



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107540242 B

(45) 授权公告日 2020.11.20

(21) 申请号 201710851535.3

(22) 申请日 2013.02.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107540242 A

(43) 申请公布日 2018.01.05

(30) 优先权数据  
61/604,220 2012.02.28 US  
61/665,682 2012.06.28 US

(62) 分案原申请数据  
201380022462.7 2013.02.28

(73) 专利权人 康宁股份有限公司  
地址 美国纽约州

(72) 发明人 A·G·法蒂夫 T·常  
D·C·布克班德 S·帕尔  
C·K·萨哈 S·E·德马蒂诺  
C·L·蒂蒙斯 J·S·皮纳斯基

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 沙永生

(51) Int.Cl.  
C03C 17/34 (2006.01)  
C03C 17/42 (2006.01)  
C03C 17/30 (2006.01)  
C03C 17/32 (2006.01)  
B65D 25/14 (2006.01)  
C09D 179/08 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2012/0061342 A1, 2012.03.15  
US 4161556 A, 1979.07.17  
CN 102050572 A, 2011.05.11  
EP 0289325 A1, 1988.11.02  
JP 昭58-156553 A, 1983.09.17  
CN 102317168 A, 2012.01.11  
US 4385086, 1983.05.24

审查员 周伟

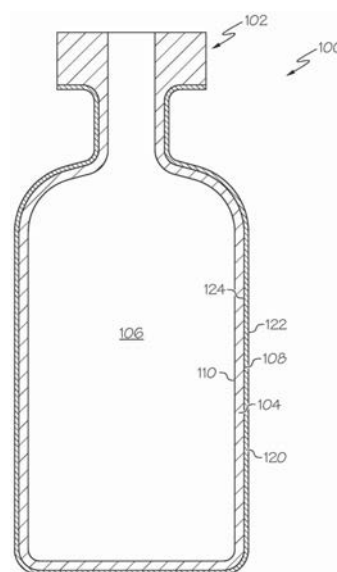
权利要求书2页 说明书41页 附图44页

### (54) 发明名称

具有低摩擦涂层的玻璃制品

### (57) 摘要

揭示了低摩擦涂层和具有低摩擦涂层的玻璃制品。根据一种实施方式中,经涂覆的玻璃制品可包括:包含第一表面的玻璃体以及位于该玻璃体的第一表面的至少一部分上的低摩擦涂层。该低摩擦涂层可包含聚合物化学组合物。该经涂覆的玻璃体可以在至少约260°C的温度下保持热稳定30分钟。对于约400-700纳米的波长,通过该经涂覆的玻璃体的透光率可大于或等于通过未经涂覆的玻璃制品的透光率的约55%。将该低摩擦涂层以约10°C/分钟的升温速率从150°C加热到350°C温度时的质量损失小于约5%的低摩擦涂层质量。



1. 一种经涂覆的药物包装,其包括:

包含第一表面和与该第一表面相对的第二表面的玻璃体,其中该第一表面是玻璃容器的外表面,所述的玻璃体是由硼硅酸盐玻璃组合物或碱金属铝硅酸盐玻璃组合物形成的玻璃容器,当按ISO—720—1985测试标准测试时,所述的硼硅酸盐玻璃组合物或碱金属铝硅酸盐玻璃组合物具有Class HGA1耐水解性;

结合于该玻璃体的第一表面的至少一部分的低摩擦涂层,该低摩擦涂层包含选自聚酰亚胺、氟聚合物、基于倍半硅氧烷的聚合物和硅酮树脂的聚合物;和

位于所述聚合物和所述玻璃体第一表面之间的偶联剂层;

其中具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的药物包装的摩擦系数比由相同玻璃组合物形成的未经涂覆的药物包装表面的摩擦系数小至少20%。

2. 如权利要求1所述的经涂覆的药物包装,其特征在于,所述低摩擦涂层的厚度为小于等于1微米。

3. 如权利要求1所述的经涂覆的药物包装,其特征在于,所述低摩擦涂层的厚度为小于等于100纳米。

4. 如权利要求1所述的经涂覆的药物包装,其特征在于,所述的偶联剂层包含偶联剂,且

所述的低摩擦涂层包含位于所述偶联剂层上的聚合物层,所述的聚合物层包含聚合物。

5. 如权利要求4所述的经涂覆的药物包装,其特征在于,所述的偶联剂包含至少一种下述物质:

第一硅烷、其水解产物、或其低聚物;和

由至少第一硅烷和第二硅烷低聚形成的化学组合物,其中第一硅烷和第二硅烷是不同的。

6. 如权利要求5所述的经涂覆的药物包装,其特征在于,所述的第一硅烷是芳族硅烷。

7. 如权利要求1所述的经涂覆的药物包装,其特征在于,所述的偶联剂层包含倍半硅氧烷,所述的倍半硅氧烷包含芳族部分和胺部分。

8. 如权利要求1所述的经涂覆的药物包装,其特征在于,所述的偶联剂层包含至少一种下述物质:

第一硅烷和第二硅烷的混合物;或

由至少第一硅烷和第二硅烷低聚形成的化学组合物,其中第一硅烷和第二硅烷是不同的。

9. 如权利要求8所述的经涂覆的药物包装,其特征在于,所述的第一硅烷是芳族硅烷。

10. 如权利要求1所述的经涂覆的药物包装,其特征在于,所述的聚合物是聚酰亚胺。

11. 如权利要求1所述的经涂覆的药物包装,其特征在于,该经涂覆的药物包装在至少260℃的温度下保持热稳定30分钟。

12. 如权利要求1所述的经涂覆的药物包装,其特征在于,所述的玻璃体包括离子交换玻璃。

13. 如权利要求1所述的经涂覆的药物包装,其特征在于,所述低摩擦涂层包含选自聚酰亚胺、基于倍半硅氧烷的聚合物和硅酮树脂的聚合物。

14. 一种经涂覆的药物包装,其包括:

包含第一表面和与该第一表面相对的第二表面的玻璃体,其中该第一表面是玻璃容器的外表面,所述的玻璃体是由硼硅酸盐玻璃组合物或碱金属铝硅酸盐玻璃组合物形成的玻璃容器,当按ISO-720-1985测试标准测试时,所述的硼硅酸盐玻璃组合物或碱金属铝硅酸盐玻璃组合物具有Class HGA1耐水解性;

结合于该玻璃体的第一表面的至少一部分的低摩擦涂层,该低摩擦涂层包含聚酰亚胺。

## 具有低摩擦涂层的玻璃制品

[0001] 本申请是申请人康宁股份有限公司提交的申请号为201380022462.7、申请日为2013年2月28日、发明名称为“具有低摩擦涂层的玻璃制品”的发明专利申请的分案。所述原申请是基于国际申请PCT/US2013/028187提交的，于2014年10月28日进入中国国家阶段。

[0002] 优先权

[0003] 本申请要求2012年2月28日提交的美国临时专利申请第61/604220号的优先权，该临时申请题为“具有能提高玻璃可靠性的表面处理的玻璃容器及其制造方法 (Glass Container with a Surface Treatment that Enhances Glass Reliability and Methods for Manufacturing the Same)”，还要求2012年6月28日提交的美国临时专利申请第61/665682号的优先权，该临时申请题为“具有耐热涂层的耐分层玻璃容器 (Delamination Resistant Glass Containers with Heat Resistant Coatings)”。

### 技术领域

[0004] 本发明一般涉及涂层，更具体涉及应用于玻璃容器如药物包装的低摩擦涂层。

### 背景技术

[0005] 从历史上说，由于玻璃相对于其他材料具有密闭性、光学透明性和极佳的化学耐久性，所以已经使用玻璃作为包装要求的优选材料。具体来说，用于药物包装的玻璃必须具有充分的化学耐久性，从而不会影响其中所装的药物组合物的稳定性。具有合适的化学耐久性的玻璃包括那些符合ASTM标准“1B型”的玻璃组合物，已经证明这些玻璃具有化学耐久性。

[0006] 但是，将玻璃用于这些应用受到玻璃机械性能的限制。在制药工业中，玻璃破裂对于最终使用者而言是一项安全考虑因素，因为破裂的包装和/或包装内含物可能伤害最终使用者。而且，非灾难性破裂（即，当玻璃出现裂缝但没有破裂时）可能导致内含物失去无菌性，从而可能导致高成本的产品召回。

[0007] 具体来说，玻璃药物包装的制造和装填中采用的高加工速度可能导致对包装表面产生机械破坏，例如当包装接触到加工设备、操作设备和/或其他包装时，可能导致磨蚀。这种机械破坏会严重降低玻璃药物包装的强度，导致玻璃中出现裂缝的可能性增大，潜在地使包装内药物的无菌性受损或导致包装完全失效。

[0008] 提高玻璃包装的机械耐久性的一种途径是对玻璃包装进行热回火和/或化学回火。热回火通过在成型之后的快速冷却过程中诱导表面压缩应力来强化玻璃。这种技术对于具有扁平几何形状（如窗口）的玻璃制品、厚度大于约2毫米的玻璃制品、以及具有高热膨胀的玻璃组合物能顺利执行。但是，玻璃药物包装通常具有复杂的几何形状（小瓶、管状、安瓿瓶 (ampoule) 等）、薄壁（有时候约为1-1.5毫米），并且是由低膨胀玻璃生产的，使得玻璃药物包装不适合通过热回火来强化。化学回火也通过引入表面压缩应力来强化玻璃。通过将制品浸没在熔融盐浴中来引入应力。随着来自玻璃的离子被来自熔融盐的较大离子替换，在玻璃表面中诱导产生压缩应力。化学回火的优点在于，能用于复杂的几何形状、薄样

品,对于玻璃基材的热膨胀特性较不敏感。

[0009] 但是,虽然上述回火技术能改善经强化的玻璃承受钝器冲击的能力,但是这些技术对于改善玻璃承受在制造、运输和操作过程中可能遭遇的磨蚀(例如刮擦)的能力不那么有效。

[0010] 因此,需要对于机械破坏具有改善的耐受性的替代玻璃制品。

## 发明内容

[0011] 根据一种实施方式,经涂覆的玻璃制品可包含玻璃体和低摩擦涂层,该玻璃体包含第一表面,该低摩擦涂层位于该玻璃体第一表面的至少一部分上,该低摩擦涂层包含聚合物化学组合物。经涂覆的玻璃制品可以在至少约260℃的温度下保持热稳定30分钟。对于约400–700纳米的波长,经涂覆的玻璃制品的透光率可大于或等于未经涂覆的玻璃制品的透光率的约55%。以约10℃/分钟的升温速率从150℃加热到350℃时,低摩擦涂层的质量损失小于约5%的低摩擦涂层质量。

[0012] 在另一种实施方式中,经涂覆的玻璃制品可包含玻璃体和低摩擦涂层,该玻璃体包含外表面,该低摩擦涂层位于该外表面的至少一部分上,该低摩擦涂层包含聚合物化学组合物。在280℃的升高温度下保持30分钟并以30牛的负荷进行磨蚀之后,具有低摩擦涂层的那部分外表面的经磨蚀区域的摩擦系数可小于0.7,并且没有可观察到的损坏。在280℃的升高温度下保持30分钟并以30牛的负荷进行磨蚀之后,经涂覆的玻璃制品保留的水平压缩强度的降低幅度不会超过约20%。

[0013] 在另一种实施方式中,经涂覆的玻璃制品可包含玻璃体,该玻璃体包含第一表面。在该玻璃体第一表面的至少一部分上可设置有低摩擦涂层。低摩擦涂层可包含聚合物化学组合物和偶联剂,该偶联剂包含至少一种下述物质:第一硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物,其中该第一硅烷化学组合物是芳族硅烷化学组合物;以及,低摩擦涂层可包含由至少第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物低聚形成的化学组合物。第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物可以是不同的化学组合物。经涂覆的玻璃制品可以在至少约260℃的温度下保持热稳定30分钟。对于约400–700纳米的波长,经涂覆的玻璃制品的透光率大于或等于未经涂覆的玻璃制品的透光率的约55%。以约10℃/分钟的升温速率从150℃加热到350℃时,低摩擦涂层的质量损失可小于约5%的低摩擦涂层质量。

[0014] 在另一种实施方式中,经涂覆的玻璃制品可包含玻璃体和低摩擦涂层,该玻璃体包含第一表面,该低摩擦涂层位于该玻璃体第一表面的至少一部分上。低摩擦涂层可包含偶联剂,该偶联剂包含一种或多种硅烷化学组合物的低聚物。该低聚物可以是倍半硅氧烷(silsesquioxane)化学组合物,且至少一种硅烷化学组合物包含至少一个芳族部分和至少一个胺部分。低摩擦涂层还可包含由至少第一二胺单体化学组合物、第二二胺单体化学组合物、和二酐单体化学组合物聚合形成的聚酰亚胺化学组合物。第一二胺单体化学组合物可不同于第二二胺单体化学组合物。

[0015] 在另一种实施方式中,经涂覆的玻璃制品可包含玻璃体和低摩擦涂层,该玻璃体包含第一表面,该低摩擦涂层位于该第一表面的至少一部分上。低摩擦涂层可包含聚合物化学组合物。经涂覆的玻璃制品可在至少约300℃的温度下保持热稳定30分钟。对于约400–700纳米的波长,经涂覆的玻璃制品的透光率可大于或等于未经涂覆的玻璃制品的透光率

的约55%。

[0016] 在另一种实施方式中,经涂覆的玻璃制品可包含玻璃体,该玻璃体包含第一表面和与该第一表面相对的第二表面。该第一表面可以是玻璃容器的外表面。可以在玻璃体第一表面的至少一部分上结合低摩擦涂层。低摩擦涂层可包含聚合物化学组合物。经涂覆的玻璃制品可以在至少约280℃的温度下保持热稳定30分钟。对于约400–700纳米的波长,经涂覆的玻璃制品的透光率可大于或等于未经涂覆的玻璃制品的透光率的约55%。

[0017] 在另一种实施方式中,经涂覆的玻璃制品可包含玻璃体和低摩擦涂层,该玻璃体包含第一表面,该低摩擦涂层结合于该玻璃体第一表面的至少一部分上。低摩擦涂层可包含位于玻璃体第一表面上的偶联剂层。偶联剂层可包含偶联剂,该偶联剂包含至少一种下述物质:第一硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物,其中第一硅烷化学组合物是芳族硅烷化学组合物;以及,该偶联剂可包含由至少第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物低聚形成的化学组合物。偶联剂层上可设置聚合物层。该聚合物层可包含聚酰亚胺化学组合物。第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物可以是不同的化学组合物。经涂覆的玻璃制品可以在至少约280℃的温度下保持热稳定30分钟。对于约400–700纳米的波长,经涂覆的玻璃制品的透光率可大于或等于未经涂覆的玻璃制品的透光率的约55%。

[0018] 在另一种实施方式中,经涂覆的玻璃制品可包含玻璃体和低摩擦涂层,该玻璃体具有第一表面,该低摩擦涂层结合到该玻璃体第一表面的至少一部分上。低摩擦涂层可包含偶联剂层,该偶联剂层包含偶联剂,该偶联剂包含一种或多种硅烷化学组合物的低聚物。该低聚物可以是倍半硅氧烷化学组合物,且至少一种硅烷化学组合物包含至少一个芳族部分和至少一个胺部分。低摩擦涂层还可包含聚合物层,该聚合物层包含聚酰亚胺化学组合物,该聚酰亚胺化学组合物由至少第一二胺单体化学组合物、第二二胺单体化学组合物、和二酐单体化学组合物聚合形成。第一二胺单体化学组合物可不同于第二二胺单体化学组合物。低摩擦涂层还可包含界面层,该界面层包含与偶联剂层中的一种或多种化学组合物结合的聚合物层中的一种或多种化学组合物。

[0019] 在另一种实施方式中,用于基材的低摩擦涂层可包含聚酰亚胺化学组合物和偶联剂。偶联剂可包含下述物质的至少一种:第一硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物与第二硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物的混合物,其中该第一硅烷化学组合物可以是芳族硅烷化学组合物,该第二硅烷化学组合物可以是脂族硅烷化学组合物;以及由至少第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物低聚形成的化学组合物。涂层可以在至少约260℃的温度下保持热稳定30分钟。该涂层的透光率可大于或等于约55%。以约10℃/分钟的升温速率从150℃加热到350℃时,该低摩擦涂层的质量损失小于约5%的低摩擦涂层质量。

[0020] 以下详述中将给出经涂覆的玻璃制品及其制造方法和工艺的其他特性和优点,这些特性和优点的一部分对于阅读了本说明书的本领域技术人员而言将是显而易见的,或者可通过实施包括以下详述、权利要求和附图所述的实施方式而了解。

[0021] 应理解,以上简述和以下详述都描述了各种实施方式,意在提供理解要求权利的主题内容的性质和特征的概况或框架。包括附图以提供对各种实施方式的进一步理解,附图结合在说明书中并构成说明书的一部分。附图说明了本文所述的各种实施方式,与说明书一起解释要求权利的主题内容的原理和操作。

## 附图说明

[0022] 图1示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的具有低摩擦涂层的玻璃容器的截面图；

[0023] 图2示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的具有低摩擦涂层的玻璃容器的截面图,该低摩擦涂层包含聚合物层和偶联剂层；

[0024] 图3示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的具有低摩擦涂层的玻璃容器的截面图,该低摩擦涂层包含聚合物层、偶联剂层、和界面层；

[0025] 图4示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的二胺单体化学组合物的例子；

[0026] 图5示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的二胺单体化学组合物的例子；

[0027] 图6示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的单体化学结构,可使用该单体作为施涂于玻璃容器的聚酰亚胺涂层；

[0028] 图7是根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的用于形成具有低摩擦涂层的玻璃容器的方法的流程图；

[0029] 图8示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的图7所示流程图的步骤；

[0030] 图9示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的测试夹具,该测试夹具用于确定两个表面之间的摩擦系数；

[0031] 图10示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的设备,该设备用于测试玻璃容器的质量损失；

[0032] 图11示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的透光率数据,该透光率数据是对经涂覆和未经涂覆的小瓶在400-700纳米的可见光谱中测定的；

[0033] 图12示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的失效概率,该失效概率随着在水平压缩测试中对小瓶施加的负荷而变化；

[0034] 图13包括根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的表格,该表格报告了对Schott 1B型玻璃小瓶以及由经过离子交换和涂覆的参比玻璃组合物形成的小瓶的负荷和所测摩擦系数；

[0035] 图14示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的失效概率,该失效概率随着对玻璃管进行四点弯曲时施加的应力而变化,这些玻璃管包括以刚接收条件、离子交换条件(未经涂覆)、离子交换条件(经涂覆和经磨蚀)、离子交换条件(未经涂覆和经磨蚀)处理的由参比玻璃组合物形成的玻璃管,以及以接收条件和离子交换条件处理的由Schott 1B型玻璃形成的玻璃管；

[0036] 图15示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的APS/Novastrat®800涂层的气相色谱-质谱输出数据；

[0037] 图16示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的DC806A涂层的气相色谱-质谱输出数据；

[0038] 图17包括根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的表格,该表格报告了在冻干条件下测试的不同的低摩擦涂层组合物；

[0039] 图18包括根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的图表,该图表报告了在瓶

叠瓶(vial-on-vial)夹具中测试的光裸玻璃小瓶和具有硅酮树脂涂层的小瓶的摩擦系数;

[0040] 图19包括根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的图表,该图表报告了用APS/Kapton聚酰亚胺涂层涂覆并在瓶叠瓶夹具中以不同的施加负荷进行了多次磨蚀的小瓶的摩擦系数;

[0041] 图20包括根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的图表,该图表报告了用APS涂层涂覆并在瓶叠瓶夹具中以不同的施加负荷进行了多次磨蚀的小瓶的摩擦系数;

[0042] 图21包括根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的图表,该图表报告了用APS/Kapton聚酰亚胺涂层涂覆、在300℃处理12小时之后并在瓶叠瓶夹具中以不同的施加负荷进行了多次磨蚀的小瓶的摩擦系数;

[0043] 图22包括根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的图表,该图表报告了用APS涂层涂覆、在300℃处理12小时之后并在瓶叠瓶夹具中以不同的施加负荷进行了多次磨蚀的小瓶的摩擦系数;

[0044] 图23包括根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的图表,该图表报告了用Kapton聚酰亚胺涂层涂覆并在瓶叠瓶夹具中以不同的施加负荷进行了多次磨蚀的Schott 1B型小瓶的摩擦系数;

[0045] 图24示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的经APS/Novastrat®涂覆的小瓶在冻干之前和之后的摩擦系数;

[0046] 图25示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的失效概率,该失效概率随着在小瓶的水平压缩测试中施加的负荷而变化;

[0047] 图26示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的经APS/Novastrat®涂覆的小瓶在高压釜处理之前和之后的摩擦系数;和

[0048] 图27示出在不同的温度条件下处理的经涂覆的玻璃容器以及未经涂覆的玻璃容器的摩擦系数;

[0049] 图28包括如本文所述的表格,该表格示出对玻璃容器施加不同偶联剂组成的低摩擦涂层造成的摩擦系数的变化;

[0050] 图29示出经涂覆的玻璃容器在去除热原之前和之后的摩擦系数、施加作用力和摩擦力(frictive force);

[0051] 图30示出经涂覆的玻璃容器在不同的去除热原(depyrogenation)条件下的摩擦系数、施加作用力和摩擦力;

[0052] 图31示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的使硅烷与基材结合的反应步骤的示意图;

[0053] 图32示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的使聚酰亚胺与硅烷结合的反应步骤的示意图;

[0054] 图33示出比较例中刚经过涂覆的小瓶的摩擦系数、擦痕穿透、施加的法向力,以及摩擦力(frictional force)(y-坐标)随着施加的刮擦长度(x-坐标)的变化;

[0055] 图34示出比较例中经热处理的小瓶的摩擦系数、擦痕穿透、施加的法向力,以及摩擦力(y-坐标)随着施加的刮擦长度(x-坐标)的变化;

[0056] 图35示出比较例中刚经过涂覆的小瓶的摩擦系数、擦痕穿透、施加的法向力,以及摩擦力(y-坐标)随着施加的刮擦长度(x-坐标)的变化;



[0057] 图36示出比较例中经热处理的小瓶的摩擦系数、擦痕穿透、施加的法向力,以及摩擦力(y-坐标)随着施加的刮擦长度(x-坐标)的变化;

[0058] 图37示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的经涂覆的玻璃容器在去除热原之前和之后的摩擦系数、施加作用力和摩擦力;

[0059] 图38示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的失效概率,该失效概率随着在小瓶的水平压缩测试中施加的负荷而变化;

[0060] 图39示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的经涂覆的玻璃容器在去除热原之前和之后的摩擦系数、施加作用力和摩擦力;

[0061] 图40示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式对热处理时间进行改变之后的摩擦系数;

[0062] 图41示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的经涂覆的玻璃容器在去除热原之前和之后的摩擦系数、施加作用力和摩擦力;

[0063] 图42示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的失效概率,该失效概率随着在小瓶的水平压缩测试中施加的负荷而变化;

[0064] 图43示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的涂层的扫描电子显微镜图象;

[0065] 图44示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的涂层的扫描电子显微镜图象;

[0066] 图45示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的涂层的扫描电子显微镜图象;和

[0067] 图46示出根据本文所示和所述的一种或多种实施方式的经涂覆和未经涂覆的小瓶在400-700纳米可见光谱中测得的透光率数据。

### 具体实施方式

[0068] 以下详细参考低摩擦涂层、具有低摩擦涂层的玻璃制品、及其生产方法的各种实施方式,它们的例子在附图中示出。这些经涂覆的玻璃制品可以是适合用于各种包装应用的玻璃容器,包括但并不限于作为药物包装。这些药物包装可装有药物组合物,或者可不装有药物组合物。以下具体参考附图进一步详细说明低摩擦涂层、具有低摩擦涂层的玻璃制品、及其形成方法的各种实施方式。虽然本文所述的低摩擦涂层的实施方式是施涂于玻璃容器的外表面,但应理解,所述低摩擦涂层可用作多种材料(包括非玻璃材料)以及除容器以外的基材(包括但并不限于玻璃显示面板等)上的涂层。

[0069] 通常可将低摩擦涂层施涂于玻璃制品(例如可用作药物包装的容器)的表面。低摩擦涂层可以为经涂覆的玻璃制品提供有利性质,例如减小的摩擦系数和增大的耐破损性。减小的摩擦系数通过减轻对玻璃的摩擦破坏,可赋予玻璃制品增大的强度和耐久性。此外,低摩擦涂层可在暴露于升高的温度和其他条件之后保持上述增大的强度和耐久性特征,例如在包装药物时采用的包装和包装前步骤的过程中遭遇的温度和条件,例如去除热原、高压釜处理等。因此,低摩擦涂层以及具有低摩擦涂层的玻璃制品是热稳定的。

[0070] 低摩擦涂层通常可包含偶联剂(如硅烷)和聚合物化学组合物(如聚酰亚胺)。在一些实施方式中,可在位于玻璃制品表面上的偶联剂层中设置偶联剂,可在位于偶联剂层上

的聚合物层中设置聚合物化学组合物。在另一些实施方式中,可将偶联剂和聚合物化学组合物混合成单一层。

[0071] 图1示出经涂覆的玻璃制品的横截面,具体是经涂覆的玻璃容器100。经涂覆的玻璃容器100包含玻璃体102和低摩擦涂层120。玻璃体102具有在外表面108(即第一表面)和内表面110(即第二表面)之间延伸的玻璃容器壁104。玻璃容器壁104的内表面110限定了经涂覆的玻璃容器100的内部体积106。低摩擦涂层120位于玻璃体102的外表面108的至少一部分上。在一些实施方式中,可将低摩擦涂层120设置在玻璃体102基本上整个外表面108上。低摩擦涂层120具有外表面122以及位于玻璃体102和低摩擦涂层120界面处的玻璃体接触表面124。低摩擦涂层120可在外表面108处结合到玻璃体102。

[0072] 在一种实施方式中,经涂覆的玻璃容器100是药物包装。例如,玻璃体102可以是小瓶、安瓿(ampoule)、安瓿(ampul)、瓶、长颈瓶、管瓶、大口杯、桶、长颈大肚瓶、缸、注射器瓶体等的形状。经涂覆的玻璃容器100可用于盛放任何组合物,在一种实施方式中,可用于盛放药物组合物。药物组合物可包含用于医疗诊断、治愈、治疗或预防疾病的任何化学物质。药物组合物的例子包括但并不限于内服药、麻醉药、药剂、药物、治疗药等。药物组合物可以是液体、固体、凝胶、悬浮液、粉末等的形式。

[0073] 参见图1和2,在一种实施方式中,低摩擦涂层120包含双层结构。图2显示经涂覆的玻璃容器100的横截面,其中低摩擦涂层包含聚合物层170和偶联剂层180。聚合物层170中可包含聚合物化学组合物,偶联剂层180中可包含偶联剂。偶联剂层180可与玻璃容器壁104的外表面108直接接触。聚合物层170可与偶联剂层180直接接触,可形成低摩擦涂层120的外表面122。在一些实施方式中,偶联剂层180与玻璃壁104结合,聚合物层170在界面174处与偶联剂层180结合。但是应理解,在一些实施方式中,低摩擦涂层120可以不包含偶联剂,可将聚合物化学组合物设置在与玻璃容器壁104的外表面108直接接触的聚合物层170中。在另一种实施方式中,可将聚合物化学组合物和偶联剂基本混合成单一层。在另一些实施方式中,可将聚合物层设置在偶联剂层上,意味着聚合物层170相对于偶联剂层180、和玻璃壁104为外层。如本文所用,将第一层设置在第二层“上”意味着第一层可与第二层直接接触或者第一层与第二层分开,例如有第三层设置在第一层和第二层之间。

[0074] 参考图3,在一种实施方式中,低摩擦涂层120可进一步包含设置在偶联剂层180和聚合物层170之间的界面层190。界面层190可包含与偶联剂层180中一种或多种化学组合物结合的聚合物层170中的一种或多种化学组合物。在这种实施方式中,偶联剂层和聚合物层的界面形成界面层190,其中在聚合物化学组合物和偶联剂之间产生结合。但是应理解,在一些实施方式中,在偶联剂层180和聚合物层170的界面处可能不存在如图2中所述的聚合物与偶联剂互相发生化学结合的明显的层。

[0075] 施涂于玻璃体102的低摩擦涂层120可具有小于约100微米或甚至小于或等于约1微米的厚度。在一些实施方式中,低摩擦涂层120的厚度可小于或等于约100纳米。在另一些实施方式中,低摩擦涂层120的厚度可小于约90纳米、小于约80纳米、小于约70纳米、小于约60纳米、小于约50纳米、或甚至小于约25纳米。在一些实施方式中,低摩擦涂层120在整个玻璃体102上的厚度可能不是均匀的。例如,因为使玻璃体102接触一种或多种形成低摩擦涂层120的涂层溶液的工艺,经涂覆的玻璃容器100在一些区域中具有较厚的低摩擦涂层120。在一些实施方式中,低摩擦涂层120可具有不均匀的厚度。例如,经涂覆的玻璃容器100的不

同区域可具有不同的涂层厚度,这样可以促进在选定区域的保护。

[0076] 在包含至少两个层(例如聚合物层170、界面层190、和/或偶联剂层180)的一些实施方式中,各层的厚度可小于约100微米或甚至小于或等于约1微米。在一些实施方式中,各层的厚度可小于或等于约100纳米。在另一些实施方式中,各层的厚度可小于约90纳米、小于约80纳米、小于约70纳米、小于约60纳米、小于约50纳米、或甚至小于约25纳米。

[0077] 如本文所述,在一些实施方式中,低摩擦涂层120包含偶联剂。偶联剂可改善聚合物化学组合物与玻璃体102的粘合或结合,通常设置在玻璃体102和聚合物化学组合物之间,或者与聚合物化学组合物混合。如本文所用的“粘合”是指,对经涂覆的玻璃容器施加处理如热处理之前和之后,该低摩擦涂层的粘合或结合的强度。热处理包括但不限于高压釜处理、去除热原、冻干等。

[0078] 在一种实施方式中,偶联剂可包含至少一种硅烷化学组合物。如本文所用,“硅烷”化学组合物是包含硅烷部分的任何化学组合物,包括官能性有机硅烷,以及由水溶液中的硅烷形成的硅醇。偶联剂中的硅烷化学组合物可以是芳族或脂族的。在一些实施方式中,至少一种硅烷化学组合物可包含胺部分,例如伯胺部分或仲胺部分。此外,偶联剂可包含这些硅烷的水解产物和/或低聚物,例如由一种或多种硅烷化学组合物形成的一种或多种倍半硅氧烷化学组合物。倍半硅氧烷化学组合物可包含完全笼式结构、部分笼式结构、或无笼式结构。

[0079] 偶联剂可包含任意数量的不同的化学组合物,例如一种化学组合物、两种不同的化学组合物、或超过两种不同的化学组合物,包括由超过一种单体化学组合物形成的低聚物。在一种实施方式中,偶联剂可包含下述物质的至少一种:(1)第一硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物,和(2)由至少第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物低聚形成的化学组合物。在另一种实施方式中,偶联剂包含第一硅烷和第二硅烷。如本文所用,“第一”硅烷化学组合物和“第二”硅烷化学组合物是具有不同化学组成的硅烷。第一硅烷化学组合物可以是芳族或脂族的化学组合物,可任选地包含胺部分,可任选地是烷氧基硅烷。类似地,第二硅烷化学组合物可以是芳族或脂族的化学组合物,可任选地包含胺部分,可任选地是烷氧基硅烷。

[0080] 例如在一种实施方式中,只施加一种硅烷化学组合物作为偶联剂。在这样的一种实施方式中,偶联剂可包含硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物。

[0081] 在另一种实施方式中,可施加多种硅烷化学组合物作为偶联剂。在这样的一种实施方式中,偶联剂可包含下述物质的至少一种:(1)第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物的混合物,和(2)由至少第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物低聚形成的化学组合物。

[0082] 参考上述实施方式,第一硅烷化学组合物和/或第二硅烷化学组合物可以是芳族化学组合物。如本文所用,芳族化学组合物包含一个或多个苯系六碳环特征和相关有机部分。芳族硅烷化学组合物可以是烷氧基硅烷,例如但不限于二烷氧基硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物,或者三烷氧基硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物。在一些实施方式中,芳族硅烷可包含胺部分,可以是包含胺部分的烷氧基硅烷。在另一种实施方式中,芳族硅烷化学组合物可以是芳族烷氧基硅烷化学组合物、芳族酰氧基硅烷化学组合物、芳族卤代硅烷化学组合物、或芳族氨基硅烷化学组合物。在另一种实施方式中,芳族硅烷化

学组合物可选自下组：氨基苯基、3-(间-氨基苯氧基)-丙基、N-苯基氨基丙基、或(氯代甲基)苯基取代的烷氧基、酰氧基、卤素、或氨基硅烷。例如，芳族烷氧基硅烷可以是但并不限于氨基苯基三甲氧基硅烷(本文中有时称为“APhTMS”)、氨基苯基二甲氧基硅烷、氨基苯基三乙氧基硅烷、氨基苯基二乙氧基硅烷、3-(间-氨基苯氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(间-氨基苯氧基)丙基二甲氧基硅烷、3-(间-氨基苯氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(间-氨基苯氧基)丙基二乙氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基二甲氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基氨基丙基二乙氧基硅烷、其水解产物、或其低聚的化学组合物。在一种示例性实施方式中，芳族硅烷化学组合物可以是氨基苯基三甲氧基硅烷。

[0083] 同样参考上述实施方式，第一硅烷化学组合物和/或第二硅烷化学组合物可以是脂族化学组合物。如本文所用，脂族化学组合物是非芳族的，例如具有开放链结构的化学组合物，例如但并不限于烷烃、烯烃和炔烃。例如在一些实施方式中，偶联剂可包含为烷氧基硅烷的化学组合物，可以是脂族烷氧基硅烷，例如但并不限于二烷氧基硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物，或者三烷氧基硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物。在一些实施方式中，脂族硅烷可包含胺部分，可以是包含胺部分的烷氧基硅烷，例如氨基烷基三烷氧基硅烷。在一种实施方式中，脂族硅烷化学组合物可选自下组：3-氨基丙基、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基、乙烯基、甲基、N-苯基氨基丙基、(N-苯基氨基)甲基、N-(2-乙烯基苄基氨基乙基)-3-氨基丙基取代的烷氧基、酰氧基、卤素、或氨基硅烷、其水解产物、或其低聚物。氨基烷基三烷氧基硅烷包括但并不限于3-氨基丙基三甲氧基硅烷(本文中有时称为“GAPS”)、3-氨基丙基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基二乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二乙氧基硅烷、其水解产物、及其低聚的化学组合物。在另一些实施方式中，脂族烷氧基硅烷化学组合物可以不包含胺部分，例如烷基三烷氧基硅烷或烷基二烷氧基硅烷。这些烷基三烷氧基硅烷或烷基二烷氧基硅烷包括但并不限于乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基二乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、其水解产物、或其低聚的化学组合物。在一种示例性实施方式中，脂族硅烷化学组合物是3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0084] 已经发现，由不同化学组合物的组合、尤其是硅烷化学组合物的组合形成偶联剂能改善低摩擦涂层120的热稳定性。例如已经发现，芳族硅烷和脂族硅烷的组合(如上所述的那些)能改善低摩擦涂层的热稳定性，从而生产出在升高的温度下进行了热处理之后仍然能保持其机械性质例如摩擦系数和粘合性能的涂层。因此在一种实施方式中，偶联剂包含芳族和脂族硅烷的组合。在这些实施方式中，脂族硅烷相对于芳族硅烷的比值(脂族：芳族)可约为1:3至1:0.2。若偶联剂包含两种或更多种化学组合物，例如至少脂族硅烷和芳族硅烷，则这两种化学组合物的重量比可以是任何比值，例如第一硅烷化学组合物相对于第二硅烷化学组合物的重量比(第一硅烷：第二硅烷)约为0.1:1至10:1。例如在一些实施方式中，该比值可约为0.5:1至2:1，例如2:1、1:1、0.5:1。在一些实施方式中，偶联剂可包含多种脂族硅烷和/或多种芳族硅烷的组合，可以在一个或多个步骤中与有机或无机填料一起或者在不使用填料的条件下施涂于玻璃容器。在一些实施方式中，偶联剂包含由脂族和芳族硅烷形成的低聚物，例如倍半硅氧烷。

[0085] 在一种示例性实施方式中,第一硅烷化学组合是芳族硅烷化学组合,第二硅烷化学组合是脂族硅烷化学组合。在一种示例性实施方式中,第一硅烷化学组合是包含至少一个胺部分的芳族烷氧基硅烷化学组合,第二硅烷化学组合是包含至少一个胺部分的脂族烷氧基硅烷化学组合。在另一种示例性实施方式中,偶联剂包含一种或多种硅烷化学组合的低聚物,其中该低聚物是倍半硅氧烷化学组合,并且至少一种硅烷化学组合包含至少一个芳族部分和至少一个胺部分。在一种具体的示例性实施方式中,第一硅烷化学组合是氨基苯基三甲氧基硅烷,第二硅烷化学组合是3-氨基丙基三甲氧基硅烷。芳族硅烷相对于脂族硅烷的比值可约为1:1。在另一种具体的示例性实施方式中,偶联剂包含由氨基苯基三甲氧基和3-氨基丙基三甲氧基形成的低聚物。在另一种实施方式中,偶联剂可同时包含氨基苯基三甲氧基和3-氨基丙基三甲氧基的混合物以及由它们形成的低聚物。

[0086] 在另一种实施方式中,偶联剂可包含氨基烷基倍半硅氧烷的化学组合。在一种实施方式中,偶联剂包含氨基丙基倍半硅氧烷 (APS) 低聚物 (可作为水溶液从格乐斯特公司 (Gelest) 购买)。

[0087] 在一种实施方式中,芳族硅烷化学组合是氯代硅烷化学组合。

[0088] 在另一种实施方式中,偶联剂可包含是氨基烷氧基硅烷的经水解的类似物的化学组合,例如但并不限于 (3-氨基丙基) 硅烷三醇、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-硅烷三醇和/或其混合物。

[0089] 在另一种实施方式中,偶联剂可以是无机材料,例如金属和/或陶瓷膜。用作偶联剂的合适无机材料的非限制性例子包括钛酸盐、锆酸盐、锡、钛和/或其氧化物。

[0090] 在一种实施方式中,通过浸没工艺与稀释的偶联剂接触,从而将偶联剂施涂于玻璃体102的外表面108。在施涂于玻璃体102时,可将偶联剂与溶剂混合。在另一种实施方式中,可通过喷枪或其他合适的装置将偶联剂施涂于玻璃体102。然后可将具有偶联剂的玻璃体102在大约120℃干燥约15分钟,或者足以使玻璃容器壁104的外表面108上存在的水和/或其他有机溶剂释放的任意时间和温度。

[0091] 参考图2,在一种实施方式中,偶联剂作为偶联剂层180设置于玻璃容器上,且作为溶液施涂,该溶液包含与水 and 有机溶剂 (例如但并不限于甲醇) 中的至少一种混合的约0.5重量%的第一硅烷和约0.5重量%的第二硅烷 (总计1重量%的硅烷)。但是应理解,该溶液中的硅烷总浓度可大于或小于约1重量%,例如约0.1-10重量%、约0.3-5.0重量%、或约0.5-2.0重量%。例如在一种实施方式中,有机溶剂相对于水的重量比 (有机溶剂:水) 可约为90:10至10:90,在一种实施方式中可约为75:25。硅烷相对于溶剂的重量比会影响偶联剂层的厚度,若偶联剂溶液中的硅烷化学组合物的百分比增大,则偶联剂层180的厚度将增大。但是应理解,其他变量也会影响偶联剂层180的厚度,例如但并不限于浸涂工艺的细节,例如从浴中取出的速度。例如,若取出速度较快,则会形成较薄的偶联剂层180。

[0092] 在另一种实施方式中,偶联剂层180可作为包含0.1体积%的可商购的氨基丙基倍半硅氧烷低聚物的溶液施涂。可使用其他浓度的偶联剂层溶液,包括但并不限于0.01-10.0体积%的氨基丙基倍半硅氧烷低聚物溶液。

[0093] 如本文所述,低摩擦涂层也包含聚合物化学组合。聚合物化学组合可以是热稳定的聚合物或聚合物混合物,例如但并不限于聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚砜、聚醚醚酮、聚

醚酰亚胺、聚酰胺、聚苯基、聚苯并噻唑、聚苯并噁唑、聚联噻唑 (polybisthiazole)、以及包含或不包含有机或无机填料的多芳杂环聚合物。聚合物化学组合物可由其他热稳定的聚合物形成,例如在200–400℃ (包括250℃、300℃和350℃) 范围内的温度下不降解的聚合物。施涂这些聚合物时可使用或不使用偶联剂。

[0094] 在一种实施方式中,聚合物化学组合物是聚酰亚胺化学组合物。若低摩擦涂层120包含聚酰亚胺,则该聚酰亚胺组合物可源自聚酰胺酸,其通过单体的聚合作用在溶液中形成。一种这样的聚酰胺酸是 Novastrat®800 (可从尼克索夫公司 (NeXolve) 商购)。固化步骤使聚酰胺酸亚胺化形成聚酰亚胺。聚酰胺酸可由二胺单体 (例如二胺) 和酐单体 (例如二酐) 的反应形成。如本文所用,将聚酰亚胺单体描述成二胺单体和二酐单体。但是应理解,虽然二胺单体包含两个胺部分,但是在以下说明中,任何包含至少两个胺部分的单体都适合用作二胺单体。类似地应理解,虽然二酐单体包含两个酐部分,但是在以下说明中,任何包含至少两个酐部分的单体都适合用作二酐单体。酐单体的酐部分与二胺单体的胺部分之间的反应形成聚酰胺酸。因此如本文所用,由具体单体聚合形成的聚酰亚胺化学组合物是指在由这些具体形成的聚酰胺酸的亚胺化作用之后形成的聚酰亚胺。一般来说,酐单体和二胺单体的总摩尔比可约为1:1。虽然聚酰亚胺可由仅仅两种不同的化学组合物 (一种酐单体和一种二胺单体) 形成,但是可将至少一种酐单体聚合并将至少一种二胺单体聚合以形成聚酰亚胺。例如,可将一种酐单体和两种不同的二胺单体聚合。可使用任意数量的单体种类的组合。此外,一种酐单体相对于不同酐单体、或者一种或多种二胺单体相对于不同二胺单体的比值可以是任意比值,例如约为1:0.1至0.1:1,例如约为1:9、1:4、3:7、2:3、1:1、3:2、7:3、4:1或1:9。

[0095] 与二胺单体一起形成聚酰亚胺的酐单体可包含任何酐单体。在一种实施方式中,酐单体包含二苯甲酮结构。在一种示例性的实施方式中,可使用二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧二酐作为形成聚酰亚胺的至少一种酐单体。在一种实施方式中,二胺单体可具有蒽结构、菲结构、茈结构、或戊省结构,包括上述二酐的取代形式。

[0096] 与酐单体一起形成聚酰亚胺的二胺单体可包含任何二胺单体。在一种实施方式中,二胺单体包含至少一个芳族环部分。图4和5示出可与一种或多种选择的酐单体一起形成包含聚合物化学组合物的聚酰亚胺的二胺单体的一些例子。二胺单体可具有将两个芳族环部分连接在一起的一个或多个碳分子,如图4中所示,其中图5的R对应于包含一种或多个碳原子的烷基部分。或者,二胺单体可具有两个芳族环部分,它们直接连接而不是被至少一个碳分子分开,如图5中所示。二胺单体可具有一个或多个烷基部分,在图4和5中用R'和R''表示。例如在图4和5中,R'和R''可表示烷基部分例如甲基、乙基、丙基、或丁基部分,其连接于一个或多个芳族环部分。例如,二胺单体可具有两个芳族环部分,其中每个芳族环部分都具有与其连接的并且与连接于芳族环部分的胺部分相邻的烷基部分。应理解,图4和5中的R'和R''可以是相同的化学部分或者可以是不同的化学部分。或者,在图4和5中,R'和/或R''可以不表示任何原子。

[0097] 两种不同的二胺单体化学组合物可形成聚酰亚胺。在一种实施方式中,第一二胺单体包含两个芳族环部分,它们直接连接而不是被连接碳分子分开,第二二胺单体包含两个芳族环部分,它们与至少一个连接这两个芳族环部分的碳原子相连。在一种示例性实施方式中,第一二胺单体、第二二胺单体、和酐单体的摩尔比 (第一二胺单体:第二二胺单体:

酞单体) 约为0.465:0.035:0.5。但是, 第一二胺单体和第二二胺单体的比值可以在约0.01:0.49至0.40:0.10的范围内变化, 同时酞单体比值保持约为0.5。

[0098] 在一种实施方式中, 聚酰亚胺由至少第一二胺单体、第二二胺单体、和酞单体聚合形成, 其中第一和第二二胺单体是不同的化学组合物。在一种实施方式中, 酞单体是二苯甲酮, 第一二胺单体包含两个直接结合在一起的芳族环, 第二二胺单体包含两个与至少一个连接第一和第二芳族环的碳分子结合在一起的芳族环。第一二胺单体、第二二胺单体、和酞单体的摩尔比(第一二胺单体:第二二胺单体:酞单体)可约为0.465:0.035:0.5。

[0099] 在一种示例性实施方式中, 第一二胺单体邻-联甲苯胺, 第二二胺单体是4,4'-亚甲基-二(2-甲基苯胺), 酞单体是二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧二酞。第一二胺单体、第二二胺单体、和酞单体的摩尔比(第一二胺单体:第二二胺单体:酞单体)可约为0.465:0.035:0.5。

[0100] 在一些实施方式中, 可由以下一种或多种物质聚合形成聚酰亚胺: 二环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧二酞、环戊烷-1,2,3,4-四羧1,2:3,4-二酞、二环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧二酞, 4arH, 8acH)-十氢-1t, 4t:5c, 8c-二甲桥萘-2t, 3t, 6c, 7c-四羧2,3:6,7-二酞、2c, 3c, 6c, 7c-四羧2,3:6,7-二酞、5-内-羧甲基二环[2.2.1]-庚烷-2-外,3-外,5-外-三羧酸2,3:5,5-二酞、5-(2,5-二氧化代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酞、二(氨基甲基)二环[2.2.1]庚烷的异构体、或4,4'-亚甲基二(2-甲基环己基胺)、均苯四甲酸二酞(PMDA) 3,3',4,4'-联苯二酞(4,4'-BPDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮(4,4'-BTDA)、3,3',4,4'-氧二邻苯二甲酸酞(4,4'-ODPA)、1,4-二(3,4-二羧基-苯氧基)苯二酞(4,4'-HQDPA)、1,3-二(2,3-二羧基-苯氧基)苯二酞(3,3'-HQDPA)、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基苯基)-异亚丙基二酞(4,4'-BPADA)、4,4'-(2,2,2-三氟-1-五氟苯基亚乙基)二邻苯二甲酸二酞(3FDA)、4,4'-氧二苯胺(ODA)、间-亚苯基二胺(MPD)、对-亚苯基二胺(PPD)、间-甲苯二胺(TDA)、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯(1,4,4-APB)、3,3'-(间-亚苯基二(氧基))二苯胺(APB)、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷(DMMDA)、2,2'-二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷(BAPP)、1,4-环己烷二胺2,2'-二[4-(4-氨基-苯氧基)苯基]六氟异亚丙基(4-BDAF)、6-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满(DAPI)、马来酞(MA)、柠康(Citraconicky酞(CA)、纳迪克(Nadic)酸酞(NA)、4-(苯基乙炔基)-1,2-苯二羧酸酞(PEPA)、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺(DABA)、4,4'-(六氟异亚丙基)二-邻苯二甲酸酞(6-FDA)、均苯四甲酸二酞、二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧二酞、3,3',4,4'-联苯四羧二酞、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酞、茱-3,4,9,10-四羧二酞、4,4'-氧二邻苯二甲酸酞、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酞、4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)二(邻苯二甲酸酞)、1,4,5,8-萘四羧二酞、2,3,6,7-萘四羧二酞、以及美国专利第7619042号、美国专利第8053492号、美国专利第4880895号、美国专利第6232428号、美国专利第4595548号、W0公开第2007/016516号、美国专利公开第2008/0214777号、美国专利第6444783号、美国专利第6277950号和美国专利第4680373号中所述的那些材料。图6示出可用于形成施涂于玻璃体102的聚酰亚胺涂层的一些合适单体的化学结构。在另一种实施方式中, 形成聚酰亚胺的聚酰胺酸溶液可包含聚(均苯四甲酸二酞-共聚-4,4'-氧二苯胺)酰胺酸(可从奥德里奇(Aldrich)公司商购)。

[0101] 在另一种实施方式中, 聚合物化学组合物可包含氟聚合物。氟聚合物可以是其中两种单体都高度氟化的共聚物。氟聚合物的一些单体可以是氟乙烯。在一种实施方式中, 聚合物化学组合物包含无定形氟聚合物, 例如但不限于特氟隆(Teflon) AF(可从杜邦

(DuPont) 公司商购)。在另一种实施方式中, 聚合物化学组合物包含全氟烷氧基 (PFA) 树脂颗粒, 例如但不限于特氟隆 PFA TE-7224 (可从杜邦公司商购)。

[0102] 在另一种实施方式中, 聚合物化学组合物可包含硅酮树脂。硅酮树脂可以是由通式为  $R_nSi(X)_mO_y$  的支化笼状低聚硅氧烷形成的高度支化的三维聚合物, 其中 R 是非反应性取代基, 通常是甲基或苯基, X 是 OH 或 H。虽然不希望受限于理论, 但发明人相信, 树脂的固化通过 Si-OH 部分的缩合反应形成 Si-O-Si 键而发生。硅酮树脂可具有四种可能的官能硅氧烷单体部分中的至少一种, 这四种包括 M-树脂、D-树脂、T-树脂、和 Q-树脂, 其中 M-树脂是指具有通式  $R_3SiO$  的树脂, D-树脂是指具有通式  $R_2SiO_2$  的树脂, T-树脂是指具有通式  $RSiO_3$  的树脂, Q-树脂是指具有通式  $SiO_4$  的树脂 (熔凝石英)。在一些实施方式中, 树脂由 D 和 T 单元制成 (DT 树脂) 或由 M 和 Q 单元制成 (MQ 树脂)。在另一些实施方式中, 也可采用其他的组合 (MDT、MTQ、QDT)。

[0103] 在一种实施方式中, 聚合物化学组合物包含苯基甲基硅酮树脂, 原因是它们的热稳定性大于甲基或苯基硅酮树脂。在聚合物化学组合物中, 硅酮树脂中苯基相对于甲基部分的比值可以变化。在一种实施方式中, 苯基相对于甲基的比值约为 1.2。在另一种实施方式中, 苯基相对于甲基的比值约为 0.84。在另一些实施方式中, 苯基相对于甲基部分的比值可约为 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.3、1.4 或 1.5。在一种实施方式中, 硅酮树脂是 DC255 (可从道康宁 (Dow Corning) 公司商购)。在另一种实施方式中, 硅酮树脂是 DC806A (可从道康宁公司商购)。在另一些实施方式中, 聚合物化学组合物可包含任意 DC 系列树脂 (可从道康宁公司商购), 以及/或者 Hardsil 系列 AP 和 AR 树脂 (可从 Gelest 公司商购)。使用硅酮树脂时可以不使用偶联剂, 或可使用偶联剂。

[0104] 在另一种实施方式中, 聚合物化学组合物可包含基于倍半硅氧烷的, 例如但不限于 T-214 (可从霍尼韦尔 (Honeywell) 公司商购)、SST-3M01 (可从格乐斯特公司 (Gelest) 商购)、POSS Imiclear (可从混合塑料公司 (Hybrid Plastics) 商购)、和 FOX-25 (可从道康宁公司 (Dow-Corning) 商购)。在一种实施方式中, 聚合物化学组合物可包含硅醇部分。

[0105] 再参考图 1 和 2, 低摩擦涂层 120 可在多级工艺中施涂, 其中使玻璃体 102 接触偶联剂溶液以形成偶联剂层 180 (如上所述), 干燥, 然后接触聚合物化学组合物溶液, 例如聚合物或聚合物前体溶液, 例如通过浸没工艺, 或者, 聚合物化学组合物层 170 可通过喷枪或其他合适装置施涂, 干燥, 然后高温固化。或者, 若不使用偶联剂层 180, 则可将聚合物层 170 的聚合物化学组合物直接施涂于玻璃体 102 的外表面 108。在另一种实施方式中, 可将聚合物化学组合物和偶联剂混合在低摩擦涂层 120 中, 可以在单一涂覆步骤中将包含聚合物化学组合物和偶联剂的溶液施涂于玻璃体 102。

[0106] 在一种实施方式中, 聚合物化学组合物包含聚酰胺亚胺, 其中将聚酰胺酸溶液施涂于偶联剂层 180 上。在另一些实施方式中, 可使用聚酰胺酸衍生物, 例如聚酰胺酸盐、聚酰胺酸酯等。在一种实施方式中, 聚酰胺酸溶液可包含 1 体积% 的聚酰胺酸和 99 体积% 的有机溶剂的混合物。有机溶剂可包含甲苯和至少一种下述物质溶剂或其混合物的混合物: N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、和 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)。在一种实施方式中, 有机溶剂溶液包含约 85 体积% 的 DMAc、DMF 和 NMP 中至少一种, 以及约 15 体积% 的甲苯。但是, 可使用其他合适的有机溶剂。然后可将经涂覆的玻璃容器 100 在约 150°C 干燥约 20 分钟, 或者足以充分释放低摩擦涂层 120 中存在的有机溶剂的任何时间和温度。



[0107] 在层状的低摩擦涂层的实施方式中,在玻璃体102接触偶联剂以形成偶联剂层180并接触聚酰胺酸溶液以形成聚合物层170之后,可将经涂覆的玻璃容器100高温固化。经涂覆的玻璃容器100可以在300℃固化约30分钟或更短时间,或者可以在高于300℃(例如至少320℃、340℃、360℃、380℃、或400℃)的温度下固化更短时间。发明人相信,不受理论的限制,固化步骤通过羧酸部分与酰胺部分的反应使得聚合物层170中的聚酰胺酸亚胺化以形成包含聚酰亚胺的聚合物层170。固化还能促进聚酰亚胺与偶联剂之间的结合。然后使经涂覆的玻璃容器100冷却到室温。

[0108] 此外,不受理论的限制,发明人相信,偶联剂和/或聚合物化学组合物的固化释放出挥发性材料,例如水和其他有机分子。因此,对于用作容器的玻璃体,当对其进行热处理(例如去除热原)或接触其所包装的材料(例如药物)时,在固化过程中释放的这些挥发性材料就不会存在了。应理解,本文所述的固化工艺不同于本文所述的其他热处理,例如与药物包装工业中的工艺类似或相同的那些热处理,例如本文所述的用于确定热稳定性的去除热原或热处理。

[0109] 可施涂低摩擦涂层120的玻璃容器可由多种不同的玻璃组合物形成。玻璃制品的具体组成可根据具体应用选择,使得玻璃具有所需的一组物理性质。

[0110] 玻璃容器可由热膨胀系数约为 $25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 至 $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的玻璃组合物形成。例如在本文所述的一些实施方式中,玻璃体102由适合于通过离子交换强化的碱金属铝硅酸盐玻璃组合物形成。这些组合物通常包含以下组合:SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、至少一种碱土金属氧化物、以及一种或多种碱金属氧化物(例如Na<sub>2</sub>O和/或K<sub>2</sub>O)。在一些这样的实施方式中,玻璃组合物可不含硼及含硼化合物。在另一些实施方式中,玻璃组合物可进一步包含少量的一种或多种额外的氧化物,例如SnO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ZnO、TiO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等。可加入这些组分作为澄清剂和/或进一步提高玻璃组合物的化学耐久性。在另一种实施方式中,玻璃表面可包含金属氧化物涂层,其包含SnO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、ZnO、TiO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等。

[0111] 在本文所述的一些实施方式中,例如通过离子交换进行强化的玻璃体102,本文称为“经离子交换的玻璃”。例如,玻璃体102可具有大于或等于约300兆帕或者甚至大于或等于约350兆帕的压缩应力。在一些实施方式中,压缩应力可在约300–900兆帕的范围内。但是应理解,在一些实施方式中,玻璃中的压缩应力可小于300兆帕或大于900兆帕。在一些实施方式中,玻璃体102可具有大于或等于20微米的层深度。在一些这样的实施方式中,层深度可大于50微米或者甚至大于或等于75微米。在另一些实施方式中,层深度可等于或大于100微米。可在保持约350–500℃温度的熔融盐浴中进行离子交换强化。要实现所需的压缩应力,可将玻璃容器(未经涂覆)浸入盐浴中保持小于约30小时或者甚至小于约20小时。例如在一种实施方式中,将玻璃容器浸入450℃的100%的KNO<sub>3</sub>盐浴中保持约8小时。

[0112] 在一种具体的示例性实施方式中,可由2012年10月25日提交的、转让给康宁(Corning, Incorporated)公司的、题为“具有改善的化学和机械耐久性的玻璃组合物(Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability)”的待审查美国专利申请序列第13/660894号中的可离子交换的玻璃组合物形成玻璃体102。

[0113] 但是应理解,本文所述的经涂覆的玻璃容器100可由其他玻璃组合物形成,包括但不限于可离子交换的玻璃组合物和不可离子交换的玻璃组合物。例如在一些实施方式中,可由1B型玻璃组合物(例如Schott 1B型铝硅酸盐玻璃)形成玻璃容器。

[0114] 在本文所述的一些实施方式中,玻璃制品可由符合药物用玻璃标准的玻璃组合物形成,所述标准由诸如USP(美国药典)、EP(欧洲药典)和JP(日本药典)的管理机构根据其耐水解性颁布。根据USP 660和EP 7,硼硅酸盐玻璃符合I型标准,通常用于胃肠外药物包装。硼硅酸盐玻璃的一些例子包括但并不限于Corning®Pyrex®7740、7800和Wheaton 180、200和400,Schott Duran,Schott Fiolar, KIMAX®N-51A, Gerresheimer GX-51Flint等。钠钙玻璃符合III型标准,可用于包装随后溶解以制备溶液或缓冲液的干粉。III型玻璃也适合于包装证明对碱不敏感的液体制剂。III型钠钙玻璃的一些例子包括Wheaton 800和900。脱碱的钠钙玻璃具有较高水平的氢氧化钠和氧化钙并符合II型标准。这些玻璃的耐浸析性小于I型玻璃,但大于III型玻璃。II型玻璃可用于保质期内pH保持小于7的产品。例子包括经硫酸铵处理的钠钙玻璃。这些药物用玻璃具有不同的化学组成,线性热膨胀系数(CTE)在 $20-85 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 范围内。

[0115] 当本文所述的经涂覆的玻璃制品是玻璃容器时,经涂覆的玻璃容器100的玻璃体102可采取各种不同的形式。例如,本文所述的玻璃体可用于形成经涂覆的玻璃容器100,例如小瓶、安瓿、药筒、注射器瓶体和/或用于储存药物组合物的任何其他玻璃容器。此外,可以在涂覆之前对玻璃容器进行化学强化,从而进一步改善玻璃容器的机械耐久性。因此应理解,在至少一种实施方式中,在施涂低摩擦涂层之前可对玻璃容器进行离子交换强化。或者,在涂覆之前,可采用如美国专利第7201965号中所述的其他强化方法,例如热回火、火焰抛光、和层压,来强化玻璃。

[0116] 在一种实施方式中,偶联剂包含硅烷化学组合物,例如烷氧基硅烷,其可改善聚合物化学组合物与玻璃体的粘合。不受理论的限制,发明人相信,烷氧基硅烷分子在水中快速水解形成单独的单体、环状低聚物、和大的分子内环状物。在多种实施方式中,可通过硅烷种类、浓度、pH、温度、储存条件、和时间来确定对占优势类别的控制。例如,在水溶液中的低浓度条件下,氨基丙基三烷氧基硅烷(APS)可以是稳定的,并形成三硅醇单体和非常低分子量的低聚环状物。

[0117] 仍然不受理论限制,发明人相信,一种或多种硅烷化学组合物与玻璃体的反应可涉及若干步骤。如图31中所示,在一些实施方式中,在硅烷化学组合物的水解之后,可形成反应性的硅醇部分,其可与其他硅醇部分(例如位于基材如玻璃体表面上的那些硅醇部分)缩合。第一和第二可水解部分水解之后,可引发缩合反应。在一些实施方式中,可通过使用新鲜溶液、醇溶剂、稀释,以及通过仔细选择pH范围,从而控制朝向自缩合的趋势。例如,硅烷三醇在pH 3-6时最稳定,但在pH7-9.3时快速缩合,硅醇单体的部分缩合会生成倍半硅氧烷。如图31中所示,所形成类别的硅醇部分会与基材上的硅醇形成氢键,在干燥或固化过程中,随着水的去除,会与基材形成共价键。例如,中等固化周期(110°C保持15分钟)会产生保持游离形式的硅醇部分,并和任意的硅烷有机官能团一起与随后的顶涂层结合,提供改善的粘合。

[0118] 在一些实施方式中,偶联剂的一种或多种硅烷化学组合物可包含胺部分。仍然不受理论的限制,发明人相信,这种胺部分会作为水解和共缩聚中的碱催化剂,提高具有胺部分的硅烷在玻璃表面上的吸附速率。它还会在水溶液中产生高的pH(9.0-10.0),从而调节玻璃表面并增加表面硅醇部分的密度。与水与质子溶剂的强烈相互作用保持了具有胺部分的硅烷化学组合物(如APS)的溶解性和稳定性。

[0119] 在一种示例性实施方式中,玻璃体可包含经离子交换的玻璃,偶联剂可以是硅烷。在一些实施方式中,低摩擦涂层与经离子交换的玻璃体的粘合可强于低摩擦涂层与未经离子交换的玻璃体的粘合。发明人相信,不受理论的限制,与未经离子交换的玻璃相比,经离子交换的玻璃若干方面中的任一方面都可促进结合和/或粘合。首先,经离子交换的玻璃可具有提高的化学/水解稳定性,从而影响偶联剂的稳定性和/或其与玻璃表面的粘合。在潮湿和/或升高温度条件下,未经离子交换的玻璃通常具有较差的水解稳定性,碱金属会迁移离开玻璃体到达玻璃表面与偶联剂层(若存在)的界面处,或者甚至迁移到偶联剂层(若存在)之内。若碱金属迁移,如上所述,并且pH发生变化,则玻璃/偶联剂层界面处或偶联剂层本身之内的Si-O-Si键的水解会使偶联剂机械性质或其与玻璃的粘合变差。其次,当经离子交换的玻璃暴露于升高温度(例如400-450℃)的强氧化剂浴(例如亚硝酸钾浴)并取出时,玻璃表面上的有机化学组合物被除去,使其特别适合施涂硅烷偶联剂而不需要进一步清洁。例如,未经离子交换的玻璃可能需要进行额外的表面清洁处理,增加了该工艺的时间和成本。

[0120] 在一种示例性实施方式中,偶联剂可包含至少一种含有胺部分的硅烷,并且聚合物化学组合物可包含聚酰亚胺化学组合物。参考图32,不受理论的限制,发明人相信,这种胺部分和聚酰亚胺的聚酰胺酸前体之间的相互作用遵循逐步工艺。如图32中所示,第一步是在聚酰胺酸的羧基部分和胺部分之间形成聚酰胺酸盐。第二步盐热转化成酰胺部分。第三步是随着聚合物酰胺键的断开,酰胺部分进一步转化成酰亚胺部分。结果是变短的聚合物链(聚酰亚胺链)与偶联剂的胺部分产生共价酰亚胺连接,如图32中所示。

[0121] 综合参考图7和8,图7包括生产具有低摩擦涂层的经涂覆的玻璃容器100的方法的工艺流程图500,图8示出流程图中所述的工艺。在第一步502中,首先采用常规的成形和成型技术,将由可离子交换的玻璃组合物形成的玻璃管储料1000成形为玻璃容器900(在所示实施方式中具体是玻璃小瓶)。在步骤504中,使用机械化匣子装载机602将玻璃容器900装载到匣子604中。匣子装载机602可以是机械卡合装置,例如卡钳等,其能同时卡合多个玻璃容器。或者,卡合装置可利用真空系统来卡合玻璃容器900。匣子装载机602可与机器人臂或能相对于玻璃容器900和匣子604定位匣子装载机602的其他类似装置联合。

[0122] 在下一步骤506中,使用机械传送器例如传送带606、桥式起重机等将装载有玻璃容器900的匣子604传输到盒子装载区域。然后在步骤508中,将匣子604装载到盒子608中。盒子608的构造能固定多个匣子,从而能同时操作大量的玻璃容器。使用盒子装载机610将每个匣子604设置到盒子608中。盒子装载机610可以是机械卡合装置,例如卡钳等,其能同时卡合一个或多个匣子。或者,卡合装置可利用真空系统来卡合匣子604。盒子装载机610可与机器人臂或能相对于盒子608和匣子604定位盒子装载机610的其他类似装置联合。

[0123] 在下一步骤510中,将含有匣子604和玻璃容器900的盒子608传输到离子交换台,并装载到离子交换槽614内以便对玻璃容器900进行化学强化。使用盒子传输装置612将盒子608传输到离子交换台。盒子传输装置612可以是机械卡合装置,例如卡钳等,其能卡合盒子608。或者,卡合装置可利用真空系统来卡合盒子608。可使用桥式轨道系统,例如龙门起重机(gantry crane)等,将盒子传输装置612以及固定的盒子608从盒子装置区域自动传送到离子交换台。或者可使用机器人臂将盒子传输装置612以及固定的盒子608从盒子装置区域传送到离子交换台。在另一种实施方式中,可使用传送器将盒子传输装置612以及固定的

盒子608从盒子装载区域传送到离子交换台,然后使用机器人臂或桥式起重机从传送器传输到离子交换槽614。

[0124] 一旦盒子传输装置612以及固定的盒子位于离子交换台,就可对盒子608和其中所含的玻璃容器900进行预热,然后将盒子608和玻璃容器900浸入离子交换槽614中。可将盒子608预热到高于室温但小于或等于离子交换槽中熔融盐浴的温度。例如,可将玻璃容器预热到约300–500℃的温度。

[0125] 离子交换槽614中含有熔融盐浴616,例如熔融碱金属盐,例如 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_3$ 和/或其组合。在一种实施方式中,熔融盐浴是100%的熔融 $\text{KNO}_3$ ,其保持大于或等于约350℃但小于或等于约500℃的温度。但是应理解,也可使用具有不同的其他组成和/或温度的熔融碱金属盐浴来促进玻璃容器的离子交换。

[0126] 在步骤512中,在离子交换槽614中对玻璃容器900进行离子交换强化。具体来说,将玻璃容器浸入熔融盐中并保持足够长的时间,从而在玻璃容器900中实现所需的压缩应力和层深度。例如在一种实施方式中,可将玻璃容器900在离子交换槽614中保持足够长的时间,从而实现最大约为100微米的层深度以及至少约为300兆帕或者甚至为350兆帕的压缩应力。保持时间可小于30小时或者甚至小于20小时。但是应理解,玻璃容器在槽614中保持的时间可根据玻璃容器的组成、熔融盐浴616的组成、熔融盐浴616的温度、以及所需的层深度和所需的压缩应力而变化。

[0127] 对玻璃容器900进行了离子交换强化之后,使用盒子传输装置612以及机器人臂或桥式起重机,从离子交换槽614中取出盒子608和玻璃容器900。在从离子交换槽614中取出的过程中,将盒子608和玻璃容器900悬挂在离子交换槽614上方,绕水平轴旋转盒子608,从而将保留在玻璃容器900中的所有熔融盐倒空,回到离子交换槽614中。然后将盒子608转回其初始位置,使玻璃容器冷却,然后进行淋洗。

[0128] 然后使用盒子传输装置612将盒子608和玻璃容器900传输到淋洗台。这种传输可使用如上所述的机器人臂或桥式起重机完成,或者可使用自动传送器如传送带等完成。在下一步骤514中,使盒子608和玻璃容器900降至含有水浴620的淋洗槽618中,从玻璃容器900的表面除去所有多余的盐。可使用机器人臂、桥式起重机或能与盒子传输装置612联合的类似装置,将盒子608和玻璃容器900降至淋洗槽618中。然后从淋洗槽618中取出盒子608和玻璃容器900,悬挂在淋洗槽618上方,绕水平轴旋转盒子608,从而将保留在玻璃容器900中的所有淋洗水倒空,回到淋洗槽618中。在一些实施方式中,淋洗操作可进行多次,然后将盒子608和玻璃容器900移至下一加工台。

[0129] 在一种具体的实施方式中,将盒子608和玻璃容器900浸入水浴中至少两次。例如,可将盒子608浸入第一水浴中,随后浸入第二不同水浴中,以确保从玻璃制品的表面除去了所有的保留碱金属盐。可将来自第一水浴的水送至废水处理或蒸发器。

[0130] 在下一步骤516中,使用盒子装载器610从盒子608中取出匣子604。然后在步骤518中,使用匣子装载器602从匣子604中卸载玻璃容器900,并传输到洗涤台。在步骤520中,使用从喷嘴622射出的去离子水射流624洗涤玻璃容器。可使去离子水射流624与压缩空气混合。

[0131] 任选地在步骤521(图8中未显示)中,将玻璃容器900传输到检查台,在此处检查玻璃容器的瑕疵、碎片、变色等情况。

[0132] 在步骤522中,使用匣子装载器602将玻璃容器900传输到涂覆台,在此处将低摩擦涂层施涂到玻璃容器900。在一些实施方式中,低摩擦涂层的施涂可包括如上所述将偶联剂直接施涂于玻璃容器表面以及将聚合物化学组合物施涂于偶联剂。在这些实施方式中,将玻璃容器900部分浸入含有偶联剂628的第一浸槽626中,从而用偶联剂涂覆玻璃容器的外表面。或者可喷涂偶联剂。然后从第一浸槽626中取出玻璃容器并使偶联剂干燥。在一些实施方式中,例如偶联剂包含上述一种或多种硅烷化学组合物的一些实施方式中,可将玻璃容器900传送到烘箱,在此处以约120℃将玻璃容器900干燥15分钟。

[0133] 虽然图8中所示的工艺包括用偶联剂涂覆玻璃容器外侧的步骤,但应理解,这个步骤仅用于其中需要偶联剂的那些涂覆组合物。在不需要偶联剂的低摩擦涂层的另一些实施方式中,可省略施涂偶联剂的步骤。

[0134] 然后使用匣子装载器602将玻璃容器900传送到浸涂槽630。浸涂槽630充满聚合物化学组合物涂覆溶液632,其包含上述聚合物化学组合物。将玻璃容器至少部分浸入聚合物化学组合物涂覆溶液632中,从而将聚合物化学组合物涂覆到玻璃容器上,直接涂覆到玻璃容器900的外表面上或者涂覆到玻璃容器900上已经涂覆的偶联剂上。然后干燥聚合物化学组合物溶液以除去任意溶剂。在一种实施方式中,当聚合物化学组合物涂覆溶液包含上述 Novastrat®时,可通过将玻璃容器900传送到烘箱并以150℃加热玻璃容器20分钟来干燥涂覆溶液。一旦聚合物化学组合物涂层干燥,就可将玻璃容器900(任选地)再浸入聚合物化学组合物浸涂槽630中以施涂一层或更多层的额外的聚合物化学组合物。在一些实施方式中,聚合物化学组合物涂层施涂于容器的整个外表面,而在另一些实施方式中,低摩擦涂层仅施涂于容器的部分外表面。虽然偶联剂和聚合物化学组合物如本文所述在一些实施方式中以两个独立步骤施涂,但应理解,在另一种实施方式中,偶联剂和低摩擦涂层在单一步骤中施涂,例如当偶联剂和聚合物化学组合物组合成混合物时。

[0135] 一旦将聚合物化学组合物涂覆溶液632施涂于玻璃容器900,就可在玻璃容器900上固化聚合物化学组合物。固化工艺取决于在施涂工艺中施涂的聚合物化学组合物涂层的类型,可包括热固化涂层、用紫外光固化涂层、和/或其组合。在本文所述的一些实施方式中,聚合物化学组合物涂层包含聚酰亚胺,例如通过上述 Novastrat®800 聚酰胺酸涂覆溶液形成的聚酰亚胺,将玻璃容器900传送到烘箱,在此处以150℃至约350℃的温度加热约5-30分钟。从烘箱中取出玻璃容器之后,聚合物化学组合物涂层固化从而制备具有低摩擦涂层的经涂覆的玻璃容器。

[0136] 将低摩擦涂层施涂于玻璃容器之后,将经涂覆的玻璃容器100传输到包装工艺对容器进行填充以及/或者传输到额外的检查台。

[0137] 可在经涂覆的玻璃容器处于刚完成涂覆的情况(即,施涂涂层但未进行任何额外处理之后)下或者在一次或多次加工处理之后,对经涂覆的玻璃容器的各种性质(即,摩擦系数、水平压缩强度、4点弯曲强度)进行测量,例如所述加工处理与在药物填充线上进行的处理类似或相同,包括但并不限于洗涤、冻干、去除热原、高压釜处理等。

[0138] 去除热原是从物质中除去热原的工艺。可通过对样品施加热处理,将样品加热到升高的温度并保持一段时间,来对玻璃制品如药物包装进行去除热原。例如,去除热原可包括将玻璃容器加热到约250-380℃的温度并保持约30秒至72小时的时间,保持时间包括但不限于20分钟、30分钟、40分钟、1小时、2小时、4小时、8小时、12小时、24小时、48小时和72

小时。热处理之后,将玻璃容器冷却到室温。在药物工业中经常采用的一种常规的去热原条件是在约250℃的温度下热处理约30分钟。但是发明人设想,若采用更高的温度,则可缩短热处理的时间。可使上述经涂覆的玻璃容器在升高温度下保持一段时间。本文所述的升高温度和加热时间可足以对玻璃容器进行去热原,或者不足以对玻璃容器进行去热原。但是应理解,本文所述的一些温度和加热时间足以使经涂覆的容器(例如本文所述的经涂覆的玻璃容器)脱氢化。例如如本文所述,可使经涂覆的玻璃容器在约260℃、约270℃、约280℃、约290℃、约300℃、约310℃、约320℃、约330℃、约340℃、约350℃、约360℃、约370℃、约380℃、约390℃、或约400℃的温度下保持30分钟。

[0139] 如本文所用,冻干条件(即冷冻干燥)是指在样品中填充包含蛋白质的液体、随后在-100℃冷冻、然后在真空下在-15℃水升华20小时的工艺。

[0140] 如本文所用,高压釜条件是指在100℃对样品进行10分钟蒸汽清洗,然后使样品在121℃环境中保持20分钟,然后在121℃热处理30分钟。

[0141] 具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器的摩擦系数( $\mu$ )可小于由相同玻璃组合物形成的未经涂覆的玻璃容器表面的摩擦系数。摩擦系数( $\mu$ )是对两个表面之间摩擦的量化测量,是第一和第二表面的机械和化学性质(包括表面粗糙度)以及环境条件(例如但并不限于温度和湿度)的函数。如本文所用,对于经涂覆的玻璃容器100的摩擦系数测量值报告为第一玻璃容器(外直径约为16.00-17.00毫米)的外表面以及与第一玻璃容器相同的第二玻璃容器的外表面之间的摩擦系数,其中第一和第二玻璃容器具有相同的体以及相同的涂覆组合物(施涂时),在制造之前、制造过程中、和制造之后暴露于相同的条件。除非本文中有另外的指示,否则,摩擦系数是指用30牛的标称负荷在如本文所述的瓶叠瓶测试夹具上测量的摩擦系数最大值。但是应理解,在特定的施加负荷条件下表现出最大的摩擦系数的经涂覆的玻璃容器也在较低的负荷下表现出相同或更好(即更低)的最大摩擦系数。例如,若经涂覆的玻璃容器在50N的施加负荷条件下表现出等于或小于0.5的最大摩擦系数,则经涂覆的玻璃容器也将在25牛的施加负荷条件下表现出等于或小于0.5的最大摩擦系数。

[0142] 在本文所述的一些实施方式中,使用瓶叠瓶测试夹具测量(经涂覆的和未经涂覆的)玻璃容器的摩擦系数。测试夹具200如图9中所示。还可使用相同的设备来测量设置在夹具中的两个玻璃容器之间的摩擦力。瓶叠瓶测试夹具200包括以交叉构型排列的第一夹钳212和第二夹钳222。第一夹钳212包括固定于第一基座216的第一固定臂214。第一固定臂214固定于第一玻璃容器210并相对于第一夹钳212静止地固定第一玻璃容器210。类似地,第二夹钳222包括固定于第二基座226的第二固定臂224。第二固定臂224固定于第二玻璃容器220并相对于第二夹钳222静止地固定第二玻璃容器220。将第一玻璃容器210设置在第一夹钳212上,将第二玻璃容器220设置在第二夹钳222上,使得第一玻璃容器120的长轴和第二玻璃容器220的长轴彼此成大约90°角,并位于由x-y轴限定的水平平面上。

[0143] 将第一玻璃容器210设置成在接触点230与第二玻璃容器220接触。沿着与由x-y轴限定的水平平面正交的方向施加法向力。法向力可通过静态砝码(weight)或者在静止的第一夹钳212上施加于第二夹钳222的其他作用力施加。例如,可以在第二基座226上放置砝码并将第一基座216放置在稳定表面上,从而在接触点230处引发第一玻璃容器210和第二玻璃容器220之间的可测量的作用力。或者,可使用机械设备例如UMT(通用机械测试仪)机器

来施加作用力。

[0144] 第一夹钳212或第二夹钳222可沿着与第一玻璃容器210和第二玻璃容器220的长轴成45°角的方向彼此相对地移动。例如,可使第一夹钳212保持静止而第二夹钳222移动,使得第二玻璃容器220以x-轴方向在第一玻璃容器210上移动。R.L. 德罗萨 (R.L.De Rosa) 等在“用于铝硅酸盐玻璃表面的耐刮擦聚酰亚胺涂层 (Scratch Resistant Polyimide Coatings for Alumino Silicate Glass surfaces)”,The Journal of Adhesion,78: 113-127,2002中描述了类似的装置。为了测量摩擦系数,用测压元件 (load cell) 测量移动第二夹钳222所需的作用力以及施加于第一和第二玻璃容器210和220的法向力,并且将摩擦力与法向力的商 (quotient) 计算为摩擦系数。夹具在25℃和50%相对湿度的环境中操作。

[0145] 在本文所述的一些实施方式中,如上所述使用瓶叠瓶夹具测定,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器的摩擦系数小于或经类似涂覆的玻璃容器的约0.7。在另一些实施方式中,摩擦系数可小于或等于约0.6,或者甚至小于或等于约0.5。在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器的摩擦系数小于或等于约0.4或者甚至小于或等于约0.3。摩擦系数小于或等于约0.7的经涂覆的玻璃容器通常表现出改善的对摩擦破坏的1,并且因而具有改进的机械性质。例如,常规的玻璃容器 (没有低摩擦涂层) 可具有大于0.7的摩擦系数。

[0146] 在本文所述的一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器的摩擦系数小于由相同玻璃组合物形成的未经涂覆的玻璃容器表面的摩擦系数的至少20%。例如,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器的摩擦系数比由相同玻璃组合物形成的未经涂覆的玻璃容器的摩擦系数小至少20%、至少25%、至少30%、至少40%、或者甚至至少50%。

[0147] 在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在约260℃、约270℃、约280℃、约290℃、约300℃、约310℃、约320℃、约330℃、约340℃、约350℃、约360℃、约370℃、约380℃、约390℃、或约400℃的温度下保持30分钟之后,具有小于或等于约0.7的摩擦系数。在另一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在约260℃、约270℃、约280℃、约290℃、约300℃、约310℃、约320℃、约330℃、约340℃、约350℃、约360℃、约370℃、约380℃、约390℃、或约400℃的温度下保持30分钟之后,具有小于或等于约0.7 (即,小于或等于约0.6、小于或等于约0.5、小于或等于约0.4、或者甚至小于或等于约0.3) 的摩擦系数。在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器的摩擦系数在约260℃的温度下保持30分钟之后,其增大幅度不会超过约30%。在另一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器的摩擦系数在约260℃、约270℃、约280℃、约290℃、约300℃、约310℃、约320℃、约330℃、约340℃、约350℃、约360℃、约370℃、约380℃、约390℃、或约400℃的温度下保持30分钟之后,其增大幅度不会超过约30% (即,约25%、约20%、约15%、或者甚至约10%)。在另一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器的摩擦系数在约260℃、约270℃、约280℃、约290℃、约300℃、约310℃、约320℃、约330℃、约340℃、约350℃、约360℃、约370℃、约380℃、或者约400℃的温度下保持30分钟之后,其增大幅度不会超过约0.5 (即,约0.45、约0.4、约0.35、约0.3、约0.25、约0.2、约0.15、约0.1、或者甚至约0.5)。在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部



分经涂覆的玻璃容器的摩擦系数在约260℃、约270℃、约280℃、约290℃、约300℃、约310℃、约320℃、约330℃、约340℃、约350℃、约360℃、约370℃、约380℃、约390℃、或约400℃的温度下保持30分钟之后,根本不会增大。

[0148] 在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在约70℃温度的水浴中浸没10分钟之后可具有小于或等于约0.7的摩擦系数。在另一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在约70℃温度的水浴中浸没5分钟、10分钟、20分钟、30分钟、40分钟、50分钟、或甚至1小时之后可具有小于或等于约0.7(即,小于或等于约0.6、小于或等于约0.5、小于或等于约0.4、或者甚至小于或等于约0.3)的摩擦系数。在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在约70℃温度的水浴中浸没10分钟之后,其摩擦系数增大幅度不会超过约30%。在另一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在约70℃温度的水浴中浸没5分钟、10分钟、20分钟、30分钟、40分钟、50分钟、或甚至1小时之后,其摩擦系数增大幅度不会超过约30%(即,约25%、约20%、约15%、或甚至约10%)。在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在约70℃温度的水浴中浸没5分钟、10分钟、20分钟、30分钟、40分钟、50分钟、或甚至1小时之后,其摩擦系数根本不会增大。

[0149] 在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在暴露于冻干条件之后可具有小于或等于约0.7的摩擦系数。在另一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在经过冻干条件之后可具有小于或等于约0.7(即,小于或等于约0.6、小于或等于约0.5、小于或等于约0.4、或者甚至小于或等于约0.3)的摩擦系数。在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在经过冻干条件之后,其摩擦系数增大幅度不超过约30%。在另一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在经过冻干条件之后,其摩擦系数增大幅度不超过约30%(即,约25%、约20%、约15%、或甚至约10%)。在另一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在经过冻干条件之后,其摩擦系数根本不会增大。

[0150] 在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在暴露于高压釜条件之后可具有小于或等于约0.7的摩擦系数。在另一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在经过高压釜条件之后可具有小于或等于约0.7(即,小于或等于约0.6、小于或等于约0.5、小于或等于约0.4、或者甚至小于或等于约0.3)的摩擦系数。在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在经过高压釜条件之后,其摩擦系数增大幅度不会超过约30%。在另一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在经过高压釜条件之后,其摩擦系数增大幅度不会超过约30%(即,约25%、约20%、约15%、或甚至约10%)。在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃容器在经过高压釜条件之后,其摩擦系数根本不会增大。

[0151] 本文所述的经涂覆的玻璃容器具有水平压缩强度。参考图1,如本文所述的水平压缩强度是通过将经涂覆的玻璃容器100水平设置在与玻璃容器的长轴平行取向的两个平行压板之间而测量的。然后通过压板以垂直于玻璃容器长轴的方向对经涂覆的玻璃容器100施加机械负荷。对于小瓶压缩的负载率为0.5英寸/分钟,这意味着压板以0.5英寸/分钟的速率朝向彼此移动。在25℃和50%相对湿度的条件下测量水平压缩强度。可给出水平压缩强度的测量值作为选定标称压缩负荷的失效概率。如本文所用,当至少50%的样品中玻璃



容器在水平压缩下发生破裂时,失效发生。在一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器的水平压缩强度比未经涂覆的小瓶大至少10%、20%、或30%。

[0152] 参考图1和9,也可在经磨蚀的玻璃容器上进行水平压缩强度测量。具体来说,测试夹具200的操作会在经涂覆的玻璃容器的外表面122上造成破坏,例如会使经涂覆的表面容器100的强度变差的表面擦痕或磨蚀。然后对玻璃容器进行上述水平压缩程序,其中将容器置于两个压板之间,使擦痕平行于压板并保持向外。可通过瓶叠瓶夹具施加的选定法向压力以及擦痕长度来表征擦痕。除非另外指明,否则,用于水平压缩程序的经磨蚀的玻璃容器的擦痕特征在于通过30牛的法向负荷产生的20毫米擦痕长度。

[0153] 可以在热处理之后评价经涂覆的玻璃容器的水平压缩强度。热处理可以是在约260℃、约270℃、约280℃、约290℃、约300℃、约310℃、约320℃、约330℃、约340℃、约350℃、约360℃、约370℃、约380℃、约390℃、或约400℃的温度下保持30分钟的时间。在一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器在进行了如上所述的热处理、并随后如上所述进行了磨蚀之后,其水平压缩强度的减小幅度不会超过约20%、30%、或甚至40%。在一种实施方式中,经涂覆的玻璃容器在进行了约260℃、约270℃、约280℃、约290℃、约300℃、约310℃、约320℃、约330℃、约340℃、约350℃、约360℃、约370℃、约380℃、约390℃、或约400℃的30分钟热处理、并随后进行了磨蚀之后,其水平压缩强度的减小幅度不会超过约20%。

[0154] 本文所述的经涂覆的玻璃制品在被加热到至少260℃的温度并保持30分钟之后是热稳定的。本文所用术语“热稳定”是指施涂在玻璃制品上的低摩擦涂层在经过升高温度处理之后在玻璃制品表面上基本能保持完整无缺,处理之后,经涂覆的玻璃制品的机械性质,尤其是摩擦系数和水平压缩强度,基本不受影响或影响很小。这表明,在经过升高温度处理之后,低摩擦涂层保持贴附于玻璃的表面,并继续保护玻璃制品免受机械损伤如磨蚀、冲击等。

[0155] 在本文所述的一些实施方式中,若经涂覆的玻璃制品在被加热到指定温度并在该温度保持指定时间之后能同时符合摩擦系数标准和水平压缩强度标准,则将该经涂覆的玻璃制品称为热稳定的。为了确定是否符合摩擦系数标准,使用图9中所示的测试夹具和30牛的施加负荷,在刚接收条件(即,进行任何热接触之前)下测定第一经涂覆的玻璃制品的摩擦系数。在规定的条件下对第二经涂覆的玻璃制品(即,具有与第一经涂覆的玻璃制品相同的玻璃组成和相同的涂层组合物的玻璃制品)进行热处理,并冷却到室温。然后使用图9中所示的测试夹具以30牛的施加负荷对经涂覆的玻璃制品进行磨蚀形成长度约为20毫米的磨痕(即,“擦痕”)并测定第二玻璃制品的摩擦系数。若第二经涂覆的玻璃制品的摩擦系数小于0.7且第二玻璃制品的磨蚀区域中的玻璃表面没有任何可观察到的破损,则就确定低摩擦涂层的热稳定性的目的而言,符合摩擦系数标准。如本文所用术语“可观察到的破损”是指,用100倍放大的Nomarski或差示干涉(DIC)光谱显微镜和LED或卤素光源观察玻璃制品的磨蚀区域中的玻璃表面时,每0.5厘米长度的磨蚀区域中包含少于6个玻璃龟裂(check)。玻璃龟裂的标准定义见述于G.D.奎恩(G.D.Quinn),“NIST建议的实用指导:陶瓷和玻璃的断面显微观察(NIST Recommended Practice Guide:Fractography of Ceramics and Glasses)”,NIST特种出版物960-17(2006)。

[0156] 为了确定是否符合水平压缩强度标准,在图9所示的测试夹具中在30牛负荷条件下对第一经涂覆的玻璃制品进行磨蚀以形成20毫米擦痕。然后如本文所述对第一经涂覆的

玻璃制品进行水平压缩测试,测定第一经涂覆的玻璃制品的保留强度。在规定的条件下对第二经涂覆的玻璃制品(即,具有与第一经涂覆的玻璃制品相同的玻璃组成和相同的涂层组合物的玻璃制品)进行热处理并冷却到室温。然后在图9所示的测试夹具中在30牛负荷条件下对第二经涂覆的玻璃制品进行磨蚀。然后如本文所述对第二经涂覆的玻璃制品进行水平压缩测试,测定第二经涂覆的玻璃制品的保留强度。若第二经涂覆的玻璃制品的保留强度相对于第二经涂覆的玻璃制品的减小幅度不超过约20%,则就确定低摩擦涂层的热稳定性的目的而言,符合水平压缩强度标准。

[0157] 在本文所述的一些实施方式中,若经涂覆的玻璃容器在至少约260℃的温度下保持约30分钟时间之后能符合摩擦系数标准和水平压缩强度标准(即,经涂覆的玻璃容器在至少约260℃的温度下保持热稳定约30分钟),则认为该经涂覆的玻璃容器是热稳定的。也可在约260℃至最高约400℃的温度下评价热稳定性。例如在一些实施方式中,若能在至少约270℃或甚至约280℃的温度下在约30分钟的时间内符合标准,则可认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。在另一些实施方式中,若能在至少约290℃或甚至约300℃的温度下在约30分钟的时间内符合标准,则可认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。在另一些实施方式中,若能在至少约310℃或甚至约320℃的温度下在约30分钟的时间内符合标准,则可认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。在另一些实施方式中,若能在至少约330℃或甚至约340℃的温度下在约30分钟的时间内符合标准,则可认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。在另一些实施方式中,若能在至少约350℃或甚至约360℃的温度下在约30分钟的时间内符合标准,则可认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。在另一些实施方式中,若能在至少约370℃或甚至约380℃的温度下在约30分钟的时间内符合标准,则可认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。在另一些实施方式中,若能在至少约390℃或甚至约400℃的温度下在约30分钟的时间内符合标准,则可认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。

[0158] 本文揭示的经涂覆的玻璃容器还可在一定的温度范围内保持热稳定,这意味着经涂覆的玻璃容器能通过在该范围内的每个温度符合摩擦系数标准和水平压缩强度标准来保持热稳定。例如在本文所述的一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器可在从至少约260℃至小于或等于约400℃的温度内保持热稳定。在一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器可在从至少约260℃至约350℃的温度内保持热稳定。在另一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器可在从至少约280℃至小于或等于约350℃的温度内保持热稳定。在另一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器可在从至少约290℃至约340℃的温度内保持热稳定。在另一种实施方式中,经涂覆的玻璃容器可在约300-380℃的温度范围内保持热稳定。在另一种实施方式中,经涂覆的玻璃容器可在约320-360℃的温度范围内保持热稳定。

[0159] 本文所述的经涂覆的玻璃容器具有四点弯曲强度。为了测量玻璃容器的四点弯曲强度,使用作为经涂覆的玻璃容器100的前体的玻璃管进行测量。玻璃管直径与玻璃容器相同,但不包括玻璃容器底或玻璃容器口(即,将管成形为玻璃容器之前)。然后对玻璃管进行四点弯曲应力测试以诱导机械失效。进行测试时为50%相对湿度,外接触元件间隔9英寸,内接触元件间隔3英寸,加载速率为10毫米/分钟。

[0160] 还可在经涂覆并经磨蚀的管上进行四点弯曲应力测量。如测量经磨蚀的小瓶的水平压缩强度中所述,操作测试用夹具200,在管表面上形成使管强度变差的磨痕例如擦痕。然后对玻璃管进行四点弯曲应力测试以诱导机械失效。测试在25℃和50%相对湿度条件下

进行,所用外探针间隔9英寸,内接触元件间隔3英寸,加载速率为10毫米/分钟,管的位置使得擦痕在测试过程中处于张力下。

[0161] 在一些实施方式中,具有低摩擦涂层的玻璃管在磨蚀之后的四点弯曲强度显示,其机械强度比相同条件下的经磨蚀的未经涂覆的玻璃管平均高至少10%、20%、或甚至50%。

[0162] 在一些实施方式中,用同样的玻璃容器以30牛的法向力对经涂覆的玻璃容器100进行磨蚀之后,该经涂覆的玻璃容器100的经磨蚀区域的摩擦系数相对于用同样的玻璃容器以30牛的法向力在相同点再进行磨蚀之后的摩擦系数的增大幅度不超过约20%,或者根本不会增大。在另一些实施方式中,用同样的玻璃容器以30牛的法向力对经涂覆的玻璃容器100进行磨蚀之后,该经涂覆的玻璃容器100的经磨蚀区域的摩擦系数相对于用同样的玻璃容器以30牛的法向力在相同点再进行磨蚀之后的摩擦系数的增大幅度不超过约15%或甚至10%,或者根本不会增大。但是并不一定所有实施方式中的经涂覆的玻璃容器100都表现出这种性质。

[0163] 质量损失是指经涂覆的玻璃容器100的一种可测量的性质,该性质与使经涂覆的玻璃容器100在选定的升高温度下保持选定的时间过程中从该经涂覆的玻璃容器释放的挥发物的量相关。质量损失通常是涂层因为热接触而发生机械劣化的表现。因为经涂覆的玻璃容器的玻璃体不会在报告的温度下表现出可测量的质量损失,所以如本文详细描述的质量损失测试只给出施涂于玻璃容器的低摩擦涂层的质量损失数据。有多种因素会影响质量损失。例如,能从涂层中除去的有机材料的量会影响质量损失。聚合物中碳主链和侧链的断裂会导致理论上100%的涂层去除。金属有机聚合物材料通常会损失其全部的有机组分,但无机组分会保留。因此,根据完全理论氧化后的涂层有机物和无机物的量(例如涂层的氧化硅%)对质量损失结果进行归一化。

[0164] 为了确定质量损失,先将经涂覆的样品例如经涂覆的玻璃小瓶加热到150℃并在该温度保持30分钟以干燥涂层,有效地从涂层中去除H<sub>2</sub>O。然后以10℃/分钟的升温速率在氧化环境如空气中将样品从150℃加热到350℃。对于确定质量损失的目的,只考虑从150℃到350℃采集的数据。在一些实施方式中,当以约10℃/分钟的升温速率从150℃升高到350℃时,低摩擦涂层的质量损失小于约5%的低摩擦涂层质量。在另一些实施方式中,当以约10℃/分钟的升温速率从150℃升高到350℃时,低摩擦涂层的质量损失小于约3%或甚至小于约2%。在另一些实施方式中,当以约10℃/分钟的升温速率从150℃升高到350℃时,低摩擦涂层的质量损失小于约1.5%。在另一些实施方式中,当以约10℃/分钟的升温速度从150℃升高到350℃时,低摩擦涂层的质量损失基本为零。

[0165] 质量损失结果根据以下程序测定,其中将热处理之前和之后的经涂覆的玻璃容器的重量进行比较,所述热处理是,例如本文所述的以10℃/分钟的升温速率从150℃加热到350℃。小瓶在热处理之前和热处理之后的重量差就是涂层的重量损失,可将其归一化成涂层的重量损失百分比,从而能通过比较未经涂覆的玻璃容器与热处理之前的经涂覆的玻璃容器的重量来了解涂层的热处理之前的重量(不包括容器玻璃体并在预热步骤之后的重量)。或者,可通过总有机碳测试或类似手段来测定涂层的总质量。

[0166] 脱气是指经涂覆的玻璃容器100的一种可测量的性质,其与经涂覆的玻璃容器100在选定的升高温度下保持选定的时间过程中释放的挥发物的量相关。本文报告的脱气

测量值是具有涂层的玻璃容器的单位表面积在升高温度下保持一段时间的过程中释放的挥发物的重量。因为经涂覆的玻璃容器的玻璃体在报告的脱气温度下不会表现出可测量的脱气,所以如上详细描述脱气测试给出基本上仅由施加于玻璃容器的低摩擦涂层产生的脱气数据。脱气结果根据以下程序,其中将经涂覆的玻璃容器100放置在图10所示的设备400的玻璃样品室402中。在每次样品运行之前采集空样品室的背景样本。将样品室保持处于恒定的100毫升/分钟空气吹扫条件下(用旋转流量计406测量)同时将炉子404加热到350℃并保持该温度1小时以采集样品室的背景样本。然后,将经涂覆的玻璃容器100放置在样品室402中,将样品室保持在恒定的100毫升/分钟空气吹扫的条件下并加热到升高的温度并在该温度下保持一段时间以从经涂覆的玻璃容器100采集样本。玻璃样品室402由Pyrex制成,限制了该分析的最高温度为600℃。将Carbotrap 300吸附阱408装配在样品室的排气口上,在所得挥发性物质从样品释放并被空气吹扫气体410推动扫过吸收剂树脂时加以吸附。然后将吸收剂树脂直接放置在Gerstel热解吸单元中,该单元与惠普(Hewlett Packard) 5890系列II气相色谱仪/惠普5989MS发动机直接相连。脱气物质在350℃从吸附剂树脂热解吸并低温聚集在非极性气相柱(DB-5MS)的头部。使气相色谱内的温度以10℃/分钟的速率升高到325℃的最终温度,从而提供挥发性和半挥发性有机物质的分离和纯化。已证明分离机理是根据不同有机物的蒸发热,实质上导致沸点或蒸馏层析。分离之后,通过常规的电子冲击电离质谱方案分析经纯化的物质。通过在标准化的条件下进行操作,可将所得质谱与现有的质谱数据库进行比较。

[0167] 在一些实施方式中,本文所述的经涂覆的玻璃容器在约250℃、约275℃、约300℃、约320℃、约360℃、或甚至约400℃的升高温度下保持约15分钟、约30分钟、约45分钟、或约1小时过程中表现出的脱气小于或等于约54.6纳克/平方厘米、小于或等于约27.3纳克/平方厘米、或者甚至小于或等于约5.5纳克/平方厘米。此外,经涂覆的玻璃容器可在指定的温度范围内保持热稳定,这意味着经涂覆的容器在指定范围的每个温度下都表现出如上所述的特定脱气。在测量脱气之前,经涂覆的玻璃容器可处于刚经涂覆的条件下(即,刚施涂了低摩擦涂层)或者进行了去除热原、冻干、或高压釜处理中的任意一种操作。在一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器100可表现出基本无脱气。

[0168] 在一些实施方式中,可利用脱气数据来确定低摩擦涂层的质量损失。可通过涂层厚度(通过SEM图象或其他方式确定)、低摩擦涂层的密度、以及涂层的表面积来确定热处理之前的涂层质量。然后可对经涂覆的玻璃容器进行脱气程序,并通过测定脱气中排出的质量相对于热处理之前质量的比值来确定质量损失。

[0169] 参考图11,可通过使用分光光度计测量经涂覆的容器在400-700纳米波长范围内的透光率来评价该容器的透明度和颜色。进行这些测量时使光束垂直导向容器壁,使光束通过低摩擦涂层两次,第一次是进入容器,第二次是离开容器。在一些实施方式中,对于约400-700纳米的波长,通过经涂覆的玻璃容器的透光率可大于或等于通过未经涂覆的玻璃容器的透光率的约55%。如本文所述,可在如本文所述的热处理之前或之后测量透光率。例如对于约400-700纳米范围内的每种波长,其透光率可大于或等于通过未经涂覆的玻璃容器的透光率的约55%。在另一些实施方式中,对于约400-700纳米的波长,通过经涂覆的玻璃容器的透光率大于或等于通过未经涂覆的玻璃容器的透光率的约55%、约60%、约65%、约70%、约75%、约80%、或甚至约90%。

[0170] 如本文所述,可在环境处理(如本文所述的热处理)之前或环境处理之后测定透光率。例如,对于约400-700纳米的波长,在约260℃、约270℃、约280℃、约290℃、约300℃、约310℃、约320℃、约330℃、约340℃、约350℃、约360℃、约370℃、约380℃、约390℃、或约400℃进行30分钟的热处理之后,或者在暴露于冻干条件之后,或者在暴露于高压釜条件之后,通过经涂覆的玻璃容器的透光率大于或等于通过未经涂覆的玻璃容器的透光率的约55%、约60%、约65%、约70%、约75%、约80%、或甚至约90%。

[0171] 在一些实施方式中,接收的经涂覆的玻璃容器100可以是人裸眼以任意角度观察无色和透明的。在另一些实施方式中,低摩擦涂层120可具有可察觉的染色,例如当低摩擦涂层120包含由聚(均苯四甲酸二酐-共聚-4,4'-氧双苯胺)酰胺酸(可从奥德里奇公司商购)形成的聚酰亚胺时。

[0172] 在一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器100可具有能接受粘性标签的低摩擦涂层120。就是说,经涂覆的玻璃容器100可以在经涂覆的表面上接受粘性标签,使该粘性标签可靠地固定。但是能固定粘性标签并非本文所述的经涂覆的玻璃容器100的所有实施方式的要求。

[0173] 实施例

[0174] 以下通过实施例进一步阐释具有低摩擦涂层的玻璃容器的各种实施方式。这些实施例是说明性的,不应理解为限制本发明的主题内容。

[0175] 实施例1

[0176] 玻璃小瓶由Schott 1B型玻璃形成和玻璃组合物形成,该玻璃组合物为2012年10月25日提交的美国专利申请序列第13/660894号中表1的“实施例E”,该申请题为“具有改善的化学和机械耐久性的玻璃组合物(Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability)”,该申请转让给康宁公司(以下称为“参考玻璃组合物”)。用去离子水洗涤小瓶,用氮气吹干,并用0.1%的APS溶液(氨基丙基倍半硅氧烷)浸涂。在100℃的对流烘箱中将APS涂层干燥15分钟。然后将小瓶浸入在15/85的甲苯/DMF溶液中的0.1% Novastrat®800 聚酰胺酸溶液中,或者浸入在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的0.1-1%聚(均苯四甲酸二酐-共聚-4,4'-氧双苯胺)酰胺酸(Kapton前体)溶液中。将经涂覆的小瓶加热到150℃并保持20分钟以蒸发溶剂。然后将经涂覆的小瓶放置在预热到300℃的炉子中保持30分钟来固化涂层。固化之后,用0.1%的Novastrat®800溶液涂覆的小瓶没有可见的颜色。但是,用聚(均苯四甲酸二酐-共聚-4,4'-氧双苯胺)溶液涂覆的小瓶具有可见的黄色颜色。两种涂层都在瓶叠瓶接触测试中表现出低摩擦系数。

[0177] 实施例2

[0178] 玻璃小瓶由Schott 1B型玻璃小瓶(刚接收/未涂覆)形成,用低摩擦涂层涂覆小瓶,制备这些小瓶来评价由于磨蚀引起的机械强度损失。为了生产经涂覆的小瓶,首先对由参考玻璃组合物生产的玻璃小瓶进行离子交换强化。在450℃在100%的KNO<sub>3</sub>浴中进行8小时离子交换强化。然后用去离子水洗涤小瓶,用氮气吹干,用0.1%的APS(氨基丙基倍半硅氧烷)溶液浸涂。将APS涂层在100℃的对流烘箱中干燥15分钟。然后将小瓶浸入在15/85的甲苯/DMF溶液中的0.1% Novastrat®800 聚酰胺酸溶液中。将经涂覆的小瓶加热到150℃并保持20分钟以蒸发溶剂。然后将经涂覆的小瓶放置在预热到300℃的炉子中保持30分钟来固化涂层。然后将经涂覆的小瓶泡在70℃的去离子水中保持1小时,并在空气中加热

到320℃保持2小时以模拟实际加工条件。

[0179] 在水平压缩测试(即,在小瓶顶上放置板并在小瓶底下放置板,并一起压缩两个板,使用测压元件确定失效时施加的负荷)中对由Schott 1B型玻璃形成的未经磨蚀的小瓶以及由经离子交换强化的且经涂覆的参考玻璃组合物形成的未经磨蚀的小瓶进行测试直至失效。图12示出,对于由参考玻璃组合物形成的小瓶、由参考玻璃组合物在经涂覆且经磨蚀的条件下进行的小瓶、由Schott 1B型玻璃形成的小瓶、以及由Schott 1B型玻璃在经磨蚀的条件下形成的小瓶,失效概率随着水平压缩测试中施加的负荷而变化。在韦布尔(Weibull)图中示出未经磨蚀的小瓶的失效负荷。然后将由Schott 1B型玻璃形成的样品小瓶以及由经离子交换强化的且经涂覆的玻璃形成的未经磨蚀的小瓶放置在图9所示的瓶叠瓶夹具中以磨蚀小瓶,随着小瓶在0.3毫米直径的接触区域中互相摩擦,确定小瓶之间的摩擦系数。测试过程中小瓶上的负荷由UMT机器施加,该负荷在24-44牛(N)之间变化。施加的负荷和相应的最大摩擦系数报告在图13中的表格中。对于未经涂覆的小瓶,最大摩擦系数从0.54变化到0.71(图13中分别示为小瓶样品“3和4”以及“7和8”),而对于经涂覆的小瓶,最大摩擦系数从0.19变化到0.41(图13中分别示为小瓶样品“15和16”以及“12和14”)。然后在水平压缩测试中对经刮擦的小瓶进行测试,以评价相对于未经磨蚀的小瓶的机械强度损失。图12的韦布尔(Weibull)图中示出施加于未经磨蚀的小瓶的失效负荷。

[0180] 如图12中所示,未经涂覆的小瓶在磨蚀之后强度明显减小,而经涂覆的小瓶在磨蚀之后强度减小程度很小。根据这些结果,发明人相信,小瓶之间的摩擦系数应小于0.7或0.5,或者甚至小于0.45,从而减轻瓶叠瓶磨蚀之后的强度损失程度。

#### [0181] 实施例3

[0182] 在这个实施例中,测试多组玻璃管的四点弯曲以评价它们各自的强度。第一组管由参考玻璃组合物形成,以刚接收条件(未经涂覆的、未经离子交换强化的)测试其四点弯曲。第二组管由参考玻璃组合物形成,在450℃的100%的KNO<sub>3</sub>浴中进行了8小时离子交换强化之后测试其四点弯曲。第三组管由参考玻璃组合物形成,在450℃的100%的KNO<sub>3</sub>浴中进行了8小时离子交换强化并用如实施例2中所述的0.1%APS/0.1% Novastrat®800涂覆之后测试其四点弯曲。还将经涂覆的管泡入70℃的去离子水中1小时并在空气中加热到320℃并保持2小时以模拟实际加工条件。还在如图9所示的瓶叠瓶夹具中以30牛负荷磨蚀这些经涂覆的管,然后进行弯曲测试。第四组管由参考玻璃组合物形成,在450℃的100%的KNO<sub>3</sub>浴中进行了1小时的离子交换强化之后测试其四点弯曲。还在如图9所示的瓶叠瓶夹具中以30牛负荷磨蚀这些未经涂覆的经离子交换强化的管,然后进行弯曲测试。第五组管由Schott 1B型玻璃形成,以刚接收条件(未经涂覆的、未经离子交换强化的)测试四点弯曲。第六组管由Schott 1B型玻璃形成,在450℃的100%的KNO<sub>3</sub>浴中进行了1小时的离子交换强化之后测试四点弯曲。测试结果如图15的韦布尔(Weibull)图中所示。

[0183] 参考图14,未经磨蚀且由参考玻璃组合物形成且经离子交换强化的第二组管在断裂之前承受住了最高应力。在磨蚀之前用0.1%APS/0.1% Novastrat®800涂覆的第三组管显示出强度略低于它们未经涂覆的、未经磨蚀的相同物(即,第二组管)。但是,尽管在涂覆之后经过了磨蚀,强度减小程度较小。

#### [0184] 实施例4

[0185] 制备两组小瓶并运行通过药物填充线。将压敏胶带(可从富士胶片公司

(FujiFilm) 商购) 插在小瓶之间以测量小瓶之间以及小瓶与设备之间的接触/冲击力。第一组小瓶由参考玻璃组合物形成并且未经涂覆。第二组小瓶由参考玻璃组合物形成并且如上所述用基于低摩擦聚酰亚胺的、摩擦系数约为0.25的涂层涂覆。在小瓶运行通过药物填充线之后分析压敏胶带,证明第二组的经涂覆的小瓶表现出的应力比第一组未经涂覆的小瓶小2-3倍。

#### [0186] 实施例5

[0187] 制备三组小瓶,每组包括四个小瓶。所有小瓶都由参考玻璃组合物形成。第一组小瓶用如实施例2中所述的APS/Novastrat®800涂层涂覆。第二组小瓶用在甲苯中的0.1% DC806A溶液浸涂。在50℃蒸发溶剂并在300℃固化涂层30分钟。将每组小瓶放置在管中,并在空气吹扫条件下加热到320℃保持2.5小时,除去在实验室环境中吸附在小瓶中的痕量污染物。然后将每组样品在管中再加热30分钟,在活性炭吸附剂阱中捕获脱气的挥发物。在30分钟内将阱加热到350℃以解吸所有捕获的材料,将其输入气相色谱-质谱仪中。图15示出APS/Novastrat®800涂层的气相色谱-质谱输出数据。图16示出DC806A涂层的气相色谱-质谱输出数据。没有从0.1%APS/0.1%Novastrat®800涂层或DC806A涂层检测到脱气。

[0188] 一组四个小瓶用在甲醇/水混合物中的0.5%/0.5%GPAS/APhTMS溶液进行连接层(tie-layer)涂覆。每个小瓶具有约为18.3平方厘米的涂覆表面积。经涂覆的小瓶在120℃处理15分钟以蒸发除去溶剂。然后在样品上施涂在二甲基乙酰胺中的0.5% Novastrat®800溶液。在150℃处理20分钟以蒸发除去溶剂。对这些未经固化的小瓶进行上述脱气测试。将小瓶在空气流(100毫升/分钟)中加热到320℃,达到320℃之后,每隔15分钟将脱气的挥发物捕获在活性炭吸附剂阱中。然后在30分钟内将阱加热到350℃以解吸所有捕获的材料,将其输入气相色谱-质谱仪中。表1显示在使样品保持320℃的时间段中捕获的材料量。时间零点对应于样品首先达到320℃温度的时间。从表1中可看出,加热30分钟之后,挥发物量降至100纳克的仪器检测限以下。表1还报告了每平方厘米的经涂覆表面损失的挥发物。

[0189]	320℃下的时间段	量, 纳克/瓶	量, 纳克/平方厘米
	25-320℃升温 (t=0)	60404	3301
	t=0-15 分钟	9371	512
	t=15-30 分钟	321	18
	t=30-45 分钟	<100	<5
	t=45-60 分钟	<100	<5
[0190]	t=60-90 分钟	<100	<5

[0191] 表1. 单位瓶和单位面积的挥发物。

#### [0192] 实施例6

[0193] 用基于硅酮树脂的各种涂层或者包含和不含偶联剂的聚酰亚胺制备多个小瓶。使用偶联剂时,偶联剂包括APS和GAPS(3-氨基丙基三烷氧基硅烷),其为APS前体。外涂层由下述物质制备: Novastrat®800即上述聚(均苯四甲酸二酐-共聚-4,4'氧双苯胺)、或硅酮树



脂例如DC806A和DC255。使用在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的0.1%的APS(氨基丙基倍半硅氧烷)以及0.1%、0.5%或1.0%的聚(均苯四甲酸二酐-共聚-4,4'-氧双苯胺)酰胺酸(Kapton前体)溶液制备APS/Kapton涂层。还使用在NMP中的1.0%聚(均苯四甲酸二酐-共聚-4,4'-氧双苯胺)溶液施涂不含偶联剂的Kapton涂层。使用在15/85的甲苯/DMF溶液中的0.1%的APS(氨基丙基倍半硅氧烷)和0.1%的Novastrat®800聚酰胺酸溶液制备APS/Novastrat®800涂层。使用在甲苯中的1.0%DC255溶液在不使用偶联剂的情况下将DC255涂层直接施涂于玻璃。通过首先施涂0.1%的APS水溶液、然后施涂在甲苯中的0.1%DC806A溶液或0.5%DC806A溶液来制备APS/DC806A涂层。使用在95重量%乙醇和水中的1.0%GAPS溶液作为偶联剂、然后使用在甲苯中的1.0%DC806A溶液来施涂GAPS/DC806A涂层。使用如本文所述的浸涂方法施涂偶联剂和涂层,其中偶联剂在施涂之后进行热处理,并且硅酮树脂和聚酰亚胺涂层在施涂之后进行干燥和固化。根据所用溶液的浓度来估算涂层厚度。图17中包含的表格列出各种涂覆组合物、估算的涂层厚度和测试条件。

[0194] 然后翻滚一些小瓶以模拟涂层破坏,另一些小瓶则在图9所示的瓶叠瓶夹具中以30牛和50牛的负荷进行磨蚀。然后对所有小瓶施加冻干条件(冷冻干燥工艺),其中在小瓶内填充0.5毫升氯化钠溶液,然后在-100℃冷冻。然后在真空条件下在-15℃进行20小时的冻干。使用光学性能验证设备并在显微镜下检测小瓶。观察到没有因为冻干而对涂层造成破坏。

#### [0195] 实施例7

[0196] 对于未经涂覆的小瓶以及用道康宁公司DC255硅酮树脂涂覆的小瓶,制备三组小瓶(每组六个小瓶),用于评价负荷增大对小瓶摩擦系数的影响。第一组小瓶由1B型玻璃形成并且未经涂覆。第二组小瓶由参考玻璃组合物形成,用在甲苯中的1%DC255溶液进行了涂覆并且在300℃固化了30分钟。第三组小瓶由Schott 1B型玻璃形成,用在甲苯中的1%DC255溶液进行了涂覆。将每组的小瓶放置在图9所示的瓶叠瓶夹具中,在10牛、30牛和50牛静态负荷下进行磨蚀的过程中测量相对于类似涂覆的小瓶的摩擦系数。结果如图18中所示。如图18中所示,与未经涂覆的小瓶相比,当在不考虑玻璃组成的相同条件下进行磨蚀时,经涂覆的小瓶显示出略微较低的摩擦系数。

#### [0197] 实施例8

[0198] 使用APS/Kapton涂层制备三组玻璃小瓶(每组包括两个小瓶)。首先在0.1%的APS(氨基丙基倍半硅氧烷)溶液中对每个小瓶进行浸涂。在100℃对流烘箱中干燥APS涂层15分钟。然后将小瓶浸到在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的0.1%聚(均苯四甲酸二酐-共聚-4,4'-氧双苯胺)酰胺酸(Kapton前体)溶液中。然后通过将经涂覆的小瓶放置在预热到300℃的炉子中处理30分钟来固化涂层。

[0199] 将两个小瓶放置在图9所示的瓶叠瓶夹具中,并在10牛负荷下磨蚀。在相同区域中再重复磨蚀程序4次,对每次磨蚀都测定摩擦系数。在磨蚀之间擦拭小瓶,每次磨蚀的起点都位于之前未经磨蚀的区域。但是,每次磨蚀都沿相同“轨迹”行进。对于30牛和50牛的负荷重复相同的程序。对于每种负荷条件,每次磨蚀的摩擦系数(即,A1-A5)都在图19中示出。如图19中所示,对于所有负荷条件下的所有磨蚀,经APS/Kapton涂覆的小瓶的摩擦系数通常都小于0.30。这些例子证明,对于聚酰亚胺涂层,在施涂于用偶联剂处理的玻璃表面上时,获得改善的耐磨性。



### [0200] 实施例9

[0201] 用APS涂层制备三组玻璃小瓶,每组包括两个小瓶。在0.1%的APS(氨基丙基倍半硅氧烷)溶液中浸涂各小瓶并在100℃对流烘箱中加热15分钟。将两个小瓶放置在图9所示的瓶叠瓶夹具中并以10牛负荷磨蚀。在相同区域再重复磨蚀区域4次,每次磨蚀都测定摩擦系数。在磨蚀之间擦拭小瓶,每次磨蚀的起点都位于之前未经磨蚀的区域。但是每次磨蚀都沿着相同“轨迹”行进。对30牛和50牛的负荷重复相同的程序。对于每种负荷,每次磨蚀的摩擦系数(即A1-A5)都在图20中示出。如图20中所示,仅涂覆APS的小瓶的摩擦系数通常大于0.3,并且经常达到0.6或甚至更大。

### [0202] 实施例10

[0203] 用APS/Kapton涂层制备三组玻璃小瓶,每组包括两个小瓶。在0.1%的APS(氨基丙基倍半硅氧烷)溶液中对各小瓶进行浸涂。将APS涂层在100℃对流烘箱中加热15分钟。然后将小瓶浸入在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的0.1%聚(均苯四甲酸二酐-共聚-4,4'-氧双苯胺)酰胺酸(Kapton前体)溶液中。然后通过将经涂覆的小瓶放置在预热到300℃的炉子中保持30分钟来固化涂层。然后将经涂覆的小瓶在300℃去除热原(加热)12小时。

[0204] 将两个小瓶放置在图9所示的瓶叠瓶夹具中并以10牛负荷磨蚀。在相同区域再重复磨蚀程序4次,对每次磨蚀测定摩擦系数。在磨蚀之间擦拭小瓶,每次磨蚀的起点都位于之前经磨蚀的区域,每次磨蚀都沿相同“轨迹”进行。对30牛和50牛的负荷重复相同的程序。对于每种负荷,每次磨蚀的摩擦系数(即,A1-A5)都在图21中示出。如图21中所示,对于以10牛和30牛负荷诱导的磨蚀,经APS/Kapton涂覆的小瓶的摩擦系数通常是均匀的,约为0.20或更小。但是,当施加的负荷增大到50牛时,每次连续磨蚀的摩擦系数增大,第五次磨蚀的摩擦系数略小于0.40。

### [0205] 实施例11

[0206] 用APS(氨基丙基倍半硅氧烷)涂层制备三组玻璃小瓶,每组包括两个小瓶。在0.1%的APS溶液中对各小瓶进行浸涂,并在100℃对流烘箱中加热15分钟。然后将经涂覆的小瓶在300℃去除热原(加热)12小时。将两个小瓶放置在图9所示的瓶叠瓶夹具中并以10牛负荷磨蚀。在相同区域再重复磨蚀程序4次,对每次磨蚀测定摩擦系数。在磨蚀之间擦拭小瓶,每次磨蚀的起点都位于之前经磨蚀的区域,每次磨蚀都沿相同“轨迹”行进。对30牛和50牛的负荷重复相同的程序。对于每种负荷,每次磨蚀的摩擦系数(即,A1-A5)都在图22中示出。如图22中所示,经APS涂覆的小瓶在去除热原12小时后的摩擦系数明显大于图20中所示的经APS涂覆的小瓶的摩擦系数,前者类似于未经涂覆的玻璃小瓶表现出来的摩擦系数,表明小瓶因为磨蚀而使得机械强度明显损失。

### [0207] 实施例12

[0208] 用Kapton涂层制备由Schott 1B型玻璃形成的三组玻璃小瓶,每组包括两个小瓶。将小瓶浸入在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的0.1%聚(均苯四甲酸二酐-共聚-4,4'-氧双苯胺)酰胺酸(Kapton前体)溶液中。然后在150℃干燥涂层20分钟,通过将经涂覆的小瓶放置在预热到300℃的炉子中30分钟来进行固化。

[0209] 将两个小瓶放置在图9所示的瓶叠瓶夹具中并以10牛负荷进行磨蚀。在相同区域再重复磨蚀程序四次,对每次磨蚀测定摩擦系数。在磨蚀之间擦拭小瓶,每次磨蚀的起点都位于之前未经磨蚀的区域。但是每次磨蚀都沿着相同“轨迹”行进。对30牛和50牛的负荷重

复相同的程序。对于每种负荷,每次磨蚀的摩擦系数(即,A1-A5)都在图23中示出。如图23中所示,经Kapton涂覆的小瓶的摩擦系数在第一次磨蚀之后通常增大,这表明在不使用偶联剂的条件下施涂于玻璃的聚酰亚胺涂层具有较差的耐磨性。

#### [0210] 实施例13

[0211] 使用图9所示的瓶叠瓶夹具和30牛的负荷,对实施例6中经 APS/Novastrat®800 涂覆的小瓶在冻干之后的摩擦系数进行测试。检测发现冻干之后摩擦系数没有增大。图24中的表格显示经 APS/Novastrat®800 涂覆的小瓶在冻干之前和之后的摩擦系数。

#### [0212] 实施例14

[0213] 如实施例2中所述对参考玻璃组合物小瓶进行离子交换和涂覆。采用以下方案对经涂覆的小瓶进行高压釜处理:在100℃进行10分钟蒸汽吹扫,之后保持20分钟使经涂覆的玻璃容器100处于121℃环境中,之后在121℃处理30分钟。使用图9所示的瓶叠瓶夹具以30牛负荷测量经高压釜条件处理的和未经高压釜条件处理的小瓶的摩擦系数。图26示出经 APS/Novastrat®800 涂覆的小瓶在高压釜条件处理之前和之后的摩擦系数。检测发现高压釜条件处理之后摩擦系数没有增大。

#### [0214] 实施例15

[0215] 制备三组小瓶来评价涂层对减轻小瓶破损的功效。第一组小瓶涂覆有中间偶联剂层,之后涂覆聚酰亚胺外涂层。外涂层包含 Novastrat®800 聚酰亚胺,其作为聚酰胺酸在二甲基乙酰胺中的溶液施涂,并通过加热到300℃进行亚胺化。偶联剂层包含1:8比值的APS和氨基苯基三甲氧基硅烷(APhTMS)。在320℃将这些小瓶去除热原12小时。与第一组小瓶一样,第二组小瓶涂覆有中间偶联剂层,之后涂覆聚酰亚胺外涂层。在320℃将第二组小瓶去除热原12小时,然后在121℃高压釜处理1小时。第三组小瓶未经涂覆。然后在30牛负荷条件下对每组小瓶进行瓶叠瓶摩擦测试。每组小瓶的摩擦系数报告在图27中。显示出各小瓶所经历破坏(或没有破坏)的小瓶表面照片也示于图27中。如图27中所示,未经涂覆的小瓶通常具有大于约0.7的摩擦系数。未经涂覆的小瓶还因为测试的原因而产生视觉可见的破损。但是经涂覆的小瓶具有小于0.45的摩擦系数,没有视觉可见的表面破损。

[0216] 还如上所述对经涂覆的小瓶进行去除热原和/或高压釜条件。图25示出失效概率随着对小瓶进行水平压缩测试中施加的负荷而变化。在经去除热原的小瓶以及经去除热原且经高压釜条件的小瓶之间没有统计学差异。

#### [0217] 实施例16

[0218] 参考图28,用三种不同的涂覆组合物来制备小瓶,用于评价不同的硅烷比对所施涂涂层的摩擦系数的影响。第一涂覆组合物包括偶联剂层和外涂层,该偶联剂层包含1:1的GAPS和氨基苯基三甲基氧化硅烷,该外涂层由1.0%的 Novastrat®800 聚酰亚胺组成。第二涂覆组合物包括偶联剂层和外涂层,该偶联剂层包含1:0.5的GAPS和氨基苯基三甲基氧化硅烷,该外涂层由1.0%的 Novastrat®800 聚酰亚胺组成。第三涂覆组合物包括偶联剂层和外涂层,该偶联剂层包含1:0.2的GAPS和氨基苯基三甲基氧化硅烷,该外涂层由1.0%的 Novastrat®800 聚酰亚胺组成。所有小瓶都在320℃去除热原12小时。然后以20牛和30牛的负荷对小瓶进行瓶叠瓶摩擦测试。对于各小瓶的平均施加力、摩擦系数、和最大摩擦力(Fx)报告在图28中。如图28中所示,减少芳族硅烷(即,氨基苯基三甲基氧化硅烷)的量

会使瓶之间的摩擦系数增大,并使小瓶经受的摩擦力增大。

#### [0219] 实施例17

[0220] 用具有变化比值的硅烷的低摩擦涂层制备由1B型经离子交换的玻璃形成的小瓶。

[0221] 用包括偶联剂层和外涂层的组合物制备样品,该偶联剂层由比例为1:8的0.125%的APS和1.0%的氨基苯基三甲基氧化硅烷(APhTMS)形成,该外涂层由0.1%的Novastrat®800聚酰亚胺形成。通过确定小瓶在去除热原之前和之后的摩擦系数和摩擦力来评价施涂的涂层的热稳定性。具体来说,以30牛的负荷对经涂覆的小瓶进行瓶叠瓶摩擦测试。测定摩擦系数和摩擦力并将摩擦系数和摩擦力随着时间的变化示于图29中。将第二组小瓶在320℃去除热原12小时,并以30牛的负荷进行相同的瓶叠瓶摩擦测试。去除热原之间和之后的摩擦系数保持相同,表明涂层是热稳定的。还显示了玻璃的接触区域的照片。

[0222] 用包括偶联剂层和外涂层的组合物制备样品,该偶联剂层由比例为1:8的0.0625%的APS和0.5%的氨基苯基三甲基氧化硅烷(APhTMS)形成,外涂层由0.05%的Novastrat®800聚酰亚胺形成。通过确定去除热原之前和之后的摩擦系数和摩擦力,来评价施涂的涂层的热稳定性。具体来说,以30牛的负荷对经涂覆的小瓶进行瓶叠瓶摩擦测试。测定摩擦系数和摩擦力并将摩擦系数和摩擦力随着时间的变化示于图37中。将第二组小瓶在320℃去除热原12小时,并以30牛的负荷进行相同的瓶叠瓶摩擦测试。在去除热原之前和之后的摩擦系数保持相同,表明涂层是热稳定的。还示出玻璃的接触区域的照片。

[0223] 图38示出失效概率随着在对小瓶的水平压缩测试中施加的负荷而变化,所述小瓶具有低摩擦涂层和外涂层,对于图38中所示的“260”,该低摩擦涂层由1:8的0.125%的APS和1.0%的氨基苯基三甲基氧化硅烷(APhTMS)形成,该外涂层由0.1%的Novastrat®800聚酰亚胺形成,而对于图38中所示的“280”,该低摩擦涂层由比例为1:8的0.0625%的APS和0.5%的氨基苯基三甲基氧化硅烷(APhTMS)形成,该外涂层由0.05%的Novastrat®800聚酰亚胺形成。还显示了玻璃的接触区域的照片。数据显示,对于经涂覆的、经去除热原的并经刮擦的样品,失效负荷保持与未经涂覆的、未经刮擦的样品相同,表明通过涂覆能保护玻璃免受破坏。

[0224] 用具有不同比例硅烷的低摩擦涂层制备小瓶。用包括偶联剂层和外涂层的组合物制备样品,该偶联剂层由比例为1:1的0.5%的Dynasylan®Hydrosil11151和0.5%的氨基苯基三甲基氧化硅烷(APhTMS)形成,该外涂层由0.05%的Novastrat®800聚酰亚胺形成。通过测定去除热原之前和之后的小瓶的摩擦系数和摩擦力,来评价施涂的涂层的热稳定性。具体来说,以30牛的负荷对经涂覆的小瓶进行瓶叠瓶摩擦测试。测定摩擦系数和摩擦力并将摩擦系数和摩擦力随着时间的变化示于图39中。将第二组小瓶在320℃去除热原12小时,并以30牛的负荷进行相同的瓶叠瓶摩擦测试。在去除热原之前和之后,摩擦系数保持相同,表明涂层是热稳定的。还显示了玻璃的接触区域的照片。这表明,氨基硅烷的水解产物例如氨基倍半硅氧烷也适合用于涂覆制剂中。

[0225] 还评价了施涂的涂层在一系列去除热原条件下的热稳定性。具体来说,用包括偶联剂层和外涂层的组合物制备1B型经离子交换的玻璃小瓶,该偶联剂层具有比例为1:1的GAPS(0.5%)和氨基苯基三甲基氧化硅烷(0.5%),该外涂层包含0.5%的Novastrat®800聚酰亚胺。对样品小瓶进行以下一种去除热原周期:320℃保持12小时;320℃保持24小时;

360℃保持12小时;或360℃保持24小时。然后采用瓶叠瓶摩擦测试测定摩擦系数和摩擦力,并将各种去除热原条件下摩擦系数和摩擦力随着时间的变化示于图30中。如图30中所示,小瓶的摩擦系数没有随着去除热原条件而变化,表明涂层是热稳定的。图40示出在360℃和320℃进行变化的热处理时间之后的摩擦系数。

#### [0226] 实施例18

[0227] 如实施例2所述用APS/Novastrat800涂层涂覆小瓶。使用分光光度计在400-700纳米的波长范围内测量经涂覆的以及未经涂覆的小瓶的透光率。进行测量时使光束沿法向射到容器壁,使光束通过低摩擦涂层两次,第一次是在射入容器时,然后是在射出容器时。图11示出在400-700纳米的可见光谱中测量的经涂覆的和未经涂覆的小瓶的透光率数据。线440表示未经涂覆的玻璃容器,线442表示经涂覆的玻璃容器。

#### [0228] 实施例19

[0229] 用0.25%GPAS/0.25%AphTMS偶联剂和1.0%Novastrat®800聚酰胺酸涂覆小瓶,在以320℃去除热原12小时之前和之后测试透光率。还测试了未经涂覆的小瓶。结果如图46中所示。

#### [0230] 实施例20

[0231] 为了改善聚酰胺酸涂覆均匀性,将Novastrat®800聚酰胺酸转化成聚酰胺酸盐,并通过向1升甲醇中加入4克三乙胺然后加入Novastrat®800聚酰胺酸以形成0.1%的溶液从而溶解在甲醇中,相对于二甲基乙酰胺,甲醇是明显更快的蒸发溶剂。

[0232] 在1B型经离子交换的小瓶上涂覆的涂层由在甲醇/水混合物中的1.0%GPAS/1.0%AphTMS和在甲醇中的0.1%Novastrat®800聚酰胺酸盐形成。将经涂覆的小瓶在360℃去除热原12小时,以10牛、20牛或30牛的法向负荷将未经去除热原的和经去除热原的样品在瓶叠瓶夹具中进行刮擦。对于10牛、20牛和30牛的法向力没有观察到玻璃破损。图1显示对于在360℃热处理12小时之后的样品的摩擦系数、施加作用力和摩擦力。图42示出失效概率随着在对样品进行水平压缩测试中施加的负荷而变化。对于10牛、20牛和30牛的样品系列,彼此之间没有统计学差异。低负荷失效样品因为远离擦痕的起因而断裂。

[0233] 分别使用图43-45中所示的椭圆计和扫描电子显微镜(SEM)来估计涂层的厚度。使用硅晶片(椭圆计)和载玻片(SEM)来形成用于涂层厚度测量的样品。方法显示,对于倍半硅氧烷连接层,厚度在55-180纳米之间变化,对于Novastrat®800聚酰胺酸盐,厚度为35纳米。

#### [0234] 实施例21

[0235] 使用在75/25(体积比)甲醇/水混合物中的0.5%GPAS、0.5%AphTMS溶液对经等离子体清洁的硅(Si)晶片进行浸涂。使涂层在120℃保持15分钟。使用椭圆计测定涂层厚度。制备三种样品,厚度分别为92.1纳米、151.7纳米、和110.2纳米,标准偏差为30.6纳米。

[0236] 对载玻片进行浸涂并用扫描电子显微镜检查。图43显示以8毫米/秒的拉出速率浸入1.0%GPAS、1.0%AphTMS、和0.3%NMP的涂覆溶液中的载玻片在150℃固化15分钟之后的SEM图象。发现涂层厚度约为93纳米。图44显示以4毫米/秒的拉出速率浸入1.0%GPAS、1.0%AphTMS、和0.3%NMP的涂覆溶液中的载玻片在150℃固化15分钟之后的SEM图象。发现涂层厚度约为55纳米。图45显示以2毫米/秒的拉出速率浸入0.5 Novastrat®800的涂覆溶

液中的载玻片在150℃固化15分钟并在320℃热处理30分钟之后的SEM图象。发现涂层厚度约为35纳米。

[0237] 比较例A

[0238] 用拜耳硅酮公司 (Bayer Silicone) 的固体含量约为1-2%的Baysilone M的稀释水乳液对由1B型玻璃形成的玻璃小瓶进行涂覆。将小瓶在150℃处理2小时以从表面除去水分从而在玻璃的外表面上留下聚二甲基硅氧烷涂层。涂层的标称厚度约为200纳米。第一组小瓶保持未经处理状态(即,“刚经涂覆的小瓶”)。第二组小瓶在280℃处理30分钟(即,“经处理的小瓶”)。每组的一些小瓶先通过使用摩擦计以0-48牛线性增大的负荷刮擦形成约20毫米长度的擦痕来进行机械测试。评价擦痕的摩擦系数和形态以确定刮擦程序是否破坏了玻璃或涂层是否保护了玻璃免受刮擦破坏。

[0239] 图33示出摩擦系数、擦痕穿透、施加的法向力、和摩擦(frictional)力(y-坐标)随着对刚经涂覆的小瓶施加的擦痕长度(x-坐标)而变化。如图33中所示,刚经涂覆的小瓶对于最大约30牛的负荷表现出约为0.03的摩擦系数。数据显示,低于约30牛时,COF总是低于0.1。但是,对于大于30牛的法向力,涂层开始失效,如沿着擦痕长度存在的玻璃龟裂所表现的。玻璃龟裂表示存在玻璃表面破损,并且表示玻璃因为破损而发生失效的倾向增大。

[0240] 图34示出摩擦系数、擦痕穿透、施加的法向力、和摩擦力(y-坐标)随着对经处理的小瓶施加的擦痕长度(x-坐标)而变化。对于经处理的小瓶,摩擦系数保持较小直到施加的负荷达到约为5牛的值。这时涂层开始失效,玻璃表面严重破损,表现为随着负荷增大产生的玻璃龟裂的量增大。经处理的小瓶的摩擦系数增大至约0.5。但是,在热处理之后,当负荷为30牛时,涂层无法保护玻璃表面,表明涂层不是热稳定的。

[0241] 然后通过20毫米擦痕的整个长度上施加30牛的静态负荷来测试小瓶。通过在20毫米擦痕的整个长度上施加30牛的静态负荷在水平压缩测试中对10个刚经涂覆的小瓶样品以及10个经处理的小瓶样品进行测试。刚经涂覆的样品在擦痕处都能通过测试,而10个经处理的样品中有6个样品在擦痕处失效,表明经处理的小瓶具有较低的保留强度。

[0242] 比较例B

[0243] 将瓦克公司(Wacker)Silres MP50(产品号#60078465批号#EB21192)溶液稀释到2%,施涂于由参考玻璃组合物形成的小瓶。先通过施加等离子体处理10秒来清洁小瓶,然后进行涂覆。将小瓶在315℃干燥15分钟以从涂层中除去水分。第一组小瓶保持“刚经涂覆的”状态。第二组小瓶在250-320℃范围的温度下处理30分钟(即,“经处理的小瓶”)。每组中的一些小瓶先通过用UMT-2摩擦计以0-48牛线性增大的负荷施加约20毫米长度的擦痕来进行机械测试。评价擦痕的摩擦系数和形态以确定刮擦程序是否破坏了玻璃或者涂层是否保护了玻璃免受刮擦破坏。

[0244] 图35示出摩擦系数、擦痕穿透、施加的法向力、和摩擦力(y-坐标)随着对刚经涂覆的小瓶施加的擦痕长度(x-坐标)而变化。刚经涂覆的小瓶显示对涂层造成破坏,但没有对玻璃造成破坏。

[0245] 图36示出摩擦系数、擦痕穿透、施加的法向力、和摩擦力(y-坐标)随着对在280℃经处理的小瓶施加的擦痕长度(x-坐标)而变化。当施加的负荷大于约20牛时,经处理的小瓶表现出明显的玻璃表面破损。还发现对玻璃破损的负荷阈值随着热处理温度升高而减小,表明涂层随着温度升高而劣化(即,涂层不是热稳定的)。在低于280℃的温度经处理的

样品在大于30牛的负荷下表现出玻璃损坏。

[0246] 比较例C

[0247] 用在水中稀释到2%的赢创公司 (Evonik) Silikophen P 40/W处理由参考玻璃组合物形成的小瓶。然后将样品在150℃干燥15分钟,随后在315℃固化15分钟。第一组小瓶保持“刚经涂覆的”状态。第二组小瓶在260℃的温度下处理30分钟(即,“260℃经处理的小瓶”)。第三组小瓶在280℃的温度下处理30分钟(即,“280℃经处理的小瓶”)。使用图9中所示的测试夹具以30牛的静态负荷对小瓶进行刮擦。然后在水平压缩测试中对小瓶进行测试。260℃经处理的小瓶和280℃经处理的小瓶在压缩测试中失效,而16个刚经涂覆的小瓶中有2个小瓶在刮擦测试中失效。这表明,涂层在接触升高的温度之后发生劣化,结果导致涂层无法充分保护表面免受30牛负荷的影响。

[0248] 根据以上内容,应理解本发明揭示了经涂覆的玻璃制品的各个方面。根据第一方面,经涂覆的玻璃制品包括:包含第一表面的玻璃体;以及位于该玻璃体的第一表面的至少一部分之上的低摩擦涂层,该低摩擦涂层包含聚合物化学组合物,其中:该经涂覆的玻璃制品能在至少约260℃或甚至280℃的温度下保持热稳定30分钟。术语“热稳定”是指(1)具有低摩擦涂层的那部分外表面的经磨蚀区域在指定的升高温度下暴露30分钟并以30牛负荷进行磨蚀之后的摩擦系数小于0.7并且没有可观察到的改变以及(2)经涂覆的玻璃制品在水平压缩测试中的保留强度在280℃的升高温度下暴露30分钟并以30牛负荷磨蚀之后的减小幅度不超过约20%。在该第一方面的一些实施方式中,对于约400–700纳米的波长,通过经涂覆的玻璃制品的透光率大于或等于通过未经涂覆的玻璃制品的透光率的约55%。在该第一方面的一些实施方式中,以约10℃/分钟的升温速率从150℃加热到350℃时,低摩擦涂层的质量损失小于约5%的低摩擦涂层质量。

[0249] 在第二方面中,经涂覆的玻璃制品包括:包含第一表面的玻璃体;以及位于该玻璃体的第一表面的至少一部分之上的低摩擦涂层,该低摩擦涂层包含:聚合物化学组合物;以及偶联剂,该偶联剂包含至少一种下述物质:第一硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物,其中该第一硅烷化学组合物是芳族硅烷化学组合物;以及由至少第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物低聚形成的化学组合物,其中第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物是不同的化学组合物;经涂覆的玻璃制品能在至少约260℃的温度下保持热稳定30分钟;对于约400–700纳米的波长,通过经涂覆的玻璃制品的透光率大于或等于通过未经涂覆的玻璃制品的透光率的约55%;以约10℃/分钟的升温速率从150℃加热到350℃时,低摩擦涂层的质量损失小于约5重量%。

[0250] 在第三方面中,经涂覆的玻璃制品包括:包含第一表面的玻璃体;位于该玻璃体的第一表面的至少一部分之上的低摩擦涂层,该低摩擦涂层包含:偶联剂,该偶联剂包含一种或多种硅烷化学组合物的低聚物,其中该低聚物是倍半硅氧烷化学组合物并且至少一种硅烷化学组合物包含至少一个芳族部分和至少一个胺部分;以及由至少第一二胺单体化学组合物、第二二胺单体化学组合物、和二酐单体化学组合物聚合形成的聚酰亚胺化学组合物,其中该第一二胺单体化学组合物不同于第二二胺单体化学组合物。

[0251] 在第四方面中,经涂覆的玻璃制品包括:包含第一表面的玻璃体;以及位于该玻璃体的第一表面的至少一部分之上的低摩擦涂层,该低摩擦涂层包含聚合物化学组合物,其中:该经涂覆的玻璃制品能在至少约300℃的温度下保持热稳定30分钟;并且对于约400–

700纳米的波长,通过经涂覆的玻璃制品的透光率大于或等于通过未经涂覆的玻璃制品的透光率的约55%。

[0252] 在第五方面中,经涂覆的玻璃制品包括:包含第一表面和与该第一表面相对的第二表面的玻璃体,其中该第一表面是玻璃容器的外表面;以及结合于该玻璃体的至少一部分第一表面的低摩擦涂层,该低摩擦涂层包含聚合物化学组合物,其中:经涂覆的玻璃制品能在至少约280℃的温度下保持热稳定30分钟;并且对于约400-700纳米的波长,通过经涂覆的玻璃制品的透光率大于或等于通过未经涂覆的玻璃制品的透光率的约55%。

[0253] 在第六方面中,经涂覆的玻璃制品包括:包含第一表面的玻璃体;以及结合于该玻璃体的至少一部分第一表面的低摩擦涂层,该低摩擦涂层包含:位于该玻璃体的第一表面之上的偶联剂层,该偶联剂层包含偶联剂,该偶联剂包含至少一种下述物质:第一硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物,其中该第一硅烷化学组合物是芳族硅烷化学组合物;以及由至少第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物低聚形成的化学组合物,位于偶联剂层上的聚合物层,该聚合物层包含聚酰亚胺化学组合物;并且其中:第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物是不同的化学组合物;经涂覆的玻璃制品能在至少约280℃的温度下保持热稳定30分钟;并且对于约400-700纳米的波长,通过经涂覆的玻璃制品的透光率大于或等于通过未经涂覆的玻璃制品的透光率的约55%。

[0254] 在第七方面中,经涂覆的玻璃制品包括:包含第一表面的玻璃体;结合于该玻璃体的至少一部分第一表面的低摩擦涂层,该低摩擦涂层包含:偶联剂层,该偶联剂层包含偶联剂,该偶联剂包含一种或多种硅烷化学组合物的低聚物,其中该低聚物是倍半硅氧烷化学组合物并且至少一种硅烷化学组合物包含至少一个芳族部分和至少一个胺部分;聚合物层,该聚合物层包含由至少第一二胺单体化学组合物、第二二胺单体化学组合物、和二酐单体化学组合物聚合形成的聚酰亚胺化学组合物,其中该第一二胺单体化学组合物不同于第二二胺单体化学组合物;以及界面层,该界面层包含与偶联剂层的一种或多种化学组合物结合的聚合物层的一种或多种化学组合物。

[0255] 第八方面包括第一至第四、第六、或第七方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品,其中:玻璃体是玻璃容器,该玻璃容器包含与第一表面相对的第二表面;并且该第一表面是该玻璃容器的外表面。

[0256] 第九方面包括第一至第七方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品,其中经涂覆的玻璃制品是药物包装。

[0257] 第十方面包括第九方面的经涂覆的玻璃制品,其中该药物包装包含药物组合物。

[0258] 第十一方面包括第一至第七方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品,其中该玻璃体包含经离子交换的玻璃。

[0259] 第十二方面包括第一至第五方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品,其中该低摩擦涂层包含:位于玻璃体的第一表面之上的偶联剂层,该偶联剂层包含偶联剂;以及位于偶联剂层上的聚合物层,该聚合物层包含聚合物化学组合物。

[0260] 第十三方面包括第六或第十二方面的经涂覆的玻璃制品,其中:低摩擦涂层进一步包含位于偶联剂层和聚合物层之间的界面层;并且该界面层包含与偶联剂层的一种或多种化学组合物结合的聚合物层的一种或多种化学组合物。

[0261] 第十四方面包括第一至第七方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品,其中那部分具

有低摩擦涂层的经涂覆的玻璃制品的摩擦系数比由相同玻璃组合物形成的未经涂覆的玻璃制品的表面的摩擦系数小至少20%。

[0262] 第十五方面包括第一至第七方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品,其中那部分具有低摩擦涂层的经涂覆的玻璃制品的摩擦系数在暴露于高压釜条件之后小于或等于约0.7。

[0263] 第十六方面包括第一至第七方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品,其中那部分具有低摩擦涂层的经涂覆的玻璃制品的摩擦系数在将经涂覆的玻璃制品浸没在约70℃温度的水浴中1小时后小于或等于约0.7。

[0264] 第十七方面包括第一至第七方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品,其中具有低摩擦涂层的那部分经涂覆的玻璃制品在暴露于冻干条件之后具有小于或等于约0.7的摩擦系数。

[0265] 第十八方面包括第一、第四、或第五方面的经涂覆的制品,其中该低摩擦涂层还包含偶联剂。

[0266] 第十九方面包括第八方面的经涂覆的玻璃制品,其中该偶联剂包含至少一种下述物质:第一硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物;以及由至少第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物低聚形成的化学组合物,其中该第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物是不同的化学组合物。

[0267] 第二十方面包括第十九方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一硅烷化学组合物是芳族硅烷化学组合物。

[0268] 第二十一方面包括第十八方面的经涂覆的玻璃制品,其中该偶联剂包含倍半硅氧烷化学组合物。

[0269] 第二十二方面包括第二十一方面的经涂覆的玻璃制品,其中该倍半硅氧烷化学组合物包含芳族部分。

[0270] 第二十三方面包括第二十二方面的经涂覆的玻璃制品,其中该倍半硅氧烷化学组合物还包含胺部分。

[0271] 第二十四方面包括第十八方面的经涂覆的玻璃制品,其中该偶联剂包含至少一种下述物质:第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物的混合物;以及由至少第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物低聚形成的化学组合物,其中该第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物是不同的化学组合物。

[0272] 第二十五方面包括第二十四方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一硅烷化学组合物是芳族硅烷化学组合物。

[0273] 第二十六方面包括第十八方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一硅烷化学组合物是芳族硅烷化学组合物。

[0274] 第二十七方面包括第二、第六、或第二十六方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一硅烷化学组合物包含至少一个胺部分。

[0275] 第二十八方面包括第二、第六、或第二十六方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一硅烷化学组合物是芳族烷氧基硅烷化学组合物、芳族酰氧基硅烷化学组合物、芳族卤代硅烷化学组合物、或芳族氨基硅烷化学组合物。

[0276] 第二十九方面包括第二、第六、或第二十六方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品,



其中该第一硅烷化学组合物选自下组：氨基苯基、3-(间-氨基苯氧基)丙基、N-苯基氨基丙基、或(氯甲基)苯基取代的烷氧基、酰氧基、卤素、或氨基硅烷。

[0277] 第三十方面包括第二、第六、或第二十六方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品，其中该第一硅烷化学组合物是氨基苯基三甲氧基硅烷。

[0278] 第三十一方面包括第二、第六、或第二十六方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品，其中该偶联剂包含至少一种下述物质：第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物的混合物，其中该第二硅烷化学组合物是脂族硅烷化学组合物；以及由至少第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物低聚形成的化学组合物。

[0279] 第三十二方面包括第三十一方面的经涂覆的玻璃制品，其中该第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物的摩尔比约为0.1:1至10:1。

[0280] 第三十三方面包括第三十一方面的经涂覆的玻璃制品，其中该第一硅烷化学组合物是包含至少一个胺部分的芳族烷氧基硅烷化学组合物，并且第二硅烷化学组合物是包含至少一个胺部分的脂族烷氧基硅烷化学组合物。

[0281] 第三十四方面包括第三十一方面的经涂覆的玻璃制品，其中该第一硅烷化学组合物选自下组：氨基苯基、3-(间-氨基苯氧基)丙基、N-苯基氨基丙基、或(氯甲基)苯基取代的烷氧基、酰氧基、卤素、或氨基硅烷、其水解产物、或其低聚物，并且第二硅烷化学组合物选自下组：3-氨基丙基、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基、乙烯基、甲基、N-苯基氨基丙基、(N-苯基氨基)甲基、N-(2-乙烯基苄基氨基乙基)-3-氨基丙基取代的烷氧基、酰氧基、卤素、或氨基硅烷、其水解产物、或其低聚物。

[0282] 第三十五方面包括第三十一方面的经涂覆的玻璃制品，其中该第一硅烷化学组合物包含至少一个胺部分，并且第二硅烷化学组合物包含至少一个胺部分。

[0283] 第三十六方面包括第三十一方面的经涂覆的玻璃制品，其中该第一硅烷化学组合物是氨基苯基三甲氧基硅烷并且第二硅烷化学组合物是3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0284] 第三十七方面包括第三或第七方面的经涂覆的玻璃制品，其中该低聚物由至少氨基苯基三甲氧基硅烷形成。

[0285] 第三十八方面包括第三或第七方面的经涂覆的玻璃制品，其中该低聚物由至少氨基苯基三甲氧基硅烷和氨基丙基三甲氧基硅烷形成。

[0286] 第三十九方面包括第三或第七方面的经涂覆的玻璃制品，其中该第一二胺单体化学组合物是邻-联甲苯胺，第二二胺单体化学组合物是4,4'-亚甲基-二(2-甲基苯胺)，二酐单体化学组合物是二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧二酐。

[0287] 第四十方面包括第一、第二、第四、或第五方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品，其中该聚合物化学组合物是聚酰亚胺化学组合物。

[0288] 第四十一方面包括第一、第二、第四、或第五方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品，其中该聚合物化学组合物是由以下聚合形成的聚酰亚胺化学组合物：包含至少两个胺部分的至少一种单体化学组合物；以及包含至少两个酐部分并且具有二苯甲酮结构的至少一种单体化学组合物。

[0289] 第四十二方面包括第四十一方面的经涂覆的玻璃制品，其中包含至少两个酐部分的该单体化学组合物是二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧二酐。

[0290] 第四十三方面包括第一、第二、第四、或第五方面中任意方面的经涂覆的玻璃制

品,其中该聚合物化学组合物是由至少以下聚合形成的聚酰亚胺化学组合物:第一单体化学组合物,该第一单体化学组合物包含至少两个胺部分;第二单体化学组合物,该第二单体化学组合物包含至少两个胺部分;和第三单体化学组合物,该第三单体化学组合物包含至少两个酐部分;其中该第一单体化学组合物不同于第二单体化学组合物。

[0291] 第四十四方面包括第四十三方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第三单体化学组合物具有二苯甲酮结构。

[0292] 第四十五方面包括第四十四方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第三单体组合物是二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧二酐。

[0293] 第四十六方面包括第四十三方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一单体化学组合物包含两个芳环部分。

[0294] 第四十七方面包括第四十六方面的经涂覆的玻璃制品其中该第一单体化学组合物的两个芳环部分彼此直接结合。

[0295] 第四十八方面包括第四十七方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第二单体化学组合物包含两个芳环部分并且第二单体化学组合物的两个芳环部分与烷基部分结合。

[0296] 第四十九方面包括第四十八方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一单体化学组合物相对于第二单体化学组合物的摩尔比约为0.01:0.49至0.40:0.10。

[0297] 第五十方面包括第四十六方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一单体化学组合物的两个芳环部分与烷基部分结合。

[0298] 第五十一方面包括第四十六方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一单体化学组合物包含联甲苯胺结构。

[0299] 第五十二方面包括第五十一方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一单体化学组合物是邻-联甲苯胺。

[0300] 第五十三方面包括第五十一方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一单体化学组合物是4,4'-亚甲基-二(2-甲基苯胺)。

[0301] 第五十四方面包括第五十一方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一单体化学组合物是邻-联甲苯胺并且第二单体化学组合物是4,4'-亚甲基-二(2-甲基苯胺)。

[0302] 第五十五方面包括第四十六方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第二单体化学组合物包含芳环部分。

[0303] 第五十六方面包括第一至第五十五方面中任意方面的经涂覆的玻璃制品,其中将该低摩擦涂层以约10°C/分钟的升温速率从150°C加热到350°C温度时的质量损失小于约5%的低摩擦涂层质量。

[0304] 在第五十七方面中包括用于基材的低摩擦涂层,该低摩擦涂层包含:聚酰亚胺化学组合物;以及包含至少一种下述物质的偶联剂:第一硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物以及第二硅烷化学组合物、其水解产物、或其低聚物的混合物,其中该第一硅烷化学组合物是芳族硅烷化学组合物并且第二硅烷化学组合物是脂族硅烷化学组合物;以及由至少第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物低聚形成的化学组合物,其中:经涂覆的玻璃制品能在至少约260°C的温度下保持热稳定30分钟;对于约400-700纳米的波长,通过经涂覆的玻璃制品的透光率大于或等于通过未经涂覆的玻璃制品的透光率的约55%;并且在将低摩擦涂层以约10°C/分钟的升温速率从150°C加热到350°C温度时的质量损失小于约

5%的低摩擦涂层质量。

[0305] 第五十八方面包括第五十七方面的经涂覆的玻璃制品,其中该玻璃体包含经离子交换的玻璃。

[0306] 第五十九方面包括第五十七方面的经涂覆的玻璃制品,其中该聚酰亚胺化学组合由以下聚合形成:包含至少两个胺部分的至少一种单体化学组合物;以及包含至少两个酞部分并且具有二苯甲酮结构的至少一种单体化学组合物。

[0307] 第六十方面包括第五十七方面的经涂覆的玻璃制品,其中该聚酰亚胺化学组合物由至少二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧二酐、邻-联甲苯胺、和4,4'-亚甲基-二(2-甲基苯胺)聚合形成。

[0308] 第六十一方面包括第五十七方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一硅烷化学组合物包含至少一个胺部分。

[0309] 第六十二方面包括第五十七方面的经涂覆的玻璃制品,其中该第一硅烷化学组合物是氨基苯基三甲氧基硅烷并且第二硅烷化学组合物是3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0310] 在第六十三方面中,用于生产经涂覆的玻璃容器的方法包括:将多个玻璃容器装载到盒子中;将盒子和多个玻璃容器浸入熔融碱金属盐浴中;从熔融碱金属盐浴中取出盒子和玻璃容器;将盒子和多个玻璃容器浸入水浴中以从玻璃容器除去保留的碱金属盐;用去离子水洗涤玻璃容器;并且用低摩擦涂层涂覆玻璃容器。

[0311] 第六十四方面包括第六十三方面的经涂覆的玻璃制品,其中先对盒子和多个容器进行预热,再浸入熔融碱金属盐浴中。

[0312] 第六十五方面包括第六十三方面的经涂覆的玻璃制品,其中该熔融碱金属盐浴是温度大于或等于约350℃且小于或等于约500℃的100%的 $\text{KNO}_3$ 。

[0313] 第六十六方面包括第六十三方面的经涂覆的玻璃制品,其中将盒子和玻璃容器在熔融碱金属盐浴中保留足够的时间从而在玻璃容器表面实现最大约100微米的层深度和大于或等于300兆帕的压缩应力。

[0314] 第六十七方面包括第六十五方面的经涂覆的玻璃制品,其中保留时间小于30小时。

[0315] 第六十八方面包括第六十三方面的经涂覆的玻璃制品,其中在将盒子和玻璃容器从熔融碱金属盐浴中取出之后,使盒子绕水平轴旋转从而从玻璃容器倒空熔融盐。

[0316] 第六十九方面包括第六十三方面的经涂覆的玻璃容器,其中在盒子旋转时将盒子和玻璃容器悬挂在熔融碱金属盐浴的上方。

[0317] 第七十方面包括第六十三方面的经涂覆的玻璃制品,其中在将盒子和玻璃容器浸入水浴之前对它们进行冷却。

[0318] 第七十一方面包括第六十三方面的经涂覆的玻璃制品,其中该水浴是第一水浴,在将盒子和玻璃容器浸入第一水浴之后将它们浸入第二水浴中。

[0319] 第七十二方面包括第六十三方面的经涂覆的玻璃制品,还包括从盒子卸载玻璃容器,然后在去离子水中洗涤玻璃容器。

[0320] 第七十三方面包括第六十三方面的经涂覆的玻璃制品,其中用低摩擦涂层涂覆玻璃容器包括将涂覆溶液施涂于玻璃容器。

[0321] 第七十四方面包括第六十三方面的经涂覆的玻璃制品,其中用低摩擦涂层涂覆玻

璃容器包括:将偶联剂施涂于玻璃容器的外表面;并且在偶联剂上将聚合物涂层施涂于玻璃容器。

[0322] 第七十五方面包括第七十四方面的经涂覆的玻璃制品,其中将偶联剂和聚合物涂覆溶液浸涂在玻璃容器上。

[0323] 第七十六方面包括第七十四方面的经涂覆的玻璃制品,其中将偶联剂和聚合物涂覆溶液喷涂于玻璃容器上。

[0324] 第七十七方面包括第七十四方面的经涂覆的玻璃制品,其中将偶联剂和聚合物涂覆溶液喷雾或雾化于玻璃容器上。

[0325] 第七十八方面包括第七十四方面的经涂覆的玻璃制品,其中通过任何溶液转移技术(涂抹、涂刷、印刷、辊涂等)将偶联剂和聚合物涂覆溶液转移到玻璃容器上。

[0326] 第七十九方面包括第七十四方面的经涂覆的玻璃制品,其中对具有施涂的偶联剂的玻璃表面进行热处理,然后施涂聚合物涂覆溶液。

[0327] 第八十方面包括第七十九方面的经涂覆的玻璃制品,其中通过在烘箱中加热玻璃容器来对具有施涂的偶联剂的玻璃表面进行热处理。

[0328] 第八十一方面包括第七十四方面的经涂覆的玻璃制品,还包括在将聚合物涂覆溶液施涂于玻璃容器之后固化聚合物涂覆溶液。

[0329] 第八十二方面包括第七十四方面的经涂覆的玻璃制品,其中对该偶联剂和/或聚合物涂层进行热固化。

[0330] 第八十三方面包括第七十四方面的经涂覆的玻璃制品,其中用紫外光对该偶联剂和/或聚合物涂层进行固化。

[0331] 应理解,本文所述具有低摩擦涂层的玻璃容器由于低摩擦涂层的施涂从而表现出改善的对机械破坏的耐受性,因此玻璃容器具有提高的机械耐久性。这一性质使得玻璃容器非常适合用于多种应用中,包括但不限于药物包装材料。

[0332] 对本领域技术人员显而易见的是,可以在不偏离要求权利的主题内容的精神和范围的情况下对本文所述的实施方式各种修改和变化。因此,本说明书意在涵盖对本文所述各种实施方式的修改和变化,前提是这些修改和变化落在所附权利要求及其等同项的范围以内。

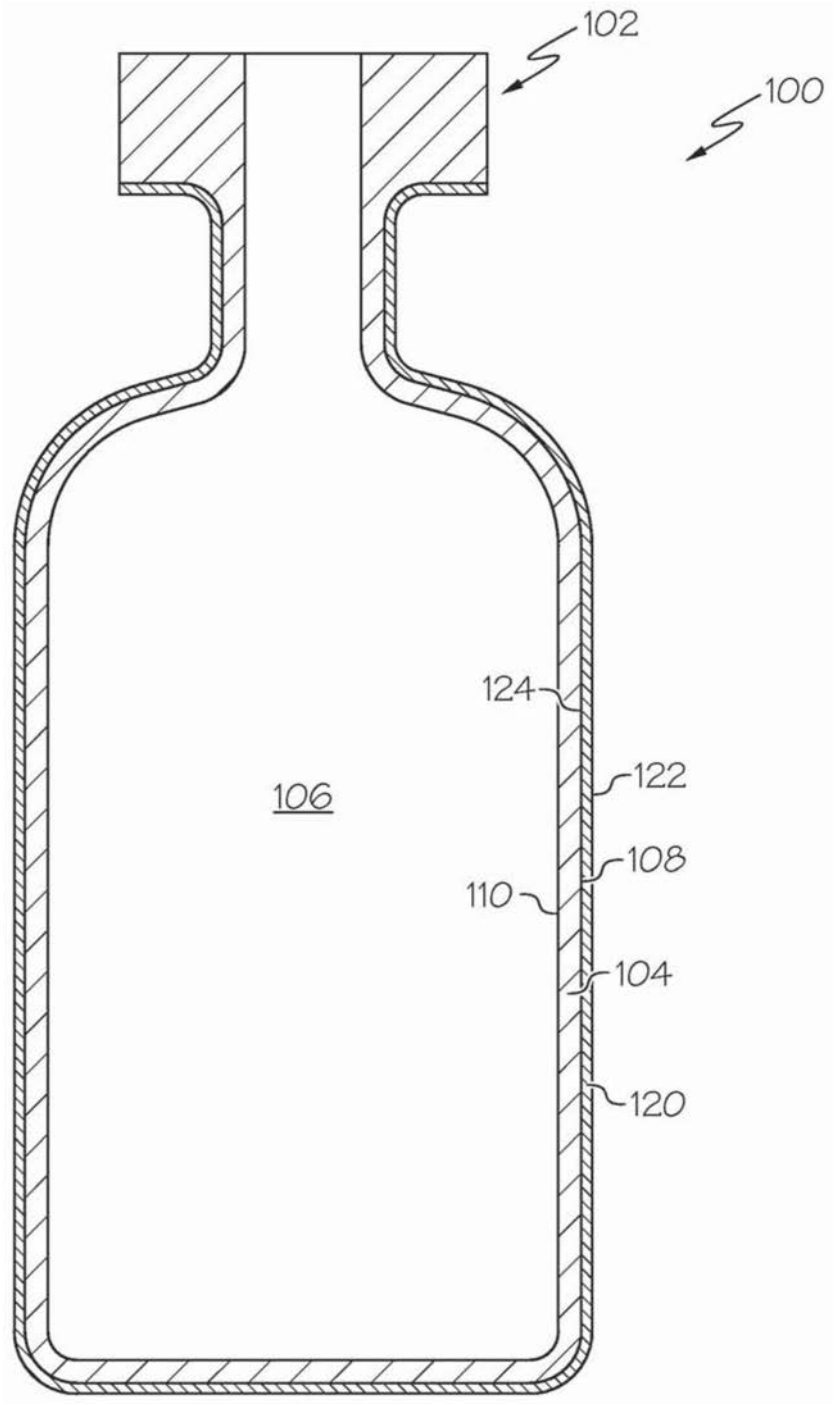


图1

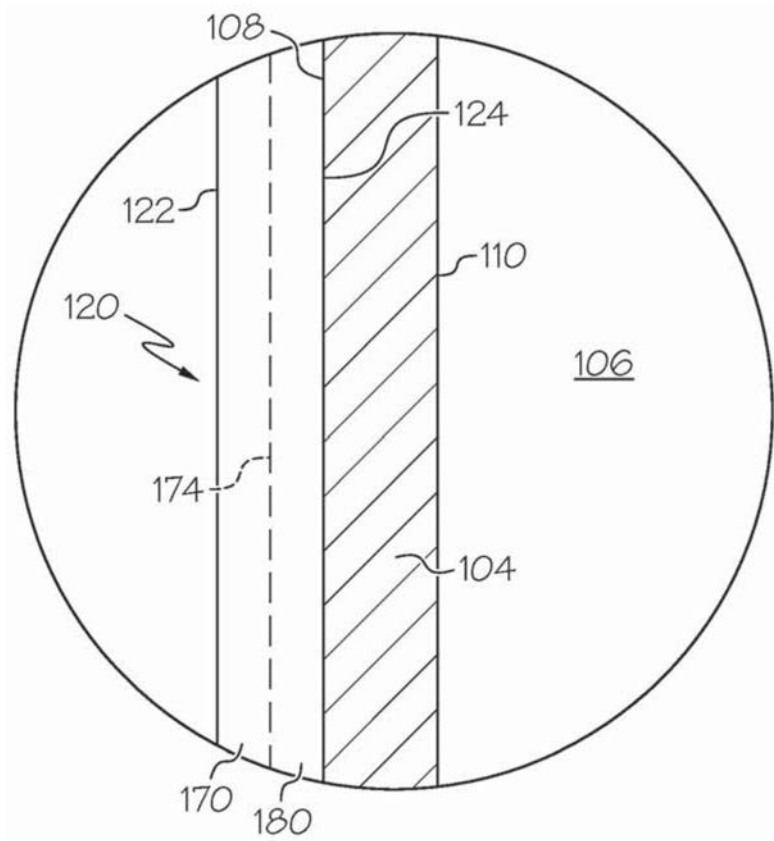


图2

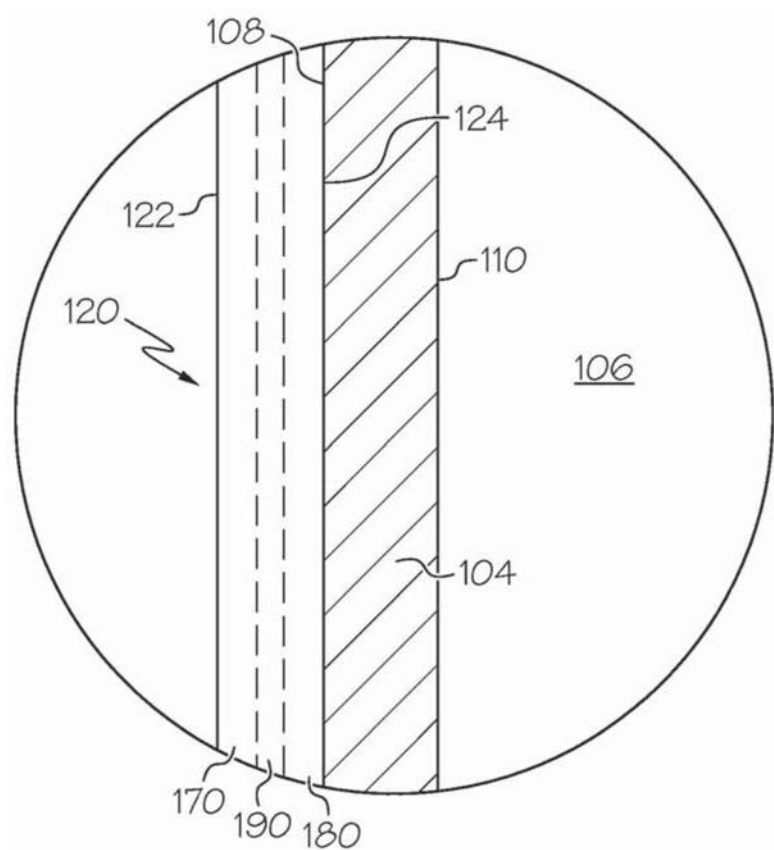


图3

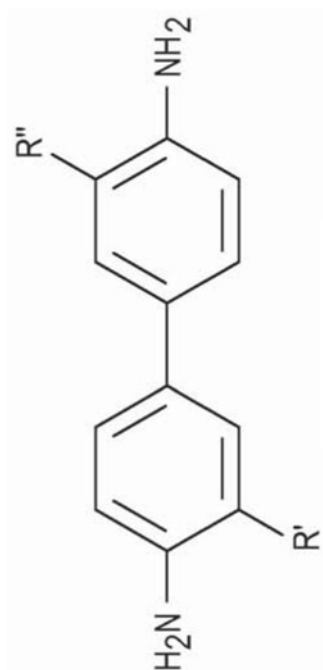


图4

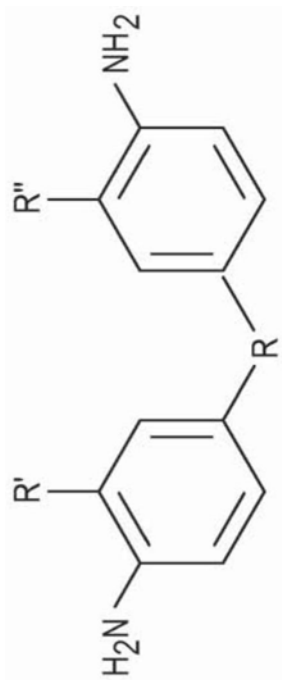


图5



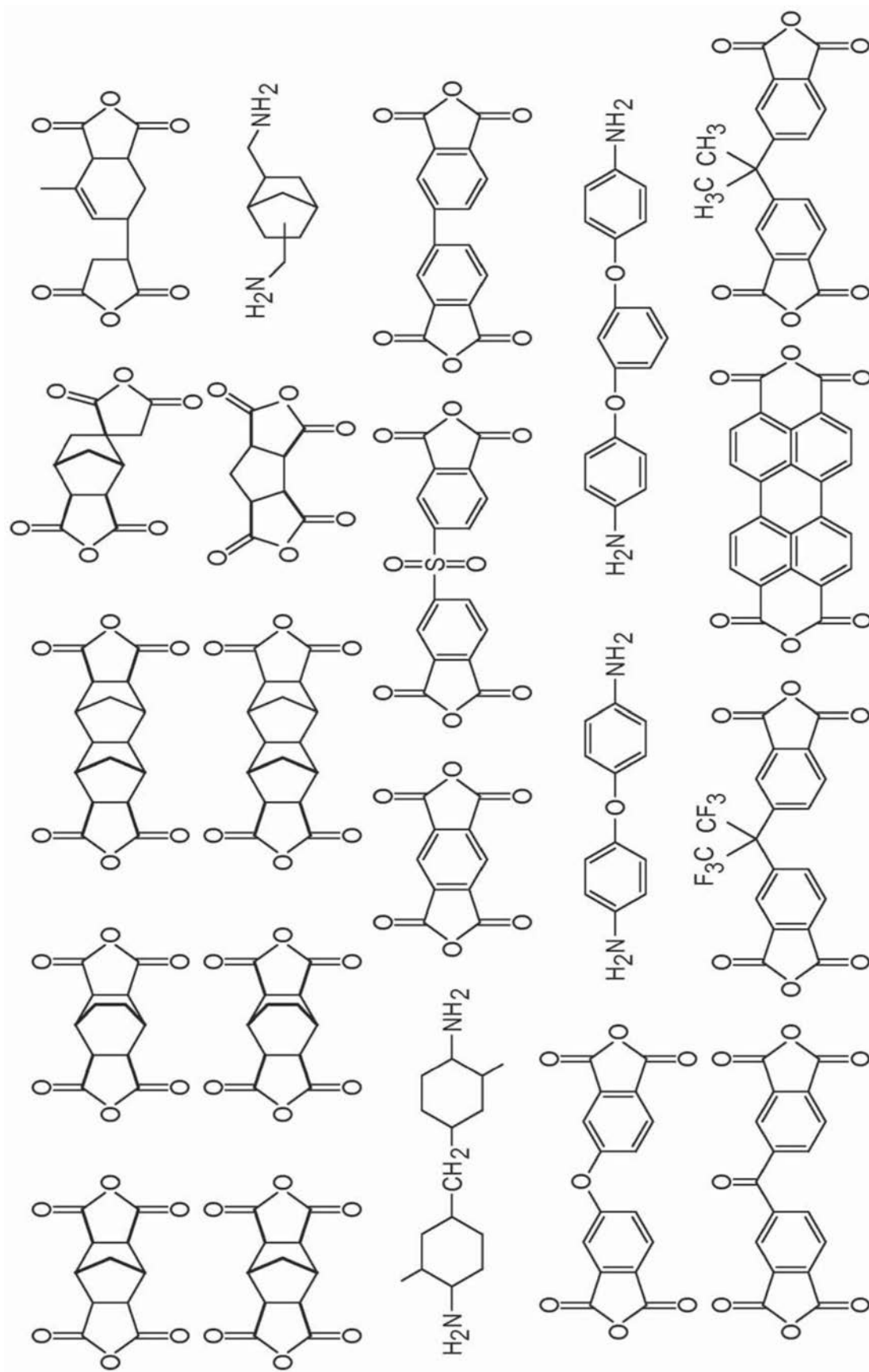


图6

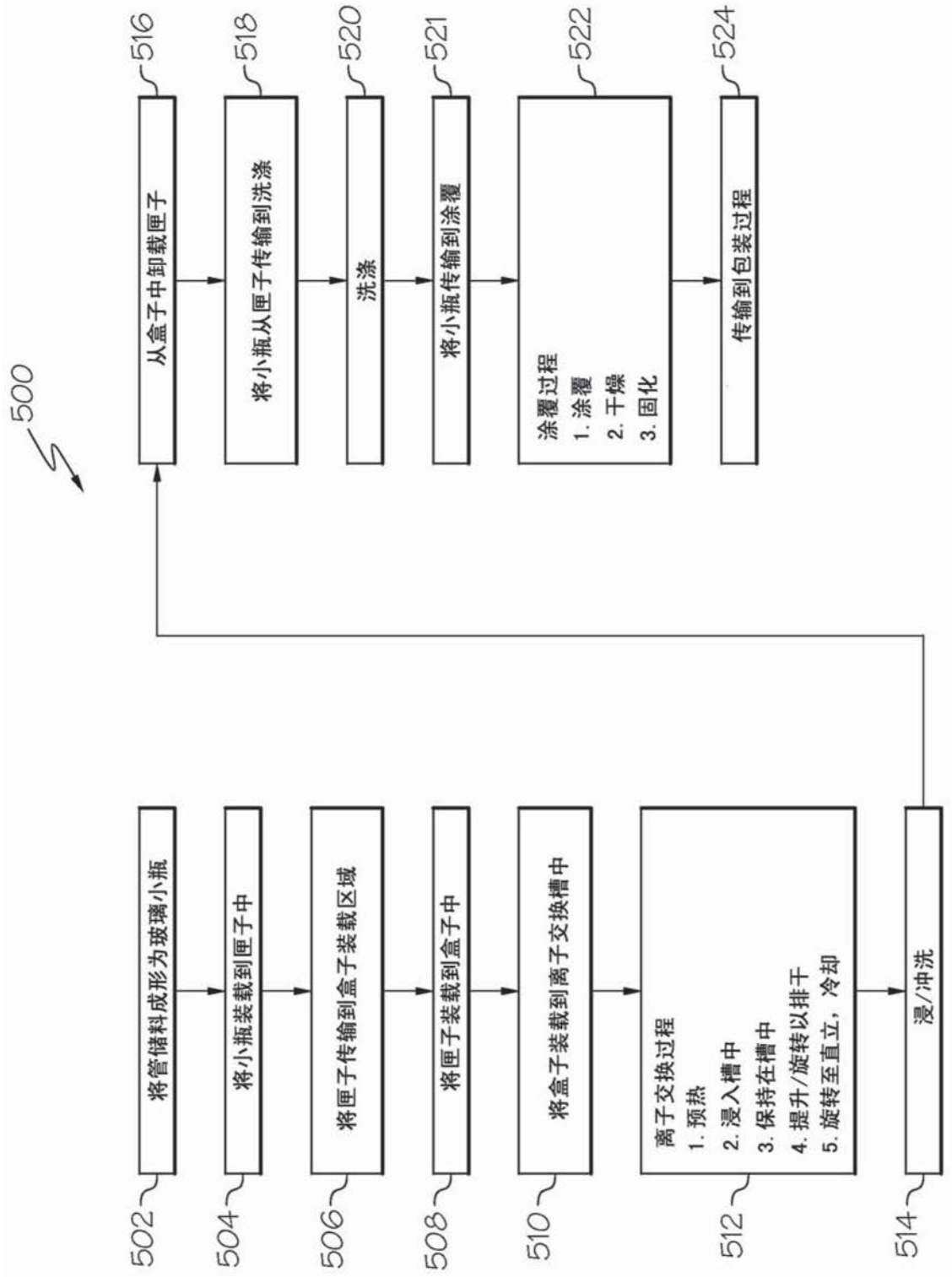


图7

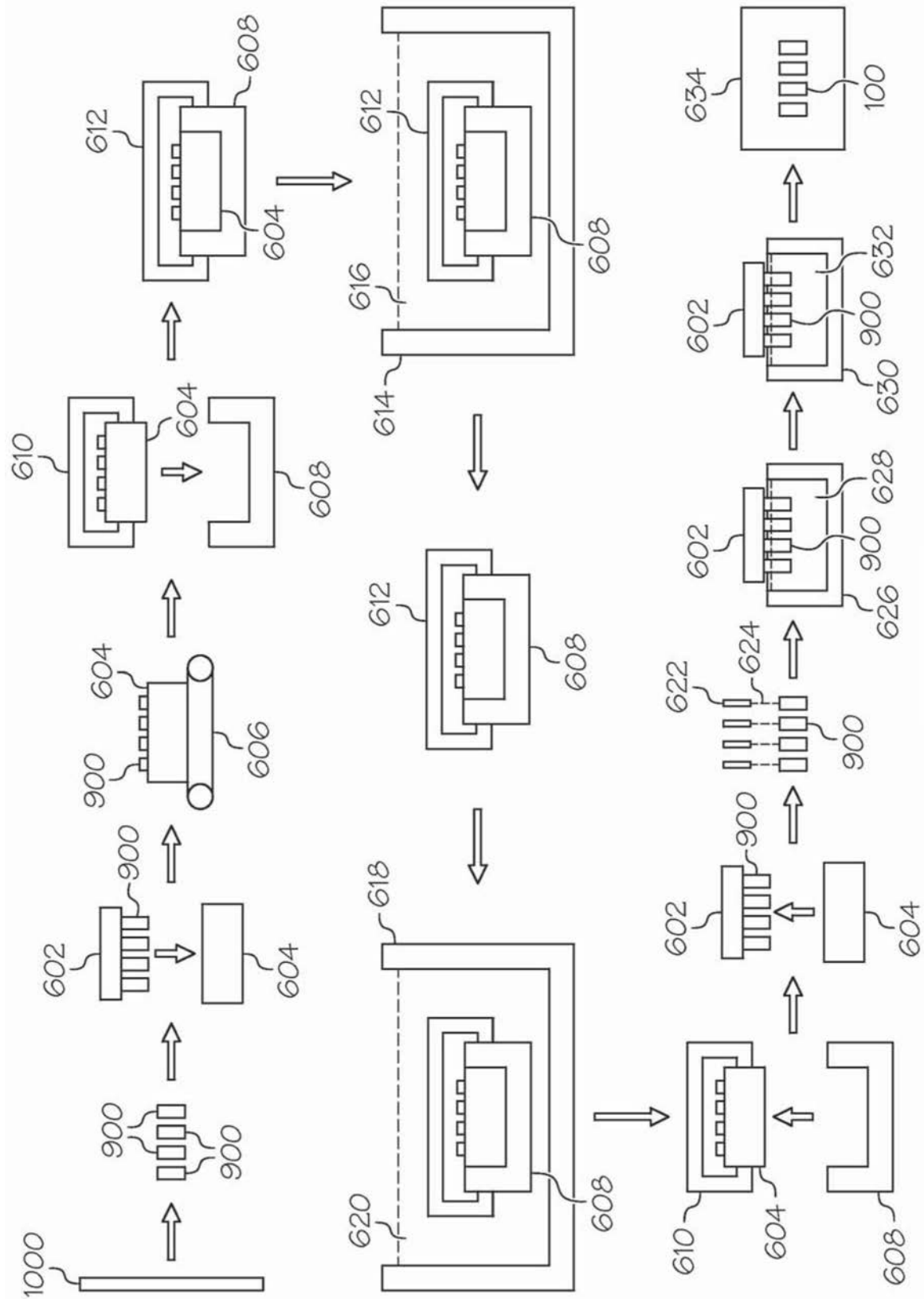


图8



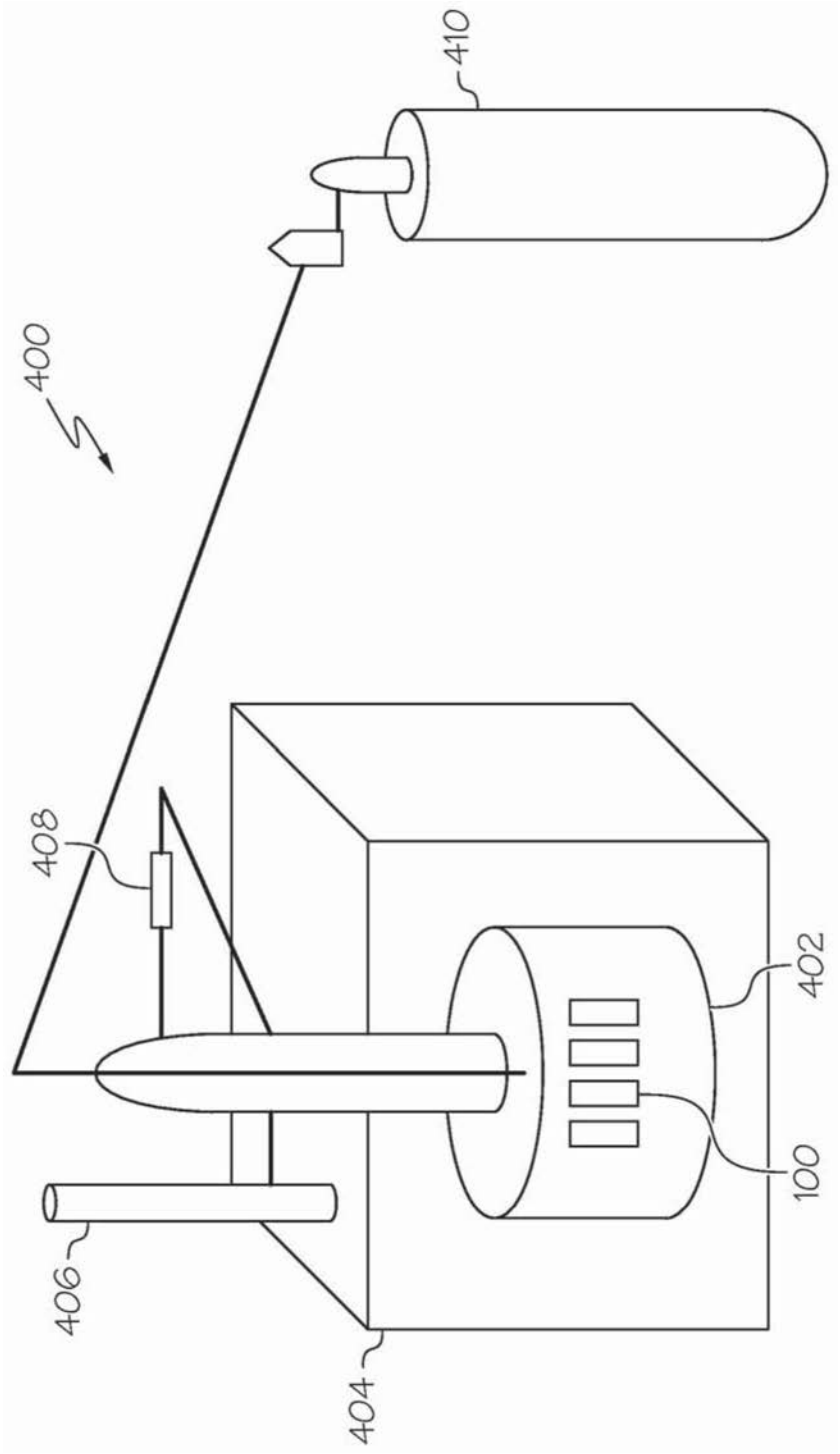


图10

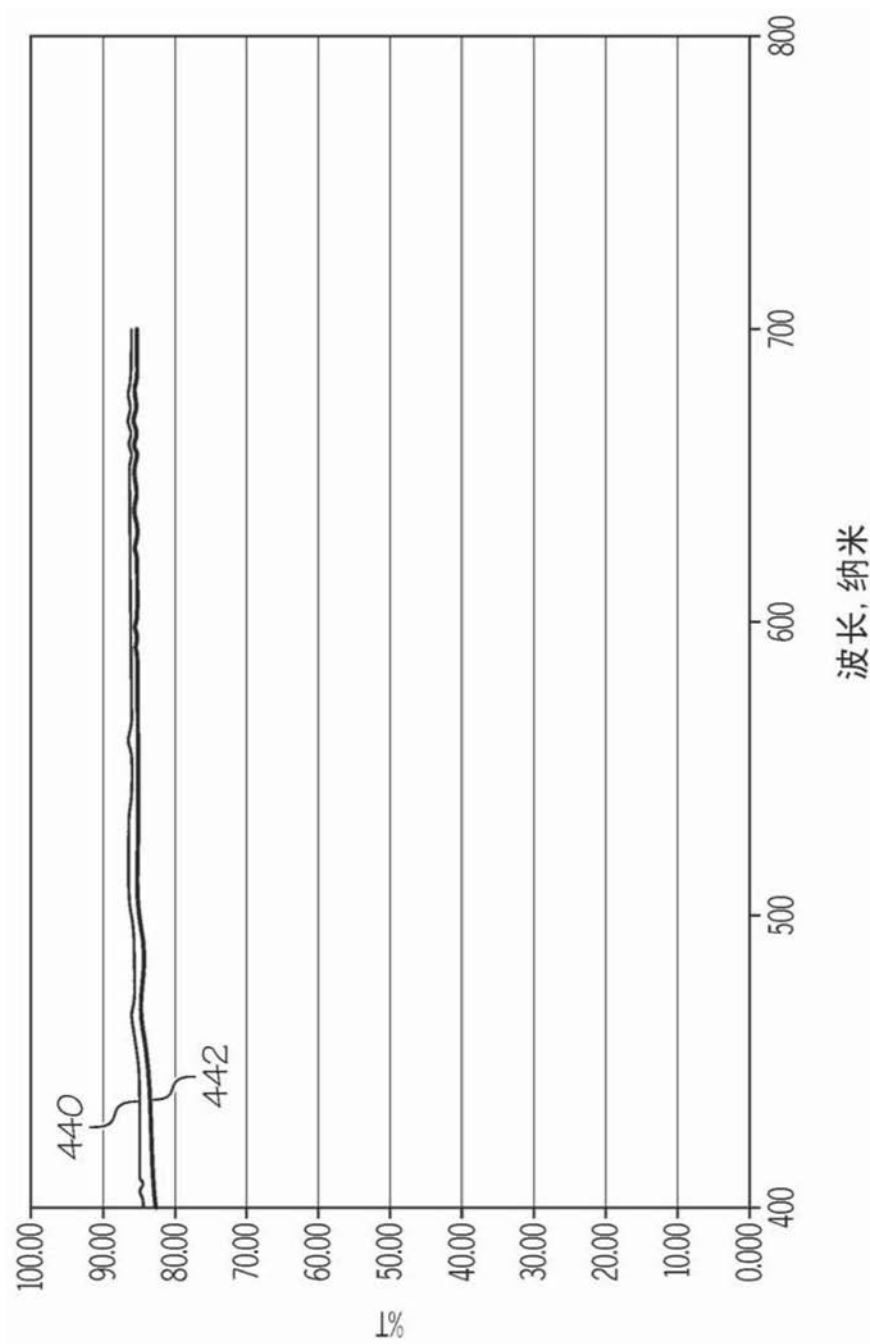


图11

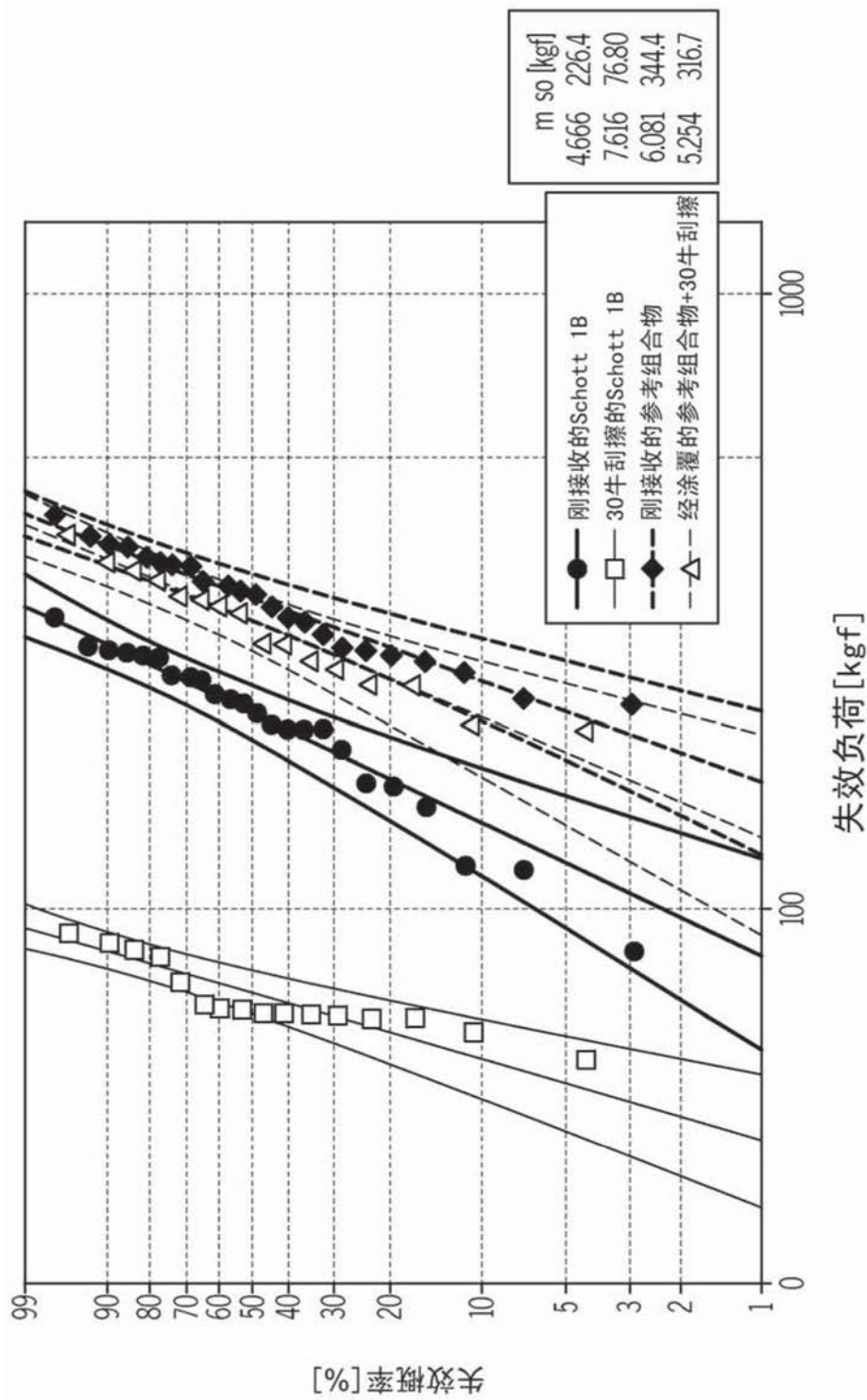


图12

对两种类型的小瓶进行 30 牛刮擦						
	小瓶 样品号	平均	法向负荷 (牛)		摩擦系数	
			最小	最大	标准偏差	最大
450℃下 离子交换 经涂覆的 参考组合 物 0.1/0.1 APS/NO V. 800	1 和 2	31	28	34	0.18	0.66
	3 和 4	31	29	36	0.18	0.7
	5 和 6	30	28	34	0.11	0.64
	7 和 8	29	26	32	0.14	0.54
	9 和 10	30	28	33	0.15	0.59
	11 和 12	28	25	33	0.09	0.6
	12 和 14	30	29	33	0.16	0.61
	15 和 16	31	28	35	0.11	0.71
	平均	30	28	34	0.14	0.63
	1 和 2	30	28	31	0.04	0.34
	3 和 4	28	24	31	0.08	0.34
	5 和 6	40	30	44	0.02	0.19
	7 和 8	30	27	31	0.05	0.38
	9 和 10	30	28	30	0.03	0.22
	11 和 12	31	30	33	0.04	0.23
	12 和 14	30	29	32	0.07	0.41
	15 和 16	30	28	32	0.02	0.19
	平均	31	28	33	0.04	0.29

图13



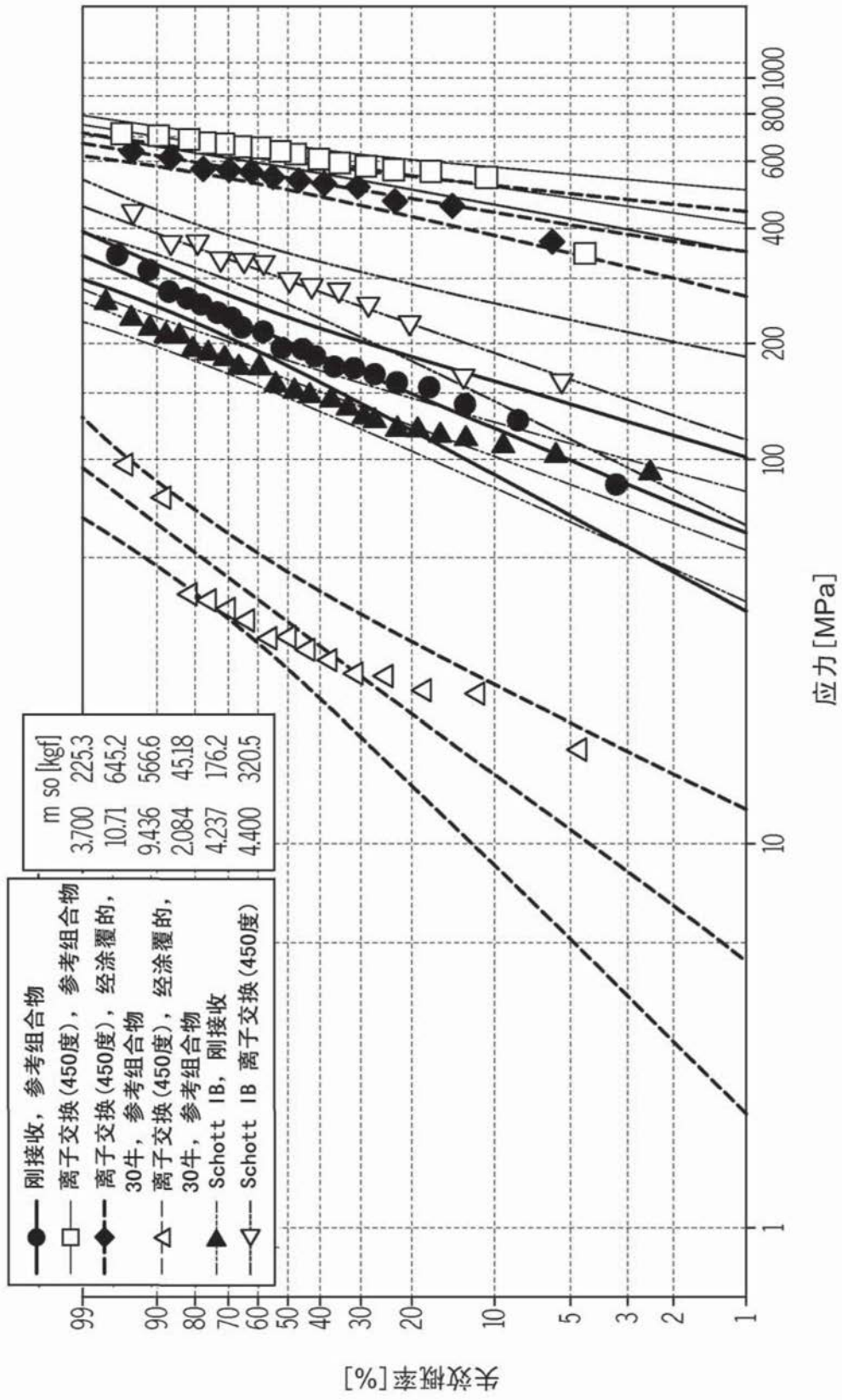


图14

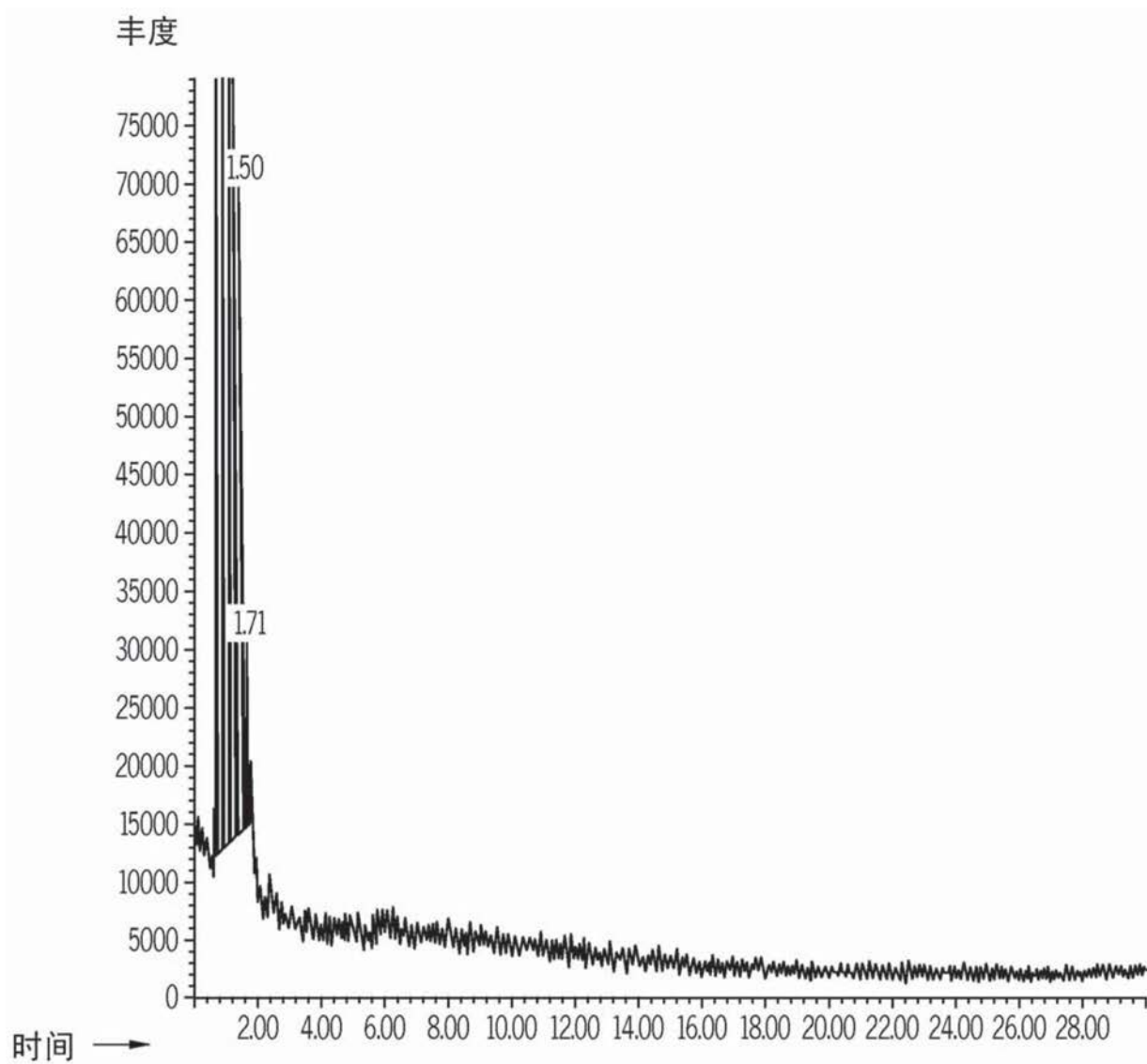


图15

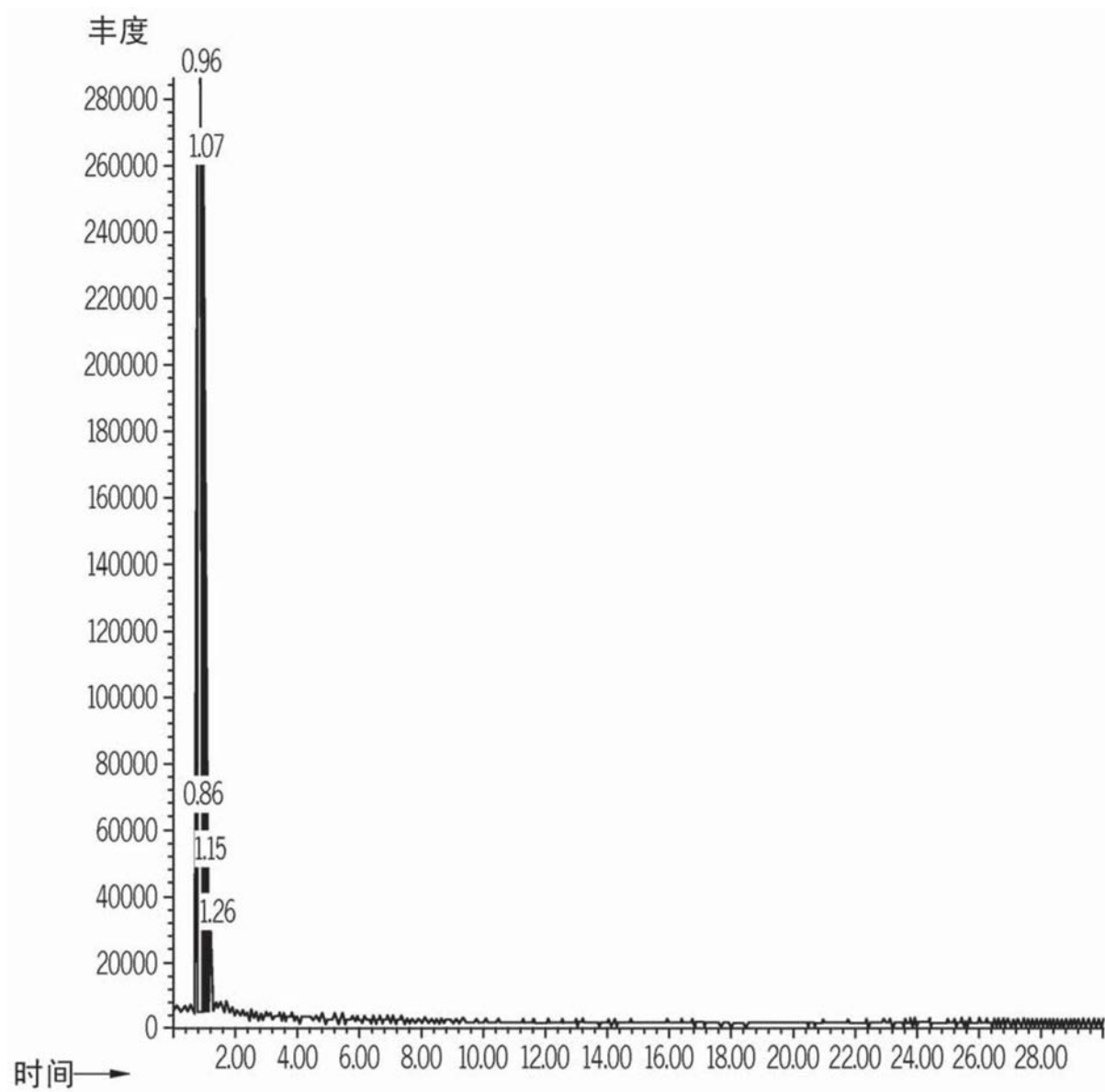


图16

配方	相对厚度	条件
0.1% APS/1.0% KAPTON	10	照原样
0.1% APS/0.1% KAPTON	1	照原样
0.1 APS 0.5 DC806A	5	1 小时翻滚
0.1 APS 0.1 DC806A	1	1 小时翻滚
0.1 APS 0.1 KAPTON	1	1 小时翻滚
0.1 APS 0.5 KAPTON	5	1 小时翻滚
1.0% DC255	10	0.5 小时翻滚
1.0% DC255	10	1 小时翻滚
1.0% DC255	10	2 小时翻滚
1.0% DC255	10	照原样
1.0% KAPTON	10	填充线
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	6 分钟翻滚
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	15 分钟翻滚
1.0 GAPS/1.0 DC806A	10	6 分钟翻滚
1.0 GAPS/1.0 DC806A	10	15 分钟翻滚
1.0 GPAS/1.0 DC806A	10	照原样
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	照原样
1B 型光裸	0	30 牛(3 次), 50 牛(1 次)
1.0 GPAS/1.0 DC806A	10	30 牛刮擦 3 次
1.0 GPAS/1.0 DC806A	10	50 牛刮擦 1 次
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	30 牛刮擦 3 次
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	50 牛刮擦 1 次

图17

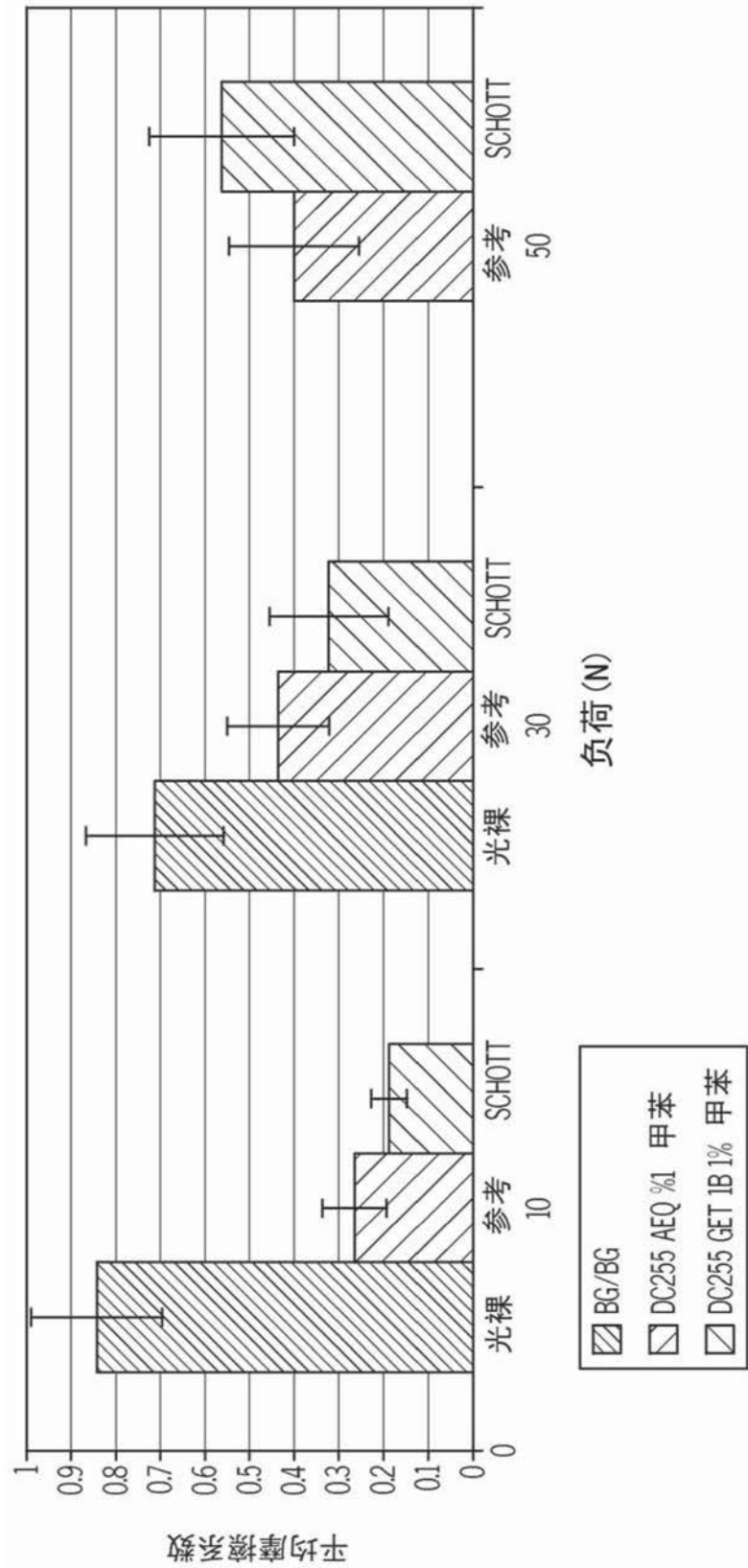


图18

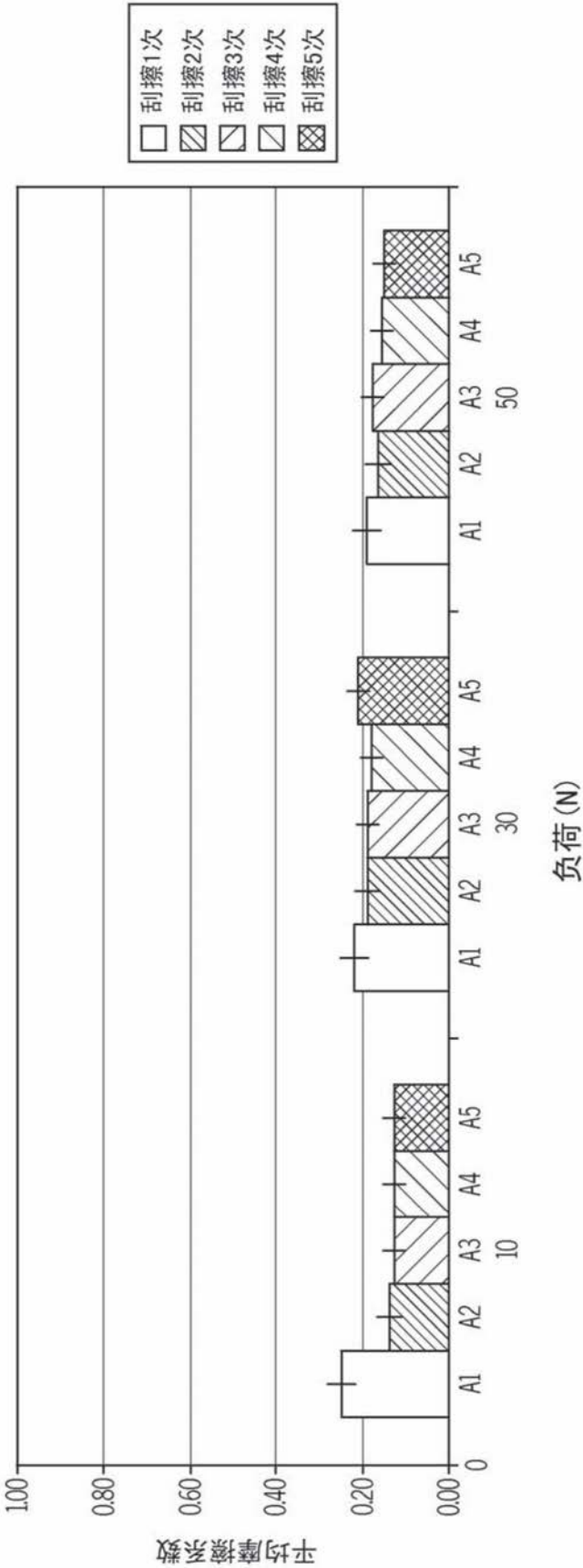


图19

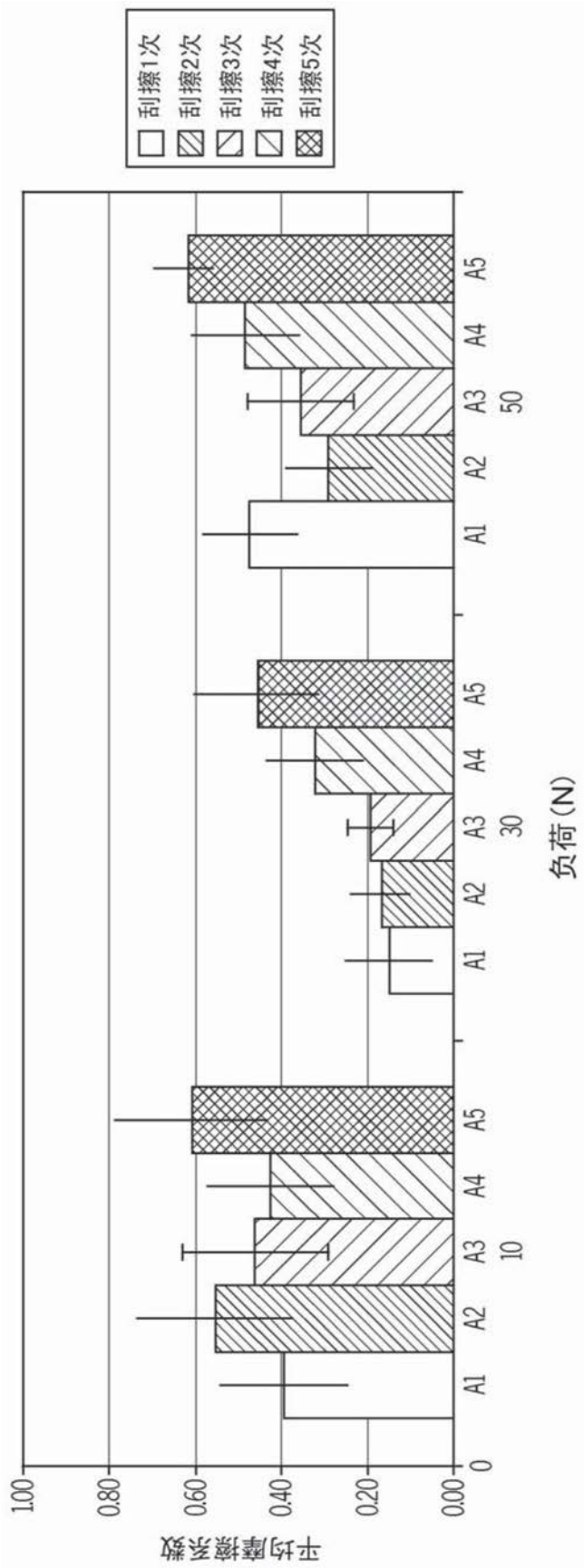


图20

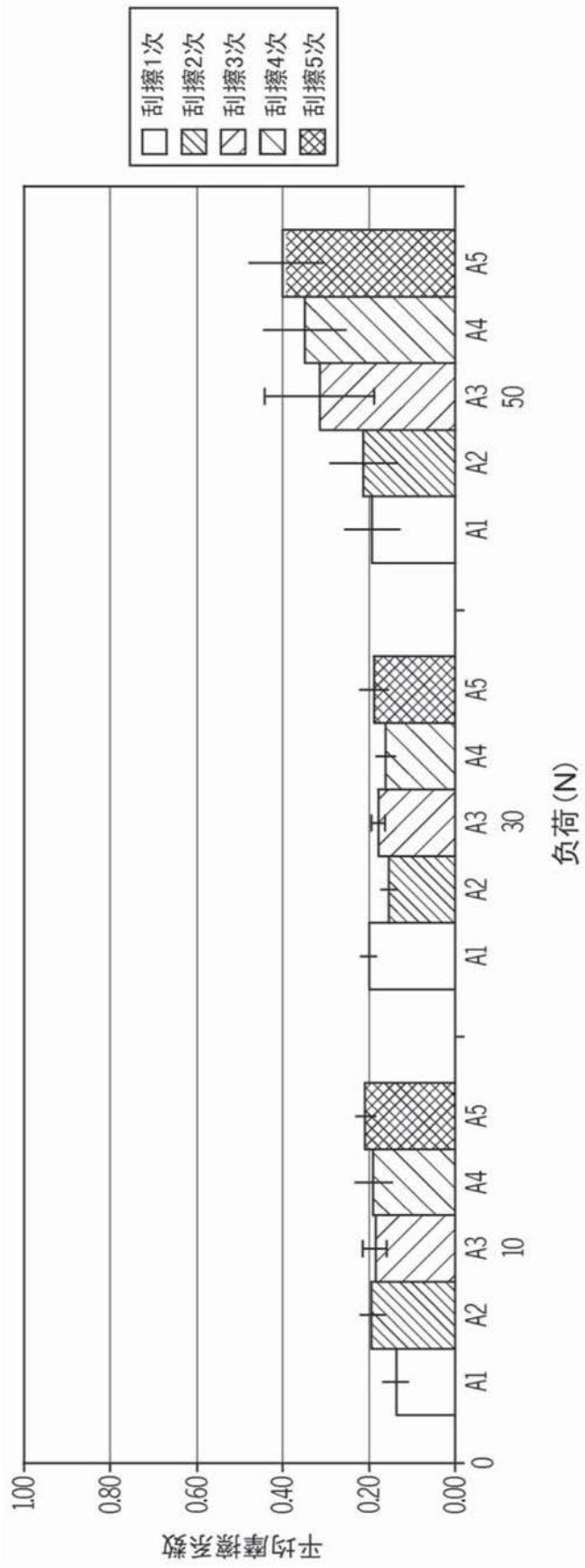


图21



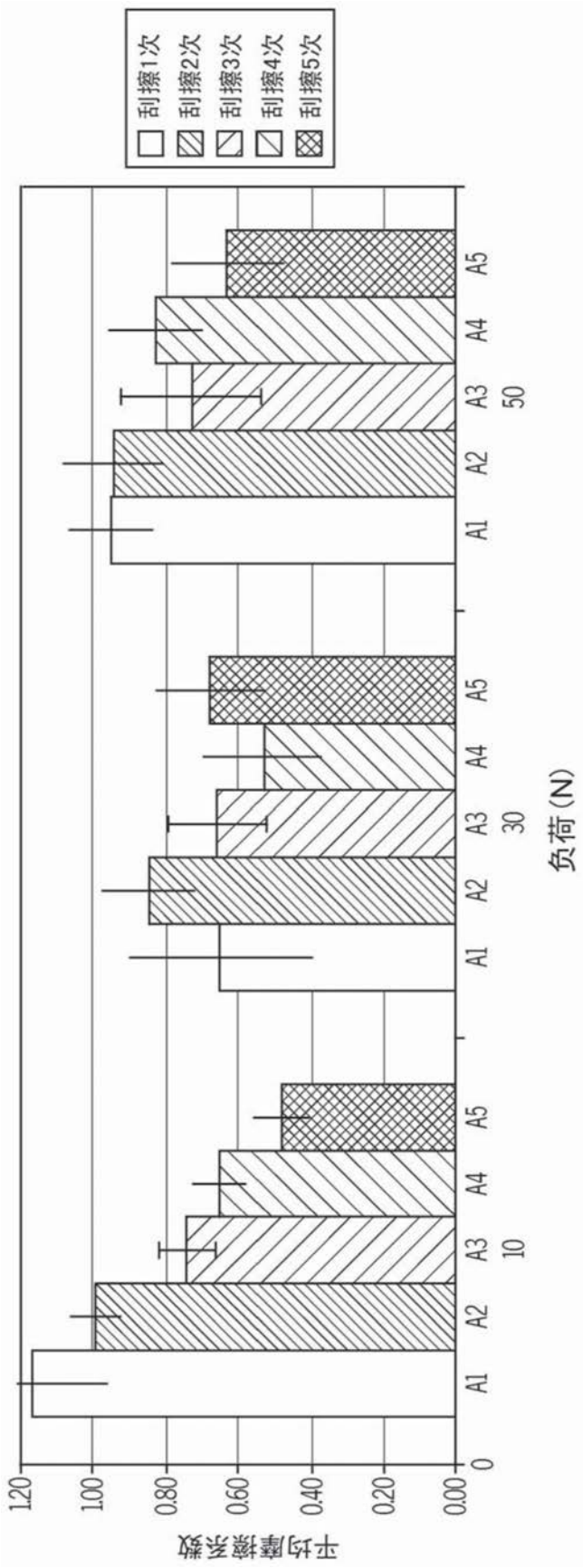


图22

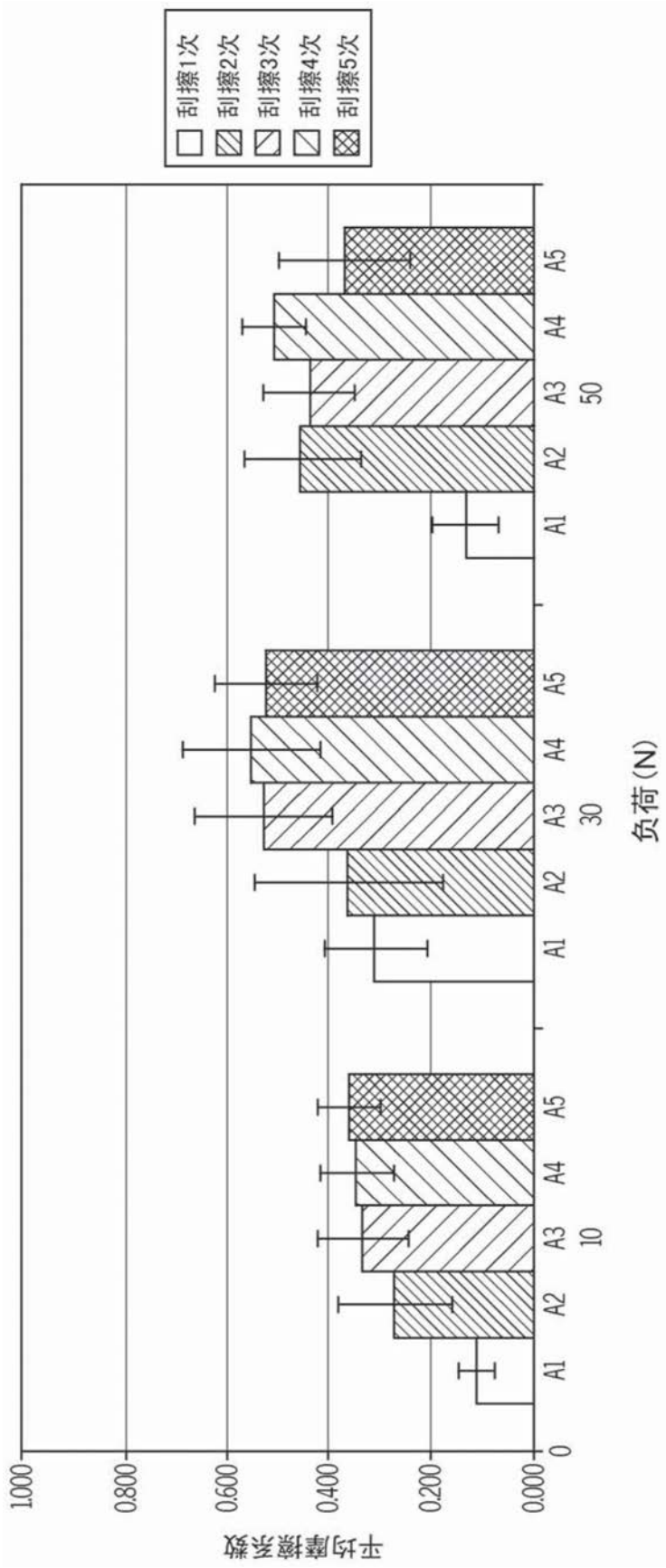


图23

之前						
小瓶	Z-负荷		摩擦系数		FX 最大	
	平均	最大	平均	标准偏差	最大	最大
1 和 2	34	36	0.11	0.03	0.23	8
3 和 4	30	32	0.14	0.02	0.18	5
5 和 6	34	36	0.09	0.02	0.19	6
7 和 8	31	33	0.07	0.01	0.02	4
9 和 10	31	33	0.08	0.01	0.14	4

之后

3) APS/NOVA 经冻干						
小瓶	Z-负荷		摩擦系数		FX 最大	
	平均	最大	平均	标准偏差	最大	最大
1 和 2	37	39	0.06	0.01	0.09	3
3 和 4	40	43	0.06	0.01	0.14	6
5 和 6	30	31	0.05	0.01	0.09	3
7 和 8	30	31	0.05	0.01	0.07	2
9 和 10	30	32	0.05	0.01	0.16	5

图24

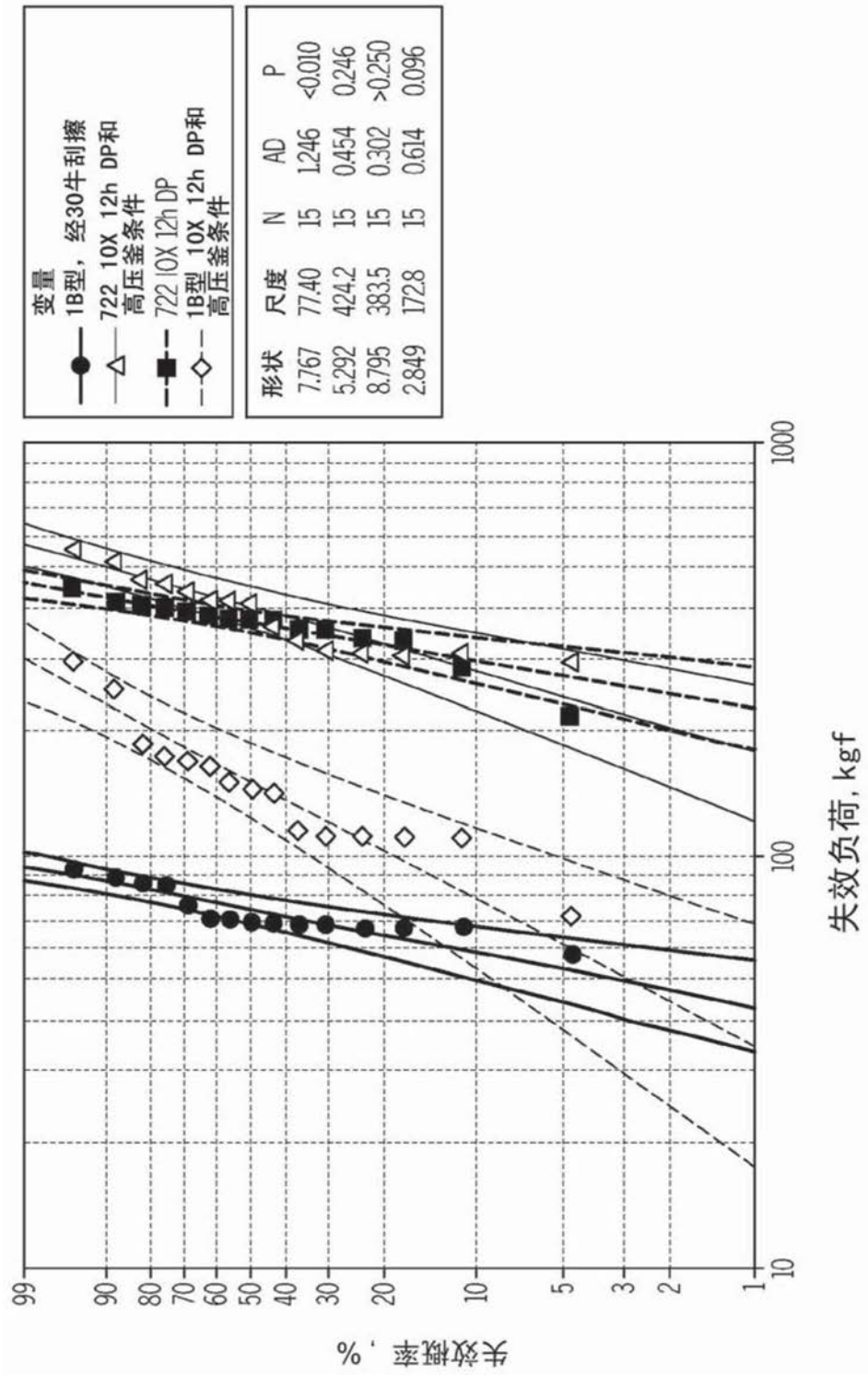


图25

小瓶	Z-负荷		摩擦系数		FX 最大
	平均	最大	平均	标准偏差	最大
1 和 2	34	36	0.11	0.03	0.23
3 和 4	30	32	0.14	0.02	0.18
5 和 6	34	36	0.09	0.02	0.19
7 和 8	31	33	0.07	0.01	0.02
9 和 10	31	33	0.08	0.01	0.14

2) APS/NOVA 高压釜条件

小瓶	Z-负荷		摩擦系数		FX 最大
	平均	最大	平均	标准偏差	最大
1 和 2	36	39	0.08	0.02	0.18
3 和 4	37	40	0.09	0.01	0.16
5 和 6	30	31	0.06	0.01	0.1
7 和 8	30	31	0.07	0.01	0.1
9 和 10	30	31	0.07	0.01	0.14

图26



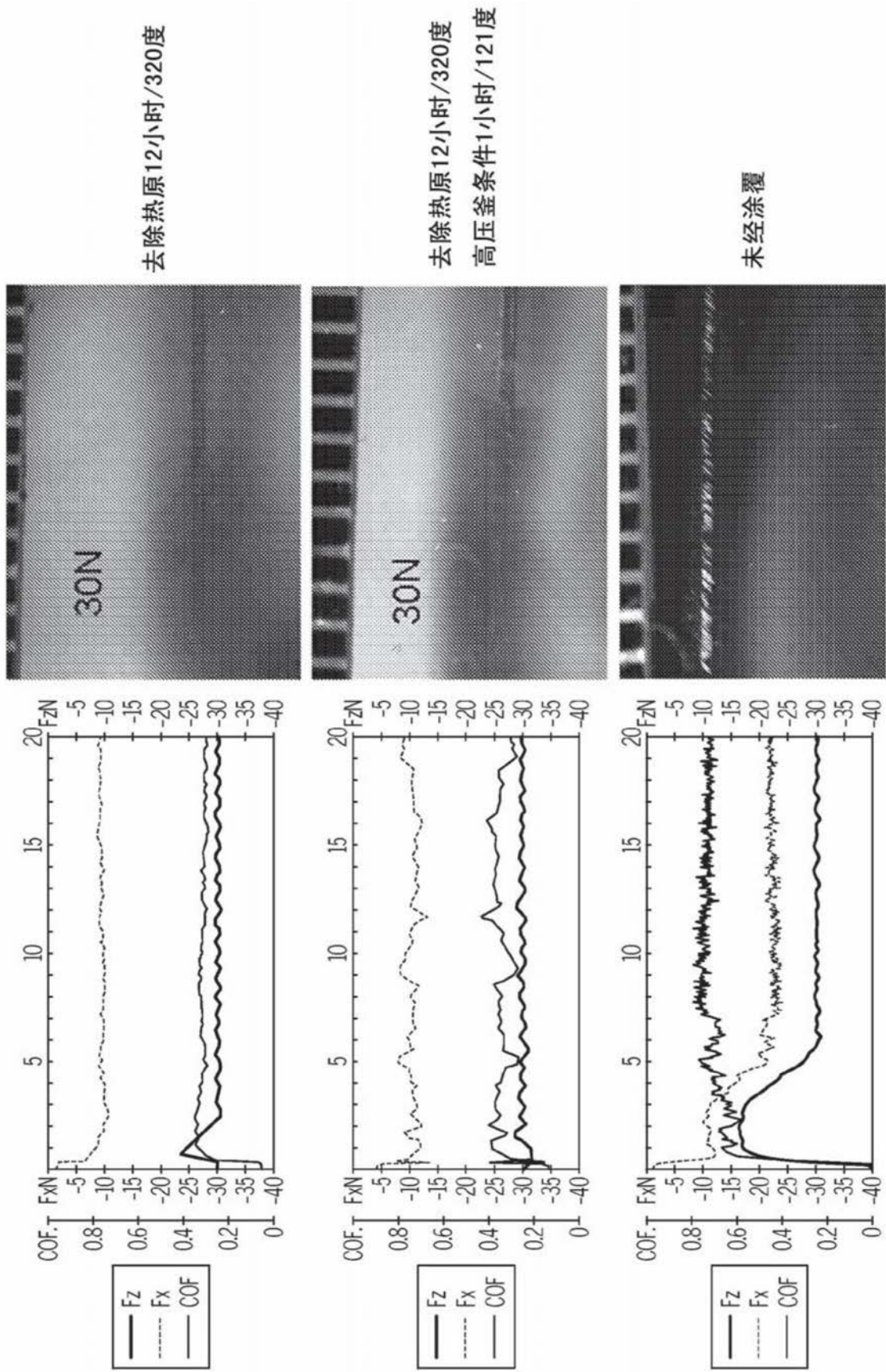


图27

12小时		涂覆组合物		硅烷比		DP样品	
540 #1		0.5 GAP/0.5氨基苯基三甲氧基硅烷+1.0% Nova		1:1		540 #1	
540 #2		0.5 GAP/0.25氨基苯基三甲氧基硅烷+1.0% Nova		1:0.5		540 #2	
540 #3		0.5 GAP/0.1氨基苯基三甲氧基硅烷+1.0% Nova		1:0.2		540 #3	
540		F <sub>x</sub> (牛)		摩擦系数		F <sub>x</sub> (牛)	
目标负荷		平均		标准偏差		最大	
30	1	30	0.21	0.02	0.26	8	
	2	30	0.21	0.04	0.41	13	
	3	30	0.32	0.1	0.68	19	
20	1	20	0.21	0.02	0.24	5	
	2	20	0.22	0.02	0.31	6	
	3	21	0.29	0.1	0.61	13	

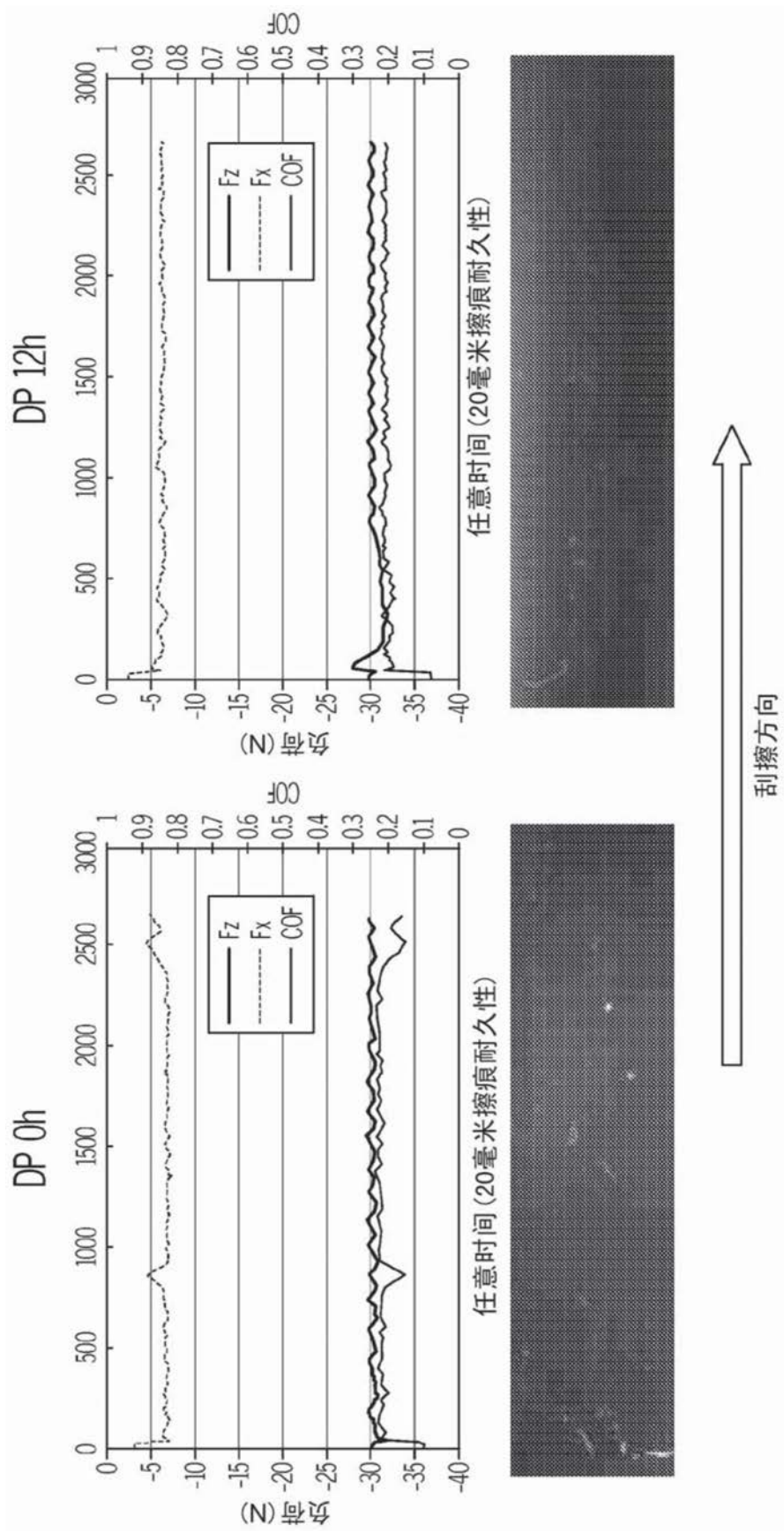


图29



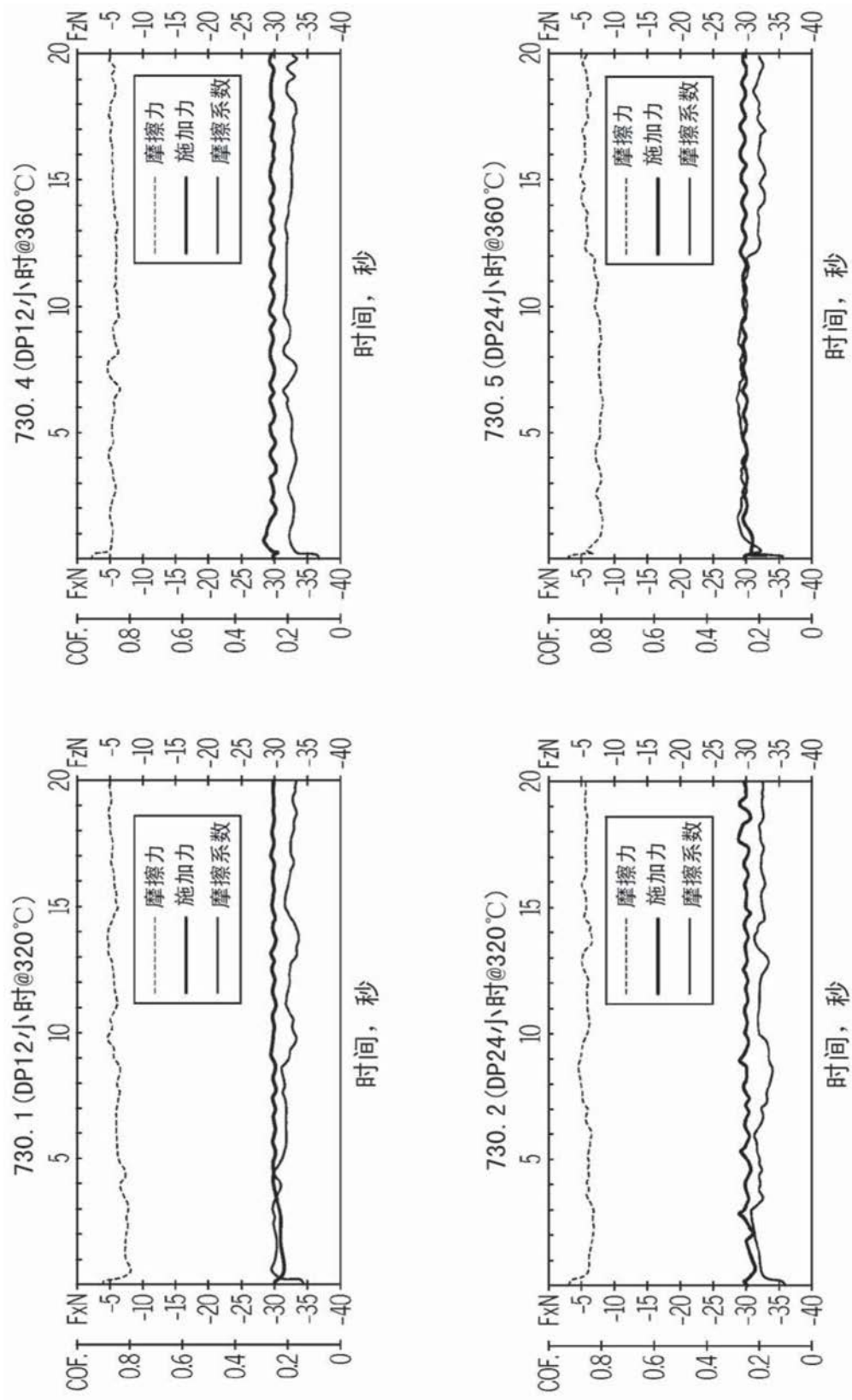


图30

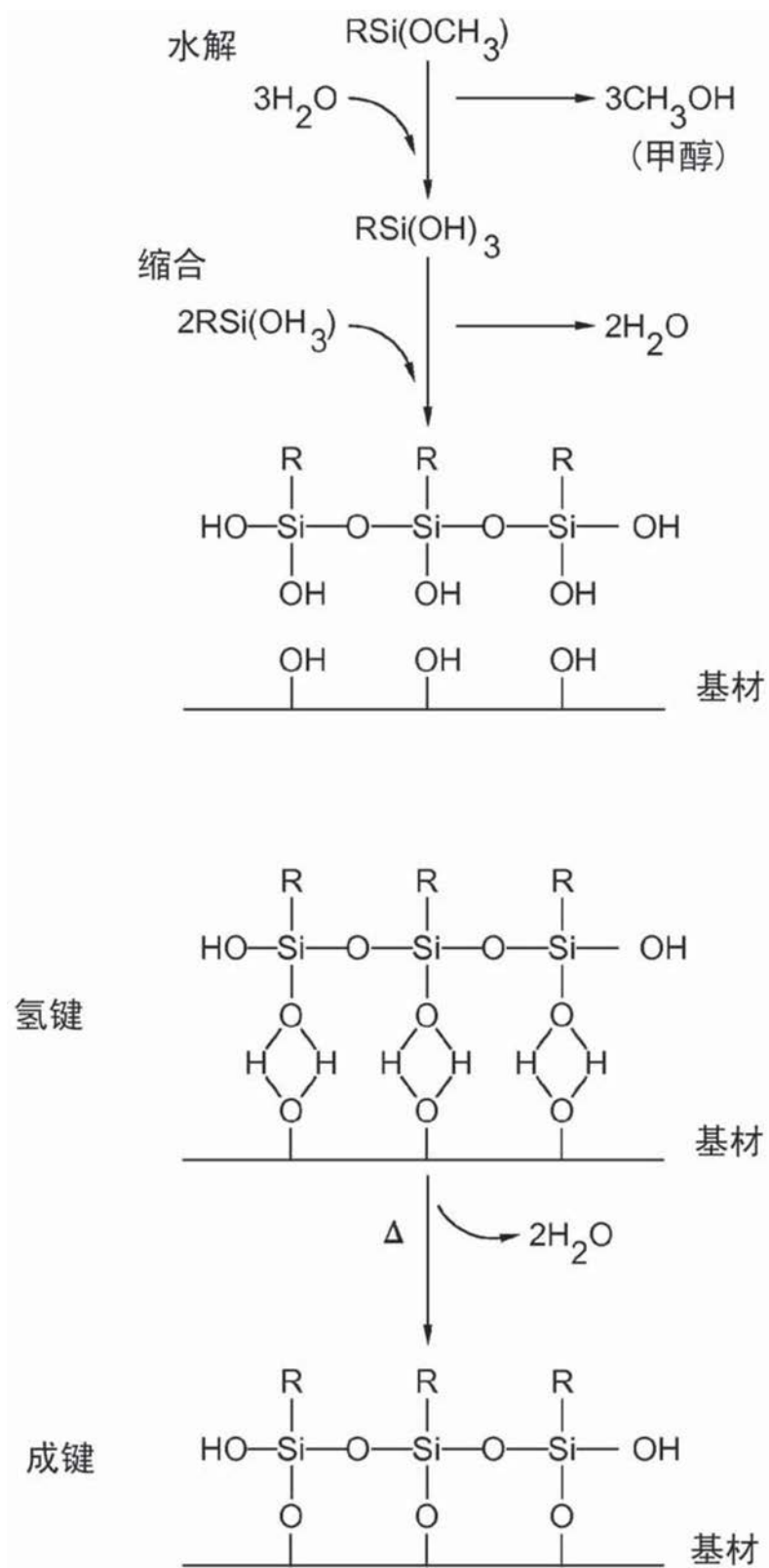


图31

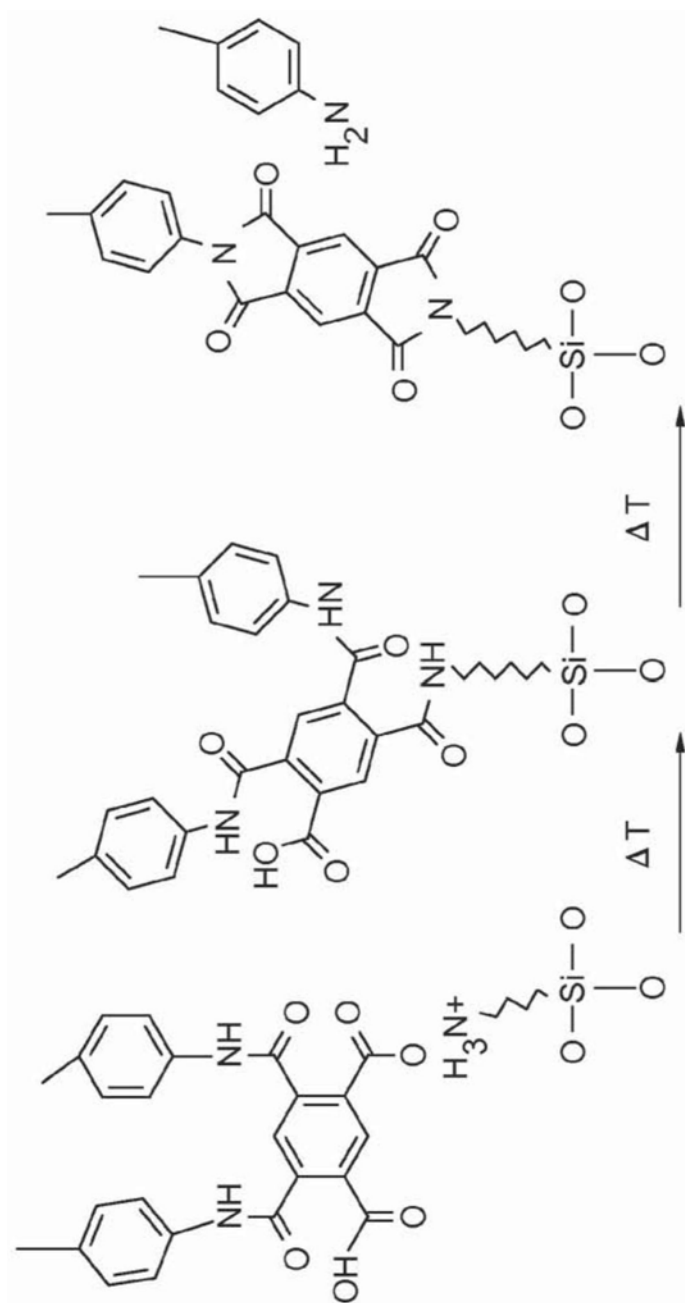


图32

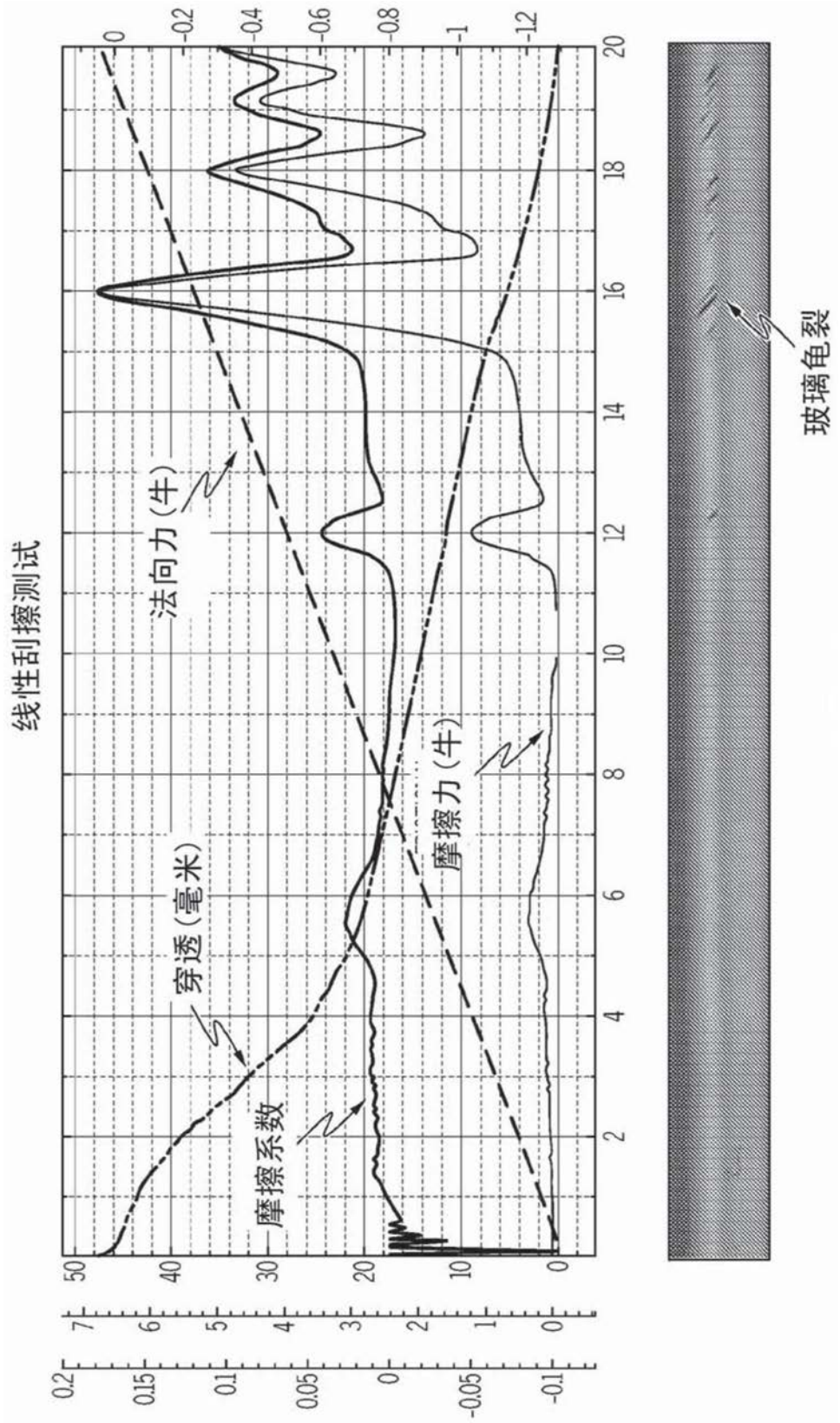


图33

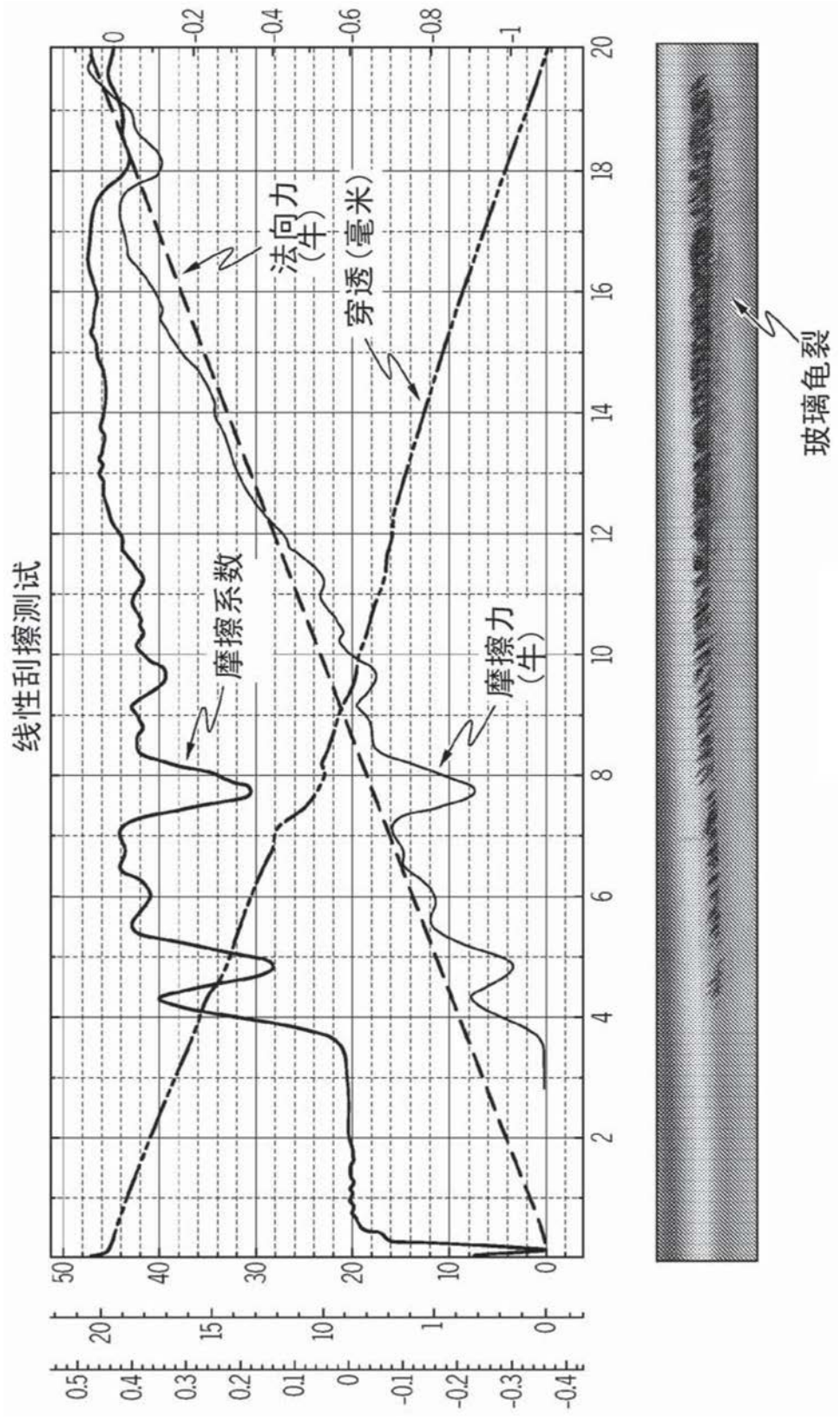


图34



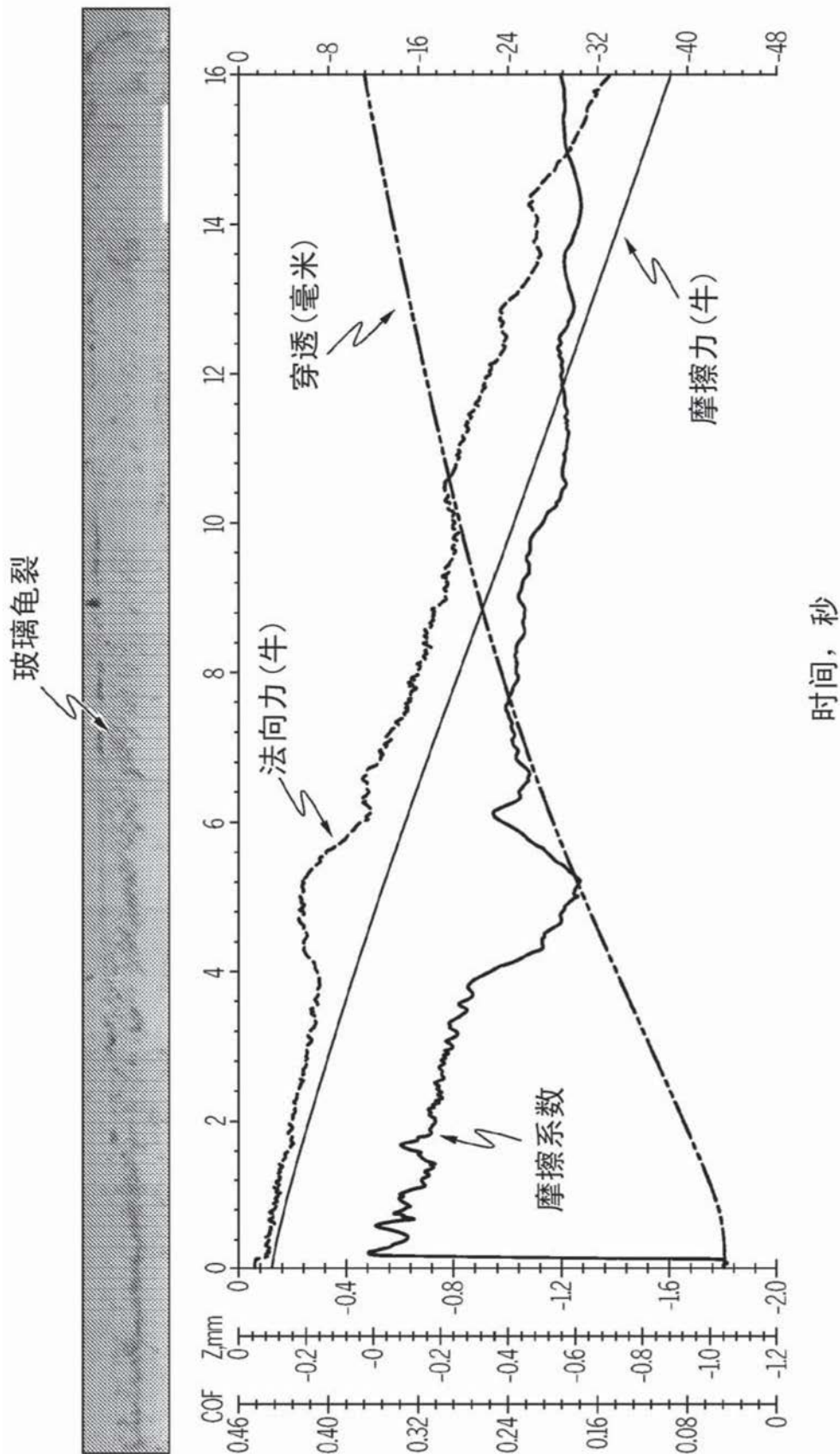


图35

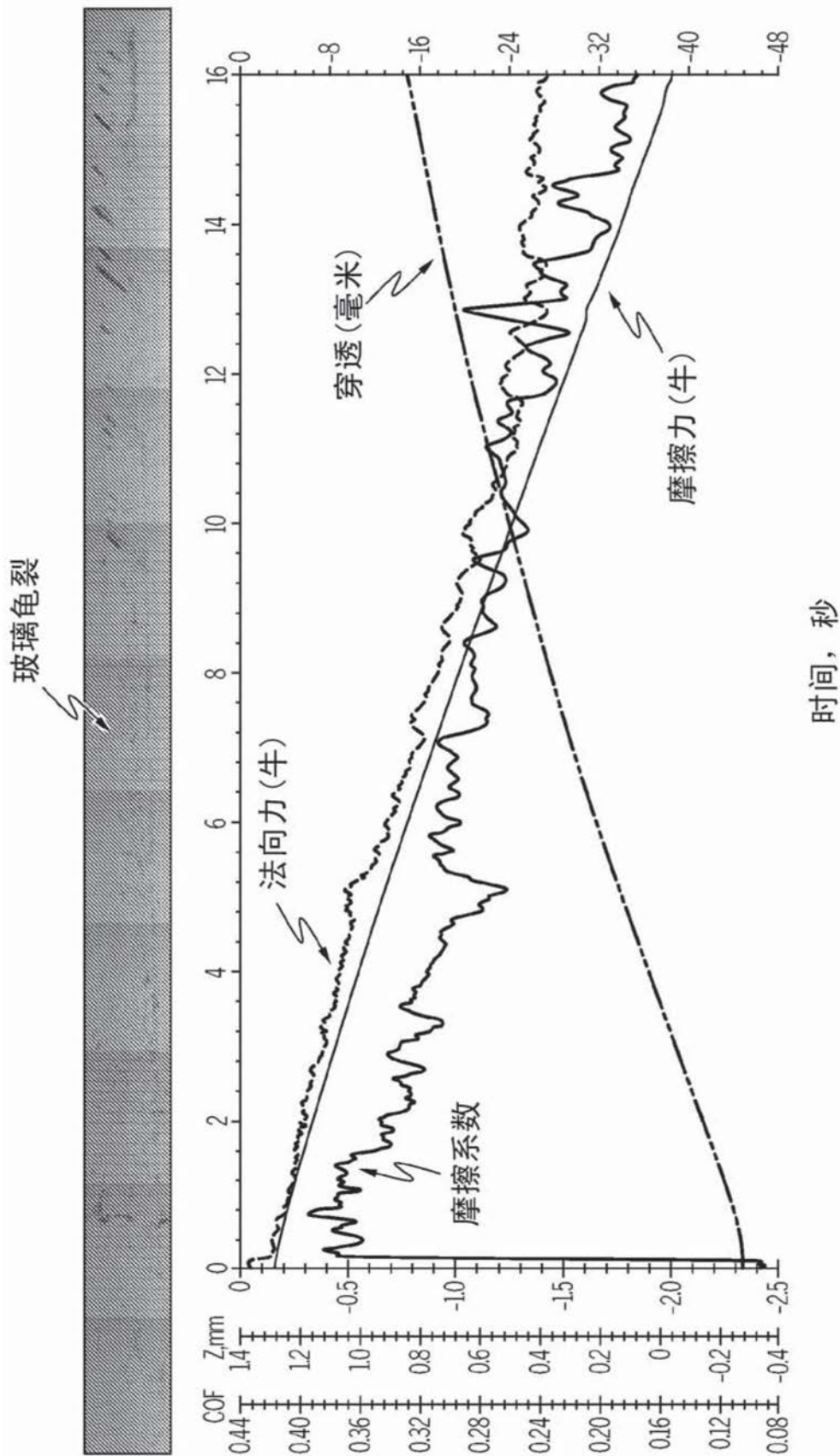


图36

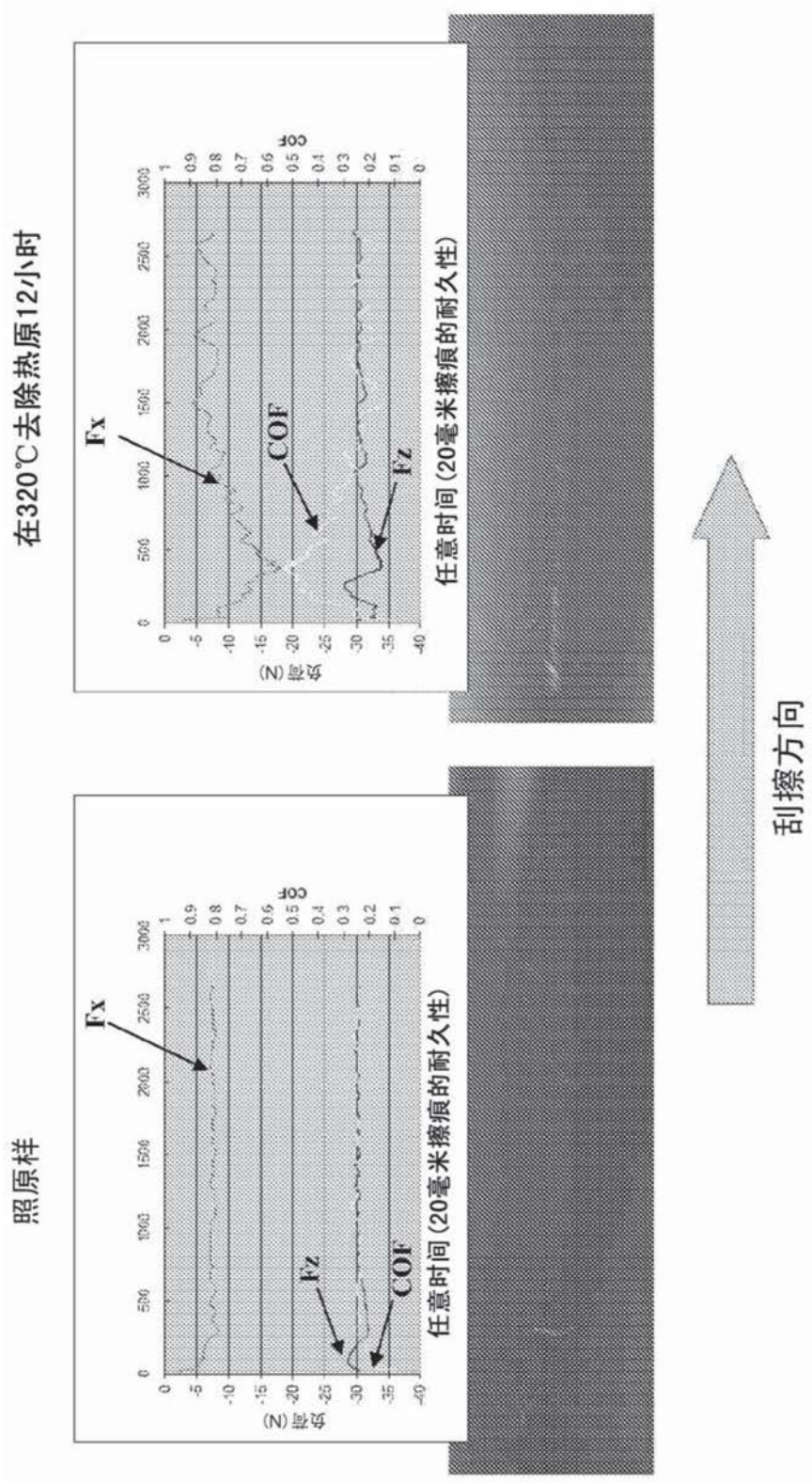


图37



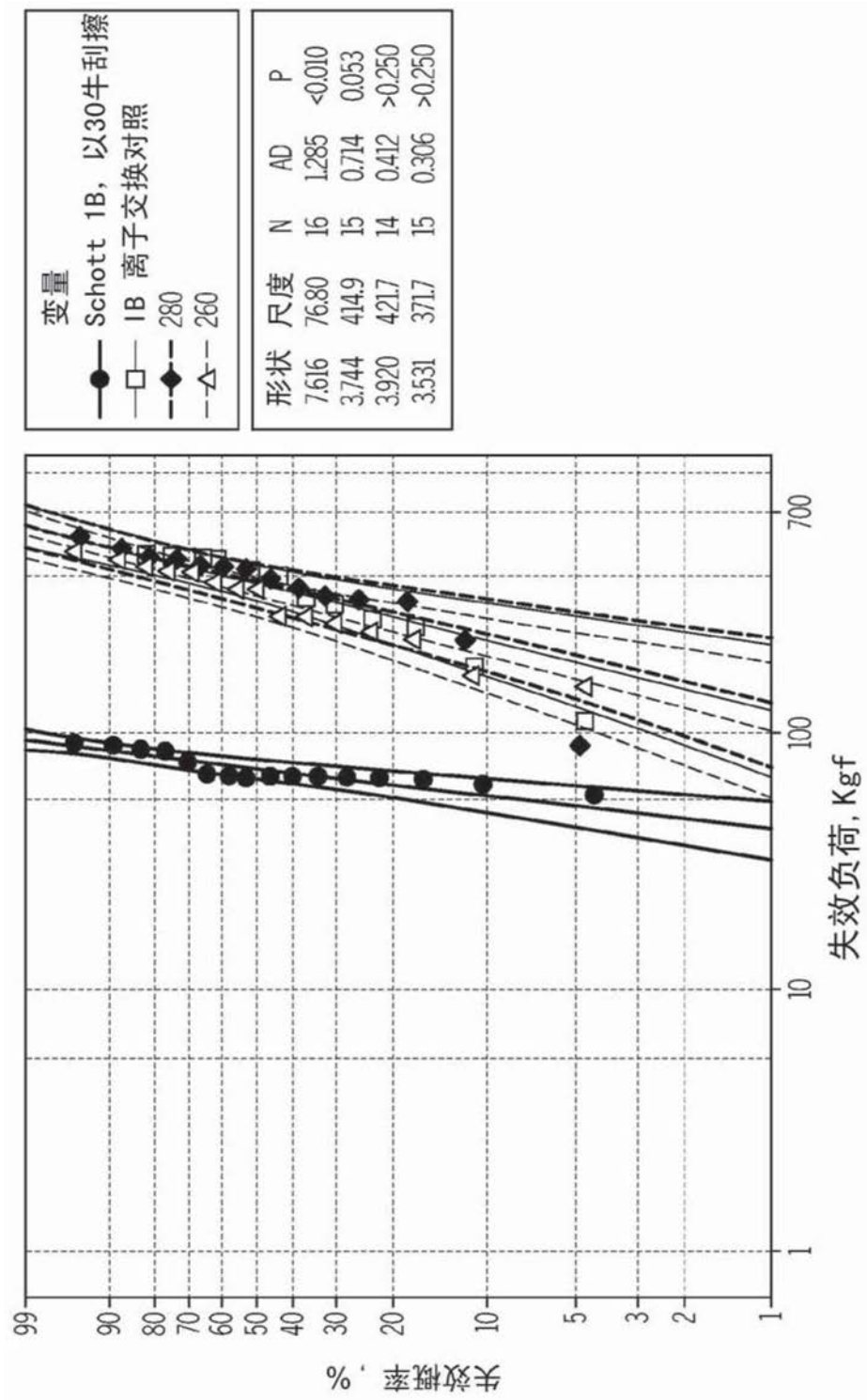


图38

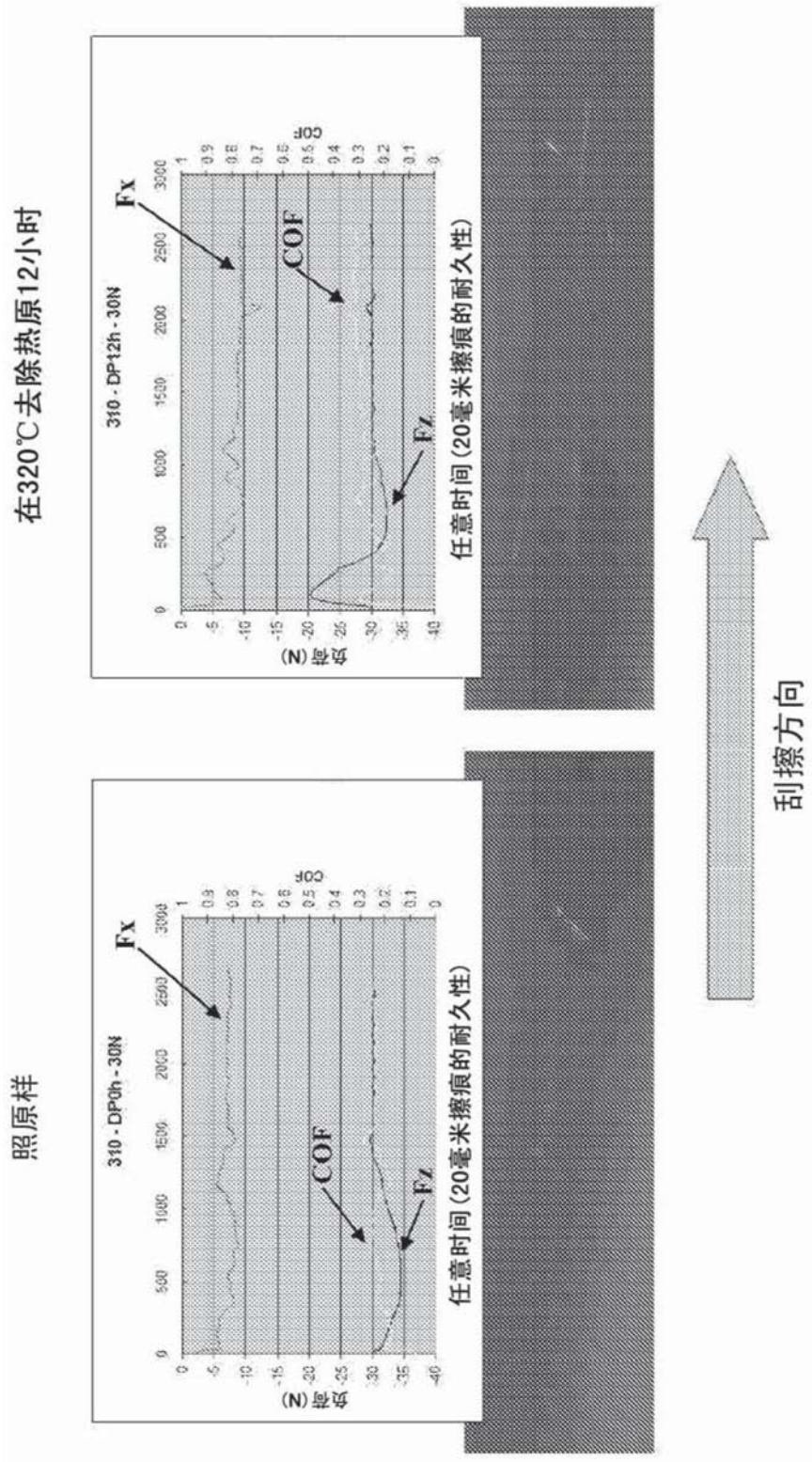


图39

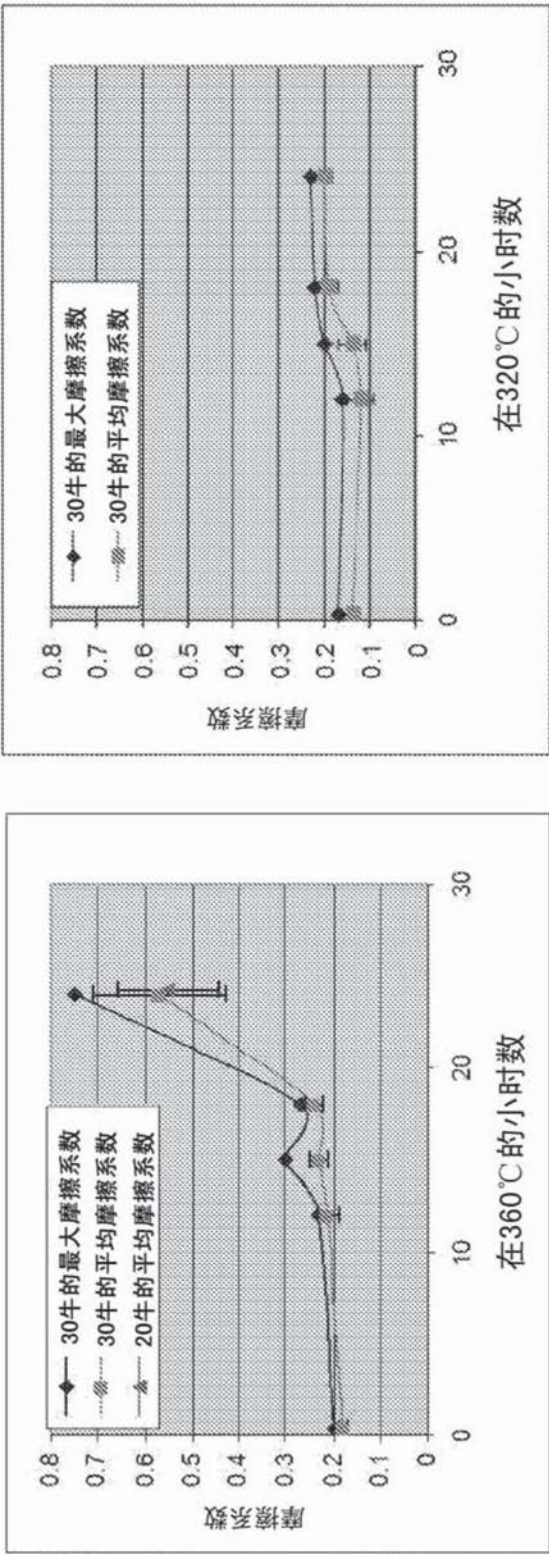


图40

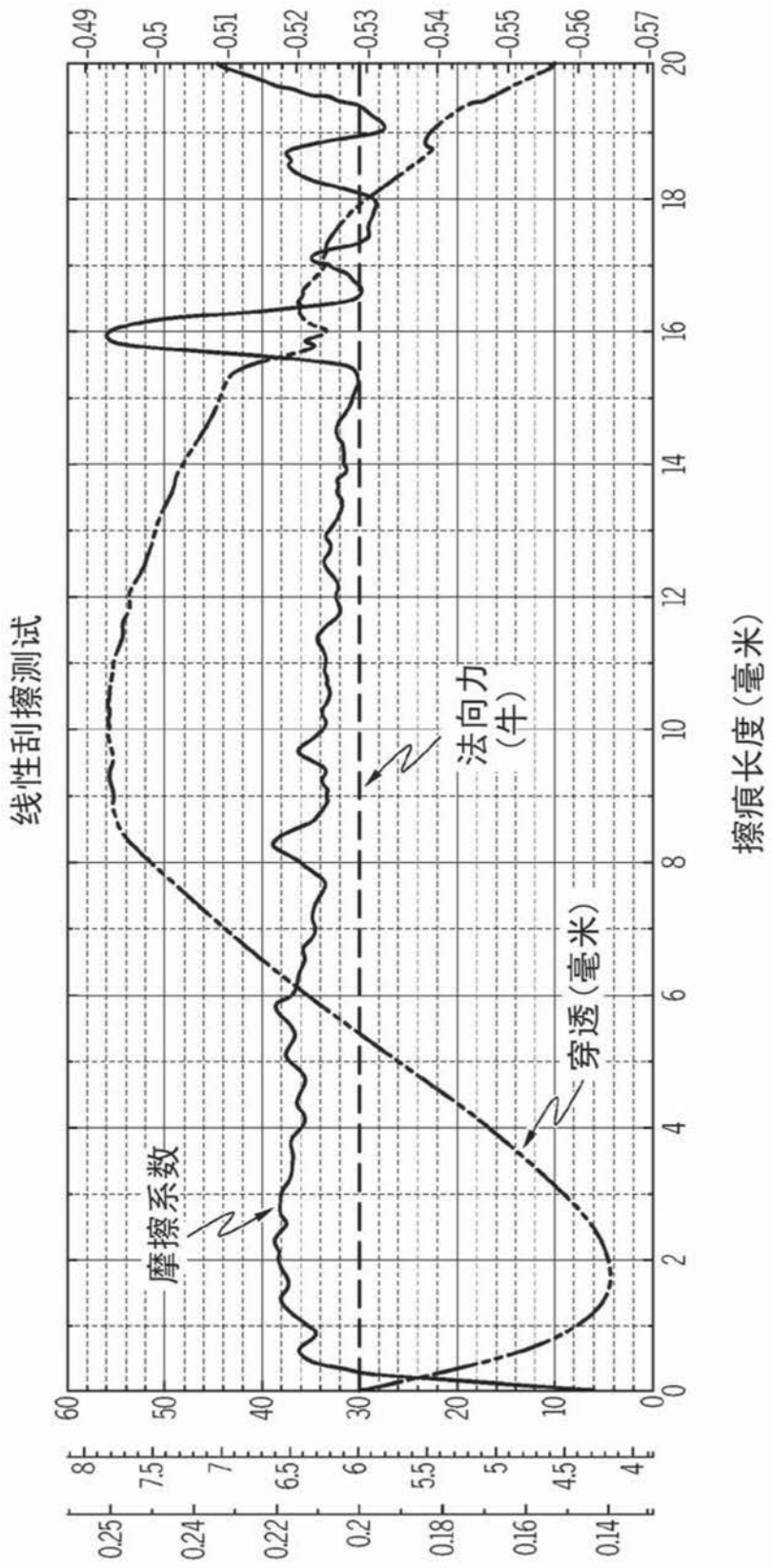


图41



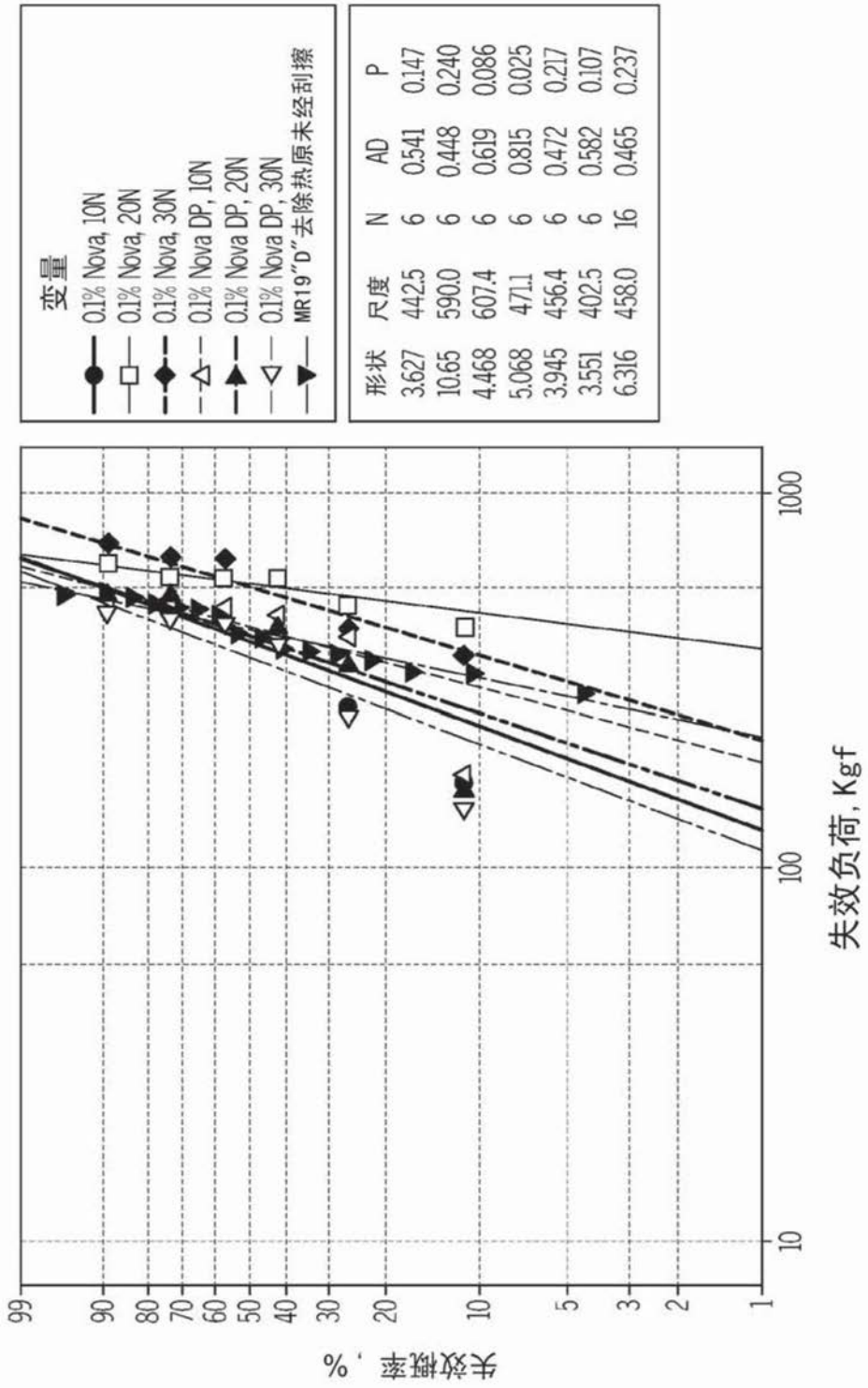


图42

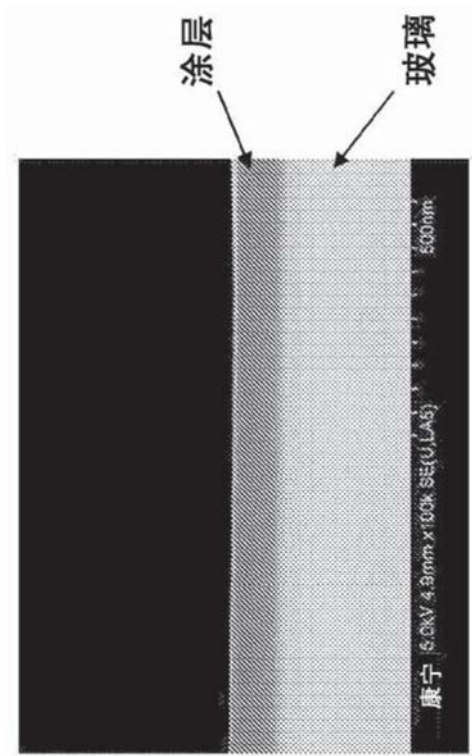


图43

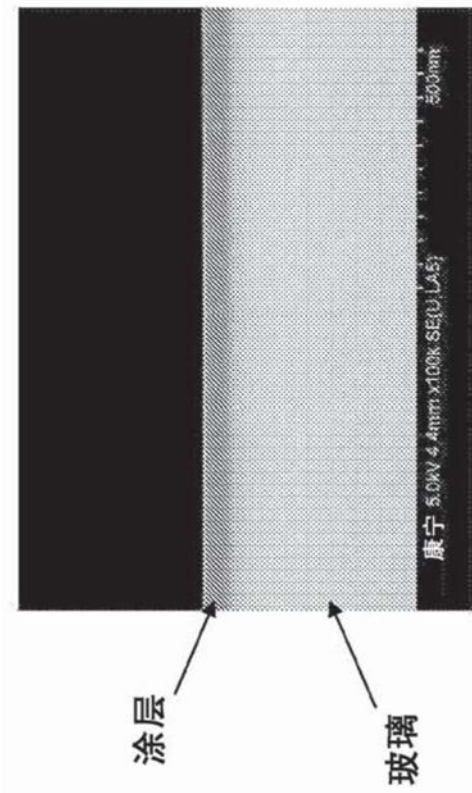


图44

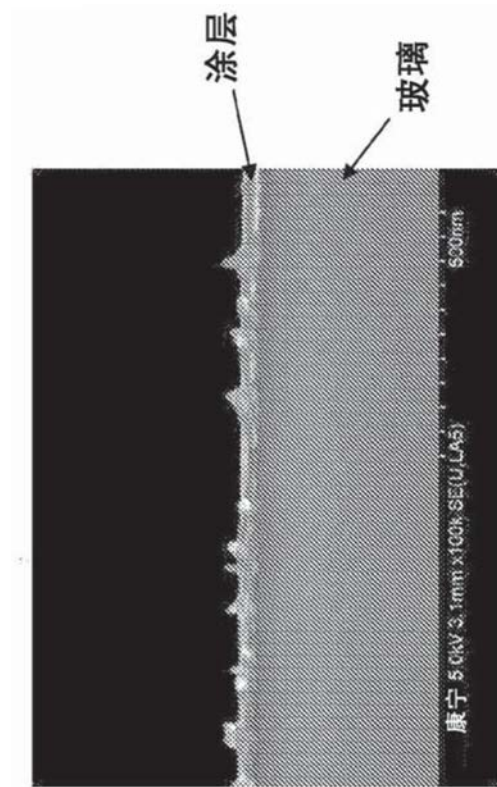


图45

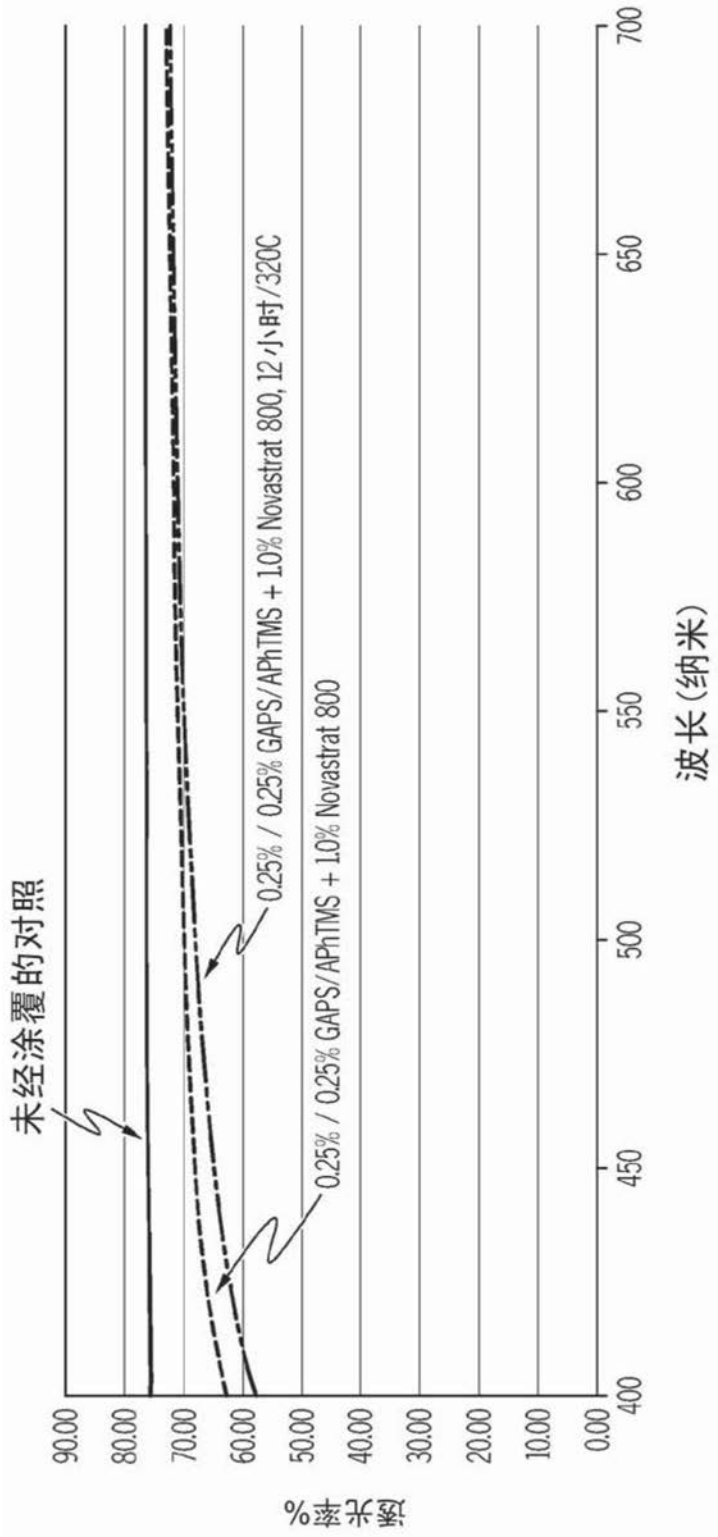


图46