 76, 78. Por ejemplo, si el primer dominio 76 presenta una funcionalidad química $C=C$, puede depositarse un gas reactivo, tal como dicitopenteno, que tiene una funcionalidad química de dieno, para que reaccione con la funcionalidad química $C=C$ del primer dominio 76. De modo similar, si el segundo dominio 78 presenta una funcionalidad química cetona, puede depositarse, al mismo tiempo o de modo secuencial, un gas reactivo, tal como oxígeno, para que reaccione con la funcionalidad química cetona del segundo dominio 78. Por tanto, el revestimiento final puede presentar regiones 80, 82 de diferente identidad química que tengan diferentes propiedades físicas, por ejemplo, regiones hidrófilas e hidrófobas.

Por ejemplo, la superficie de la pared interior 24 del recipiente 12 puede estar formada por una mezcla de poliolefina cíclica y SEBS, proporcionando dominios de SEBS ricos en enlaces insaturados. Es más probable que los enlaces insaturados reaccionen con el radical difluorocarbano que con los dominios de carbono saturados. Por tanto, las regiones con mayor concentración de PTFE pueden proporcionar regiones con mayor lubricación, y otras regiones pueden ajustarse usando otros gases reactivos para proporcionar otras características físicas, tales como hidrofiliidad o hidrofobicidad.

La capa de revestimiento se forma exponiendo la superficie de la pared interior al primero y segundo gas reactivo, de modo secuencial o simultáneo, y exponiendo la superficie de la pared interior revestida a una fuente de energía para facilitar la formación de la capa de revestimiento. En algunas realizaciones no limitantes, la capa de revestimiento se aplica mediante deposición química en fase de vapor, tal como CVD con plasma o CVD con filamento caliente. En otras realizaciones no limitantes, la capa de revestimiento se expone a un tratamiento oxidante para facilitar la formación de la capa de revestimiento, o una de sus combinaciones.

Así, la presente descripción proporciona un método para aplicar un revestimiento de película a una superficie de la pared interior de un recipiente, que comprende: (a) proporcionar un recipiente que comprende una superficie de la pared interior, comprendiendo la superficie de la pared interior un primer dominio que contiene una primera funcionalidad química y un segundo dominio que contiene una segunda funcionalidad química diferente; (b) exponer la superficie de la pared interior a un primer gas reactivo que contiene una funcionalidad que es reactiva con la primera funcionalidad del primer dominio, y un segundo gas reactivo que contiene una funcionalidad que es reactiva con la segunda funcionalidad química del segundo dominio, de modo secuencial o simultáneo; y (c) exponer la superficie de la pared interior revestida a una fuente de energía para facilitar la formación de la capa de revestimiento.

Los recipientes revestidos preparados según los métodos de la presente descripción pueden usarse junto con otros componentes de un artículo médico, tal como un miembro de sellado. El miembro de sellado puede estar formado

5 por cualquier material elastomérico o plástico. Se emplean tres elastómeros termoendurecibles sintéticos principales en las aplicaciones médicas: la goma de poliisopreno, la goma de silicona y la goma de butilo. De las tres gomas, la goma de butilo ha sido la elección más habitual para artículos, debido a su elevada limpieza y resistencia a la permeación, lo cual permite que la goma proteja a fármacos sensibles al oxígeno y al agua. Las gomas de butilo adecuadas incluyen copolímeros de isobutileno (aproximadamente 97-98%) e isopreno (aproximadamente 2-3%). La goma de butilo puede halogenarse con cloro o bromo. Los ejemplos no limitantes de tapones de goma adecuados incluyen los disponibles en West Pharmaceuticals, American Gasket Rubber, Stelmi, y Helvoet Rubber & Plastic Technologies BV. Otros copolímeros elastoméricos útiles incluyen, sin limitación, elastómeros termoplásticos, vulcanizados termoplásticos, copolímeros de estireno, tales como copolímeros de estireno-butadieno (SBR o SBS), 10 polímeros en bloque de estireno-isopreno (SIS) o estireno-isopreno/butadieno (SIBS), en los que el contenido en estireno en el copolímero en bloque de estireno varía de aproximadamente 10% a aproximadamente 70%, y preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 50%. Los ejemplos no limitantes de tapones de estireno-butadieno adecuados están disponibles en Firestone Polymers, Dow, Reichhold, Kokoku Rubber Inc., y Chemix Ltd. Otros elastómeros termoplásticos adecuados están disponibles en GLS, Tecknor Apex, AES, Mitsubishi y Solvay Engineered Polymers, por ejemplo. La composición de elastómero puede incluir, sin limitación, 15 antioxidantes y/o agentes de refuerzo inorgánicos para conservar la estabilidad de la composición de elastómero.

20 En algunas realizaciones, el miembro de sellado puede ser un tapón, un anillo en O, una punta de émbolo o un pistón, por ejemplo. Los pistones o puntas de émbolos de jeringas generalmente están fabricados con un material comprimible y elástico, tal como goma, por la capacidad de la goma de proporcionar un sellado entre el émbolo y la carcasa interior de la jeringa. Los émbolos de jeringa, al igual que otros equipos usados en el cuidado y el tratamiento de pacientes, deben ajustarse a unos elevados estándares de actuación, tales como la capacidad de proporcionar un sellado hermético entre el émbolo y el cilindro de la jeringa.

25 El tapón puede estar revestido con un revestimiento de CVD, tal como se describió anteriormente, o con un revestimiento de organopolisiloxano. La cámara revestida y/o el miembro de sellado revestido pueden someterse a un tratamiento oxidante, por ejemplo, un tratamiento con plasma. El lubricante de la superficie puede ser aceite de silicona convencional (organopolisiloxano) con una viscosidad de aproximadamente 100 a 1.000.000; de 100 a 60.000; o preferiblemente de aproximadamente 1.000 a 12.500 cSt. La capa lubricante de la superficie puede aplicarse mediante cualquier método convencional, tal como pulverizando o sumergiendo el tapón en una disolución 30 aproximadamente al 4% en peso del lubricante de la superficie en un disolvente tal como cloroformo, diclorometano o preferiblemente un clorofluorocarbono, tal como FREON™ TF. El lubricante de la superficie opcionalmente puede estar ligeramente reticulado por medio de un tratamiento oxidante y/o radiación.

35 En algunas realizaciones, los artículos revestidos se someten a un tratamiento de esterilización. Las técnicas de esterilización que se emplean habitualmente para dispositivos médicos incluyen autoclave, óxido de etileno (EtO) o irradiación con rayos gamma, así como sistemas introducidos en fechas más recientes que implican esterilizantes en fase de vapor y plasma de gas a baja temperatura.

40 La presente invención se ha descrito remitiéndose a los detalles específicos de realizaciones concretas de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema (10) que comprende:

- 5 (a) un recipiente (12), del cual al menos una porción de la superficie de la pared interior (24) se va a revestir, que comprende un extremo abierto (16), un segundo extremo (18) en posición opuesta al extremo abierto (16), y una pared (20) que se extiende entre ambos, teniendo la pared (20) una superficie de la pared exterior (22) y una superficie de la pared interior (24), y teniendo el recipiente (12) una cámara (26) dentro de un área
10 definida por la superficie de la pared interior (24) entre el extremo abierto (16) y el segundo extremo (18) del recipiente, en el que la cámara (26) está sellada del exterior del recipiente (12), y el recipiente (12) actúa como su propia cámara de vacío;
- (b) una fuente de suministro de gas monomérico (32) que contiene al menos un gas monomérico (34);
- 15 (c) un conducto de entrada de gas (36) colocado en el extremo abierto (16) del recipiente (12) y que tiene una porción (38) que se extiende hacia una porción (40) de la cámara (26) para suministrar al menos un gas monomérico (36) recibido de la fuente de suministro de gas monomérico (32) hacia la cámara (26);
- (d) una superficie pirolizante (50) para pirolizar al menos una porción del gas monomérico (34) suministrado a la cámara (26) del recipiente (12) para formar un gas reactivo (52) que comprende al menos un resto reactivo
20 procedente del gas monomérico;
- (e) un controlador de temperatura (56) en una posición cercana a la superficie de la pared exterior (22) del recipiente (12) para estimular el enfriamiento de la superficie de la pared exterior (22) para mantener la superficie de la pared interior (24) del recipiente (12) a una temperatura deseada para facilitar el depósito y la polimerización del resto reactivo sobre al menos una porción de la superficie de la pared interior (24) del
25 recipiente (12); and
- (f) un conducto de salida (68) colocado en el extremo abierto (16) del recipiente (12) o el segundo extremo (18) del recipiente (12) para retirar el exceso de gas reactivo (52) desde la cámara (26);

en el que el gas monomérico comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros de organosilicio, monómeros de halocarburos, monómeros de azurina, monómeros de tiirano,
30 monómeros olefínicos insaturados y sus mezclas.

2. El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que el controlador de temperatura (56) es una placa metálica (58) que presenta al menos una abertura (60) a su través para recibir el recipiente (12) en su interior, de modo que la superficie de la pared exterior (22) del recipiente (12) se encuentra en una posición cercana o enfrentada con la
35 abertura (60) de la placa metálica (58).

3. El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que el recipiente (12) se selecciona del grupo que consiste en jeringas, cartuchos de fármacos, inyectores sin aguja, dispositivos de dispensación de líquidos, dispositivos dosimétricos para líquidos, tubos de recolección de muestras, catéteres, viales y tubos.
40

4. El sistema (10) según la reivindicación 3, en el que el recipiente (12) comprende un cilindro de jeringa.

5. El sistema (10) según la reivindicación 4, en el que el recipiente (12) comprende un cilindro de jeringa que presenta un extremo abierto (16), un segundo extremo en posición opuesta (18) que presenta una aguja (28) o cánula incorporable, y opcionalmente un protector o capucha para la punta (30) que cubre al menos una porción del exterior de la aguja incorporable (28) o cánula.
45

6. El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que el monómero de halocarburo se selecciona del grupo que consiste en óxido de hexafluoropropileno, tetrafluoroetileno, hexafluorociclopropano, octafluorociclobutano, fluoruro de perfluorooctansulfonilo, octafluoropropano, trifluorometano, difluorometano, difluorodichlorometano, difluorodibromometano, difluorobromometano, difluoroclorometano, trifluoroclorometano, tetrafluorociclopropano, tetraclorodifluorociclopropano, triclorotrifluoroetano, diclorotetrafluorociclopropano y sus mezclas.
50

7. El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que el conducto de entrada de gas (36) presenta una pluralidad de aberturas en una pared lateral del tubo.
55

8. El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que conducto de entrada de gas (36) se prepara a partir de un material poroso.

9. El sistema (10) según la reivindicación 7, en el que conducto de entrada de gas (36) comprende además al menos una placa que se extiende radialmente desde una pared lateral exterior del tubo en una posición cercana a una abertura en la pared lateral del tubo.
60

10. El sistema (10) según la reivindicación 1, en el que la superficie pirolizante (50) comprende un alambre de filamento caliente.
65

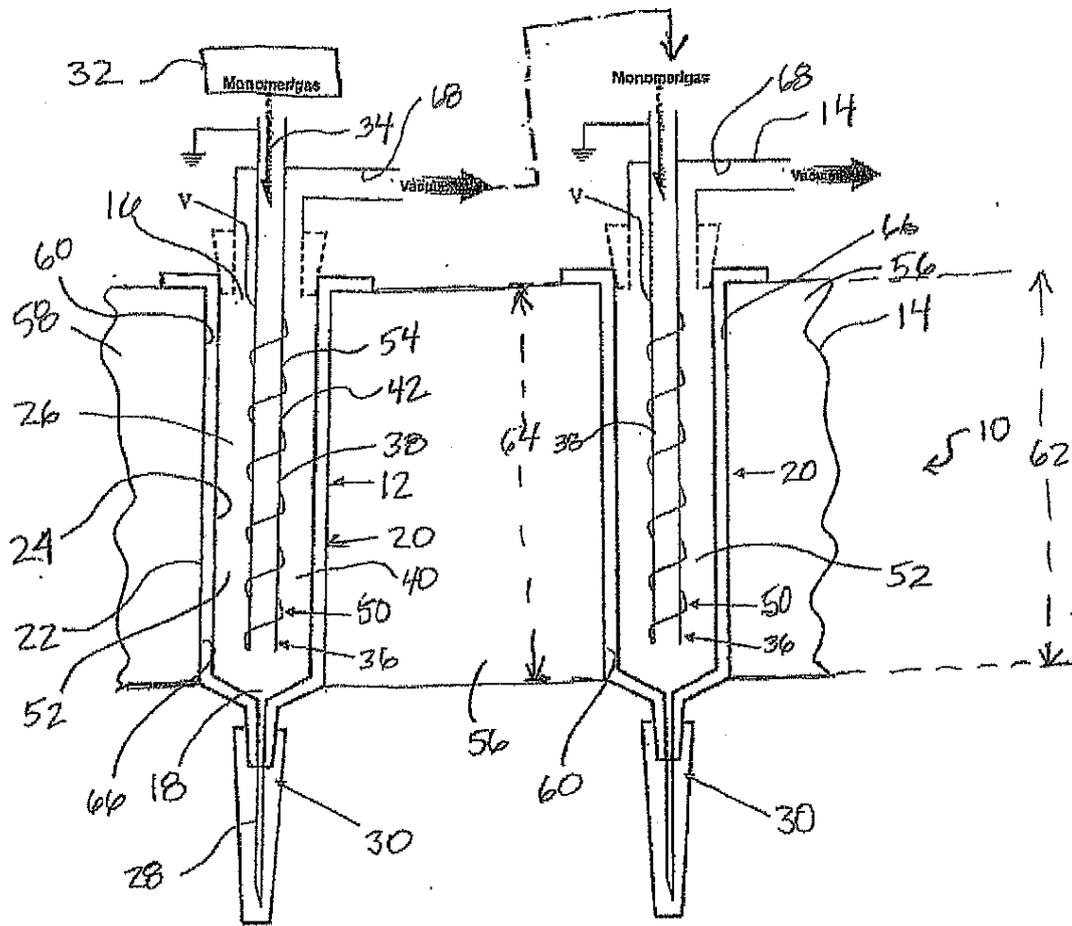


FIG. 1

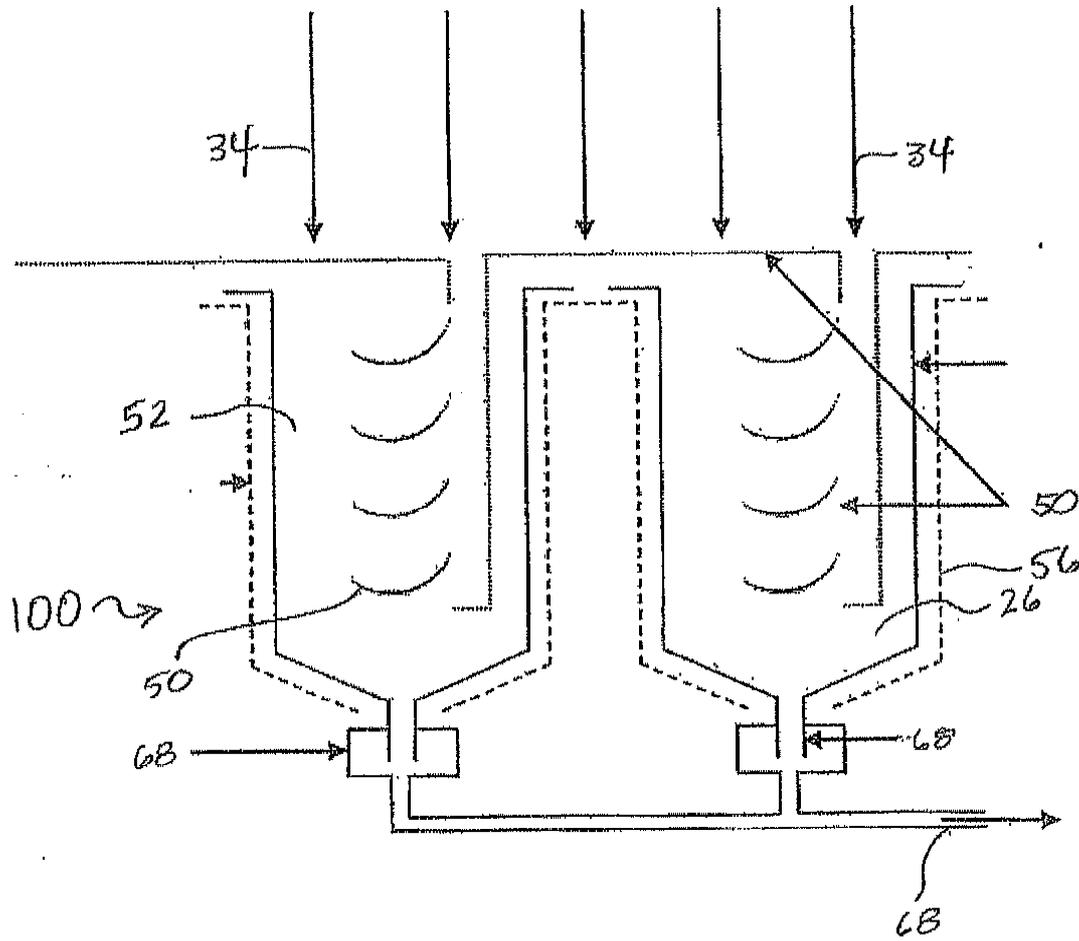


FIG. 2

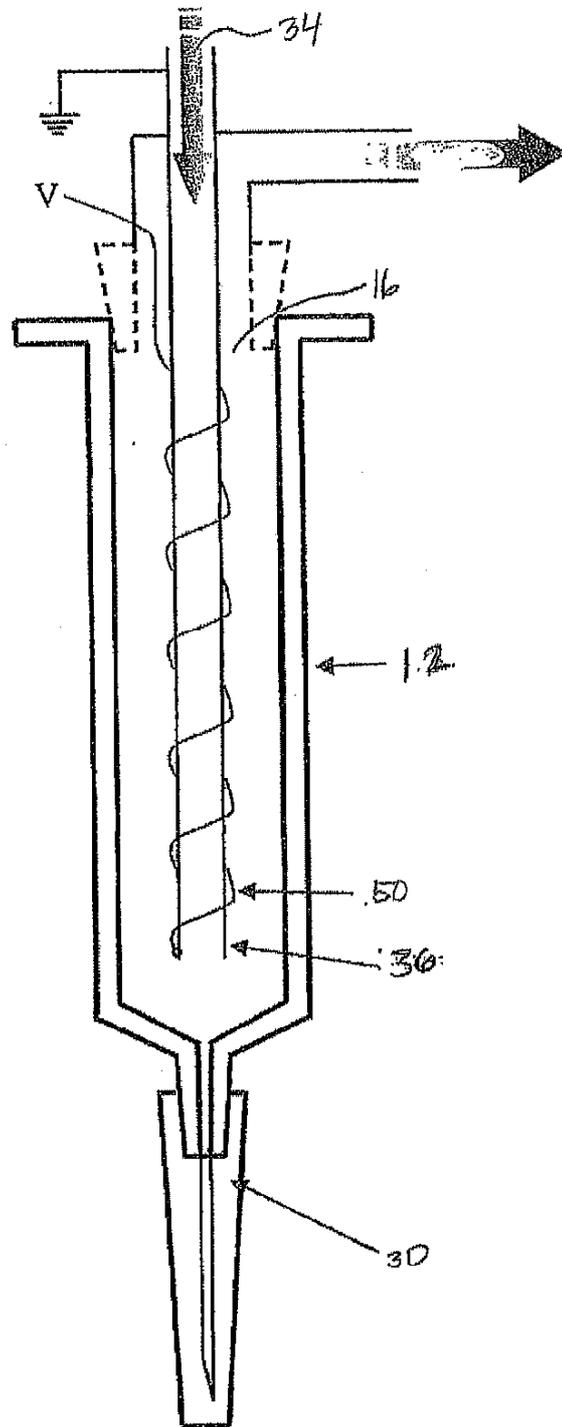


FIG. 3

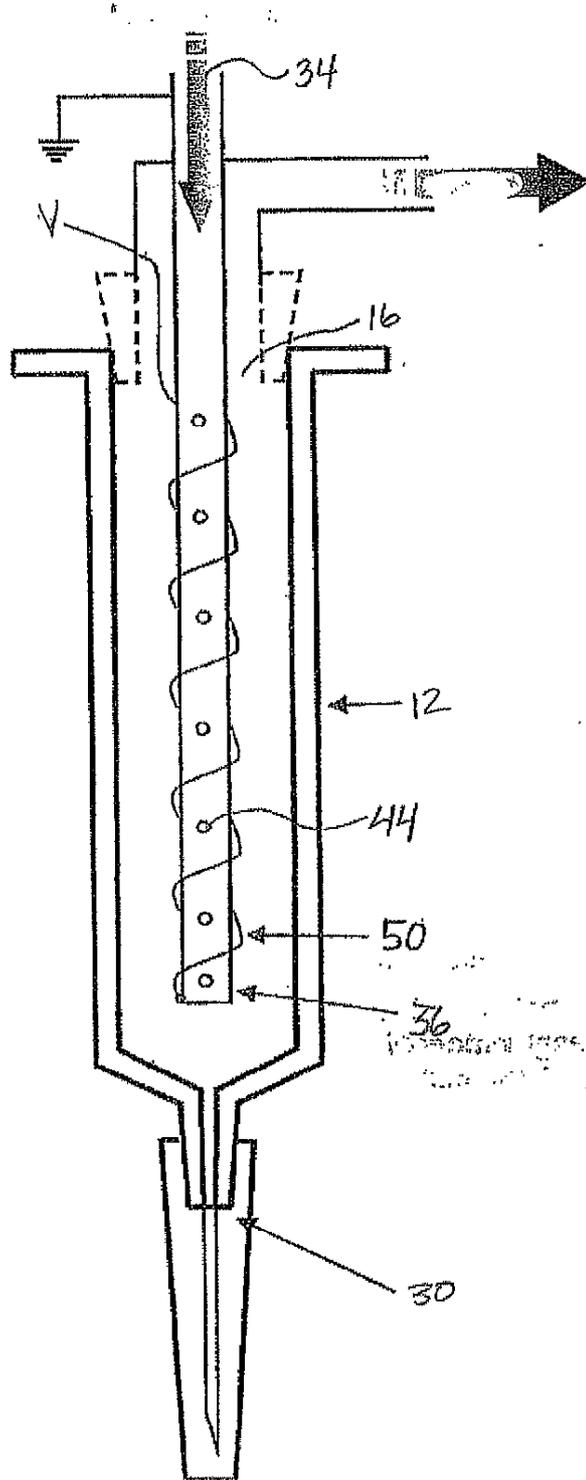


FIG. 4

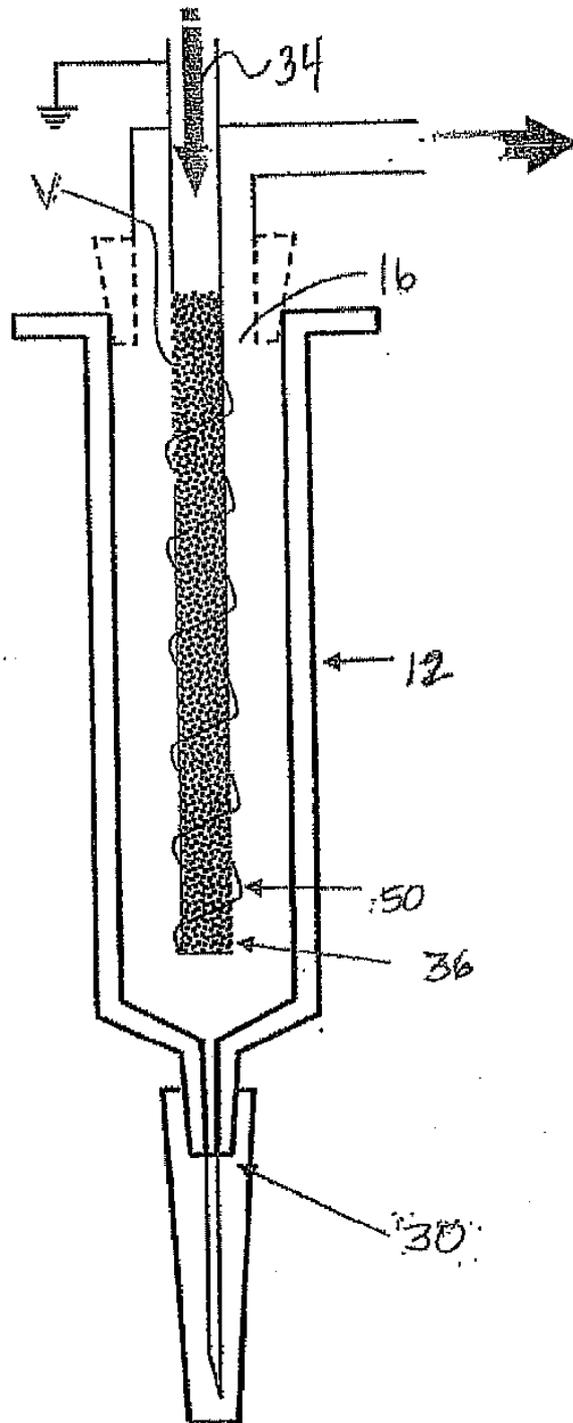


FIG. 5

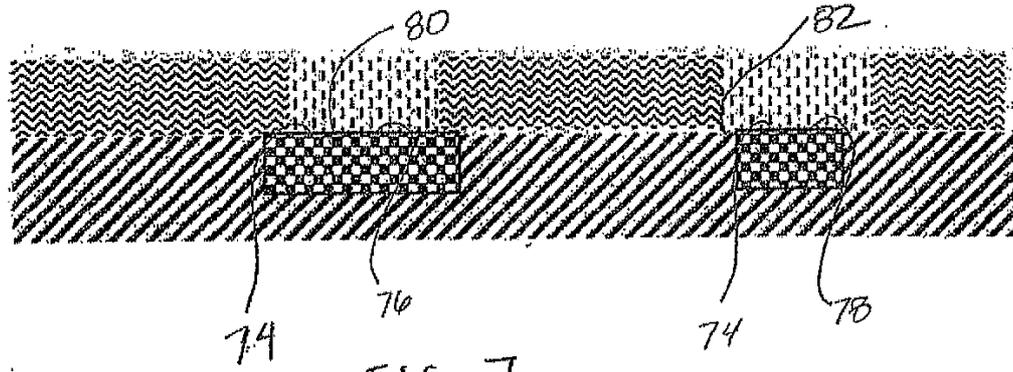


FIG. 7

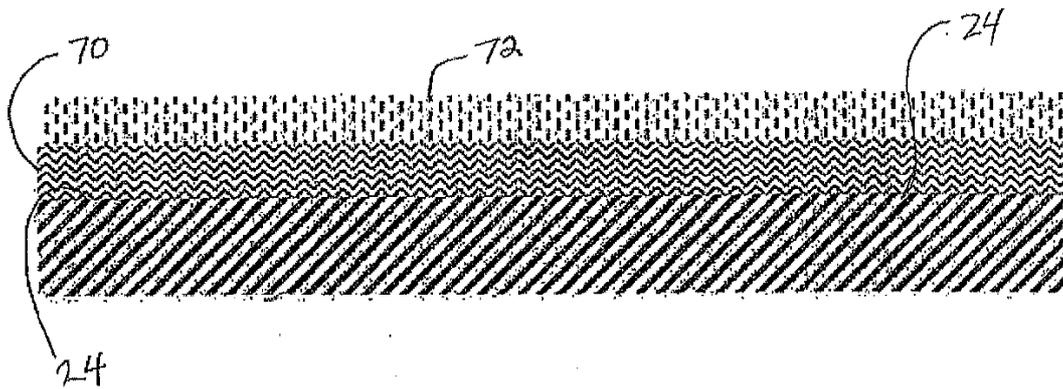


FIG. 6

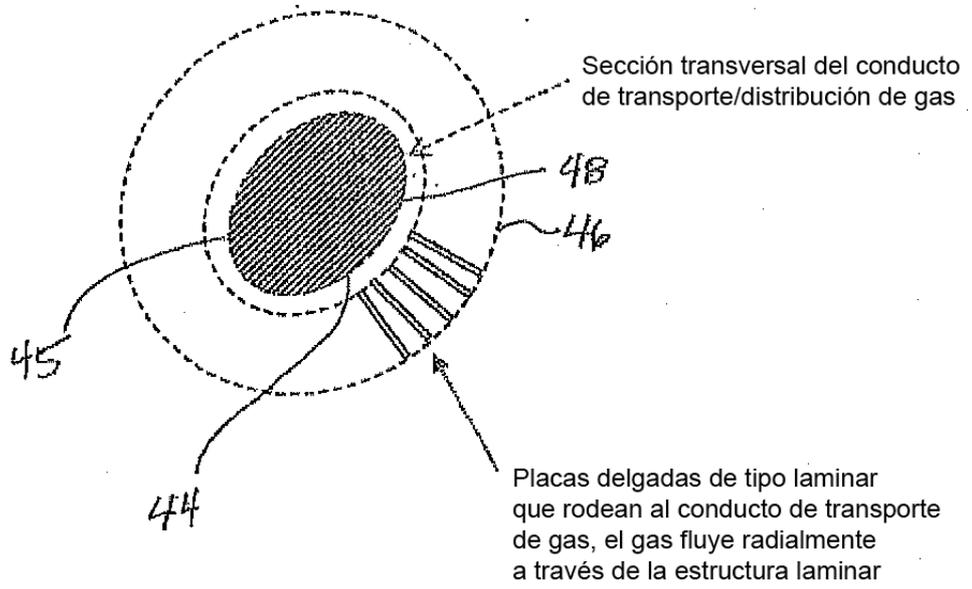


FIG. 8

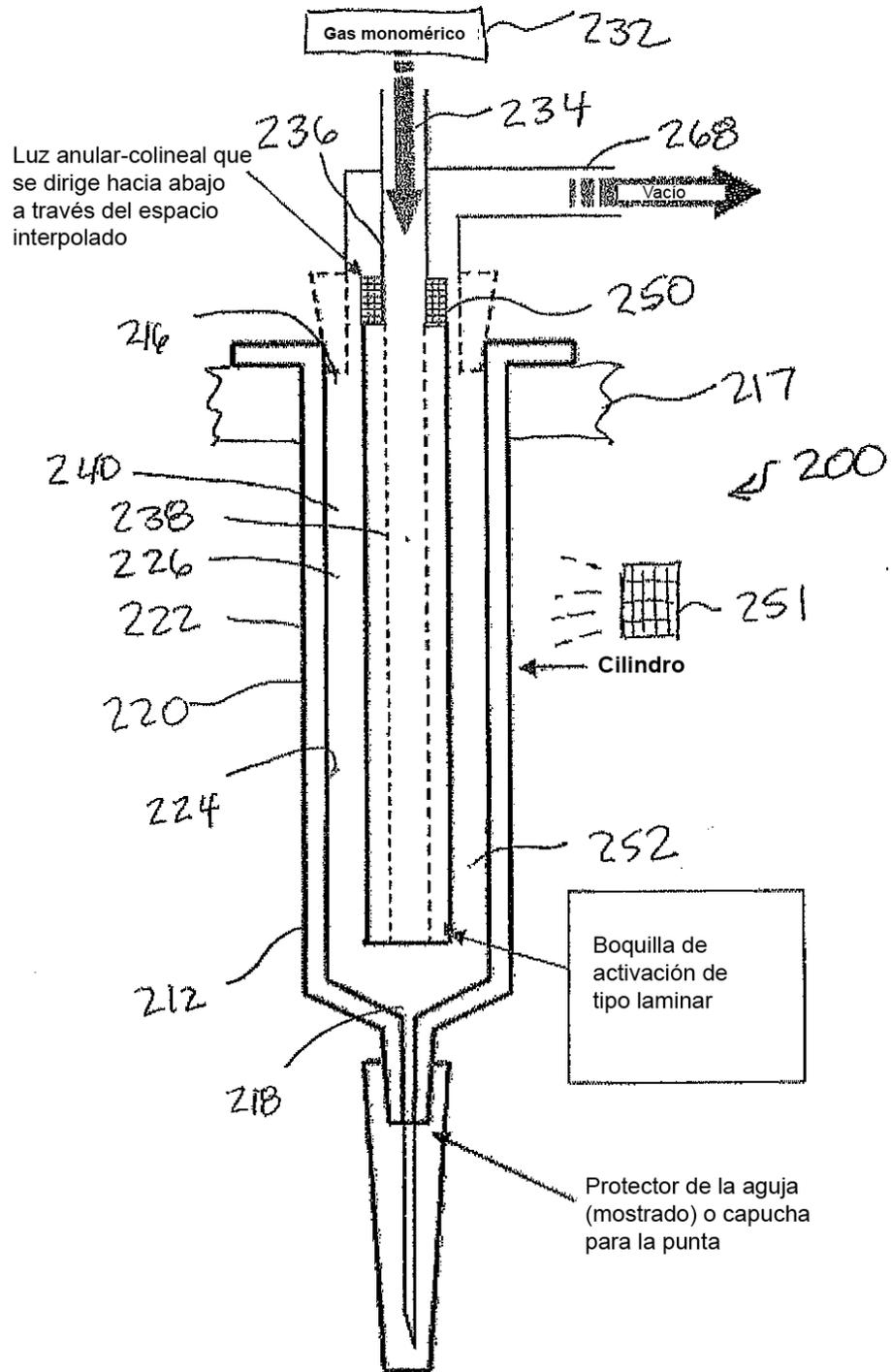


FIG. 9

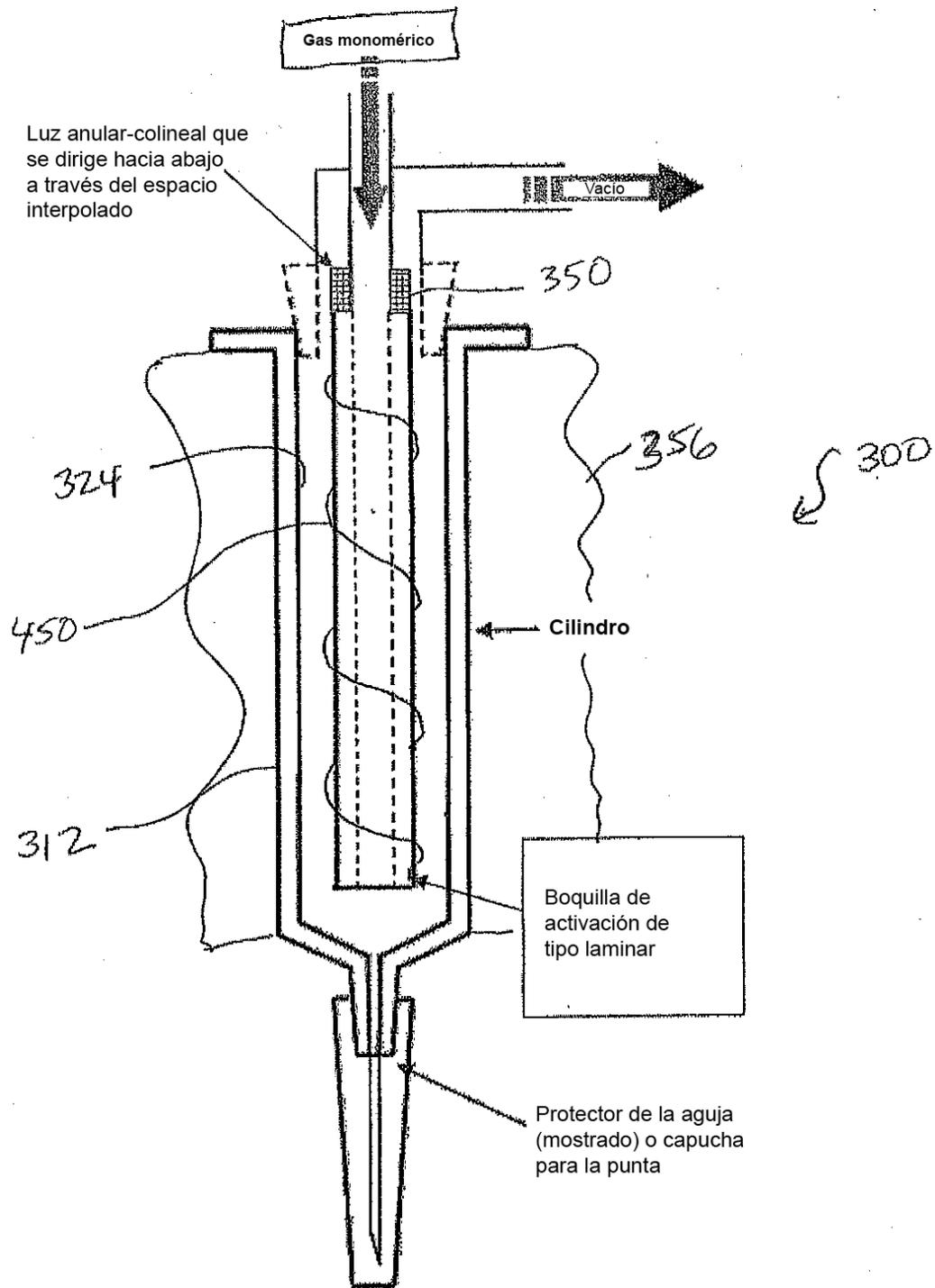


FIG. 10