

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第6993964号
(P6993964)

(45)発行日 令和4年1月14日(2022.1.14)

(24)登録日 令和3年12月14日(2021.12.14)

(51)国際特許分類

F I

C 0 3 C 17/28 (2006.01)

C 0 3 C 17/28

A

C 0 3 C 17/25 (2006.01)

C 0 3 C 17/25

A

B 3 2 B 1/02 (2006.01)

B 3 2 B 1/02

B 3 2 B 17/10 (2006.01)

B 3 2 B 17/10

B 3 2 B 27/34 (2006.01)

B 3 2 B 27/34

請求項の数 9 (全52頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-517364(P2018-517364)

(86)(22)出願日 平成28年10月28日(2016.10.28)

(65)公表番号 特表2018-535175(P2018-535175
A)

(43)公表日 平成30年11月29日(2018.11.29)

(86)国際出願番号 PCT/US2016/059446

(87)国際公開番号 WO2017/075435

(87)国際公開日 平成29年5月4日(2017.5.4)

審査請求日 令和1年10月28日(2019.10.28)

(31)優先権主張番号 62/248,827

(32)優先日 平成27年10月30日(2015.10.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 397068274

コーニング インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8
3 1 コーニング リヴァーフロント プ
ラザ 1

(74)代理人 100073184

弁理士 柳田 征史

(74)代理人 100175042

弁理士 高橋 秀明

(72)発明者 アンリ, ダヴィド

フランス国 7 7 5 9 0 フォンテーヌ ル
ポール アンパッス デ カスカーデ 1(72)発明者 ラカリエール, ヴァレリー クロディーヌ
フランス国 7 7 7 6 0 ラルシャン シ
ュマン デ バルドン 9

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマーと金属酸化物との混合コーティングを有するガラス物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス容器の外表面である第 1 の表面と、該第 1 の表面とは反対側の第 2 の表面とを含むガラス容器、及び

前記ガラス容器の前記第 1 の表面の少なくとも一部分に位置付けられたコーティングを含む、薬剤用パッケージであって、前記コーティングが、

1 つ以上のポリイミド、及び

1 つ以上の金属酸化物

を含み、

前記 1 つ以上のポリイミドと前記 1 つ以上の金属酸化物とが、前記コーティングに混合されており、

前記 1 つ以上の金属酸化物の前記 1 つ以上のポリイミドに対する重量比が、少なくとも 5 / 4 5 である、

薬剤用パッケージ。

【請求項 2】

前記コーティングにおける前記 1 つ以上の金属酸化物の総量が、20 質量% ~ 95 質量%であることを特徴とする、請求項 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【請求項 3】

前記コーティングにおけるポリイミドと金属酸化物との組合せが、前記コーティングの少なくとも 50 質量%を構成することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の薬剤用パッ

ケージ。

【請求項 4】

前記 1 つ以上の金属酸化物のうちの少なくとも 1 つが、ジルコニア、アルミナ、又はチタニアであることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 いずれか一項に記載の薬剤用パッケージ。

【請求項 5】

前記コーティングが、100 nm 以下の厚さを有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 いずれか一項に記載の薬剤用パッケージ。

【請求項 6】

前記 1 つ以上のポリイミドがフッ素化されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の薬剤用パッケージ。

10

【請求項 7】

前記コーティングを有する前記ガラス容器の前記第 1 の表面の前記一部分が、0.7 以下の摩擦係数を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の薬剤用パッケージ。

【請求項 8】

前記コーティングを有する前記ガラス容器の前記第 1 の表面の前記一部分が、少なくとも 250 の温度で 30 分間の加熱処理の後に、0.7 以下の摩擦係数を保持することを特徴とする、請求項 7 に記載の薬剤用パッケージ。

【請求項 9】

ガラス容器の外面である第 1 の表面と、該第 1 の表面とは反対側の第 2 の表面とを含むガラス容器、及び

20

前記ガラス容器の前記第 1 の表面の少なくとも一部分に位置付けられたコーティング

を含む、薬剤用パッケージであって、前記コーティングが、

1 つ以上のポリイミド、及び

ジルコニア、アルミナ、又はチタニアから選択される金属酸化物

からなり、

前記 1 つ以上のポリイミドと前記金属酸化物とが、前記コーティングに混合されており、

前記金属酸化物がチタニアの場合は、チタニアの量が 33.85 質量% から 91.5 質量% であり、

前記金属酸化物がジルコニアの場合は、ジルコニアの量が 22 質量% から 71.8 質量% であり、

30

金属酸化物がアルミナの場合は、アルミナの量が 35.8 質量% から 94.8 質量% である、

薬剤用パッケージ。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、その全体がここに参照することによって本願に援用される、発明の名称を「ポリマーと金属酸化物との混合低摩擦コーティングを有するガラス物品 (Glass Articles With Mixed Polymer And Metal Oxide Low-Friction Coatings)」とする、2015 年 10 月 30 日出願の米国仮特許出願第 62 / 248,827 号 (代理人整理番号 SP15-310PZ/34116-2055) に対する優先権を主張する。

40

【技術分野】

【0002】

本明細書は、概してコーティングに関し、より詳細には、薬剤用パッケージなどのガラス容器に施されるコーティングに関する。

【背景技術】

【0003】

歴史的に、ガラスは、他の材料と比べて、気密性、光学的透明度、及び優れた化学的耐久性の理由から、医薬品の包装に好適な材料として用いられている。特に、医薬品の包装に

50

用いられるガラスは、その中に含まれる医薬組成物の安定性に影響を及ぼさないように、適切な化学的耐久性を有していなければならない。適切な化学的耐久性を有するガラスとしては、化学的耐久性が歴史的に実証されている、ASTM基準「タイプ1B」内のガラス組成物が挙げられる。

【0004】

しかしながら、このような用途でのガラスの使用は、ガラスの機械的性能によって制限される。製薬産業において、破損したパッケージ及び／又はパッケージの内容物がエンドユーザを負傷させる可能性があることから、ガラスの破損は、エンドユーザにとっての安全上の懸念事項である。さらには、非破局的な破損（すなわち、ガラスにひびが入っているが割れてはいない）は、内容物がそれらの無菌性を失う原因となる場合があり、それによって次に、費用の掛かる製品リコールを結果的に生じる可能性がある。

10

【0005】

特に、ガラスの薬剤用パッケージの製造及び充填に利用される高い処理速度により、パッケージが、処理装置、取り扱い設備、及び／又は他のパッケージと接触する際に、パッケージの表面に、摩耗などの機械的損傷を生じる場合がある。この機械的損傷は、ガラスの薬剤用パッケージの強度を著しく低下させ、結果的に、ガラスに亀裂が発生する可能性が高くなり、パッケージ内に含まれる医薬品の無菌性を潜在的に損なうか、あるいは、パッケージの完全な破壊を引き起こす。

【0006】

ガラスパッケージの機械的耐久性を向上させるための1つの取り組みは、ガラスパッケージを熱的及び／又は化学的に強化することである。熱強化は、成形後の急速冷却の間に表面圧縮応力を誘起することによってガラスを強化する。この技法は、平坦な幾何学形状を有するガラス物品（窓など）、約2mmを超える厚さを有するガラス物品、及び高い熱膨張を有するガラス組成物には首尾よく機能する。しかしながら、医療用ガラスパッケージは、典型的には、複雑な幾何学形状（バイアル、管状、アンプル等）、薄い壁（時には約1～1.5mm）を有しており、かつ、低膨張ガラスから製造され、薬剤用パッケージは従来の熱強化による強化には不適切となる。化学強化もまた、表面圧縮応力を導入することによってガラスを強化する。応力は、溶融塩浴に物品を沈漬することによって導入される。ガラスに由来するイオンが溶融塩に由来するより大きいイオンで置換されるにつれて、圧縮応力がガラスの表面に誘起される。化学強化の利点は、複雑な幾何学形状の薄い試料に使用することができること、及びガラス基材の熱膨張特性に対して比較的感度が低いことである。

20

30

【0007】

しかしながら、前述の強化技法は、強化されたガラスの鈍い衝撃に耐える能力を向上させる一方で、これらの技法は、製造、輸送、及び取り扱いの間に起こりうる、スクラッチなどの摩耗に対するガラスの耐性の向上にはあまり有効ではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、機械的損傷に対する耐性が向上した代替的なガラス物品が必要とされている。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

一実施形態によれば、薬剤用パッケージは、ガラス容器と、コーティングとを含みうる。ガラス容器は、第1の表面、及び該第1の表面とは反対側の第2の表面を含みうる。第1の表面は、ガラス容器の外表面でありうる。コーティングは、ガラス容器の第1の表面の少なくとも一部分に位置付けられうる。コーティングは、1つ以上のポリイミド組成物と、1つ以上の金属酸化物組成物とを含みうる。1つ以上のポリイミド組成物及び1つ以上の金属酸化物組成物は、コーティングに混合されうる。

【0010】

別の実施形態では、薬剤用パッケージは、ガラス容器の外表面の第1の表面にコーティング

50

混合物を堆積させる工程、及び、該コーティング混合物を加熱してガラス容器の外面にコーティングを形成する工程を含む方法によって製造されうる。コーティング混合物は、1つ以上の金属酸化物前駆体を含みうる。コーティング混合物はまた、1つ以上のポリマー組成物、1つ以上のポリマー前駆体、又はその両方を含みうる。コーティングは、1つ以上のポリマー組成物及び1つ以上の金属酸化物組成物を含みうる。

【0011】

さらに別の実施形態では、薬剤用パッケージは、ガラス容器とコーティングとを含みうる。ガラス容器は、第1の表面、及び該第1の表面とは反対側の第2の表面を含みうる。第1の表面は、ガラス容器の外面でありうる。コーティングは、ガラス容器の第1の表面の少なくとも一部分に位置付けられうる。コーティングは、1つ以上のポリマー組成物、及び1つ以上の金属酸化物組成物を含みうる。1つ以上のポリマー組成物及び1つ以上の金属酸化物組成物は、コーティングに混合されうる。1つ以上の金属酸化物組成物の1つ以上のポリマー組成物に対する重量比は、約20/80～約95/5でありうる。コーティングにおけるポリマーと金属酸化物との組合せは、コーティングの少なくとも約95質量%を構成しうる。

【0012】

ガラス物品のコーティングに用いられうるコーティング、被覆されたガラス物品、並びに、その製造方法及び製造プロセスのさらなる特徴及び利点は、以下の詳細な説明に記載され、一部には、その説明から当業者に容易に明らかとなり、あるいは、以下の詳細な説明、特許請求の範囲、並びに添付の図面を含めた本明細書に記載される実施形態の実践によって認識されるであろう。

【0013】

前述の概要及び以下の詳細な説明はいずれも、さまざまな実施形態を説明しており、特許請求される主題の本質及び特徴を理解するための概観又は枠組みを提供することが意図されていることが理解されるべきである。添付の図面は、さまざまな実施形態のさらなる理解をもたらすために含まれ、本明細書に取り込まれてその一部を構成する。図面は、本明細書に記載されるさまざまな実施形態を例証しており、その説明とともに、特許請求される主題の原理及び動作を説明する役割を担う。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本明細書に示され、記載される1つ以上の実施形態に従う、コーティングを有するガラス容器の概略的な断面図

【図2】本明細書に示され、記載される1つ以上の実施形態に従う、単層コーティングを有する図1のガラス容器の概略的な拡大断面図

【図3】本明細書に示され、記載される1つ以上の実施形態に従う、2つの表面間の摩擦係数を決定するための試験用ジグの概略図

【図4】本明細書に示され、記載される1つ以上の実施形態に従う、被覆された物品の水平圧縮強度に関するデータを示す図

【図5】本明細書に示され、記載される1つ以上の実施形態に従う、コーティングに取り込まれうる幾つかの適切なフッ素化されたポリイミドの化学構造を示す図

【図6A】本明細書に示され、記載される1つ以上の実施形態に従う、実施例1の試料のCOFデータを示す図

【図6B】本明細書に示され、記載される1つ以上の実施形態に従う、実施例1の試料のCOFデータを示す図

【図6C】本明細書に示され、記載される1つ以上の実施形態に従う、実施例1の試料のCOFデータを示す図

【図6D】本明細書に示され、記載される1つ以上の実施形態に従う、実施例1の試料のCOFデータを示す図

【図6E】本明細書に示され、記載される1つ以上の実施形態に従う、実施例1の試料のCOFデータを示す図

10

20

30

40

50

【図 6 F】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 1 の試料の C O F データを示す図

【図 6 G】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 1 の試料の C O F データを示す図

【図 6 H】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 1 の試料の C O F データを示す図

【図 6 I】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 1 の試料の C O F データを示す図

【図 6 J】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 1 の試料の C O F データを示す図

10

【図 6 K】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 1 の試料の C O F データを示す図

【図 6 L】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 1 の試料の C O F データを示す図

【図 6 M】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 1 の試料の C O F データを示す図

【図 6 N】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 1 の試料の C O F データを示す図

【図 7 A】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 4 の試料の C O F データを示す図

20

【図 7 B】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 4 の試料の C O F データを示す図

【図 7 C】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 4 の試料の C O F データを示す図

【図 7 D】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 4 の試料の C O F データを示す図

【図 7 E】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 4 の試料の C O F データを示す図

【図 7 F】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 4 の試料の C O F データを示す図

30

【図 7 G】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 4 の試料の C O F データを示す図

【図 7 H】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 4 の試料の C O F データを示す図

【図 7 I】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 4 の試料の C O F データを示す図

【図 7 J】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 4 の試料の C O F データを示す図

【図 7 K】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 4 の試料の C O F データを示す図

40

【図 7 L】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 4 の試料の C O F データを示す図

【図 8】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、C O F 試験後の実施例 1 の試料の摩耗したガラス表面の画像

【図 9】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、C O F 試験後の実施例 4 の試料の摩耗したガラス表面の画像

【図 10】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、脱パイロジェン条件への曝露及び C O F 試験後の実施例 1 の試料の摩耗したガラス表面の画像

【図 11】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、脱パイロジェン条件に曝露された後の実施例 1 の試料についての C O F データを示す図

50

【図 1 2】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、脱パイロジェン条件に曝露された後の実施例 1 のさらなる試料の C O F データを示す図

【図 1 3】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、実施例 1 及び比較例 3 の試料で被覆したバイアルについての光学データを示す図

【図 1 4】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、脱パイロジェン条件に曝露された後の実施例 2 の試料についての C O F データを示す図

【図 1 5】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、脱パイロジェン条件に曝露された後の実施例 2 の試料についての C O F データを示す図

【図 1 6】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、脱パイロジェン条件への曝露及び C O F 試験後の実施例 2 の試料の摩耗したガラス表面の画像

10

【図 1 7】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、脱パイロジェン条件に曝露された後の実施例 4 の試料についての C O F データを示す図

【図 1 8】本明細書に示され、記載される 1 つ以上の実施形態に従う、脱パイロジェン条件への曝露及び C O F 試験後の実施例 4 の試料の摩耗したガラス表面の画像

【発明を実施するための形態】

【0015】

これより、その例が図面に概略的に示されている、コーティング、コーティングを有するガラス物品、及びその製造方法のさまざまな実施形態について、詳細に言及される。このような被覆されたガラス物品は、限定はしないが薬剤用パッケージなどを含む、さまざまな包装用途における使用に適したガラス容器でありうる。被覆されたガラス物品とは、本開示に記載される被覆された薬剤用パッケージのことを指しうることが理解されるべきである。実施形態において、コーティング及び/又は被覆された薬剤用パッケージは、初めのコーティングの施用及び硬化の後に、それらが、脱パイロジェン処理中に利用されるような高温に晒される場合に、熱的に安定である。例えば、本明細書に記載される被覆されたガラス物品は、熱処理後に、それらの低い摩擦係数を十分に保持することができ、このような熱処理後に実質的に黄色味を帯びずに済むであろう。これらの薬剤用パッケージは、医薬組成物を含んでいても含んでいなくてもよい。実施形態において、コーティングは、ポリイミドなどの 1 つ以上のポリマーと、チタニア、ジルコニア、又はアルミナなどの 1 つ以上の金属酸化物物を含む混合層を含みうる。1 つ以上の実施形態において、コーティングは、低摩擦コーティングでありうる。

20

30

【0016】

コーティング、コーティングを有するガラス物品、及びその形成方法のさまざまな実施形態が、添付の図面を具体的に参照しつつ、本明細書にさらに詳細に記載される。本明細書に記載されるコーティングの実施形態は、ガラス容器の外面に施されているが、記載されるコーティングは、非ガラス材料を含めた多種多様な材料へのコーティング、並びに、限定はしないがガラスディスプレイパネルなどを含めた、容器以外の物質へのコーティングとして使用することができることが理解されるべきである。

【0017】

概して、コーティングは、薬剤用パッケージとして使用されうる容器などのガラス物品の表面に施すことができる。コーティングは、摩擦係数の低下及び損傷抵抗の増加など、被覆されたガラス物品に有利な特性をもたらしうる。摩擦係数の低下は、ガラスへの摩擦による損傷を軽減することによって、ガラス物品に強度及び耐久性の向上を与えうる。さらには、コーティングは、高温、並びに、例えば、脱パイロジェン、凍結乾燥、オートクレーブなどの医薬品の包装に利用される、包装及び予備包装工程の間に経験するような他の条件に曝露された後に、前述の強度及び耐久性の向上を維持することができる。したがって、コーティング及び該コーティングを有するガラス物品は、熱的に安定でありうる。

40

【0018】

図 1 は、被覆されたガラス物品、特に被覆されたガラス容器 100 の断面を概略的に示している。被覆されたガラス容器 100 は、ガラス本体 102 とコーティング 120 とを含む。ガラス本体 102 は、外面 108 (すなわち、第 1 の表面) と内面 110 (すなわち

50

、第2の表面)の間に延在するガラス容器壁104を有する。ガラス容器壁104の内面110は、被覆されたガラス容器100の内部容積106を画定する。コーティング120は、ガラス本体102の外表面108の少なくとも一部分に位置付けられる。本明細書で用いられる場合、コーティングは、基材と該基材上に位置付けられたコーティングとの間に中間層が存在する場合など、基材と直接接触していない状態で基材「上に位置付け」られてもよい。幾つかの実施形態では、コーティング120は、ガラス本体102の実質的に外表面108全体に位置付けられてもよい。図1に示されるような幾つかの実施形態では、コーティング120は、ガラス本体102の外表面108に結合されうる。コーティング120は、外表面122と、ガラス本体102とコーティング120との界面のガラス本体接触表面124とを有する。

10

【0019】

一実施形態において、被覆されたガラス容器100は薬剤用パッケージである。例えば、ガラス本体102は、バイアル、アンプル(ampoule, ampul)、瓶、フラスコ、小型ガラス瓶(phial)、ピーカー、バケツ、カラフェ、バット、シリンジ本体などの形状をしていてよい。被覆されたガラス容器100は、任意の組成物を入れるために用いることができ、一実施形態では、医薬組成物を入れるために用いることができる。医薬組成物には、医療診断、疾患の治療、治療、又は予防における使用が意図される任意の化学物質が含まれうる。医薬組成物の例としては、医薬、薬物、薬剤、薬品、治療薬などが挙げられるが、これらに限定されない。医薬組成物は、液体、固体、ゲル、懸濁液、粉末などの形態でありうる。

20

【0020】

これより図1及び2を参照すると、一実施形態において、コーティング120は、本明細書ではしばしば「単層」構造と称される、一層の構造を含む。例えば、コーティング120は、1つ以上のポリマーを1つ以上の金属酸化物と混合した、実質的に均質な組成物を有しうる。他の実施形態では、混合物は、混合されるが完全に均質でなくてもよい。例えば、1つ以上の実施形態において、混合物の1つ以上の化学成分は、コーティング120の界面(例えば、ガラス本体102との界面又は外表面122)に集まりうる。このような実施形態では、化学成分の局所濃度は、コーティング120の異なる領域では異なりうる。しかしながら、本明細書で用いられる用語「混合」とは、少なくとも2つの化学成分の少なくともある程度の分散を有する層を指し、完全に均質ではない層を含むことが理解されるべきである。概して、混合層は、コーティング混合物中に含まれる2つ以上の化学成分の混合物として堆積される。

30

【0021】

本明細書で述べるように、コーティング120は、少なくとも、金属酸化物とポリマーとを含む、混合組成物を含む。概して、ポリマーは、少なくとも約250、少なくとも約260、少なくとも約280、又はさらには少なくとも約300など、脱パイロジェンに適した温度に約30分間、曝露されたときに、著しく分解しない、あるいはまったく分解しない、熱的に安定なポリマーである。幾つかの実施形態では、金属酸化物は、 TiO_2 (チタニア)、 ZrO_2 (ジルコニア)、 Al_2O_3 (アルミナ)、又はそれらの組合せのうちの1つ以上を含みうる。コーティング120は、1つ以上の金属酸化物前駆体と、1つ以上のポリマー又はポリマー前駆体とを含むコーティング混合物でガラス本体102に施されうる。「コーティング混合物」とは、ガラス本体102に施される、金属酸化物前駆体とポリマー(又はポリマー前駆体)とを含む溶液のことを指す。通常、コーティング混合物は、金属酸化物前駆体及びポリマー(又はポリマー前駆体)とともに、1つ以上の有機溶媒を含む。本明細書で用いられる場合、「前駆体」とは、被覆されたガラス容器100への施用及び硬化の後に、コーティング120中の構成成分となる材料を含む化学成分のことを指す。すなわち、前駆体の原子のうちの少なくとも幾つかは、形成されたコーティングの原子となる。例えば、金属酸化物前駆体は、硬化中に混合物から発展しうる有機部分とともに、金属酸化物の化学成分(すなわち、金属原子及び酸素原子)を含みうる。ポリマー前駆体は、部分的に又は完全に重合する、あるいは、そうでなければ

40

50

硬化の際に反応する、不完全に重合する又は重合しない、化学成分を含みうる。例えば、ポリアミド酸は、硬化中に、イミド化してポリイミドを形成することから、ポリマー前駆体とみなされる。本明細書で用いられる場合、「不完全に重合」した前駆体材料は、ポリマー状態で存在しうるが、イミド化など、特定のポリマー結合を形成するために、さらなる処理を必要としうる。さまざまな実施形態において、2種類以上の金属酸化物前駆体がコーティング混合物に含まれうるということが理解されるべきである。また、さまざまな実施形態において、2種類以上のポリマー、ポリマー前駆体、又はその両方が、コーティング混合物に含まれていてもよい。さらには、さまざまな金属酸化物前駆体材料が、オリゴマー又は加水分解物としてコーティング混合物中に存在していてもよいことが理解されるべきである。本明細書に開示されるすべての金属酸化物前駆体材料について、それらのオリゴマー及び加水分解物の形態が、適切な金属酸化物前駆体として予定されていることが理解されるべきである。

10

【0022】

1つ以上の実施形態において、コーティング120の金属酸化物は、チタニア、ジルコニウム、アルミナ、又はそれらの組合せを含みうる。しかしながら、他の金属酸化物も本明細書で予定されている。コーティング120の金属酸化物成分は、金属酸化物前駆体から形成されうる。金属酸化物前駆体は、 MeX_n の一般化された式を有していてもよく、式中、 Me は、 Ti 、 Al 、又は Zr などの金属元素を表し、各 X は、ヒドロキシル基、加水分解基、又はキレート基を表し、各 X は同一であっても異なってもよい。実施形態において、 n は、3又は4であるか、若しくは、用いられる金属元素に応じて、他の値であってよい。例となる金属酸化物前駆体としては、チタネート、ジルコネート、アルミネート、アルミン酸ジルコニウム、それらの加水分解物又はオリゴマー、及びそれらの混合物が挙げられる。

20

【0023】

別の実施形態では、金属酸化物は、チタン含有金属酸化物前駆体から形成されるチタニアであってよく、該金属酸化物前駆体は、一般に、化学構造 $Ti(OR)_4$ で表すことができる、テトラ-オルトチタネートでありうる。テトラ-オルトチタネートの例としては、テトラエチルオルトチタネート；テトラメチルオルトチタネート；テトライソプロピルオルトチタネート（Dorf Ketal社（旧DuPont社）からTYZOR TPTとして市販される）；テトラペンチルオルトチタネート；テトラオクチルオルトチタネート；テトラドデシルオルトチタネート；テトラ-2-エチルヘキシルオルトチタネート；テトラベンジルオルトチタネート；テトラシクロヘキシルオルトチタネート；テトラフェニルオルトチタネート；テトラエトキシエチルオルトチタネート；テトラ- n -ブチルチタネート（Dorf Ketal社からTYZOR TnBTとして市販される）；テトラキス（2-エチルヘキシル）チタネート（Dorf Ketal社からTYZOR TOTとして市販される）；及び、テトラ-ベータ-ナフチルオルトチタネートが挙げられる。

30

【0024】

別の実施形態では、金属酸化物は、チタン含有金属酸化物前駆体から形成されるチタニアであってよく、該金属酸化物前駆体は六配位キレート化チタネートでありうる。六配位キレート化チタネートは、下記化学構造#1の一般化された化学構造で表すことができる。六配位キレート化チタネートは、テトラ-オルトチタネートと比較してそれらの相対的な化学安定性について、有利でありうる。例えば、テトラ-オルトチタネートは、加水分解を受けやすい場合がある。六配位キレート化チタネートの例としては、チタンアセチルアセトナート（Dorf Ketal社から各々、TYZOR AA、TYZOR AA-65、TYZOR AA-75、及びTYZOR AA-105として市販される）；ジイソプロポキシチタンビス（アセチルアセトナート）（Dorf Ketal社からTYZOR GBAとして市販される）；チタンアセチルアセトナートビス（ペンタン-2,4-ジオナト-O,O'）ビス（アルカノラト）チタン（Dorf Ketal社からTYZOR GBOとして市販される）；ジイソプロポキシ-ビスエチルアセトアセトチタン（Dorf Ketal社からTYZOR DCとして市販される）；及び、チタン（IV）

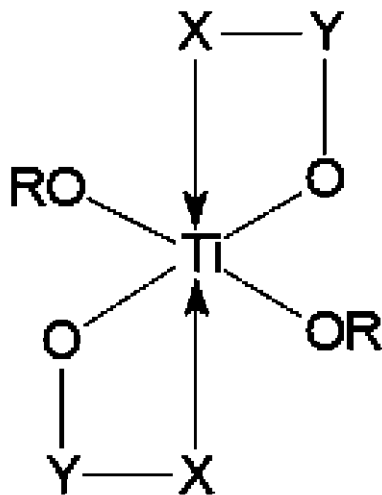
40

50

(トリエタノールアミナト)イソプロポキシド(Dorfketal社からTYZORTEとして市販される)が挙げられる。

【0025】

【化1】



10

● 化学構造#1: 一般化されたチタネートキレート構造

20

【0026】

別の実施形態では、金属酸化物は、チタン含有金属酸化物前駆体から形成されるチタニアであってよく、該金属酸化物前駆体は、ポリマー性チタネートでありうる。ポリマー性チタネートは、 $RO[Ti(OR)_2O^-]_xR$ の一般化された化学構造を有してよく、式中、Rは、アルキル、アリール、アラルキル及びシクロアルキルラジカルから選択される炭化水素ラジカルを表し、xは、1より大きい整数(4、5、6、7、又は8など)でありうる。ポリマー性チタネートの平均分子量は約1kDa~約1.5kDaであってよく、他の分子量も予定されている。一実施形態において、安定化されたポリマー性チタネートは、例えば、アセト酢酸エチルなどのキレート剤を、ポリマー性二酸化チタンなどの四配位チタン化合物に組み合わせることによって調製することができる。

30

【0027】

別の実施形態では、金属酸化物は、ジルコニウム含有金属酸化物前駆体から形成されるジルコニアでありうる。ジルコニウム含有金属酸化物前駆体の例としては、ジルコニウムアセチルアセトナート；ジルコニウムtert-ブトキシド；ジルコニウムヘキサフルオロアセチルアセトナート；ナフテン酸ジルコニウム；ジルコニウムプロポキシド；ジルコニウムイソプロポキシド；アルミン酸ジルコン；ジルコネート有機金属化合物(例えば、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル)ブチル、ジ(ジトリデシル)ホスフィトジルコネート(Kenrich Petrochemicals, Inc.社からKZ 55として市販される)；ネオペンチル(ジアリル)オキシ-トリネオデカノイルジルコネート；ネオペンチル(ジアリル)オキシ-トリ(ドデシル)ベンゼン-スルホニルジルコネート；ネオペンチル(ジアリル)オキシ-トリ(ジオクチル)ホスファトジルコネート；ネオペンチル(ジアリル)オキシ-トリ(ジオクチル)-ピロホスファトジルコネート；ネオペンチル(ジアリル)オキシ-トリ(N-エチレンジアミノ)エチルジルコネート；ネオペンチル(ジアリル)オキシ-トリ(m-アミノ)フェニルジルコネート；ネオペンチル(ジアリル)オキシ-トリメタクリルジルコネート；ネオペンチル(ジアリル)オキシ-トリアクリルジルコネート；ジネオペンチル(ジアリル)オキシ-ジパラアミノベンゾイルジルコネート；ジネオペンチル(ジアリル)オキシ-ジ(3-メルカプト)プロピオン酸ジルコネートなど)、それらの加水分解物、及びそれらの組合せが挙げられる。

40

50

【 0 0 2 8 】

別の実施形態では、金属酸化物は、アルミニウム含有金属酸化物前駆体から形成されるアルミナでありうる。例えば、少なくとも1つの金属酸化物前駆体は、限定はしないが、アルミニウムジ(イソプロポキシド) - アセト酢酸エステルキレートなどの四配位アルミネートでありうる。

【 0 0 2 9 】

上述のように、1つ以上の実施形態において、コーティング120は、金属酸化物に加えて、ポリマー成分も含む。1つ以上の実施形態において、コーティングのポリマーは、少なくとも約250、少なくとも約260、少なくとも約280、又はさらには少なくとも約300などの高温で実質的に分解しない、任意のポリマー又はポリマーの組合せでありうる。本明細書で用いられる場合、ポリマーは、その質量の少なくとも約5%を失わなかったならば、「実質的に分解」しない。例えば、TGA試験を利用して、ポリマーが、所与の温度において実質的に分解するかどうかを決定することができる。ポリマーは、最初の硬化後の加熱処理において実質的に分解すべきではなく、硬化処理は、コーティング又はポリイミドなどのコーティング材料の熱安定性を検証するために利用される加熱処理を構成しないことが理解されるべきである。例えば、コーティング120に含まれるポリマーとしては、ポリイミド、フルオロポリマー、フッ素化ポリイミド、及び/又はポリアミドイミドが挙げられうる。

【 0 0 3 0 】

一実施形態において、ポリマーは、有機溶液中の部分的に又は完全にイミド化したポリイミドとしてコーティング混合物中に存在するポリイミドでありうる。例えば、イミド化状態でコーティング混合物中に存在しうる、幾つかのフッ素化された有機可溶性ポリイミドが用いられうる。ポリイミドは、限定はしないが、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、及び1-メチル-2-ピロリジノン(NMP)溶媒、又はそれらの混合物などの溶媒中で安定でありうる。

【 0 0 3 1 】

別の実施形態では、ポリマーは、ポリマー前駆体から形成されうる。例えば、幾つかのポリイミドは、ポリイミドの形態では溶液中で構造的に安定ではない可能性があり、代わりに、例えば、ジアミンモノマー及び二無水物モノマーから形成されうる、非環化ポリイミド前駆体でありうるポリアミド酸として溶液中に存在する。概して、ポリアミド酸は、イミド化した化学種となるためには硬化されなければならない。このような硬化は、300で約30分間以下、又は少なくとも320、340、360、380、又は400など、300超の温度で、ポリアミド酸を加熱する工程を含みうる。より高い硬化温度を、より短い硬化時間と組み合わせてもよいことが予定されている。理論に縛られるわけではないが、硬化工程は、カルボン酸部分とアミド部分の反応によってポリアミド酸をイミド化してポリイミドを形成すると考えられる。

【 0 0 3 2 】

好適なフッ素化されたポリイミドの例としては、コポリマーである、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物-co-1,4-フェニレンジアミン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物-co-1,3-フェニレンジアミン;(6FDA-mPDA/pPDAと略記され、Cytec社からAvimid Nとして市販される);2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物-co-4,4'-オキシジアニリン(6FDA-ODAと略記され、DuPont社からPyralin DI 2566として市販される);2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物-co-1,4-フェニレンジアミン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物-co-4,4'-(2,2,2-トリフルオロ(1-トリフルオロメチル)エチリデン)ビスベンゼンアミン(6FDA-4,4'-6Fと略記され、Hoechst Celanese社からSixef 44として市販される);2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水

10

20

30

40

50

物 - c o - 1 , 4 - フェニレンジアミン、 2 , 2 - ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 - c o - 3 , 3 ' - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ (1 - トリフルオロメチル) エチリデン) ビスベンゼンアミン (6 F D A - 3 , 3 ' - 6 F と略記され、 H o e c h s t C e l a n e s e 社から S i x e f 3 3 として市販される) ; 2 , 2 - ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 - c o - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラメチルフェニレンジアミン (6 F D A - D u r e n e と略記され、 H o e c h s t C e l a n e s e 社から S i x e f D u r e n e として市販される) ; 及び、 2 , 2 - ビス (3 , 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 - c o - 2 , 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン (6 F D A - 4 - B D A F と略記され、 N e X o l v e 社から L A R C - C P 1 として市販される) が挙げられる。これらのフッ素化ポリイミドの化学構造は、図 5 に提供されている。

10

【 0 0 3 3 】

別の実施形態では、ハロゲン化されたポリイミドシロキサンが、コーティング 1 2 0 中のポリマー成分として用いられうる。このようなハロゲン化ポリイミドシロキサンは、フッ素化など、ハロゲン化されていてもよく、かつ、シロキサン部分を含みうる。好適なハロゲン化ポリイミドシロキサンの例は、その全体がここに参照することによって本明細書に取り込まれる、発明の名称を「ハロゲン化されたポリイミドシロキサン化学組成物及び、ハロゲン化されたポリイミドシロキサン低摩擦コーティングを有するガラス物品 (H a l o g e n a t e d P o l y i m i d e S i l o x a n e C h e m i c a l C o m p o s i t i o n s a n d G l a s s A r t i c l e s w i t h H a l o g e n a t e d P o l y i m i d e S i l o x a n e L o w - F r i c t i o n C o a t i n g s) 」とする、欧州特許出願第 1 5 2 9 0 2 5 4 . 0 号明細書に見出すことができる。これらのハロゲン化ポリイミドシロキサンは、それらが、酢酸エステル (a c e t a t e s) 又はケトンなどの非毒性かつ低沸点の溶媒中 (例えば、低沸点溶媒としては、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、トルエン、アセトン、2 - ブタノン、及びそれらの混合物が挙げられうる) 、部分的に又は完全にイミド化した形態で可溶性でありうることから、有利でありうる。

20

【 0 0 3 4 】

コーティングは、コーティング混合物をガラス本体 1 0 2 に接触させることによって施されうる。コーティング混合物は、少なくとも 1 つの金属酸化物前駆体と少なくとも 1 つのポリマー (又はポリマー前駆体、例えばポリアミド酸) とを含む。コーティング混合物は、有機溶媒などの溶媒をさらに含みうる。実施形態において、金属酸化物前駆体及びポリマー (又はポリマー前駆体) の非溶媒部分は、コーティング混合物の例えば約 1 質量 %、約 2 質量 %、又は約 3 質量 % など、約 0 . 5 質量 % ~ 約 1 0 質量 % を構成しうる。コーティングが異なる厚さを有することができるように、固形分質量パーセントを変化させてもよい。例えば、コーティング混合物の質量パーセントが高くなると、コーティング 1 2 0 の堆積される層がより厚くなりうる。1 つ以上の実施形態において、比較的低い固形分質量パーセントのコーティング混合物は、比較的少量のポリマーを含むコーティングの実施形態に適していること、及び、比較的高い固形分質量パーセントのコーティング混合物は、比較的少量の金属酸化物前駆体を含むコーティングの実施形態に適していることが分かった。

30

40

【 0 0 3 5 】

再び図 1 及び 2 を参照すると、コーティング 1 2 0 は、単一の堆積工程で施すことができ、その場合、コーティング 1 2 0 は単一の層を含む。堆積は、沈漬法によって施されてもよく、あるいは代替的に、コーティング 1 2 0 は、噴霧又は他の適切な手段によって施されてもよく、任意選択的に乾燥されてもよい。本明細書に記載されるコーティング 1 2 0 に適した堆積方法の説明は、その全体が参照することによって本明細書に取り込まれる、発明の名称を「低摩擦コーティングを有するガラス物品 (G l a s s A r t i c l e s w i t h L o w - F r i c t i o n C o a t i n g s) 」とする、米国特許出願第 1 3 / 7 8 0 , 7 4 0 号明細書に見出すこと

50

ができる。さらなる実施形態では、複数の堆積が用いられうる。例えば、複数のコーティング前駆体の堆積が行われ、その後、硬化されてもよく、あるいは、硬化は、前駆体の第2のコーティングが、硬化された層の上に施されるように、各堆積工程の後に続いてよい。

【0036】

コーティング混合物の堆積の後、コーティング混合物の有機溶媒の少なくとも一部は、受動的乾燥工程、若しくは、空気流の制御又は温度上昇などの能動的乾燥工程のいずれかによって放出される。次に、被覆されたガラス容器100は、熱への曝露によって硬化される。本明細書に記載される場合、「硬化」とは、コーティングの材料を前駆体材料から中間又は最終的な材料へと変化させる、任意のプロセス（通常は加熱による）のことを指す。例えば、幾つかの実施形態は、金属酸化物前駆体から構成成分を遊離させて、金属酸化物を形成する、加熱による硬化を利用する。硬化は、本明細書に記載される場合には、ポリマーの架橋又はポリマーの重合を包含する必要はない。例えば、ポリイミドと金属酸化物前駆体とを含む前駆体組成物は、金属酸化物前駆体からある程度の質量を遊離させるために加熱下で硬化されて、金属酸化物を形成しうる。このような硬化は、被覆されたバイアルを、300で約30分間以下、若しくは、少なくとも320、340、360、380、又は400など、300を超える温度で加熱する工程を含みうる。硬化条件は、用いられる前駆体材料のタイプに応じて決めることができる。理論に縛られるわけではないが、硬化工程は、金属酸化物前駆体の有機成分を遊離させて、チタニア、アルミナ、又はジルコニアなどの金属酸化物を形成すると考えられる。さらには、硬化工程は、ポリアミド酸をイミド化するなど、ポリマー前駆体を部分的に又は完全に重合しうる。また、硬化工程は、コーティング混合物の残留溶媒も放出させる。理論に縛られはしないが、適切なポリマーとブレンドされた金属酸化物前駆体は、前加水分解反応を必要とせず、コーティングを硬化することによって、インサイチュで金属酸化物へと変換されると考えられる。

【0037】

ガラス本体102に施されるコーティング120は、約100µm以下、約10µm以下、約8µm以下、約6µm以下、約4µm以下、約3µm以下、約2µm以下、又はさらには約1µm以下の厚さを有しうる。幾つかの実施形態では、コーティング120の厚さは、約800nm以下、約600nm以下、約400nm以下、約300nm以下、約200nm以下、又は約100nm以下の厚さでさえありうる。他の実施形態では、コーティング120は、約90nm未満の厚さ、約80nm未満の厚さ、約70nm未満の厚さ、約60nm未満の厚さ、約50nm未満の厚さ、又は約25nm未満の厚さでさえありうる。実施形態において、コーティング120は、少なくとも約10nm、少なくとも約15nm、少なくとも約20nm、少なくとも約25nm、少なくとも約30nm、少なくとも約35nm、少なくとも約40nm、又はさらには少なくとも約45nmの厚さを有しうる。例示的な実施形態は、約20nm～約50nm、約25nm～約45nm、又は約30nm～約40nmの厚さを有しうる。理論に縛られるわけではないが、比較的薄いコーティング（すなわち、20nm未満）は、ガラスを適切に保護せず、結果的に、バイアル同士の接触の間にガラス表面にチェックングを生じうると考えられる。加えて、このような比較的薄いコーティングは、脱パイロジェンプロセスを乗り切れない可能性がある。他方では、比較的厚いコーティング（すなわち、50nm超）は、より容易に損傷を受ける可能性があり、バイアル同士の接触に起因して、コーティングに摩耗痕が現れる場合がある。比較的厚いコーティングの事例では、摩耗痕は、コーティングの変形であって、ガラスの変形ではないと考えられることに留意すべきである。本明細書に記載される場合、摩耗痕とは、コーティングの摩耗によって生じる視認可能な痕跡であり、痕跡又は擦り傷を残す。幾つかの実施形態では、摩耗痕は、ガラスのチェックング及び/又は比較的高い摩擦係数（例えば、0.7以上）を意味しうる。

【0038】

幾つかの実施形態では、コーティング120は、ガラス本体102の全体にわたって均一

10

20

30

40

50

な厚さでなくてもよい。例えば、被覆されたガラス容器 100 は、ガラス本体 102 を、コーティング 120 を形成する 1 つ以上のコーティング溶液と接触させるプロセスに起因して、一部の領域に、より厚いコーティング 120 を有していてもよい。幾つかの実施形態では、コーティング 120 は、不均一な厚さを有しうる。例えば、コーティングの厚さは、被覆されたガラス容器 100 の異なる領域で変動してもよく、それによって、選択された領域における保護を容易にすることができる。

【0039】

幾つかの実施形態では、コーティングにおけるポリイミドなどのポリマーと金属酸化物との組合せは、コーティングの少なくとも約 50 質量%、少なくとも約 60 質量%、少なくとも約 70 質量%、少なくとも約 80 質量%、少なくとも約 90 質量%、少なくとも約 95 質量%、少なくとも約 96 質量%、少なくとも約 97 質量%、少なくとも約 98 質量%、少なくとも約 99 質量%、少なくとも約 99.5 質量%、少なくとも約 99.8 質量%、又はさらには少なくとも約 99.9 質量%を構成しうる。幾つかの実施形態では、他の構成成分が存在しない場合には、組合せコーティング 120 は、金属酸化物とポリマーとの組合せで構成されうる。

10

【0040】

1 つ以上の実施形態において、コーティングにおける 1 つ以上の金属酸化物組成物の総量は、硬化後に、約 20 質量%～約 95 質量%でありうる。例えば、コーティングにおける 1 つ以上の金属酸化物組成物の総量は、約 20 質量%～約 30 質量%、約 20 質量%～約 40 質量%、約 20 質量%～約 50 質量%、約 20 質量%～約 60 質量%、約 20 質量%～約 70 質量%、約 20 質量%～約 80 質量%、約 20 質量%～約 90 質量%、約 30 質量%～約 95 質量%、約 40 質量%～約 95 質量%、約 50 質量%～約 95 質量%、約 60 質量%～約 95 質量%、約 70 質量%～約 95 質量%、約 80 質量%～約 95 質量%、又は約 90 質量%～約 95 質量%でありうる。

20

【0041】

一実施形態において、コーティングにおける 1 つ以上のポリマー組成物の総量は、硬化後に、約 5 質量%～約 80 質量%でありうる。例えば、コーティングにおける 1 つ以上のポリマー組成物の総量は、約 5 質量%～約 20 質量%、約 5 質量%～約 30 質量%、約 5 質量%～約 40 質量%、約 5 質量%～約 50 質量%、約 5 質量%～約 60 質量%、約 5 質量%～約 70 質量%、約 10 質量%～約 80 質量%、約 20 質量%～約 80 質量%、約 30 質量%～約 80 質量%、約 40 質量%～約 80 質量%、約 50 質量%～約 80 質量%、約 60 質量%～約 80 質量%、約 70 質量%～約 80 質量%でありうる。

30

【0042】

1 つ以上の実施形態において、1 つ以上の金属酸化物組成物の 1 つ以上のポリマー組成物に対する重量比は、少なくとも約 20/80、少なくとも約 25/75、少なくとも約 30/70、少なくとも約 35/65、少なくとも約 40/60、少なくとも約 45/55、少なくとも約 50/50、少なくとも約 55/45、少なくとも約 60/40、少なくとも約 65/35、少なくとも約 70/30、少なくとも約 75/25、少なくとも約 80/20、少なくとも約 85/15、又はさらには少なくとも約 90/10 でありうる。1 つ以上の金属酸化物組成物の 1 つ以上のポリマー組成物に対する重量比は、約 20/80～約 95/5 でありうる。例えば、1 つ以上の金属酸化物組成物の 1 つ以上のポリマー組成物に対する重量比は、約 25/75～約 95/5、約 30/70～約 95/5、約 35/65～約 95/5、約 40/60～約 95/5、約 45/55～約 95/5、約 50/50～約 95/5、約 55/45～約 95/5、約 60/40～約 95/5、約 65/35～約 95/5、約 70/30～約 95/5、約 75/25～約 95/5、約 80/20～約 95/5、約 85/15～約 95/5、約 90/10～約 95/5、約 20/80～約 90/10、約 20/80～約 85/15、約 20/80～約 80/20、約 20/80～約 75/25、約 20/80～約 70/30、約 20/80～約 65/35、約 20/80～約 60/40、約 20/80～約 55/45、約 20/80～約 50/50、約 20/80～約 45/55、約 20/80～約 40/60、約 20/80～約 35/6

40

50

5、約20/80～約30/70、約20/80～約25/75でありうる。

【0043】

本明細書で用いられる場合、第1のタイプの「1つ以上」の成分の第2のタイプの「1つ以上」の成分（例えば、ポリマー及び金属酸化物）に対する比は、第1のタイプの成分の総量の第2のタイプの成分の総量に対する比のことを指すことが理解されるべきである。例えば、2つの異なる金属酸化物と2つの異なるポリマーとがコーティング中に含まれていた場合、1つ以上の金属酸化物組成物の1つ以上のポリマー組成物に対する重量比は、2つの金属酸化物の合計重量を2つのポリマーの合計重量で割った商に等しいであろう。比は、ガラス容器に施される前駆体成分（硬化前）に、又は硬化後の物品のコーティングに適用可能でありうる。

10

【0044】

コーティング120を施すことができる薬剤用パッケージのガラス容器は、さまざまな異なるガラス組成物から形成されうる。ガラス物品の特定の組成物は、ガラスが物理的特性の所望のセットを有するように、特定の用途に応じて選択されうる。1つ以上の実施形態によれば、ガラスは、アルカリホウケイ酸ガラスなど、化学的耐久性及び低い熱膨張を示すことが知られている組成物でありうる。別の実施形態によれば、ガラスは、ASTM規格E438-92に従うタイプI、クラスBのガラスから形成されうる。

【0045】

ガラス容器は、約 $25 \times 10^{-7} / \sim 80 \times 10^{-7} /$ の範囲の熱膨張係数を有するガラス組成物から形成されうる。例えば、本明細書に記載される幾つかの実施形態では、ガラス本体102は、イオン交換によって強化することができるアルカリアルミノケイ酸塩ガラス組成物から形成される。このような組成物は、概して、 SiO_2 、 Al_2O_3 、少なくとも1つのアルカリ土類酸化物、並びに、 Na_2O 及び/又は K_2O などの1つ以上のアルカリ酸化物の組合せを含む。これらの実施形態の幾つかでは、ガラス組成物は、ホウ素及びホウ素含有化合物を含まなくてもよい。幾つかの他の実施形態では、ガラス組成物は、例えば、 SnO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 As_2O_3 などの少量の1つ以上の追加的な酸化物をさらに含みうる。これらの成分は、清澄剤として、及び/又は、ガラス組成物の化学的耐久性をさらに高めるために添加されうる。別の実施形態では、ガラス表面は、 SnO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 As_2O_3 などを含む、金属酸化物コーティングを含みうる。

20

30

【0046】

本明細書に記載される幾つかの実施形態では、ガラス本体102は、イオン交換強化などによって、強化され、本明細書では「イオン交換されたガラス」と称される。例えば、ガラス本体102は、約300MPa以上、又はさらには約350MPa以上の圧縮応力を有しうる。幾つかの実施形態では、圧縮応力は、約300MPa～約900MPaの範囲でありうる。しかしながら、幾つかの実施形態では、ガラスの圧縮応力は、300MPa未満又は900MPa超であってもよいことが理解されるべきである。幾つかの実施形態では、ガラス本体102は、20 μm 以上の層の深さを有しうる。これらの実施形態の幾つかでは、層の深さは、50 μm 超、又はさらには75 μm 以上であってもよい。さらに他の実施形態では、層の深さは、最大100 μm までであっても、100 μm を超えてもよい。イオン交換強化は、約350～約500の温度で維持される溶融塩浴中で行われうる。所望の圧縮応力を達成するため、ガラス容器（被覆されていない）は、塩浴に約30時間未満又はさらには約20時間未満、浸漬されうる。例えば、一実施形態において、ガラス容器は、100%の KNO_3 塩浴中に450で約8時間、浸漬される。

40

【0047】

1つの特に典型的な実施形態では、ガラス本体102は、Corning, Incorporated社に譲渡された、発明の名称を「化学的及び機械的耐久性が改善されたガラス組成物（Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability）」とする、2012年10月25日出願の係属中の米国特許出願第13/660894号明細書に記載されるイオン交換可能なガラス組成物から形成されうる。

50

【 0 0 4 8 】

しかしながら、本明細書に記載される被覆されたガラス容器 1 0 0 は、限定されることなく、イオン交換可能なガラス組成物及びイオン交換可能ではないガラス組成物を含めた、他のガラス組成物から形成されてもよいことが理解されるべきである。例えば、幾つかの実施形態では、ガラス容器は、例えば、S c h o t t タイプ 1 B ホウケイ酸ガラスなどのタイプ 1 B のガラス組成物から形成されうる。

【 0 0 4 9 】

本明細書に記載される幾つかの実施形態では、ガラス物品は、それらの耐加水分解性に基づいて、U S P (米国薬局方) 、 E P (欧州薬局方) 、及び J P (日本薬局方) などの規制機関によって記述された医療用ガラスの基準を満たすガラス組成物から形成されうる。U S P 6 6 0 及び E P 7 によれば、ホウケイ酸ガラスは、タイプ I の基準を満たしており、非経口の包装に日常的に使用されている。ホウケイ酸ガラスの例としては、C o r n i n g (商標登録) P y r e x (商標登録) 7 7 4 0 、 7 8 0 0 及び W h e a t o n 1 8 0 、 2 0 0 、及び 4 0 0 、 S c h o t t D u r a n 、 S c h o t t F i o l a x 、 K I M A X (商標登録) N - 5 1 A 、 G e r r e s c h e i m e r G X - 5 1 F l i n t 及び他のものが挙げられるが、これらに限定されない。ソーダ石灰ガラスは、タイプ I I I の基準を満たし、後で溶解させて溶液又はパフファを形成する乾燥粉末の包装に許容されている。タイプ I I I のガラスはまた、液体製剤の包装にも適しており、これは、アルカリに対して非感受性であることを示している。タイプ I I I のソーダ石灰ガラスの例としては、8 0 0 及び 9 0 0 が挙げられる。脱アルカリ化されたソーダ石灰ガラスは、より高レベルの水酸化ナトリウム及び酸化カルシウムを有しており、タイプ I I の基準を満たす。これらのガラスは、タイプ I のガラスよりも浸出に対する耐性が低い、タイプ I I のガラスよりも耐性が高い。タイプ I I のガラスは、それらの貯蔵寿命のために依然として p H 7 未満に保持される製品に使用することができる。例としては、硫酸アンモニウム処理されたソーダ石灰ガラスが挙げられる。これらの医療用ガラスは、多様な化学組成を有しており、 $2 0 \sim 8 5 \times 1 0^{-7} /$ の範囲の線熱膨張係数 (C T E) を有する。

【 0 0 5 0 】

本明細書に記載される被覆されたガラス物品がガラス容器の場合、被覆されたガラス容器 1 0 0 のガラス本体 1 0 2 は、さまざまな異なる形態をとりうる。例えば、本明細書に記載されるガラス本体は、バイアル、アンプル、カートリッジ、シリンジ本体、及び / 又は医薬組成物を保管するための他のガラス容器などの被覆されたガラス容器 1 0 0 を形成するために用いられうる。さらには、コーティング前にガラス容器を化学的に強化する能力が、ガラス容器の機械的耐久性をさらに改善するために使用されうる。したがって、少なくとも一実施形態において、ガラス容器は、コーティングを施す前にイオン交換強化されてもよいことが理解されるべきである。あるいは、米国特許第 7 , 2 0 1 , 9 6 5 号明細書に記載されるような、加熱強化、火炎研磨、及び積層などの他の強化方法を使用して、コーティング前にガラスを強化することもできよう。

【 0 0 5 1 】

被覆されたガラス容器のさまざまな特性 (すなわち、摩擦係数、水平圧縮強度、4 - 点曲げ強度) は、被覆されたガラス容器が被覆されたままの状態にあるときに (すなわち、コーティングを施した後、適用可能な場合には硬化以外に追加の処理なしに) 、あるいは、限定されることなく、洗浄、凍結乾燥、脱パイロジェン、オートクレーブなどを含めた、医薬品充填ラインで行われる処理と同様又は同一の処理など、1 つ以上の加工処理の後に、測定されうる。

【 0 0 5 2 】

脱パイロジェンは、パイロジェンが物質から除去される処理である。薬剤用パッケージなどのガラス物品の脱パイロジェンは、熱処理を試料に適用することによって行うことができ、ここで、該試料は、所定の時間、高温へと加熱される。例えば、脱パイロジェンは、ガラス容器を約 2 5 0 ~ 約 3 8 0 の温度に、限定されずに 2 0 分間、3 0 分間、4 0 分間、1 時間、2 時間、4 時間、8 時間、1 2 時間、2 4 時間、4 8 時間、及び 7 2 時間

を含む、約 30 秒～約 72 時間、加熱する工程を含みうる。熱処理の後、ガラス容器は、室温まで冷却される。製薬業界で一般に用いられる従来の脱パイロジェン条件の 1 つは、約 250 の温度で約 30 分間、熱処理することである。しかしながら、熱処理の時間は、高温が用いられる場合には短縮されることが予定されている。本明細書に記載される被覆されたガラス容器は、所定の時間、高温に曝露されうる。本明細書に記載される高温及び加熱時間は、ガラス容器の脱パイロジェン化にとって十分であっても十分でなくてもよい。しかしながら、本明細書に記載される加熱温度及び時間の一部は、本明細書に記載される被覆されたガラス容器のような被覆されたガラス容器を脱パイロジェン化するのに十分であることが理解されるべきである。例えば、本明細書に記載されるように、被覆されたガラス容器は、約 250、約 260、約 270、約 280、約 290、約 300、約 310、約 320、約 330、約 340、約 350、約 360、約 370、約 380、約 390、又は約 400 の温度に 30 分間、曝露されうる。脱パイロジェン処理は、30 分以外の時間を有していてもよく、30 分は、例えば、定められた脱パイロジェン条件に曝露した後の摩擦係数試験など、比較の目的で、本開示全体を通じて脱パイロジェン温度とともに用いられていることが認識される。

10

【0053】

本明細書で用いられる場合、凍結乾燥条件（すなわち、フリーズドライ）とは、試料がタンパク質を含む液体で満たされ、次に、-100 などの低温で凍結され、その後、減圧下、-15 などの温度で 20 時間などの時間、水を昇華させるプロセスを指す。

【0054】

20

本明細書で用いられる場合、オートクレーブ条件とは、100 で 10 分間などの時間、試料を蒸気パージし、その後、20 分間の滞在期間、試料を 121 の環境に曝露し、それに続いて、121 で 30 分間、加熱処理することを指す。

【0055】

被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数（ μ ）は、同じガラス組成物から形成された被覆されていないガラス容器の表面よりも低い摩擦係数を有しうる。摩擦係数（ μ ）は、2つの表面間の摩擦の定量的測定値であり、表面粗さ、並びに、限定はしないが、温度及び湿度などの環境条件を含めた、第1及び第2の表面の機械的及び化学的特性の関数である。本明細書で用いられる場合、被覆されたガラス容器100についての摩擦係数の測定値は、第1のガラス容器の外表面（約16.00 mm～約17.00 mmの外径を有する）と、第1のガラス容器と略同一の第2のガラス容器の外表面との間の摩擦係数として報告され、ここで、第1及び第2のガラス容器は、同じ本体及び同じコーティング組成物（施される場合）を有し、製造前、製造中、及び製造後に同じ環境に曝露された。本明細書に別途示されない限り、摩擦係数とは、本明細書に記載されるように、バイアル・オン・バイアル試験用ジグで測定される30 Nの垂直荷重（normal load）で測定した最大摩擦係数を指す。しかしながら、特定の印加された負荷において最大摩擦係数を示す被覆されたガラス容器はまた、より低い負荷において、同じ又はより良好な（すなわち、より低い）最大摩擦係数も示すであろうことが理解されるべきである。例えば、被覆されたガラス容器が、50 Nの印加荷重下で0.5以下の最大摩擦係数を示す場合、被覆されたガラス容器はまた、25 Nの印加荷重下でも0.5以下の最大摩擦係数を示すであろう。最大摩擦係数を測定するため、試験の開始時又はその近くにおける局所最大値は、このような試験の開始時又はその近くにおける最大値が静止摩擦係数を表すことから、除外される。本明細書の実施形態で説明するように、摩擦係数は、互いに対する容器の速度を約0.67 mm/秒として、測定した。

30

40

【0056】

本明細書に記載される実施形態では、ガラス容器の摩擦係数（コーティング及び非コーティングの両方）は、バイアル・オン・バイアル試験用ジグを用いて測定される。試験用ジグ200は、図3に概略的に示されている。同じ装置が、ジグ内に位置付けられた2つのガラス容器間の摩擦力の測定にも用いられうる。バイアル・オン・バイアル試験用ジグ200は、十字形の構成で（すなわち、互いに垂直に）配置された第1のクランプ212及

50

び第2のクランプ222を含む。第1のクランプ212は、第1のベース216に取り付けられた第1の固定アーム214を備えている。第1の固定アーム214は、第1のガラス容器210に結合し、第1のクランプ212に対して第1のガラス容器210を静止状態に保持する。同様に、第2のクランプ222は、第2のベース226に取り付けられた第2の固定アーム224を備えている。第2の固定アーム224は、第2のガラス容器220に結合し、第2のクランプ222に対してそれを静止状態に保持する。第1のガラス容器210の長軸と第2のガラス容器220の長軸が、互いに対して約90°の角度に、かつ、x-y軸によって画成される水平面上に位置付けられるように、第1のガラス容器210は、第1のクランプ212上に位置付けられ、第2のガラス容器220は、第2のクランプ222上に位置付けられる。

10

【0057】

第1のガラス容器210は、接触点230で第2のガラス容器220と接触して位置付けられる。垂直抗力は、x-y軸によって画成される水平面と直交する方向に印加される。垂直抗力は、静的重り、又は、固定された第1のクランプ212上の第2のクランプ222に印加される他の力によって印加されうる。例えば、重りは、第2のベース226上に位置付けられてよく、第1のベース216は安定表面上に設置されてもよく、それによって、接触点230において、第1のガラス容器210と第2のガラス容器220に測定可能な力を誘起する。あるいは、力は、UMT（汎用機械試験機（universal mechanical tester））機械などの機械装置を用いて印加されてもよい。

【0058】

20

第1のクランプ212又は第2のクランプ222は、第1のガラス容器210及び第2のガラス容器220の長軸と45°の角度をなす方向で他方に対して移動させることができる。例えば、第1のクランプ212を静止状態に保持してもよく、第2のクランプ222を、第2のガラス容器220がx軸の方向に第1のガラス容器210を横断して移動するように移動させることができる。同様のセットアップが、The Journal of Adhesion, 78: 113-127, 2002のR. L. De Rosaらの“Scratch Resistant Polyimide Coatings for Alumino Silicate Glass surfaces”に記載されている。摩擦係数を測定するため、第2のクランプ222の移動に要する力、並びに、第1及び第2のガラス容器210、220に印加される垂直抗力は、ロードセルを用いて測定され、摩擦係数は、摩擦力と垂直抗力の商として計算される。ジグは、25%及び50%の相対湿度の環境で動作される。

30

【0059】

本明細書に記載される実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分は、上述のバイアル・オン・バイアルジグを用いて決定して、同様に被覆されたガラス容器と比べて約0.7以下の摩擦係数を有する。他の実施形態では、摩擦係数は、約0.6以下、又は約0.5以下でさえありうる。幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分は、約0.4以下又はさらには約0.3以下の摩擦係数を有する。約0.7以下の摩擦係数を有する被覆されたガラス容器は、概して、摩擦による損傷に対する改善された耐性を示し、結果として、改善された機械的特性を示す。例えば、従来のガラス容器（コーティングなし）は、0.7超の摩擦係数を有しうる。

【0060】

40

本明細書に記載される幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、同じガラス組成物から形成された被覆されていないガラス容器の表面の摩擦係数よりも少なくとも20%低い。例えば、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、同じガラス組成物から形成された被覆されていないガラス容器の表面の摩擦係数の少なくとも20%未満、少なくとも25%未満、少なくとも30%未満、少なくとも40%未満、又は少なくとも50%未満でさえありうる。

【0061】

幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分は、約250、約260、約270、約280、約290、約300、約310、約320、約330、約340、約350、約360、約370、約380、

50

約 390、又は約 400 の温度に 30 分間、曝露された後に、約 0.7 以下の摩擦係数を有しうる。他の実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分は、約 250、約 260、約 270、約 280、約 290、約 300、約 310、約 320、約 330、約 340、約 350、約 360、約 370、約 380、約 390、又は約 400 の温度に 30 分間、曝露された後に、約 0.7 以下（すなわち、約 0.6 以下、約 0.5 以下、約 0.4 以下、又はさらには約 0.3 以下）の摩擦係数を有しうる。幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、約 250（又は約 260）の温度に 30 分間、曝露された後に、約 30% を超えて増加しない場合がある。他の実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、約 250、約 260、約 270、約 280、約 290、約 300、約 310、約 320、約 330、約 340、約 350、約 360、約 370、約 380、約 390、又は約 400 の温度に 30 分間、曝露された後に、約 30%（すなわち、約 25%、約 20%、約 15%、又はさらには約 10%）を超えて増加しない場合がある。他の実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、約 250、約 260、約 270、約 280、約 290、約 300、約 310、約 320、約 330、約 340、約 350、約 360、約 370、約 380、約 390、又は約 400 の温度に 30 分間、曝露された後に、約 0.5（すなわち、約 0.45、約 0.4、約 0.35、約 0.3、約 0.25、約 0.2、約 0.15、約 0.1、又はさらには約 0.05）を超えて増加しない場合がある。幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、約 250、約 260、約 270、約 280、約 290、約 300、約 310、約 320、約 330、約 340、約 350、約 360、約 370、約 380、約 390、又は約 400 の温度に 30 分間、曝露された後に、全く増加しない場合がある。

【0062】

幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分は、約 70 の温度で 10 分間、水浴に沈漬された後に、約 0.7 以下の摩擦係数を有しうる。他の実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分は、約 70 の温度で 5 分間、10 分間、20 分間、30 分間、40 分間、50 分間、又はさらには 1 時間、水浴に沈漬された後に、約 0.7 以下（すなわち、約 0.6 以下、約 0.5 以下、約 0.4 以下、又はさらには約 0.3 以下）の摩擦係数を有しうる。幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、約 70 の温度で水浴に 10 分間、浸漬された後に、約 30% を超えて増加しない場合がある。他の実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数の増加は、約 70 の温度で 5 分間、10 分間、20 分間、30 分間、40 分間、50 分間、又はさらには 1 時間、水浴に沈漬された後に、約 30%（すなわち、約 25%、約 20%、約 15%、又はさらには約 10%）を超えて増加しない場合がある。幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、約 70 の温度で 5 分間、10 分間、20 分間、30 分間、40 分間、50 分間、又はさらには 1 時間、水浴に沈漬された後に、全く増加しない場合がある。

【0063】

幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分は、凍結乾燥条件への曝露後に、約 0.7 以下の摩擦係数を有しうる。他の実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分は、凍結乾燥条件への曝露後に、約 0.7 以下（すなわち、約 0.6 以下、約 0.5 以下、約 0.4 以下、又はさらには約 0.3 以下）の摩擦係数を有しうる。幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、凍結乾燥条件への曝露後に、約 30% を超えて増加しない場合がある。他の実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、凍結乾燥条件への曝露後に、約 30%（すなわち、約 25%、約 20%、約 15%、又はさらには約 10%）を超えて増加しない場合がある。幾つかの実施形態では、被覆さ

10

20

30

40

50

れたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、凍結乾燥条件への曝露後に、全く増加しない場合がある。

【 0 0 6 4 】

幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分は、オートクレーブ条件への曝露後に、約 0.7 以下の摩擦係数を有する。他の実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分は、オートクレーブ条件への曝露後に、約 0.7 以下（すなわち、約 0.6 以下、約 0.5 以下、約 0.4 以下、又はさらには約 0.3 以下）の摩擦係数を有する。幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、オートクレーブ条件への曝露後に、約 30 % を超えて増加しない場合がある。他の実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、オートクレーブ条件への曝露後に、約 30 %（すなわち、約 25 %、約 20 %、約 15 %、又はさらには約 10 %）を超えて増加しない場合がある。幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器のコーティングを有する部分の摩擦係数は、オートクレーブ条件への曝露後に、全く増加しない場合がある。

10

【 0 0 6 5 】

本明細書に記載される被覆されたガラス容器は、水平圧縮強度を有する。水平圧縮強度は、本明細書に記載される場合、ガラス容器の長軸に対して平行に配向された 2 つの平行なプラテン間に水平に、被覆されたガラス容器 100 を位置付けることによって測定される。次に、機械的負荷が、ガラス容器の長軸に対して垂直な方向に、プラテンによって、被覆されたガラス容器 100 に印加される。プラテンに設置される前に、ガラス容器は、約 5.08 cm（2 インチ）のテープで巻かれ、突出部分は切断されるか、又は容器の底部の周りに折り置まれる。次に、容器は、サンプル（specimen）の周りにステーブラで留められたインデックスカード内に位置付けられる。バイアル圧縮の負荷速度は約 1.27 cm（0.5 インチ）/分であり、これは、プラテンが約 1.27 cm（0.5 インチ）/分の速度で互いの方へと動くことを意味する。水平圧縮強度は、 25 ± 2 及び $50 \% \pm 5 \%$ の相対湿度で測定される。幾つかの実施形態では、医薬品充填ライン条件を模倣するために脱パイロジェンの後、1 時間以内に（かつ 24 時間以内）水平圧縮試験を行うことが望ましい。水平圧縮強度は、破損時の負荷の測定値であり、水平圧縮強度の測定値は、選択された通常の圧縮負荷における破損確率として与えられうる。本明細書で用いられる場合には、破損とは、試料の少なくとも 50 % のガラス容器が水平圧縮下で破裂する場合に生じる。よって、水平圧縮は、一群の試料に対して提供される。幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器は、被覆されていないバイアルよりも少なくとも 10 %、20 %、又は 30 % 大きい水平圧縮強度を有する。

20

30

【 0 0 6 6 】

これより図 1 及び 3 を参照すると、水平圧縮強度の測定は、摩耗したガラス容器にも行うことができる。詳細には、試験用ジグ 200 の動作により、被覆されたガラス容器の外表面 122 上に、被覆されたガラス容器 100 の強度を弱める表面疵（surface scratch）又は摩耗などの損傷が生じうる。次に、ガラス容器は、上述の水平圧縮手順に供され、ここで該容器は、2 つのプラテン間に、スクラッチが該プラテンに平行に外側に向くように、設置される。スクラッチは、バイアル・オン・バイアルジグによって印加された選択された垂直圧力と、スクラッチ長とによって特徴付けることができる。他に特定されない限り、水平圧縮手順のための摩耗したガラス容器のスクラッチは、30 N の垂直荷重によって生じる 20 mm のスクラッチ長によって特徴付けられる。プラテンに対して $90^{\circ} \pm 5^{\circ}$ の角度でスクラッチを有することが望ましいであろう。

40

【 0 0 6 7 】

被覆されたガラス容器は、加熱処理の後に水平圧縮強度について評価されうる。加熱処理は、約 250、約 260、約 270、約 280、約 290、約 300、約 310、約 320、約 330、約 340、約 350、約 360、約 370、約 380、約 390、又は約 400 の温度への 30 分間の曝露でありうる。幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器の水平圧縮強度は、上述のものなど、加熱処理に

50

曝露され、次に上述のように摩耗された後に、約 20 %、30 %、又はさらには 40 % を超えて低下しない。一実施形態において、被覆されたガラス容器の水平圧縮強度は、約 250 、約 260 、約 270 、約 280 、約 290 、約 300 、約 310 、約 320 、約 330 、約 340 、約 350 、約 360 、約 370 、約 380 、約 390 、又は約 400 の加熱処理に 30 分間、曝露され、次に摩耗された後に、約 20 % を超えて低下しない。

【0068】

本明細書に記載される被覆されたガラス物品は、少なくとも 250 （又は 260 、又は 280 、又は 300 ）の温度に 30 分間、加熱した後に、熱的に安定でありうる。本明細書で用いられる語句「熱的に安定」とは、曝露後、被覆されたガラス物品の機械的 10 特性、特に摩擦係数及び水平圧縮強度が、仮にあったとしても、最小限の影響しか受けないように、ガラス物品に施されたコーティングが、高温に曝露された後にガラス物品の表面に実質的に無傷のまま保持されることを意味する。これは、コーティングが、高温曝露の後に依然としてガラスの表面に付着したままであり、摩耗、衝撃などの機械的傷害 (injuries) からガラス物品を保護し続けることを示唆している。

【0069】

本明細書に記載される実施形態では、特定の温度に加熱し、その温度で特定の時間、維持された後に、被覆されたガラス物品が摩擦係数の基準及び水平圧縮強度の基準の両方を満たす場合に、被覆されたガラス物品は熱的に安定とみなされる。摩擦係数の基準が満たされているかどうかを決定するため、第 1 の被覆されたガラス物品の摩擦係数は、図 3 に示す試験用ジグ及び 30 N の印加荷重を使用して、受け取ったままの状態（すなわち、熱への曝露前に）測定される。第 2 の被覆されたガラス物品（すなわち、第 1 の被覆されたガラス物品と同じガラス組成物及び同じコーティング組成物を有するガラス物品）は、所定の条件下で熱曝露され、室温へと冷却される。その後、第 2 のガラス物品の摩擦係数は、図 3 に示される試験用ジグを使用して、30 N の印加荷重で被覆されたガラス物品を摩耗させて、結果的におよそ 20 mm の長さを有する摩耗（すなわち「スクラッチ」）を生じさせて、測定される。第 2 の被覆されたガラス物品の摩擦係数が 0.7 未満であり、かつ、摩耗領域における第 2 のガラス物品のガラスの表面が観察可能な損傷を有していない場合、摩擦係数の基準は、コーティングの熱安定性の決定の目的について満たされている。本明細書で用いられる用語「観察可能な損傷」とは、LED 又はハロゲン光源を使用して 100 × の倍率でノマルスキー又は微分干渉コントラスト (DIC) 分光顕微鏡で観察した場合に、ガラス物品の摩耗領域におけるガラスの表面が、摩耗領域の長さ 0.5 cm あたり、6 つ未満のガラスチェックを含むことを意味する。ガラスのチェック又はガラスのチェックの基準定義は、G. D. Quinn, "NIST Recommended Practice Guide: Fractography of Ceramics and Glasses," NIST special publication 960-17(2006) に記載されている。 20 30

【0070】

水平圧縮強度の基準が満たされるかどうかを決定するため、第 1 の被覆されたガラス物品を、30 N の負荷の下、図 3 に示される試験用ジグで摩耗させて、20 mm のスクラッチを形成する。次に、第 1 の被覆されたガラス物品は、本明細書に記載されるように水平圧縮試験に供され、第 1 の被覆されたガラス物品の保持強度が決定される。第 2 の被覆されたガラス物品（すなわち、第 1 の被覆されたガラス物品と同じガラス組成物及び同じコーティング組成物を有するガラス物品）は、所定の条件下で熱曝露されて、室温へと冷却される。その後、第 2 の被覆されたガラス物品は、30 N の負荷の下、図 3 に示される試験用ジグで摩耗される。第 2 の被覆されたガラス物品は、次に、本明細書に記載されるように、水平圧縮試験に供され、第 2 の被覆されたガラス物品の保持強度が決定される。第 2 の被覆されたガラス物品の保持強度が第 1 の被覆されたガラス物品に対して約 20 % を超えて低下しない（すなわち、破損に対する負荷が 20 % を超えて低下しない）場合、水平圧縮強度の基準は、コーティングの熱安定性の決定の目的について満たされている。 40

【0071】

被覆されたガラス容器は、該被覆されたガラス容器を少なくとも約 250（又は 260 又は 280）の温度に少なくとも約 30 分間、曝露した後に、摩擦係数の基準及び水平圧縮強度の基準が満たされる場合に、熱的に安定であるとみなされる（すなわち、被覆されたガラス容器は、少なくとも約 250（又は 260 又は 280）の温度で約 30 分間、熱的に安定である）。熱安定性はまた、約 250（又は 260 又は 280）から約 400 までの温度で評価することもできる。例えば、幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器は、基準が少なくとも約 270 又はさらには約 280 の温度で約 30 分間、満たされる場合に、熱的に安定であるとみなされる。さらに他の実施形態では、被覆されたガラス容器は、基準が、少なくとも約 290 又はさらには約 300 の温度で約 30 分間、満たされている場合に、熱的に安定であるとみなされる。さらなる実施形態では、被覆されたガラス容器は、基準が、少なくとも約 310 又はさらには約 320 の温度で約 30 分間、満たされている場合に、熱的に安定であるとみなされる。さらに他の実施形態では、被覆されたガラス容器は、基準が、少なくとも約 330 又はさらには約 340 の温度で約 30 分間、満たされている場合に、熱的に安定であるとみなされる。さらなる他の実施形態では、被覆されたガラス容器は、基準が、少なくとも約 350 又はさらには約 360 の温度で約 30 分間、満たされている場合に、熱的に安定であるとみなされる。幾つかの他の実施形態では、被覆されたガラス容器は、基準が、少なくとも約 370 又はさらには約 380 の温度で約 30 分間、満たされている場合に、熱的に安定であるとみなされる。さらに他の実施形態では、被覆されたガラス容器は、基準が、少なくとも約 390 又はさらには約 400 の温度で約 30 分間、満たされている場合に、熱的に安定であるとみなされる。

10

20

【0072】

本明細書に開示される被覆されたガラス容器はまた、ある温度範囲にわたって熱的に安定であってもよく、これは、被覆されたガラス容器が、その範囲の各温度において摩擦係数の基準及び水平圧縮強度の基準を満たすことによって熱的に安定であることを意味する。例えば、本明細書に記載される実施形態では、被覆されたガラス容器は、少なくとも約 250（又は 260 又は 280）から約 400 以下の温度で熱的に安定でありうる。幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器は、少なくとも約 250（又は 260 又は 280）から約 350 の範囲において熱的に安定でありうる。幾つかの他の実施形態では、被覆されたガラス容器は、少なくとも約 280 から約 350 以下の温度で熱的に安定でありうる。さらに他の実施形態では、被覆されたガラス容器は、少なくとも約 290 から約 340 で熱的に安定でありうる。別の実施形態では、被覆されたガラス容器は、約 300 から約 380 の温度範囲において熱的に安定でありうる。別の実施形態では、被覆されたガラス容器は、約 320 から約 360 の温度範囲において熱的に安定でありうる。

30

【0073】

本明細書に記載される被覆されたガラス容器は、4 点曲げ強度を有する。ガラス容器の 4 点曲げ強度を測定するため、被覆されたガラス容器 100 に対する前駆物質であるガラス管が測定に使用される。ガラス管は、ガラス容器と同じ直径を有しているが、ガラス容器底部又はガラス容器口部を具備していない（すなわち、管をガラス容器へと形成する前）。次に、ガラス管は、機械的故障を誘起するために 4 点曲げ応力試験に供される。試験は、10 mm / 分の負荷速度で、約 22.86 cm（9 インチ）だけ離間した外側接触部材及び約 7.62 cm（3 インチ）だけ離間した内側接触部材を用いて、50 %の相対湿度で行われる。

40

【0074】

4 点曲げ応力測定は、被覆されかつ摩耗させた管上で行うこともできる。試験用ジグ 200 の動作により、摩耗させたバイアルの水平圧縮強度の測定で説明したように、管表面に、管の強度を弱める表面疵などの摩耗が生じうる。ガラス管は、次に、機械的故障を誘起するために 4 点曲げ応力試験に供される。試験は、10 mm / 分の負荷速度で、約 22.86 cm（9 インチ）だけ離間した外側プローブ及び約 7.62 cm（3 インチ）だけ離

50

間した内側接触部材を用いて、25 及び50%の相対湿度で行われると同時に、管は、試験中、スクラッチが張力下に置かれるように配置される。

【0075】

幾つかの実施形態では、摩耗後のコーティングを有するガラス管の4点曲げ強度は、同じ条件下で摩耗させた被覆されていないガラス管の機械的強度よりも平均で、少なくとも10%、20%、又はさらには50%も高い機械的強度を示す。

【0076】

幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器100を、30Nの垂直抗力を用いて同一のガラス容器によって摩耗させた後、該被覆されたガラス容器100の摩耗領域の摩擦係数は、同スポットにおける、30Nの垂直抗力を用いた同一のガラス容器による別の摩耗の後に、約20%を超えて増加しないか、あるいは、まったく増加しない。他の実施形態では、被覆されたガラス容器100を、30Nの垂直抗力を用いて同一のガラス容器によって摩耗させた後、被覆されたガラス容器100の摩耗領域の摩擦係数は、同スポットにおける30Nの垂直抗力を用いた同一のガラス容器による別の摩耗の後に、約15%を超えて又はさらには10%を超えて増加しないか、あるいは、まったく増加しない。しかしながら、被覆されたガラス容器100のすべての実施形態がこのような特性を示すことは必要ではない。

【0077】

被覆された容器の透明性及び色は、分光光度計を使用して、400~700nmの波長範囲内の容器の光透過率を測定することによって評価することができる。測定は、光線がコーティングを、最初に容器内に入るときと、次に容器から出るときに2回、通過するように、光線が容器壁に垂直に向けられるように行われる。幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器を通る光透過率は、約400nm~約700nmの波長について、被覆されていないガラス容器を通る光透過率(容器の2つの壁を通過する)の約55%以上でありうる。本明細書に記載されるように、光透過率は、熱処理前、又は本明細書に記載される加熱処理などの熱処理後に測定することができる。例えば、約400nm~約700nmの各波長について、光透過率は、被覆されていないガラス容器を通る光透過率の約55%以上でありうる。他の実施形態では、被覆されたガラス容器を通る光透過率は、約400nm~約700nmの波長について、被覆されていないガラス容器を通る光透過率の約55%以上、約60%以上、約65%以上、約70%以上、約75%以上、約80%以上、又はさらには約90%以上である。

【0078】

本明細書に記載されるように、光透過率は、本明細書に記載される熱処理などの環境処理の前、又は環境処理の後に測定されうる。例えば、約250、約260、約270、約280、約290、約300、約310、約320、約330、約340、約350、約360、約370、約380、約390、又は約400での30分間の加熱処理の後、又は凍結乾燥条件への曝露後、又はオートクレーブ条件への曝露後に、被覆されたガラス容器を通る光透過率は、約400nm~約700nmの波長について、被覆されていないガラス容器を通る光透過率の約55%以上、約60%以上、約65%以上、約70%以上、約75%以上、約80%以上、又は約90%以上でさえある。

【0079】

加熱処理への曝露によって起こる黄変は、本明細書に提供される実施例とともに論じられ、図13に示されるように、CIE1931色空間に従って、x及びy座標によって測定することができる。脱パイロジェン条件後のx及びy座標における変化は、被覆されたガラス物品の黄変を裏付けることができる。

【0080】

幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器100は、任意の角度で見た場合に、人間の裸眼には無色透明であると知覚されうる。幾つかの他の実施形態では、コーティング120は、該コーティング120が着色されたポリマーを含む場合など、知覚可能な色合い

10

20

30

40

50

を有していてもよい。

【0081】

幾つかの実施形態では、被覆されたガラス容器100は、接着ラベルを受容可能なコーティング120を有する。すなわち、被覆されたガラス容器100は、接着ラベルがしっかりと取り付けられるように、被覆された表面に接着ラベルを受け入れることができる。しかしながら、接着ラベルの付着能力は、本明細書に記載される被覆されたガラス容器100のすべての実施形態についての要件ではない。

【実施例】

【0082】

コーティングを有するガラス容器のさまざまな実施形態が、以下の実施例によってさらに明らかにされる。実施例は本質的に例示であり、本開示の主題を限定すると理解されるべきではない。

【0083】

実施例1

ガラスバイアルの外면을、ジイソプロポキシジビスアセチルアセトネート及び6FDA-4-BDAFポリイミドを含むコーティング混合物で被覆し、TiO₂及びポリイミドを含む固形コーティングを形成した。チタニウムジイソプロポキシジビスアセチルアセトネートの6FDA-4-BDAFポリイミドに重量比を、異なる試料で変化させた。

【0084】

最初に、ガラスバイアルを、発明の名称を「改善された化学的及び機械的耐久性を有するガラス組成物 (Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability)」とする米国特許出願第13/660,394号明細書の表1の「組成物E」のガラス組成物から形成した。その後、ガラスバイアルを、米国特許出願第13/660,394号明細書に記載されるように、コーティングの施用前にイオン交換強化した。バイアルは、約16.00mmの外径を有していた。

【0085】

コーティング混合物を調製するため、TYZOR AA (参照番号325252としてSIGMA ALDRICH社から市販される、IPA中、チタニウムジイソプロポキシジビスアセチルアセトネートの75質量%溶液) 及びLARC-CP1 (参照番号LARC-CP1としてNEXOLVE社から市販される6FDA-4-BDAFポリイミド) の一部をプラスチック容器に量り取り、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート (参照番号484431でSIGMA ALDRICH社からDOWANOL (商標) PM A溶媒として市販される) を最大で100mLまで添加することによって、溶液を形成した。容器を閉じ、6FDA-4-BDAFポリイミドが完全に溶解するまで攪拌下に置いた。

【0086】

被覆されるバイアルを脱イオン水で洗浄し、窒素で送風乾燥し、最後に、コーティング前に15秒間、酸素プラズマに曝露することによって清浄化した。次に、バイアルを、上述のTYZOR AA及びLARC-CP1ポリイミドの混合物の溶液でディップコーティングした。約30nm~40nmの乾燥コーティング厚さを達成するように、引き上げ速度を60cm/分で固定した。その後、被覆されたバイアルを、360℃で15分間、予備加熱した加熱炉内に置くことによって硬化させた。

【0087】

コーティング混合物中に含まれるTYZOR AAとLARC-CP1ポリイミドとの比を、試料によって変動させた。コーティング混合物中の固形物 (TYZOR AA及びLARC-CP1ポリイミド) の質量パーセントは、1質量%、2質量%、又は3質量%であり、ここで、より低いTYZOR AAのLARC-CP1に対する比を有する試料は、1質量%のコーティング混合物を有しており、より高いTYZOR AAのLARC-CP1に対する比を有する試料は、3質量%のコーティング混合物を有していた。例えば、2質量%のコーティング混合物を有する、TYZOR AAのLARC-CP1ポリイ

10

20

30

40

50

ミドに対する重量比 90 / 10 を形成するため、2.4 g の TYZOR AA 及び 0.2 g の LARC - CPI ポリイミドを合わせ、次に、プロピレングリコールメチルエーテルアセタートを加えて 100 mL の溶液とした。この実施例では、TYZOR AA が、IPA 中、チタニウムジイソプロポキシジビスアセチルアセトネートの 75 質量% 溶液を含むことから、2.4 g の TYZOR AA を加えた (TYZOR AA の実際の固形分を 1.8 g にする) ことに留意すべきである。したがって、固形分 (非溶媒) の総重量添加は 2.0 g であった。3 質量% の固形分を有する 98 / 2 の試料については、3.92 g の TYZOR AA 及び 0.06 g の LARC - CPI が 100 mL のコーティング混合物中に含まれていた。1 質量% の固形分を有する 50 / 50 の試料については、0.66 g の TYZOR AA 及び 0.5 g の LARC - CPI が 100 mL のコーティング混合物中に含まれていた。0 / 100、10 / 90、20 / 80、30 / 70、50 / 50、60 / 40、70 / 30、80 / 20、90 / 10、95 / 5、97 / 3、98 / 2、99 / 1、99.5 / 0.5、及び 100 / 0 の TYZOR AA の LARC - CPI ポリイミドに対する重量比を有する、被覆されたバイアル試料を調製した。コーティング中の TiO_2 の重量分率を、コーティング混合物中の TYZOR AA 及び LARC - CPI ポリイミドの重量に基づいて、かつ、硬化の間に分解し、放出される TYZOR AA 中のチタニウムジイソプロポキシジビスアセチルアセトネートの部分 (コーティング中の残存 TiO_2 に貢献しない TYZOR AA の部分) を考慮して、決定した。例えば、チタニウムジイソプロポキシジビスアセチルアセトネートの完全な変換を、 TiO_2 に変換される (チタニウムジイソプロポキシジビスアセチルアセトネート前駆体反応物と TiO_2 生成物とのモル比 1 : 1) と仮定した。各試料についての TiO_2 の体積分率を、非晶質チタニア及び LARC - CPI ポリイミドの密度を使用して重量分率から計算したところ、それぞれ、3.75 g / cm^3 及び 1.54 g / cm^3 であった。例えば、90 / 10 の試料は、66.4 質量% の TiO_2 及び 44.8 体積分% の TiO_2 を含むコーティングを有していた。実施例 1 で調製された各試料の TiO_2 の重量分率及び TiO_2 の体積分率を表 1 に示す。

【0088】

実施例 1 に従って製造された試料の各々を、30 N の負荷で図 3 の試験用ジグを利用する本開示に記載される方法と一致するプロセスで、COF について試験した。硬化したままの試料、320 で 5 時間の加熱処理後の試料、及び 335 で 16 時間の加熱処理後の試料に、COF 試験を行った。実施例全体を通して、320 で 5 時間又は 335 で 16 時間の加熱処理は、加熱による脱パイロジェンの実施形態の代表である。表 1 は、硬化後又は記載された脱パイロジェン条件の後の実施例 1 の各試料で被覆されたバイアルについての平均 COF 及び最大 COF を示している。脱パイロジェンされたバイアルはまた、脱パイロジェンの前に硬化も被ったことが理解されるべきである。また、表 1 において、「なし」と記された脱パイロジェン条件は、硬化したままの被覆されたバイアルに対応する。さらには、COF 試験の後、ガラスが適切に保護されているかどうかを決定するために、試料を目視検査した。「ガラス保護」と記された表 1 の欄は、視認可能なガラスのチェック、視認可能な摩耗痕、又はその両方が存在したかどうかを指す。実施例全体を通して、「なし」は、視認可能なガラスのチェック、摩耗痕、又はその両方を表し、「あり」は、視認可能なガラスのチェックがなく、かつ、視認可能な摩耗痕がないことを表している。

【0089】

さらに、実施例 1 のさまざまな試料についての COF データが、図 6 A ~ 6 N に示されている。図 6 A ~ 6 N の各々は、試験全体を通じて測定される摩擦係数を示しており、加えて、COF 試験後の摩耗したガラスバイアルの画像も示している。詳細には、図 6 A ~ 6 N の各々 (並びに、摩擦係数試験を示すすべての他の同様のプロット、すなわち、図 7 A ~ 7 L、11、12、14、15、及び 17) は、y 軸上に摩擦係数、x 軸上に 20 mm のドラッグ長にわたる測定点を示している (すなわち、x 軸は長さの尺度である)。見て分かるように、ガラスのチェック及び視認可能な損傷は、時折、COF の増加を結果

的に生じる。表 2 には、実施例 1 のどの試料が図 6 A ~ 6 N に対応するかが記載されている。図 6 A ~ 6 N は、後述するように、脱パイロジェンされていない C O F 試験（硬化後）についての C O F データを示している。

【 0 0 9 0 】

【表 1】

表 1

TYZOR AA の LARC-CP1 に対する重量 比	TiO ₂ 質量%	TiO ₂ 体積%	コーティング混合物中 の TYZOR AA 及び LARC-CP1 の質量	脱パイロジェン	COF (平均/最 大)	ガラス 保護
0/100	0	0	1	なし	0.26/0.38	なし
				320℃、5 時間	0.25/0.42	なし
				335℃、16 時間	0.21/0.35	なし
10/90	2.4	1	1	なし	0.25/0.35	なし
				320℃、5 時間	0.28/0.43	なし
				335℃、16 時間	0.36/0.53	なし
20/80	5.2	2.25	1	なし	0.25/0.38	なし
				320℃、5 時間	0.36/0.56	なし
				335℃、16 時間	0.36/0.55	なし
30/70	8.6	14.9	1	なし	0.25/0.30	なし
				320℃、5 時間	0.26/0.50	なし
				335℃、16 時間	0.44/0.57	なし
50/50	18	8.25	1	なし	0.32/0.48	なし
				320℃、5 時間	0.26/0.37	なし
				335℃、16 時間	0.25/0.39	なし
60/40	24.8	11.9	2	なし	0.32/0.38	なし
				320℃、5 時間	0.33/0.34	あり
				335℃、16 時間	0.35/0.37	なし
70/30	33.85	17.35	2	なし	0.32/0.35	あり
				320℃、5 時間	0.33/0.34	あり
				335℃、16 時間	0.37/0.40	あり
80/20	46.7	26.5	2	なし	0.35/0.36	あり
				320℃、5 時間	0.37/0.38	あり
				335℃、16 時間	0.40/0.42	あり
90/10	66.4	44.8	2	なし	0.37/0.39	あり
				320℃、5 時間	0.37/0.41	あり
				335℃、16 時間	0.38/0.47	あり
95/5	80.6	63.1	3	なし	0.34/0.42	あり
				320℃、5 時間	0.32/0.33	あり
				335℃、16 時間	0.30/0.32	あり
97/3	87.6	74.4	3	なし	0.29/0.31	あり
				320℃、5 時間	0.29/0.30	あり
				335℃、16 時間	0.27/0.28	あり
98/2	91.5	81.5	3	なし	0.28/0.30	あり
				320℃、5 時間	0.28/0.30	あり
				335℃、16 時間	0.20/0.30	あり
99/1	95.6	89.7	3	なし	0.31/0.32	なし
				320℃、5 時間	0.49/1.1	なし
				335℃、16 時間	0.20/0.35	なし
99.5/0.5	97.75	94.7	3	なし	0.39/0.49	なし
				320℃、5 時間	0.28/0.38	なし
				335℃、16 時間	0.21/0.35	なし
100/0	100	100	3	なし	>>1	なし
				320℃、5 時間	>>1	なし
				335℃、16 時間	>>1	なし

【 0 0 9 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

図面番号	TYZOR AAの LARC-CP1に対する重量比
6A	0/100
6B	10/90
6C	20/80
6D	30/70
6E	50/50
6F	60/40
6G	70/30
6H	80/20
6I	90/10
6J	95/5
6K	97/3
6L	98/2
6M	99/1
6N	99.5/0.5

10

20

【0092】

収集したデータから分かるように、0/100、10/90、20/80、30/70、50/50、99/1、及び99.5/0.5のTYZOR AAのLARC-CP1に対する重量比を有する試料は、ガラスを適切に保護しなかった。さらに、100/0（純粋なTiO₂）は、1よりはるかに大きいCOFを有していた。

【0093】

90/10の試料は、どのような脱パイロジェン条件が適用されたとしても（320 で5時間又は335 で16時間）、バイアル同士の接触試験における低い摩擦係数（COF<0.50）、並びに、良好なガラス保護を示した。図8の右側の画像は、硬化したままの状態における、COF試験後の90/10の摩耗させた被覆バイアルを示している。図10の左側の画像は、それぞれ、硬化したまま、320 に5時間加熱後、及び335 に16時間加熱後における、90/10の摩耗させた被覆バイアルを示している。さらに、図11は、硬化したまま（503）、320 に5時間加熱後（501）、及び335 に16時間加熱後（502）の90/10の試料についてのCOFデータを示している。さらに、90/10のコーティングをシリコンウェハ上に施し、偏光解析法で決定して、1.73の屈折率を示した。この屈折率は、コーティングにおけるTiO₂の形成の仮説とよく一致していた。

30

40

【0094】

硬化後、90/10の比で被覆されたバイアルは、可視色又はヘイズを有していなかった（光散乱なし）。図13は、被覆されていないバイアル（510）、90/10のコーティングで被覆され、オートクレーブ処理されたバイアル（513）、90/10で被覆され、300 に12時間曝露されたバイアル（515）、90/10で被覆され、335 に16時間曝露されたバイアル（512）、及び、90/10で被覆され、320 に5時間曝露されたバイアル（514）についての国際照明委員会（CIE）のX及びY色度座標を示している。McAdamsの楕円は、脱パイロジェン条件後でさえも、被覆されていないバイアルに対する色差が、無視できるか、又は目視では完全に検出不能である

50

ことを示している。

【0095】

さらに、98/2の試料は、後述するように、約0.3以下のCOFを示した。これは、金属酸化物/ポリイミド混合材料中に存在する非常に少量のポリイミドポリマーによって、低い摩擦係数及び効率的なガラス保護が付与されることを示している。

【0096】

50/50の試料は、硬化したままの状態ですえも、多数のチェックを示した。この比較例は、低すぎる金属酸化物分率を用いる場合には、ガラス表面が良好に保護されないことを示している。図8の左側の画像は、硬化したままの状態における、COF試験後の50/50の摩耗させた被覆バイアルを示している。さらに、図12は、硬化したまま(507)、320に5時間加熱後(508)、及び335に16時間加熱後(506)の50/50の試料についてのCOFデータを示している。

10

【0097】

さらに、図4は、実施例1に記載されるように調製された、被覆されたバイアルの水平圧縮強度についての結果を示している。詳細には、図4は、硬化された試料(右側、「硬化」と記される)及び脱パイロジェンされた試料(左側、「CTS」と記される)についてのピーク負荷(x軸)及び破損確率を表示するプロットを示している。図4に示される試料は、TYZORAのLARC-CP1に対する比90/10を有していた(酢酸n-プロピル中、2質量%溶液として)。硬化条件は360で15分間であり、脱パイロジェン条件は320で5時間であった。図4における硬化された(かつ、脱パイロジェンされていない)試料はスクラッチがないのに対し、脱パイロジェンされた試料は、30Nの負荷で、本明細書に記載されるようにスクラッチがついていた。図4に示されるように、スクラッチのない、脱パイロジェンされていない試料と比較して、スクラッチがついた脱パイロジェンされた試料では、水平圧縮強度の変化はほとんど又は全く検出されず、これは、医薬品充填ラインの条件に類似するような、熱処理及び摩耗を通じた良好なガラス保護の証拠である。

20

【0098】

実施例2

ガラスバイアルの外表面を、ジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)金属酸化物前駆体及び6FDA-4-BDAFポリイミドを含むコーティング混合物で被覆し、ZrO₂及び6FDA-4-BDAFポリイミドを含む固形コーティングを形成した。ジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)の6FDA-4-BDAFポリイミドに対する重量比を、異なる試料で変動させた。

30

【0099】

最初に、ガラスバイアルを、発明の名称を「改善された化学的及び機械的耐久性を有するガラス組成物(Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability)」とする米国特許出願第13/660,394号明細書の表1の「組成物E」のガラス組成物から形成した。ガラスバイアルを、その後、米国特許出願第13/660,394号明細書に記載されるように、コーティングの施用前にイオン交換強化した。バイアルは、約16.00mmの外径を有していた。

40

【0100】

コーティング混合物を調製するため、ジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)溶液(参照番号771600としてSIGMAALDRICH社から市販される、ブタノール/トルエン混合物中、25質量%溶液)及びLARC-CP1(参照番号LARC-CP1としてNEXOLVE社から市販される6FDA-4-BDAFポリイミド)の一部を量り取り、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート(参照番号484431でSIGMAALDRICH社からDOWANOL(商標)PMA溶媒として市販される)を最大で100mLまで添加することによって、溶液を形成した。容器を閉じ、LARC-CP1ポリイミドが完全に溶解するまで攪拌下に置いた。

【0101】

50

被覆されるバイアルを脱イオン水で洗浄し、窒素で送風乾燥し、最後に、コーティング前に15秒間、酸素プラズマに曝露することによって清浄化した。次に、バイアルを、上述のジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)及びLARC-CP1ポリイミド混合物の溶液でディップコーティングした。約30nm~40nmの乾燥コーティング厚さを達成するように、引き上げ速度を10cm/分で固定した。その後、被覆されたバイアルを、360℃で15分間、予備加熱した加熱炉内に置くことによって硬化させた。

【0102】

コーティング混合物中に含まれるジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)溶液及びLARC-CP1ポリイミドの量を変動させ、ここで、コーティング混合物中の固形物(ジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)及びLARC-CP1ポリイミド)の質量パーセントは1質量%又は2質量%であり、より低いジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)のLARC-CP1に対する比を有する試料は1質量%のコーティング混合物を有しており、より高い比を有する試料は、2質量%のコーティング混合物を有していた。例えば、2質量%の固形分を有する、ジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)のLARC-CP1ポリイミドに対する重量比50/50を形成するため、4gのジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)溶液(25質量%)、及び1gのLARC-CP1ポリイミドを合わせ、次に、プロピレングリコールメチルエーテルアセタートを加えて100mLの溶液とした。したがって、固形分の総重量添加(非溶媒)は2.0gであった。70/30の試料については、5.6gのジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)溶液及び0.6gのLARC-CP1が100mLのコーティング混合物中に含まれていた。0/100、30/70、40/60、50/50、60/40、70/30、80/20、90/10、及び100/0のジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)のLARC-CP1ポリイミドに対する重量比を有する、被覆されたバイアル試料を調製した。コーティング中のZrO₂の重量分率を、コーティング混合物中のジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)及びLARC-CP1ポリイミドの重量に基づいて、かつ、硬化の間に分解し、放出される、ジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)の部分(コーティングに残存するZrO₂には寄与しない、ジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)の部分)を考慮して、決定した。例えば、反応を、ジルコニウム(IV)ジブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオナート)反応物のZrO₂生成物に対するモル比1:1で進行すると仮定した。各試料についてのZrO₂の体積分率を、非晶質ZrO₂及びLARC-CP1ポリイミドの密度を使用して、重量分率から計算したところ、それぞれ、4.85g/cm³及び1.54g/cm³であった。例えば、50/50の試料は、22質量%のZrO₂及び8.2体積%のZrO₂を含むコーティングを有していた。実施例2で調製された各試料のZrO₂の重量分率及びZrO₂の体積分率を表3に示す。

【0103】

実施例2に従って製造された試料の各々を、30Nの負荷で図3の試験用ジグを利用する本開示に記載される方法と一致するプロセスで、COFについて試験した。硬化したまま、320℃、5時間の加熱処理後、及び335℃、16時間の加熱処理後の試料に、COF試験を行った。表3は、硬化後又は記載された脱パイロジェン条件の後に、実施例2の各試料で被覆されたバイアルについての平均COF及び最大COFを示している。脱パイロジェンされたバイアルはまた、脱パイロジェンの前に硬化も被ったことが理解されるべきである。また、表3に「なし」と記された脱パイロジェン条件は、硬化されたままの被覆バイアルに対応する。さらに、COF試験の後、ガラスが適切に保護されているかどうかを決定するために、試料を目視検査した。表3の「ガラス保護」と記された欄は、視認可能なガラスのチェック、視認可能な摩耗痕、又はその両方が存在したかどうかを指

す。

【 0 1 0 4 】

【 表 3 】

表 3

ZrO ₂ 前駆体の LARC-CP1に 対する重量比	ZrO ₂ 質量%	ZrO ₂ 体積%	コーティング混合物中 のZrO ₂ 前駆体及び LARC-CP1の質量%	脱パイロジェン	COF (平均／最大)	ガラス 保護
0／100	0	0	1	なし	0.47／0.57	なし
				320℃、5時間	0.45／0.57	なし
				335℃、16時間	0.43／0.56	なし
10／90	3	1	1	なし	0.31／0.39	なし
				320℃、5時間	0.32／0.49	なし
				335℃、16時間	0.33／0.39	なし
20／80	6.6	2.2	1	なし	0.30／0.42	なし
				320℃、5時間	0.35／0.44	なし
				335℃、16時間	0.37／0.46	なし
30／70	10.8	3.7	1	なし	0.30／0.32	なし
				320℃、5時間	0.38／0.58	なし
				335℃、16時間	0.38／0.48	なし
40／60	15.5	5.6	1	なし	0.35／0.42	なし
				320℃、5時間	0.36／0.46	なし
				335℃、16時間	0.40／0.51	なし
50／50	22	8.2	2	なし	0.40／0.43	あり
				320℃、5時間	0.43／0.49	あり
				335℃、16時間	0.45／0.48	あり
60／40	29.8	11.8	2	なし	0.42／0.43	あり
				320℃、5時間	0.42／0.47	あり
				335℃、16時間	0.47／0.49	あり
70／30	39.8	17.3	2	なし	0.44／0.47	あり
				320℃、5時間	0.46／0.47	あり
				335℃、16時間	0.35／0.37	なし
80／20	53	26.4	2	なし	0.39／0.41	あり
				320℃、5時間	0.39／0.40	あり
				335℃、16時間	0.34／0.37	なし
90／10	71.8	44.7	2	なし	0.35／0.36	あり
				320℃、5時間	0.34／0.35	あり
				335℃、16時間	0.34／0.38	なし
100／0	100	100	2	なし	>>1	なし
				320℃、5時間	>>1	なし
				335℃、16時間	>>1	なし

【 0 1 0 5 】

5 0 / 5 0 のコーティング混合物で被覆されたバイアルは、可視色又はヘイズを有していなかった。コーティングは、どのような脱パイロジェン条件が適用されても、低い摩擦係数（COF < 0.50）及び良好なガラス保護を示した。図 1 4 は、硬化したまま（5 3 2）、3 2 0 に 5 時間加熱後（5 3 0）、及び 3 3 5 に 1 6 時間加熱後（5 3 1）の 5 0 / 5 0 の試料についての COF データを示している。図 1 6 の左側の画像は、硬化したまま、3 2 0 に 5 時間加熱後、及び 3 3 5 に 1 6 時間加熱後の 5 0 / 5 0 の摩耗さ

せた被覆バイアルを示している。

【 0 1 0 6 】

このような 7 0 / 3 0 コーティングで被覆されたバイアルは、3 3 5 に 1 6 時間曝露後の C O F 試験後に、視認可能なスクラッチを有していた。図 1 5 は、硬化したまま (5 4 2)、3 2 0 に 5 時間加熱後 (5 4 1)、及び 3 3 5 に 1 6 時間加熱後 (5 4 0) の 5 0 / 5 0 の試料についての C O F データを示している。図 1 6 の右側の画像は、硬化したまま、3 2 0 に 5 時間加熱後、及び 3 3 5 に 1 6 時間加熱後の 7 0 / 3 0 の摩耗させた被覆バイアルを示している。

【 0 1 0 7 】

実施例 3

ガラスバイアルの外表面を、チタン (I V) ブトキシドポリマー及び 6 F D A - 4 - B D A F ポリイミドを含むコーティング混合物で被覆し、T i O ₂ 及び 6 F D A - 4 - B D A F ポリイミドを含む固形コーティングを形成した。チタン (I V) ブトキシドポリマーの 6 F D A - 4 - B D A F ポリイミドに対する重量比は 9 0 / 1 0 であった。コーティングは、6 7 . 5 質量% 及び 4 6 . 3 体積% の T i O ₂ を含んでいた。

【 0 1 0 8 】

最初に、ガラスバイアルを、発明の名称を「改善された化学的及び機械的耐久性を有するガラス組成物 (Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability) 」とする米国特許出願第 1 3 / 6 6 0 , 3 9 4 号明細書の表 1 の「組成物 E 」のガラス組成物から形成した。その後、ガラスバイアルを、米国特許出願第 1 3 / 6 6 0 , 3 9 4 号明細書に記載されるように、コーティングの施用前にイオン交換強化した。バイアルは、約 1 6 . 0 0 mm の外径を有していた。

【 0 1 0 9 】

コーティング混合物を調製するため、1 . 8 g のチタン (I V) ブトキシドポリマー (1 0 0 質量%、参照番号 5 1 0 7 1 8 として S I G M A A L D R I C H 社から市販される) 及び 0 . 2 g の L A R C - C P 1 (参照番号 L A R C - C P 1 として N E X O L V E 社から市販される 6 F D A - 4 - B D A F ポリイミド) をプラスチック容器に量り取り、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート (参照番号 4 8 4 4 3 1 で S I G M A A L D R I C H 社から D O W A N O L (商標) P M A 溶媒として市販される) を最大 1 0 0 m L まで添加することによって、コーティング混合物を形成した。容器を閉じ、L A R C - C P 1 ポリイミドが完全に溶解するまで攪拌下に置いた。

【 0 1 1 0 】

被覆されるバイアルを脱イオン水で洗浄し、窒素で送風乾燥し、最後に、コーティング前に 1 5 秒間、酸素プラズマに曝露することによって清浄化した。次に、バイアルを、上述のチタン (I V) ブトキシドポリマー及び L A R C - C P 1 ポリイミド混合物の溶液でディップコーティングした。約 3 0 n m ~ 4 0 n m の乾燥コーティング厚さを達成するように、引き上げ速度を 6 0 c m / 分で固定した。その後、被覆されたバイアルを、3 6 0 で 1 5 分間、予備加熱した加熱炉内に置くことによって硬化させた。

【 0 1 1 1 】

実施例 3 の被覆されたバイアルを、3 0 N の負荷で図 3 の試験用ジグを利用する本開示に記載される方法と一致するプロセスで、C O F について試験した。硬化したまま、3 2 0 、5 時間の加熱処理後、及び 3 3 5 、1 6 時間の加熱処理後の試料に、C O F 試験を行った。

【 0 1 1 2 】

実施例 3 の被覆されたバイアルは、3 6 0 で 1 5 分間の硬化後に 0 . 2 7 / 0 . 2 8 、3 2 0 で 5 時間の脱パイロジェン後に 0 . 2 8 / 0 . 2 9 、及び 3 3 5 で 1 6 時間の脱パイロジェン後に 0 . 2 5 / 0 . 2 6 の平均 / 最大 C O F を有していた。この実施例は、ポリマー性チタネートが、本明細書に記載される方法の実践に使用することができることを示している。

【 0 1 1 3 】

10

20

30

40

50

実施例 4

ガラスバイアルの外面を、アルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレート及び 6FDA-4-BDAF ポリイミドを含むコーティング混合物で被覆し、 Al_2O_3 及びポリイミドを含む固形コーティングを形成した。チタニウムアルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレートの 6FDA-4-BDAF ポリイミドに対する重量比を、異なる試料で変動させた。この実施例は、四配位アルミネートが、本明細書に記載される方法に使用することができることを示している。

【0114】

最初に、ガラスバイアルを、発明の名称を「改善された化学的及び機械的耐久性を有するガラス組成物（Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability）」とする米国特許出願第 13/660,394 号明細書の表 1 の「組成物 E」のガラス組成物から形成した。その後、ガラスバイアルを、米国特許出願第 13/660,394 号明細書に記載されるように、コーティングの施用前にイオン交換強化した。バイアルは、約 16.00 mm の外径を有していた。

【0115】

コーティング混合物を調製するため、アルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレート（参照番号 89350 として ALFA Aesar 社から市販される）及び LARC-CP1（参照番号 LARC-CP1 として NEXOLVE 社から市販される 6FDA-4-BDAF ポリイミド）の一部をプラスチック容器に量り取り、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート（参照番号 484431 で SIGMA ALDRICH 社から DOWANOL（商標）PMA 溶媒として市販される）を最大で 100 mL まで添加することによって、溶液を形成した。容器を閉じ、6FDA-4-BDAF ポリイミドが完全に溶解するまで攪拌下に置いた。

【0116】

被覆されるバイアルを脱イオン水で洗浄し、窒素で送風乾燥し、最後に、コーティング前に 15 秒間、酸素プラズマに曝露することによって清浄化した。次に、バイアルを、上述のアルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレートと LARC-CP1 ポリイミドとの混合物の溶液でディップコーティングした。約 30 nm ~ 40 nm の乾燥コーティング厚さを達成するように、引き上げ速度を 60 cm/分 で固定した。その後、被覆されたバイアルを、360 で 15 分間、予備加熱した加熱炉内に置くことによって硬化させた。

【0117】

コーティング混合物中に含まれるアルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレートと LARC-CP1 ポリイミドとの比を、試料によって変動させた。コーティング混合物中の固形物（アルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレート及び LARC-CP1 ポリイミド）の質量パーセントは、1 質量%、3 質量%、4 質量%、又は 5 質量% であり、ここで、より低いアルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレートの LARC-CP1 に対する比を有する試料は 1 質量% のコーティング混合物を有しており、より高いアルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレートの LARC-CP1 に対する比を有する試料は、より高い質量% のコーティング混合物を有していた。例えば、3 質量% のコーティング混合物を有する、アルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレートの LARC-CP1 ポリイミドに対する重量比 95/5 を形成するため、2.85 g のアルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレート及び 0.15 g の LARC-CP1 ポリイミドを合わせ、次に、プロピレングリコールメチルエーテルアセタートを加えて 100 mL の溶液とした。0/100、10/90、20/80、30/70、50/50、60/40、70/30、80/20、90/10、95/5、97/3、98/2、99/1、99.5/0.5、及び 100/0 のアルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレートの LARC-CP1 ポリイミドに対する重量比を有する、被覆されたバイアル試料を調製した。コーティング中の Al_2O_3 の重量分率を、コーティング混合物中のアルミニ

10

20

30

40

50

ウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレート及び L A R C - C P 1 ポリイミドの重量に基づいて、かつ、硬化の間に分解し、放出されるアルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレートの部分（コーティング中の残存する Al_2O_3 には寄与しないアルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレートの部分）を考慮して、決定した。例えば、アルミニウム（ジイソプロポキシド）アセト酢酸エステルキレート反応物の Al_2O_3 生成物に対するモル比を 2 : 1 と仮定した。各試料についての Al_2O_3 の体積分率を、非晶質アルミナ及び L A R C - C P 1 ポリイミドの密度を使用して重量分率から計算した。

【 0 1 1 8 】

実施例 4 に従って製造された試料の各々を、30 N の負荷で図 3 の試験用ジグを利用する本開示に記載される方法と一致するプロセスで、COF について試験した。硬化したまま、320 、5 時間の加熱処理後、及び 335 、16 時間の加熱処理後の試料に、COF 試験を行った。表 4 は、硬化後又は記載された脱パイロジェン条件の後の実施例 4 の各試料で被覆されたバイアルについての平均 COF 及び最大 COF を示している。脱パイロジェンされたバイアルはまた、脱パイロジェンの前に硬化も被ったことが理解されるべきである。また、表 4 において、「なし」と記された脱パイロジェン条件は、硬化されたままの被覆バイアルに対応する。さらに、COF 試験の後、ガラスが適切に保護されているかどうかを決定するために、試料を目視検査した。表 4 の「ガラス保護」と記された欄は、視認可能なガラスのチェック、視認可能な摩耗痕、又はその両方が存在していたかどうかを指す。

【 0 1 1 9 】

さらに、実施例 4 のさまざまな試料についての COF データを図 7 A ~ 7 L に示す。図 7 A ~ 7 L の各々は、試験全体を通じて測定される摩擦係数を示しており、加えて、COF 試験後の摩耗したガラスバイアルの画像も示している。見て分かるように、ガラスのチェック及び視認可能な損傷は、時折、COF の増加を結果的に生じる。表 5 には、実施例 4 のどの試料が図 7 A ~ 7 L に対応するかが記載されている。図 7 A ~ 7 L は、脱パイロジェンされていない（硬化後の）COF 試験についての COF データを示している。

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4

Al ₂ O ₃ 前駆体の LARC-CP1 に対 する重量比	Al ₂ O ₃ 質量%	Al ₂ O ₃ 体積%	溶液中の Al ₂ O ₃ 前 駆体及び LARC- CP1 の質量%	脱パイロジェン	COF (平均/最大)	ガラス 保護
0/100	0	0	1	なし	0.31/0.45	なし
				320℃、5 時間	0.14/0.24	なし
				335℃、16 時間	0.20/0.44	なし
10/90	4	1.6	1	なし	0.24/0.29	なし
				320℃、5 時間	0.26/0.45	なし
				335℃、16 時間	0.23/0.45	なし
20/80	8.5	3.5	1	なし	0.28/0.46	なし
				320℃、5 時間	0.24/0.36	なし
				335℃、16 時間	0.20/0.30	なし
30/70	13.7	5.9	1	なし	0.26/0.37	なし
				320℃、5 時間	0.34/0.51	なし
				335℃、16 時間	0.32/0.45	なし
50/50	27.1	12.8	1	なし	0.32/0.46	なし
				320℃、5 時間	0.35/0.45	なし
				335℃、16 時間	0.25/0.38	なし
60/40	35.8	18	3	なし	0.36/0.40	あり
				320℃、5 時間	0.28/0.42	あり
				335℃、16 時間	0.38/0.45	あり
70/30	46.4	25.5	3	なし	0.37/0.44	あり
				320℃、5 時間	0.42/0.44	あり
				335℃、16 時間	0.34/0.43	あり
80/20	59.8	37	3	なし	0.41/0.44	あり
				320℃、5 時間	0.39/0.44	あり
				335℃、16 時間	0.40/0.43	あり
90/10	77	56.9	3	なし	0.32/0.35	あり
				320℃、5 時間	0.31/0.33	あり
				335℃、16 時間	0.32/0.34	あり
95/5	87.6	73.6	3	なし	0.27/0.29	あり
				320℃、5 時間	0.29/0.30	あり
				335℃、16 時間	0.25/0.31	あり
98/2	94.8	87.8	4	なし	0.29/0.30	あり
				320℃、5 時間	0.28/0.30	あり
				335℃、16 時間	0.29/0.30	あり
99/1	97.3	93.6	5	なし	0.47/0.54	なし
				320℃、5 時間	>>1	なし
				335℃、16 時間	>>1	なし
100/0	100	100	5	なし	>>1	なし
				320℃、5 時間	>>1	なし
				335℃、16 時間	>>1	なし

【 0 1 2 1 】

【表 5】

表 5

図面番号	Al ₂ O ₃ 前駆体の LARC-CP1 に対する重量比
7A	0/100
7B	10/90
7C	20/80
7D	30/70
7E	50/50
7F	60/40
7G	70/30
7H	80/20
7I	90/10
7J	95/5
7K	98/2
7L	99/1

10

20

【0122】

収集したデータから分かるように、0/100、30/70、50/50、99/1、99.5/0.5、及び100/0のアルミニウム（ジイソプロポキシド）のLARC-CP1に対する重量比を有する試料は、ガラスを適切に保護しなかった。さらに、99/1及び100/0（純粋なAl₂O₃）は、脱パイロジェン後に、1よりはるかに大きいCOFを有していた。

【0123】

95/5の試料は、どのような脱パイロジェン条件（320 で5時間又は335 で16時間）が適用されても、バイアル同士の接触試験における低い摩擦係数（COF<0.50）及び良好なガラス保護を示した。図9の右側の画像は、硬化したままの状態における、COF試験後の95/5の摩耗させた被覆バイアルを示している。図18の画像は、硬化したまま、320 に5時間加熱後、及び335 に16時間加熱後の95/5の摩耗させた被覆バイアルを示している。さらに、図17は、硬化したまま（552）、320 に5時間加熱後（551）、及び335 に16時間加熱後（550）の95/5の試料についてのCOFデータを示している。

30

【0124】

比較例 1

ガラスバイアルの外表面を、アルミニウム - トリsec - ブトキシド及び6FDA - 4 - BDAPポリイミドを含むコーティング混合物で被覆し、Al₂O₃及びポリイミドを含む固形コーティングを形成した。アルミニウム - トリsec - ブトキシドの6FDA - 4 - BDAPポリイミドに対する重量比は90/10であった。コーティングは、78.8質量%及び59.5体積%のAl₂O₃を含んでいた。

40

【0125】

最初に、ガラスバイアルを、発明の名称を「改善された化学的及び機械的耐久性を有するガラス組成物（Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability）」とする米国特許出願第13/660,394号明細書の表1の「組成物E」のガラス組成物から形成した。その後、ガラスバイアルを、米国特許出願第13/660,394号明細書に記載されるように、コーティングの施用前にイオン交換強化した。バイ

50

アルは、約 16.00 mm の外径を有していた。

【0126】

コーティング混合物を調製するため、1.8 g のアルミニウム - トリ sec - ブトキシド (97 質量%、参照番号 201073 として SIGMA ALDRICH 社から市販される) 及び 0.2 g の LARC - CP1 (参照番号 LARC - CP1 として NEXOLVE 社から市販される 6FDA - 4 - BDAF ポリイミド) をプラスチック容器に量り取り、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート (参照番号 484431 で SIGMA ALDRICH 社から DOWANOL (商標) PMA 溶媒として市販される) を最大 100 mL まで添加することによって、コーティング混合物を形成した。容器を閉じ、LARC - CP1 ポリイミドが完全に溶解するまで攪拌下に置いた。

10

【0127】

被覆されるバイアルを脱イオン水で洗浄し、窒素で送風乾燥し、最後に、コーティング前に 15 秒間、酸素プラズマに曝露することによって清浄化した。次に、バイアルを、上述のアルミニウム - トリ sec - ブトキシド及び LARC - CP1 ポリイミドの混合物の溶液でディップコーティングした。約 30 nm ~ 40 nm の乾燥コーティング厚さを達成するように、引き上げ速度を 60 cm / 分で固定した。その後、被覆されたバイアルを、360 で 15 分間、予備加熱した加熱炉内に置くことによって硬化させた。

【0128】

比較例 1 の被覆されたバイアルを、30 N の負荷で図 3 の試験用ジグを利用する本開示に記載される方法と一致するプロセスで、COF について試験した。硬化したまま、320、5 時間の加熱処理後、及び 335、16 時間の加熱処理後の試料に、COF 試験を行った。比較例 1 の被覆されたバイアルは、360 で 15 分間の硬化後に 0.41 / 0.45、320 で 5 時間の脱パイロジェン後に 0.49 / 0.54、及び 335 で 16 時間の脱パイロジェン後に 0.51 / 0.65 の平均 / 最大 COF を有していた。しかしながら、コーティングが、硬化工程後 (硬化したまま) のバイアル同士の接触試験において比較的低い摩擦係数 (COF < 0.50) を示した場合でさえも、該コーティングは、スクラッチに対する不十分なガラス保護を示し、幾つかのチェックがガラス基材に検出された。320 で 5 時間及び 335 で 16 時間の脱パイロジェン後には、より多くの損傷が観察された。

20

【0129】

比較例 2

ガラスバイアルの外表面を、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) 及び 6FDA - 4 - BDAF ポリイミドを含むコーティング混合物で被覆し、SiO₂ 及びポリイミドを含む固形コーティングを形成した。TEOS の 6FDA - 4 - BDAF ポリイミドに対する重量比は 50 / 50 であった。コーティングは、22.38 質量% 及び 14.35 体積% の SiO₂ を含んでいた。

30

【0130】

最初に、ガラスバイアルを、発明の名称を「改善された化学的及び機械的耐久性を有するガラス組成物 (Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability)」とする米国特許出願第 13 / 660, 394 号明細書の表 1 の「組成物 E」のガラス組成物から形成した。その後、ガラスバイアルを、米国特許出願第 13 / 660, 394 号明細書に記載されるように、コーティングの施用前にイオン交換強化した。バイアルは、約 16.00 mm の外径を有していた。

40

【0131】

コーティング混合物を調製するため、0.5 g の TEOS (100 質量%、参照番号 333859 として SIGMA ALDRICH 社から市販される) 及び 0.5 g の LARC - CP1 (参照番号 LARC - CP1 として NEXOLVE 社から市販される 6FDA - 4 - BDAF ポリイミド) をプラスチック容器に量り取り、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート (参照番号 484431 で SIGMA ALDRICH 社から DOWANOL (商標) PMA 溶媒として市販される) を最大 100 mL まで添加することによ

50

って、コーティング混合物を形成した。容器を閉じ、LARC-CP1ポリイミドが完全に溶解するまで攪拌下に置いた。

【0132】

被覆されるバイアルを脱イオン水で洗浄し、窒素で送風乾燥し、最後に、コーティング前に15秒間、酸素プラズマに曝露することによって清浄化した。次に、バイアルを、上述のTEOS及びLARC-CP1ポリイミド混合物の溶液でディップコーティングした。約30nm~40nmの乾燥コーティング厚さを達成するように、引き上げ速度を10cm/分で固定した。その後、被覆されたバイアルを、360℃で15分間、予備加熱した加熱炉内に置くことによって硬化させた。

【0133】

比較例2の被覆されたバイアルを、30Nの負荷で図3の試験用ジグを利用する本開示に記載される方法と一致するプロセスで、COFについて試験した。硬化したまま、320℃、5時間の加熱処理後、及び335℃、16時間の加熱処理後の試料に、COF試験を行った。比較例2の被覆されたバイアルは、360℃で15分間の硬化後に0.30/0.43、320℃で5時間の脱パイロジェン後に1を超える、及び335℃で16時間の脱パイロジェン後に1を超える、平均/最大COFを有していた。硬化並びに脱パイロジェン条件後のCOF試験後のガラスには、多くのチェックが検出された。

【0134】

比較例3

先の実施例に記載されるガラスバイアル(上述の方法で清浄及び調製した)を、メタノールで希釈した23.5質量%のアミノプロピルシルセスキオキサン水溶液(ABCR社から参照番号AB127715として市販される)で被覆し、2質量/体積%のシルセスキオキサン溶液を得た。バイアルを、80cm/分の引き上げ速度を用いて、シルセスキオキサン溶液でディップコーティングし、150℃で8分間、乾燥させた。PMDA-ODA(Sigma Aldrich社からKaptanポリイミドとして市販される)の第2のコーティングを、Fadееvらに対する米国特許出願公開第2013/0171456号明細書に記載されるように、シルセスキオキサンコーティングの上に施した。詳細には、10gのPMDA-ODAポリアミド酸溶液(12.0質量%±0.5質量%[80%NMP/20%キシレン])に1.16gのトリエチルアミンを加えることによって、ポリアミド酸をそのポリアミド酸塩に変換させた。強攪拌の後、28.84gのメタノールを加えて3質量%溶液を形成した。シルセスキオキサンで被覆後、噴霧法を使用して、バイアルを、メタノール中、0.5%のPMDA-ODAポリアミド酸塩で被覆した。被覆されたバイアルを、360℃で15分間硬化させ、320℃で5時間及び335℃で16時間、熱に曝露することによって脱パイロジェン化した。脱パイロジェンされていない(硬化されたままの)試料及び脱パイロジェン化された試料を、30Nの垂直荷重で、バイアル・オン・バイアルジグでスクラッチした。バイアルは、バイアル同士の接触試験における低い摩擦係数及び良好なガラス保護を示したが、黄色を呈していた。図13は、被覆されていないバイアル(511)、硬化されたままの比較例3のコーティングで被覆されたバイアル(518)、比較例3のコーティングで被覆され、300℃に12時間曝露されたバイアル(516)、比較例3のコーティングで被覆され、335℃に16時間曝露されたバイアル(517)、及び比較例3のコーティングで被覆され、320℃に5時間曝露されたバイアル(519)についてのCIE XYZ色座標を示している。McAdamsの楕円は、脱パイロジェン条件の前でさえ、被覆されていないバイアルに対する色差が目視で検出可能であることを示している。

【0135】

本明細書に記載される低摩擦コーティングを有するガラス容器は、低摩擦コーティングを施した結果として、機械的損傷に対する耐性の向上を示し、このように、ガラス容器は、増強された機械的耐久性を有することが、すでに理解されているはずである。この特性により、ガラス容器は、限定はしないが、医薬品の包装材料を含めたさまざまな用途での使用に好適となる。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 6 】

特許請求される主題の精神及び範囲から逸脱することなく、本明細書に記載される実施形態に対してさまざまな修正及び変形がなされうことは、当業者にとって明白であろう。よって、本明細書に記載されるさまざまな実施形態の修正及び変形が添付の特許請求の範囲及びそれらの等価物の範囲内に入ることを条件に、本明細書が、そのような修正及び変更にも及ぶことが意図されている。

【 0 1 3 7 】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【 0 1 3 8 】

実施形態 1

ガラス容器の外表面である第 1 の表面と、該第 1 の表面とは反対側の第 2 の表面とを含むガラス容器、及び

前記ガラス容器の前記第 1 の表面の少なくとも一部分に位置付けられたコーティングを含む、薬剤用パッケージであって、前記コーティングが、

1 つ以上のポリイミド組成物、及び

1 つ以上の金属酸化物組成物

を含み、

前記 1 つ以上のポリイミド組成物と前記 1 つ以上の金属酸化物組成物とが、前記コーティングに混合されている、

薬剤用パッケージ。

【 0 1 3 9 】

実施形態 2

前記 1 つ以上の金属酸化物組成物の前記 1 つ以上のポリイミド組成物に対する重量比が、約 20 / 80 ~ 約 95 / 5であることを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 4 0 】

実施形態 3

前記コーティングにおける前記 1 つ以上の金属酸化物組成物の総量が、約 20 質量% ~ 約 95 質量%であることを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 4 1 】

実施形態 4

前記コーティングにおける前記 1 つ以上のポリイミド組成物の総量が、約 5 質量% ~ 約 80 質量%であることを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 4 2 】

実施形態 5

前記コーティングにおけるポリイミドと金属酸化物との組合せが、前記コーティングの少なくとも約 50 質量%を構成することを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 4 3 】

実施形態 6

前記 1 つ以上の金属酸化物組成物のうちの少なくとも 1 つが、ジルコニア、アルミナ、又はチタニアであることを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 4 4 】

実施形態 7

前記コーティングが、100 nm以下の厚さを有することを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 4 5 】

実施形態 8

前記 1 つ以上のポリイミド組成物がフッ素化されていることを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 6 】

実施形態 9

前記コーティングが、前記ガラス容器の前記第 1 の表面の少なくとも一部分に結合していることを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 4 7 】

実施形態 1 0

前記コーティングを有する前記ガラス容器の前記第 1 の表面の前記一部分が、約 0 . 7 以下の摩擦係数を有することを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 4 8 】

実施形態 1 1

前記コーティングを有する前記ガラス容器の前記第 1 の表面の前記一部分が、少なくとも約 2 5 0 の温度で 3 0 分間の加熱処理の後に、約 0 . 7 以下の摩擦係数を保持することを特徴とする、実施形態 1 0 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 4 9 】

実施形態 1 2

前記薬剤用パッケージを通る光透過率が、約 4 0 0 n m ~ 約 7 0 0 n m の各波長について、被覆されていない薬剤用パッケージを通る光透過率の約 5 5 % 以上であることを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 5 0 】

実施形態 1 3

前記薬剤用パッケージが、少なくとも約 2 5 0 の温度で 3 0 分間の加熱処理の後に、約 4 0 0 n m ~ 約 7 0 0 n m の各波長について、前記被覆されていない薬剤用パッケージを通る光透過率の約 5 5 % 以上の前記薬剤用パッケージを通る光透過率を保持することを特徴とする、実施形態 1 2 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 5 1 】

実施形態 1 4

前記 1 つ以上の金属酸化物組成物の前記 1 つ以上のポリイミド組成物に対する重量比が、9 0 : 1 0 以上であることを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 5 2 】

実施形態 1 5

前記 1 つ以上の金属酸化物組成物の前記 1 つ以上のポリイミド組成物に対する重量比が、約 3 5 / 6 5 以上であることを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 5 3 】

実施形態 1 6

前記 1 つ以上の金属酸化物組成物の前記 1 つ以上のポリイミド組成物に対する重量比が、約 5 0 / 5 0 以上であることを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 5 4 】

実施形態 1 7

前記 1 つ以上の金属酸化物組成物の前記 1 つ以上のポリイミド組成物に対する重量比が、約 7 5 / 2 5 以上であることを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 5 5 】

実施形態 1 8

前記コーティングにおけるポリイミドと金属酸化物との組合せが、前記コーティングの少なくとも約 9 0 質量 % を構成することを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 5 6 】

実施形態 1 9

前記コーティングにおけるポリイミドと金属酸化物との組合せが、前記コーティングの少なくとも約 9 5 質量 % を構成することを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 7 】

実施形態 2 0

前記コーティングにおけるポリイミドと金属酸化物との組合せが、前記コーティングの少なくとも約 9 9 質量 % を構成することを特徴とする、実施形態 1 に記載の薬剤用パッケージ。

【 0 1 5 8 】

実施形態 2 1

薬剤用パッケージの製造方法において、

ガラス容器の外面の第 1 の表面にコーティング混合物を堆積させる工程であって、該コーティング混合物が、

1 つ以上の金属酸化物前駆体、及び

1 つ以上のポリマー組成物、1 つ以上のポリマー前駆体、又はその両方

を含む、工程と、

前記コーティング混合物を加熱して、前記ガラス容器の前記外面にコーティングを形成する工程であって、該コーティングが、

1 つ以上のポリマー組成物、及び

1 つ以上の金属酸化物組成物

を含む、工程と

を含む、方法。

【 0 1 5 9 】

実施形態 2 2

少なくとも 1 つの金属酸化物前駆体が、チタネート、ジルコネート、アルミン酸ジルコニウム、アルミネート、若しくはそれらの加水分解物又はオリゴマーから選択されることを特徴とする、実施形態 2 1 に記載の方法。

【 0 1 6 0 】

実施形態 2 3

少なくとも 1 つの金属酸化物前駆体が、テトラ - オルトチタネート、六配位キレート化チタネート、ポリマー性チタネート、若しくはそれらの加水分解物又はオリゴマーから選択されることを特徴とする、実施形態 2 1 に記載の方法。

【 0 1 6 1 】

実施形態 2 4

少なくとも 1 つの金属酸化物前駆体が、テトラエチルオルトチタネート；テトラメチルオルトチタネート；テトライソプロピルオルトチタネート；テトラペンチルオルトチタネート；テトラオクチルオルトチタネート；テトラドデシルオルトチタネート；テトラ - 2 - エチルヘキシルオルトチタネート；テトラベンジルオルトチタネート；テトラシクロヘキシルオルトチタネート；テトラフェニルオルトチタネート；テトラエトキシエチルオルトチタネート；テトラ - n - ブチルチタネート；テトラキス (2 - エチルヘキシル) チタネート；テトラ - ベータ - ナフチルオルトチタネート；若しくはそれらの加水分解物又はオリゴマーから選択される、テトラ - オルトチタネート若しくはそれらの加水分解物又はオリゴマーであることを特徴とする、実施形態 2 1 に記載の方法。

【 0 1 6 2 】

実施形態 2 5

少なくとも 1 つの金属酸化物前駆体が、チタンアセチルアセトナート；ジイソプロポキシチタンビス (アセチルアセトナート) ；チタンアセチルアセトナートビス (ペンタン - 2 , 4 - ジオナト - O , O ') ビス (アルカノラト) チタン；ジイソプロポキシ - ビス (エチルアセトアセタト) チタン；チタン (I V) (トリエタノールアミナト) イソプロポキシド；若しくはそれらの加水分解物又はオリゴマーから選択される、六配位キレート化チタネート、若しくはそれらの加水分解物又はオリゴマーであることを特徴とする、実施形態 2 1 に記載の方法。

【 0 1 6 3 】

10

20

30

40

50

実施形態 26

少なくとも 1 つの金属酸化物前駆体が、ジルコニウム含有金属酸化物前駆体であることを特徴とする、実施形態 21 に記載の方法。

【0164】

実施形態 27

前記ジルコニウム含有金属酸化物前駆体が、ジルコニウムアセチルアセトナート；ジルコニウム *tert*-ブトキシド；ジルコニウムヘキサフルオロアセチルアセトナート；ナフテン酸ジルコニウム；ジルコニウムプロポキシド；ジルコニウムイソプロポキシド；アルミン酸ジルコニウム；テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル）ブチル、ジ（ジトリデシル）ホスフィトジルコネート；ネオペンチル（ジアリル）オキシ-トリネオデカノイルジルコネート；ネオペンチル（ジアリル）オキシ-トリ（ドデシル）ベンゼン-スルホニルジルコネート；ネオペンチル（ジアリル）オキシ-トリ（ジオクチル）ホスファートジルコネート；ネオペンチル（ジアリル）オキシ-トリ（ジオクチル）-ピロホスファートジルコネート；ネオペンチル（ジアリル）オキシ-トリ（N-エチレンジアミノ）エチルジルコネート；ネオペンチル（ジアリル）オキシ-トリ（m-アミノ）フェニルジルコネート；ネオペンチル（ジアリル）オキシ-トリメタクリルジルコネート；ジネオペンチル（ジアリル）オキシ-ジバラアミノベンゾイルジルコネート；ジネオペンチル（ジアリル）オキシ-ジ（3-メルカプト）プロピオン酸ジルコネート；若しくはそれらの加水分解物又はオリゴマーから選択されることを特徴とする、実施形態 26 に記載の方法。

【0165】

実施形態 28

少なくとも 1 つの金属酸化物前駆体が、四配位アルミン酸金属酸化物前駆体であることを特徴とする、実施形態 21 に記載の方法。

【0166】

実施形態 29

ガラス容器の外表面である第 1 の表面と、該第 1 の表面とは反対側の第 2 の表面とを含むガラス容器、及び

前記ガラス容器の前記第 1 の表面の少なくとも一部分に位置付けられたコーティングを含む、薬剤用パッケージであって、前記コーティングが、

1 つ以上のポリマー組成物、及び

1 つ以上の金属酸化物組成物

を含み、

前記 1 つ以上のポリマー組成物及び前記 1 つ以上の金属酸化物組成物が、前記コーティングに混合されており、

前記 1 つ以上の金属酸化物組成物の前記 1 つ以上のポリマー組成物に対する重量比が約 20 / 80 ~ 約 95 / 5 であり、かつ

前記コーティングにおけるポリマーと金属酸化物との組合せが、前記コーティングの少なくとも約 95 質量%を構成する、

薬剤用パッケージ。

【0167】

実施形態 30

前記 1 つ以上のポリマー組成物の 1 つ以上がポリイミドであることを特徴とする、実施形態 29 に記載の薬剤用パッケージ。

【符号の説明】

【0168】

100 ガラス容器

102 ガラス本体

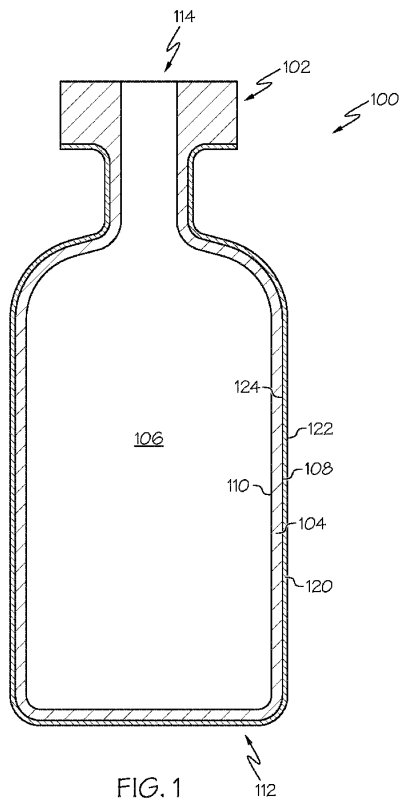
104 ガラス容器壁

106 内部容積

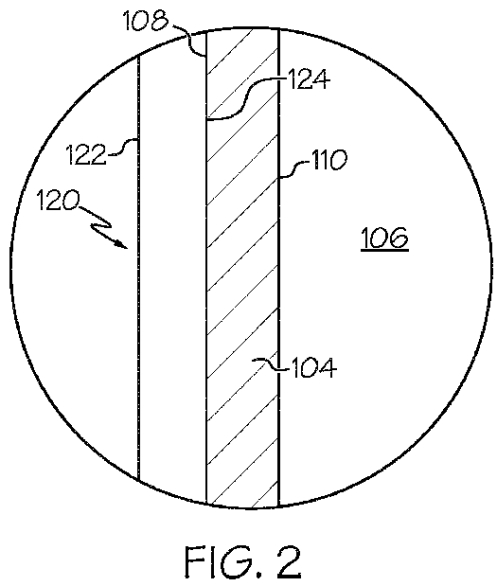
- 1 0 8 外面
- 1 1 0 内面
- 1 2 0 コーティング
- 1 2 2 外面
- 1 2 4 ガラス本体接触表面
- 2 0 0 バイアル・オン・バイアル試験用ジグ
- 2 1 0 第1のガラス容器
- 2 1 2 第1のクランプ
- 2 1 4 第1の固定アーム
- 2 1 6 第1のベース
- 2 2 0 第2のガラス容器
- 2 2 2 第2のクランプ
- 2 2 4 第2の固定アーム
- 2 2 6 第2のベース
- 2 3 0 接触点

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

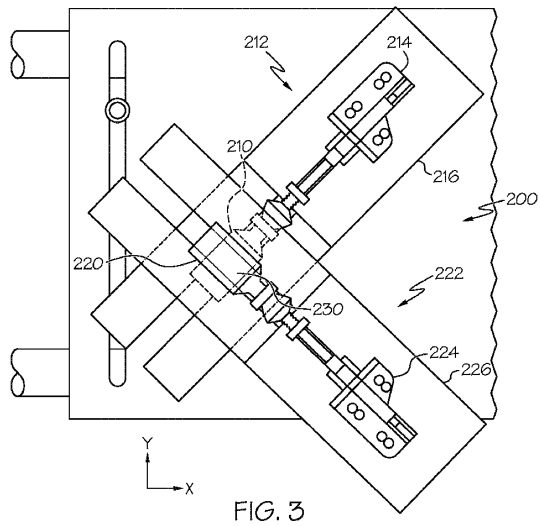
20

30

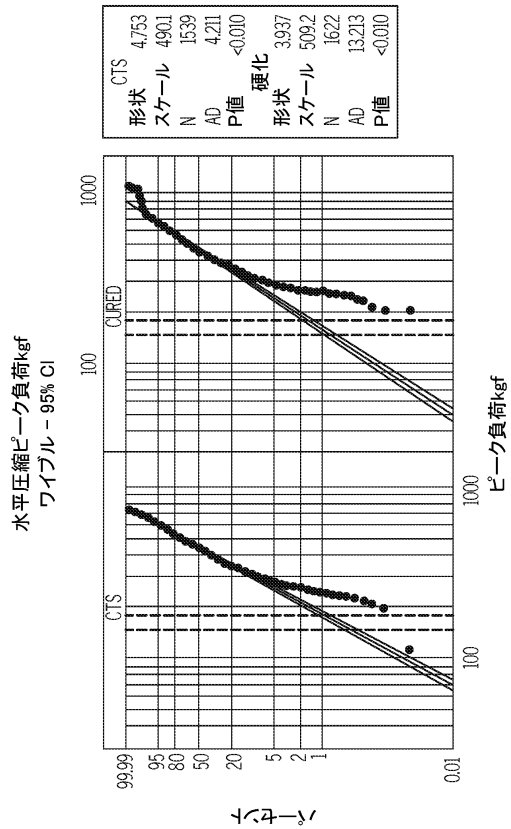
40

50

【図 3】



【図 4】



【図 5】

略称	商品名	化学構造
GFDA-mPDA/pDA	AVIMID N	
GFDA-ODA	PYRALIN DI 2566 DUPONT	
GFDA-4,4'-GFDA	SIXEF 44	
GFDA-3,3'-GFDA	SIXEF 33	
GFDA-DURENE	SIXEF DURENE	
GFDA-4-BDAF	LARC-CP 1 NeXolve	

【図 6 A】

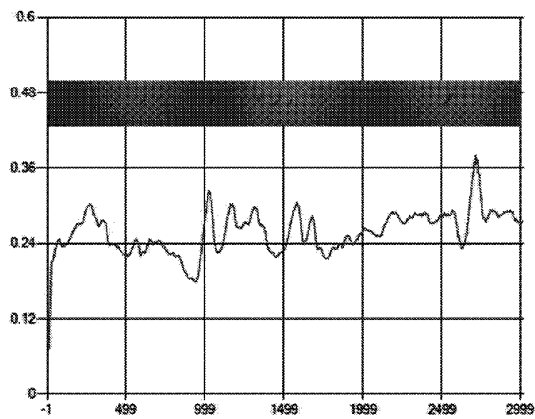


FIG. 6A

【図 6 B】

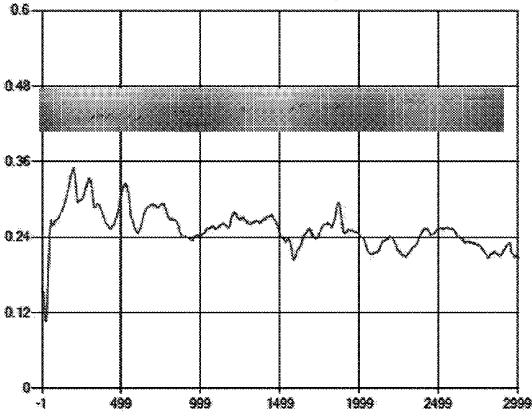


FIG. 6B

【図 6 C】

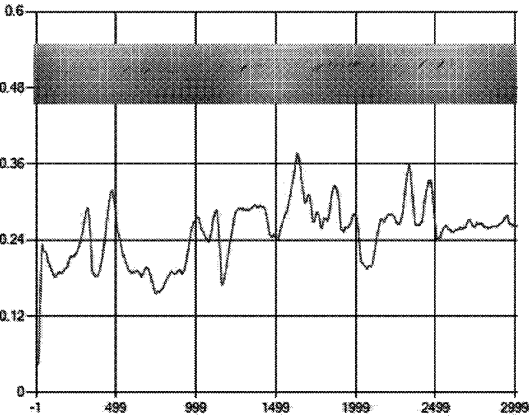


FIG. 6C

10

【図 6 D】

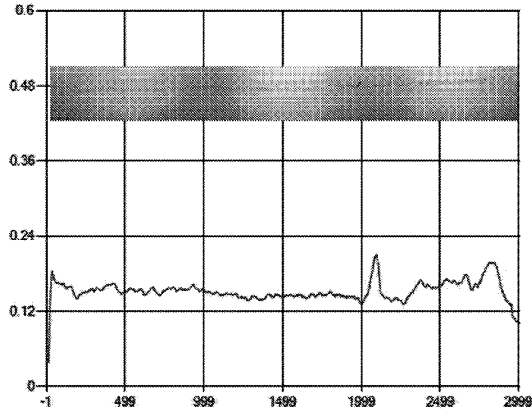


FIG. 6D

【図 6 E】

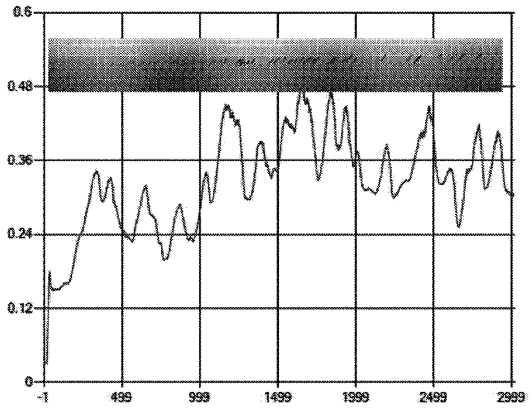


FIG. 6E

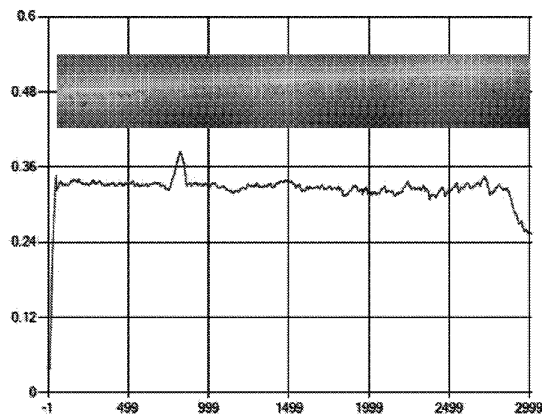
20

30

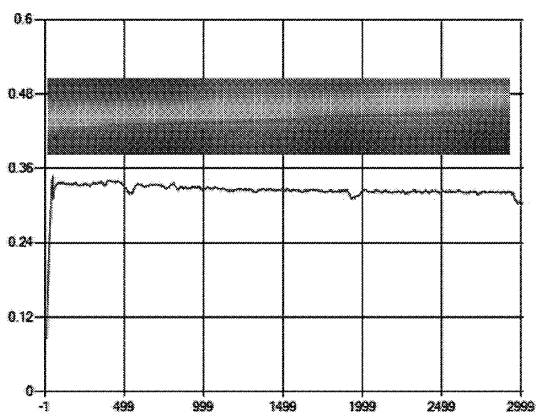
40

50

【 図 6 F 】

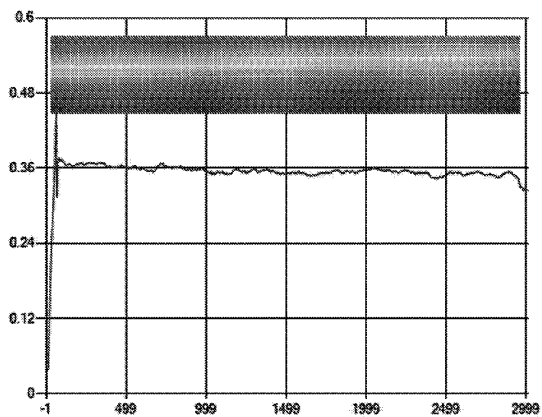


【 図 6 G 】

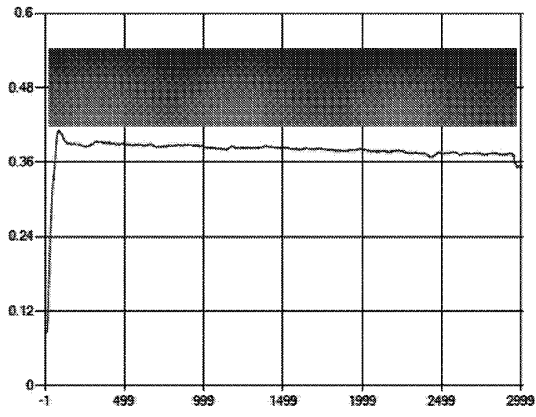


10

【 図 6 H 】



【 図 6 I 】



20

30

40

50

【図 6 J】

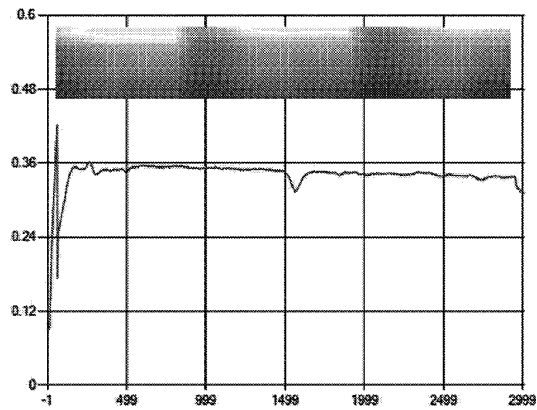


FIG. 6J

【図 6 K】

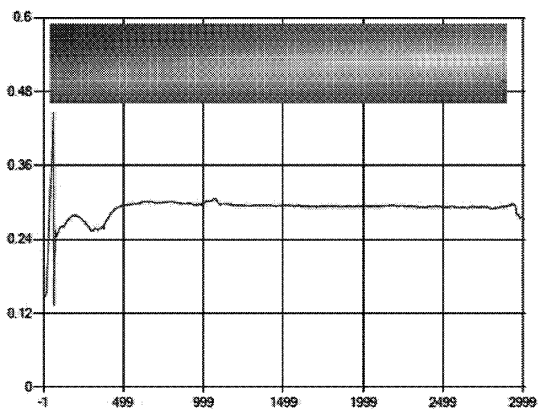


FIG. 6K

10

【図 6 L】

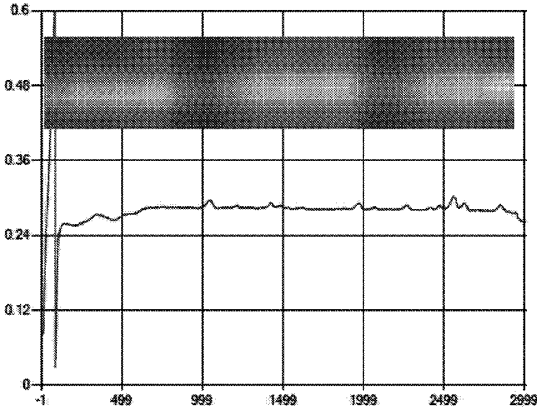


FIG. 6L

【図 6 M】

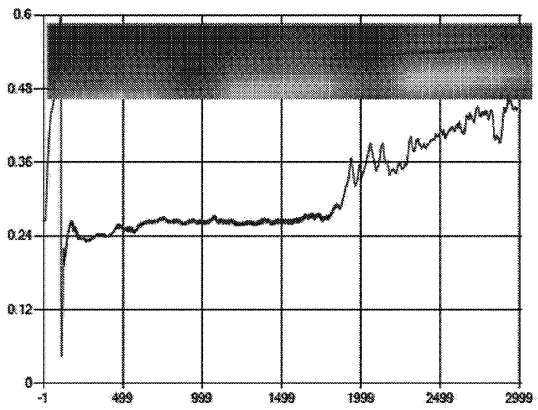


FIG. 6M

20

30

40

50

【 6 N 】

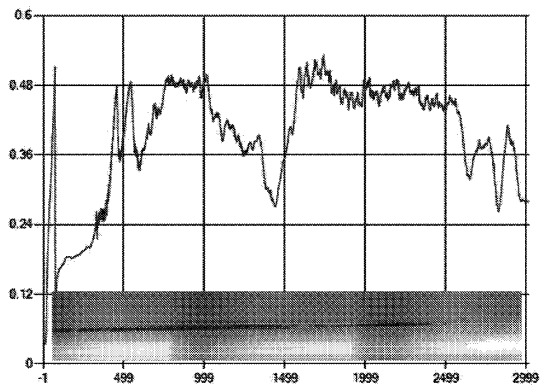


FIG. 6N

【 7 A 】

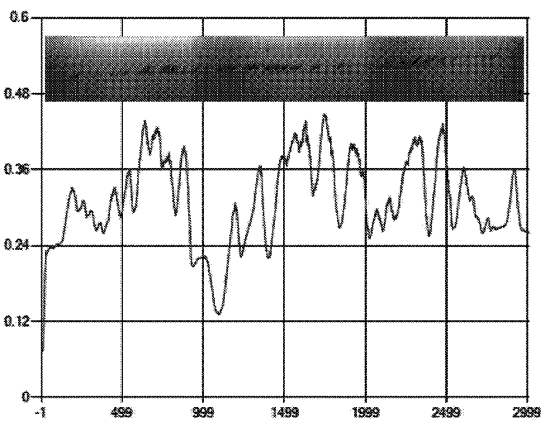


FIG. 7A

10

【 7 B 】

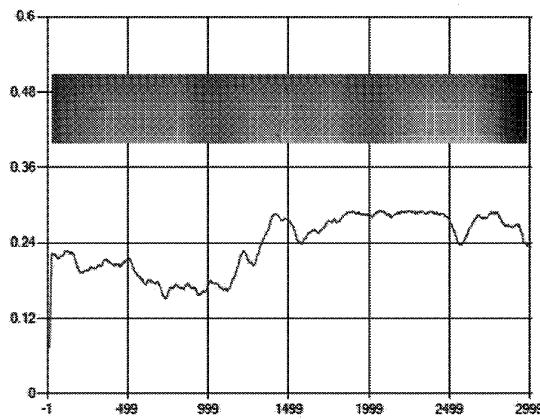


FIG. 7B

【 7 C 】

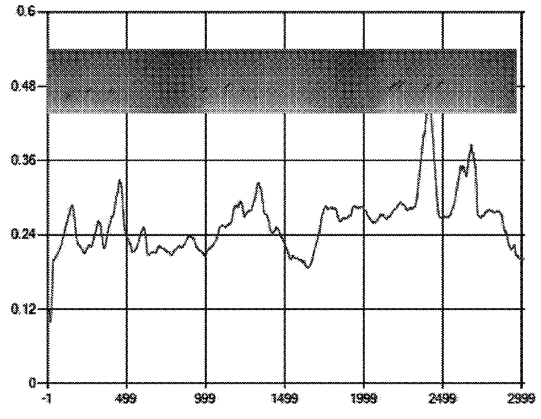


FIG. 7C

20

30

40

50

【 7 D 】

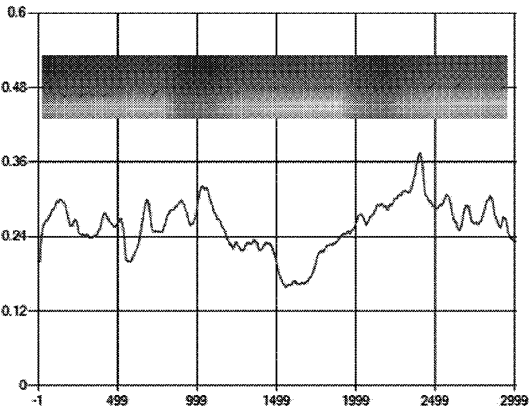


FIG. 7D

【 7 E 】

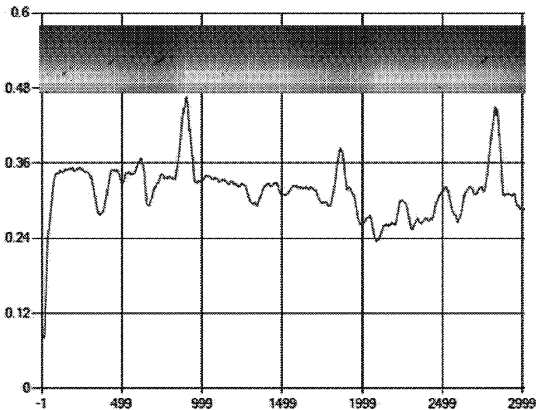


FIG. 7E

10

【 7 F 】

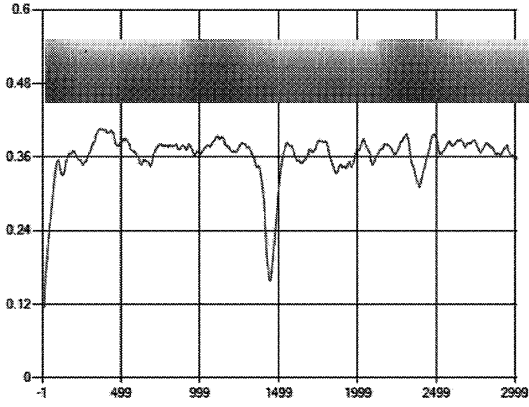


FIG. 7F

【 7 G 】

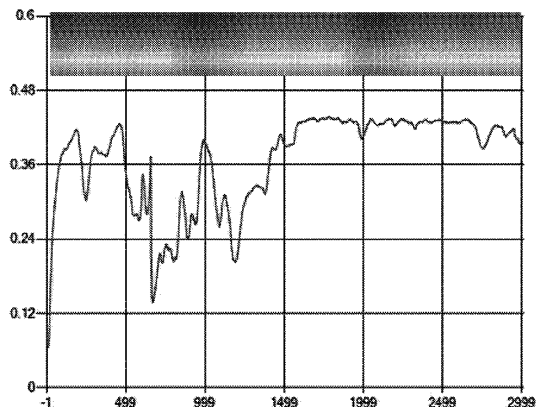


FIG. 7G

20

30

40

50

【 7 H 】

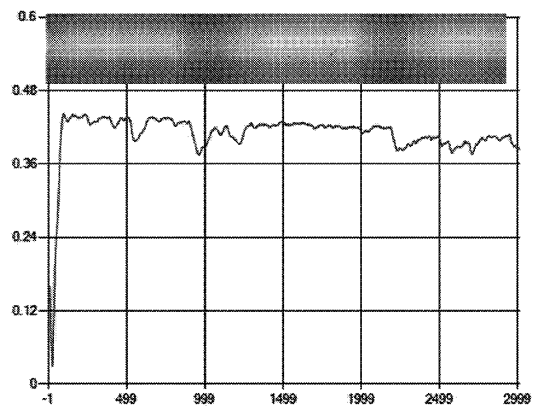


FIG. 7H

【 7 I 】

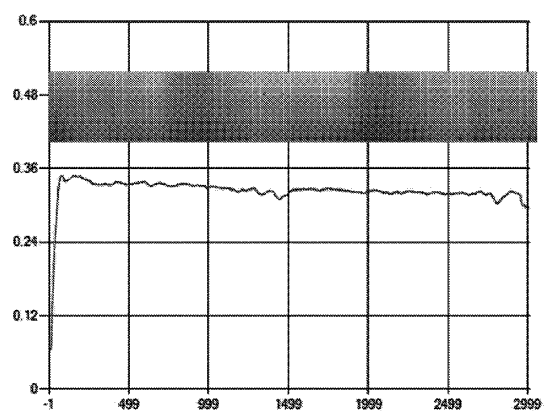


FIG. 7I

10

【 7 J 】

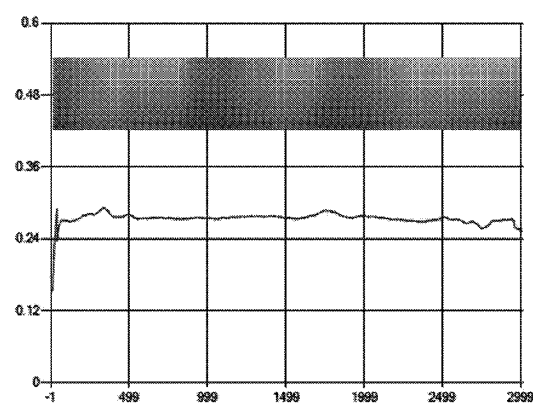


FIG. 7J

【 7 K 】

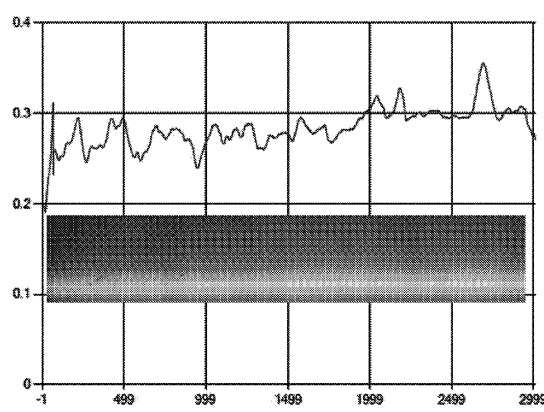


FIG. 7K

20

30

40

50

【図 7 L】

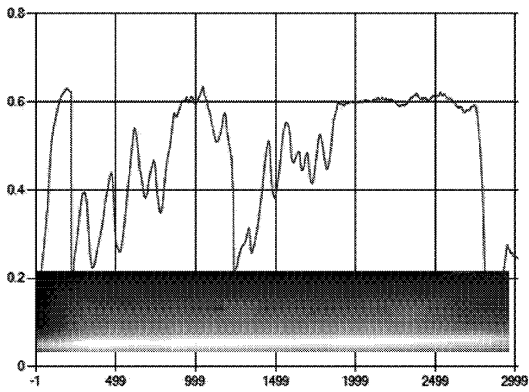


FIG. 7L

【図 8】

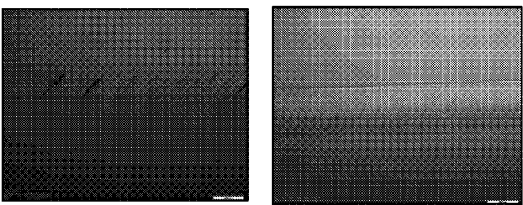


FIG. 8

10

【図 9】

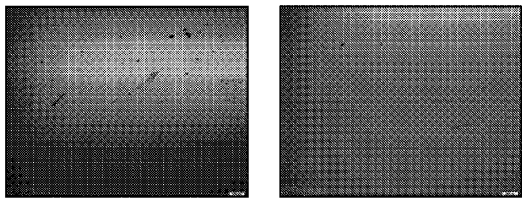
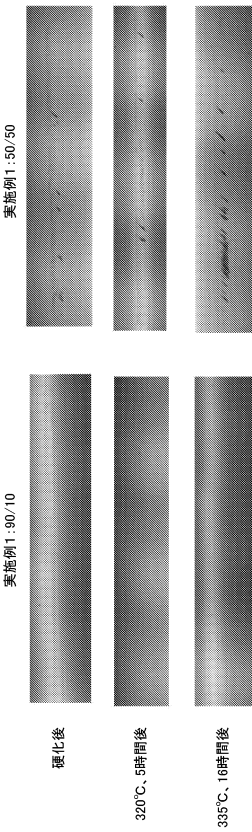


FIG. 9

【図 10】



20

30

40

50

【 図 1 1 】

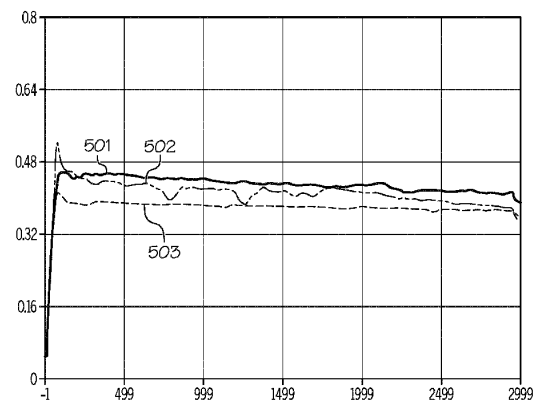


FIG. 11

【 図 1 2 】

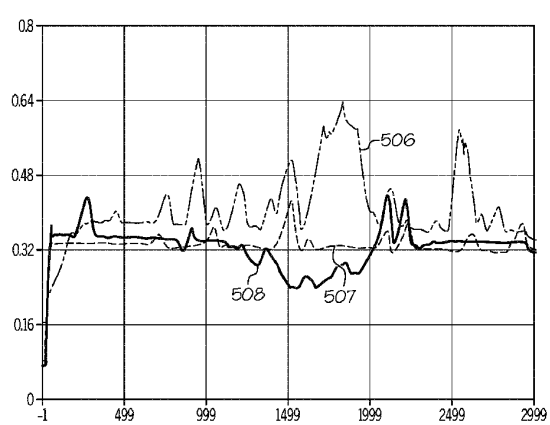


FIG. 12

10

【 図 1 3 】

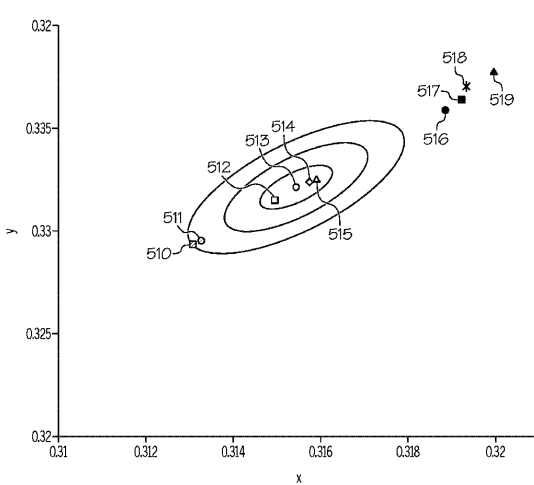


FIG. 13

【 図 1 4 】

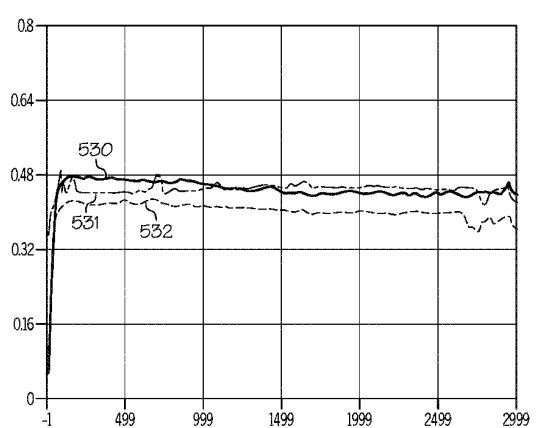


FIG. 14

20

30

40

50

【 図 1 5 】

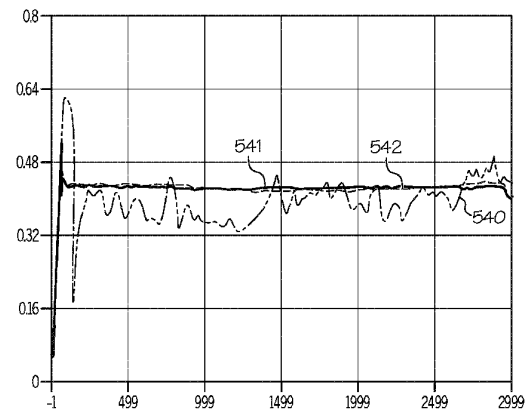
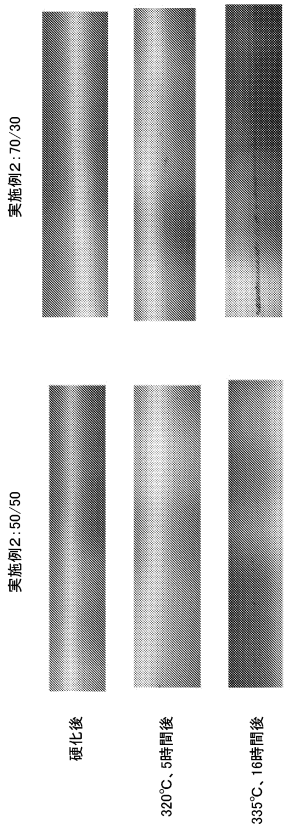


FIG. 15

【 図 1 6 】



10

20

【 図 1 7 】

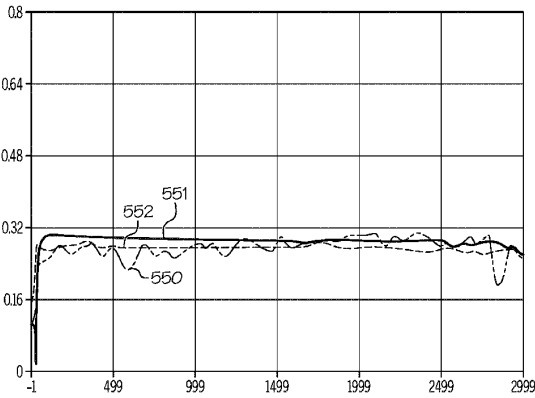
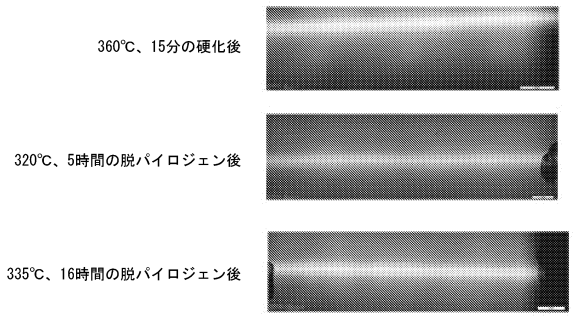


FIG. 17

【 図 1 8 】



30

40

50

(51) 国際特許分類

FI

B 6 5 D 23/08

A

B 6 5 D 23/02

A

(56)参考文献

米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 1 4 / 0 1 5 1 3 7 0 (U S , A 1)

國際公開第2014/021319(WO,A1)

特開 2014-025066 (JP, A)

特表2004-529250(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 3 C 1 5 / 0 0 - 2 3 / 0 0

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

B 6 5 D 2 3 / 0 0 - 2 3 / 1 6

A 6 1 J 1 / 0 0 - 1 9 / 0 6

C 0 8 K 3 / 2 0 - 3 / 2 2