



(45)授权公告日 2017. 10. 31

权利要求书1页 说明书68页 附图60页

CN 104520248 B

[接上页]

(56)对比文件

RO 83460 A,1984.03.30,

SU 990700 A1,1983.01.23,

1. 一种玻璃容器, 包含:

玻璃主体, 具有内表面和外表面, 其中至少该玻璃主体的该内表面在小于或等于450℃的温度下具有小于或等于10的脱层因子和大于 $16\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 的临界扩散率; 以及

耐热涂层, 粘合于该玻璃主体的该外表面的至少一部分上, 其中该耐热涂层在至少260℃的温度下热稳定30分钟, 其中该玻璃主体具该耐热涂层的该外表面具有小于0.7的摩擦系数,

其中, 所述具有耐热涂层的玻璃主体的外表面的摩擦系数是在30N的法向负载下, 在玻璃瓶对玻璃瓶测试夹具中, 相对于第二玻璃容器的主体的外表面的至少一部分上的相同耐热涂层所量测到的最大摩擦系数; 所述第二玻璃容器的主体由相同的玻璃组成形成, 其中, 所述第一和第二玻璃容器在制造之前、制造过程中以及制造完成之后已经曝露于相同的环境。

2. 如权利要求1所述的玻璃容器, 其中当从温度150℃以10℃/分钟的升温速率加热至350℃时, 该耐热涂层具有小于5%自身质量的质量损失。

3. 如权利要求1所述的玻璃容器, 其中该耐热涂层包含:

偶联剂层, 其中该偶联剂层包含至少硅烷化学组合物; 以及

低摩擦层, 该低摩擦层接触该偶联剂层, 其中该低摩擦层包含聚合物化学组合物。

4. 如权利要求1所述的玻璃容器, 其中对于从400nm至700nm的波长, 穿过该玻璃容器的涂覆部分的光透射大于或等于55%的穿过未涂覆的玻璃制品的光透射。

5. 如权利要求1所述的玻璃容器, 其中该玻璃主体具有:

依据DIN 12116的等级S1、等级S2或等级S3抗酸性;

依据ISO 695的等级A1或等级A2抗碱性; 以及

依据ISO 720的类型HgA1或类型HgA2抗水解性。

6. 如权利要求1-5中任一项所述的玻璃容器, 其中该玻璃主体至少在该玻璃主体的该外表面上具有大于或等于300MPa的压缩应力, 并具有至少30μm的层深度。

7. 如权利要求1-5中任一项所述的玻璃容器, 其中该玻璃主体具有内部区域, 该内部区域延伸于该玻璃主体的该内表面和该玻璃主体的该外表面之间, 该内部区域具有持久层均匀性。

8. 如权利要求7所述的玻璃容器, 其中该内部区域从该玻璃主体的该内表面下方10nm处延伸并且具有至少100nm的厚度 T_{LR} 。

9. 如权利要求1-5中任一项所述的玻璃容器, 其中该玻璃主体的该内表面具有持久表面均匀性, 其中该持久表面均匀性延伸进入该玻璃主体的壁厚度至距离该玻璃主体的该内表面从10nm至50nm的深度。

具有耐热涂层的抗脱层玻璃容器

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本说明书要求于2012年6月28日提出申请并且标题为“具抗热涂层的抗脱层玻璃容器(Delamination Resistant Glass Containers with Heat Resistant Coatings)”的美国临时专利申请第61/665,682号、于2013年6月7日提出申请并且标题为“抗脱层的玻璃容器(Delamination Resistant Glass Containers)”的美国专利申请序号第13/912,457号、于2012年10月25日提出申请并且标题为“具有改进的化学和机械耐久性的玻璃组合物(Glass Compositions With Improved Chemical And Mechanical Durability)”的美国专利申请序号第13/660,394号以及于2013年2月28日提出申请并且标题为“具有低摩擦涂层的玻璃制品(Glass Articles With Low Friction Coatings)”的美国专利申请序号第13/780,740号的优先权,该申请中的每个以引用方式并入本文中。

[0003] 背景

[0004] 领域

[0005] 本说明书一般关于玻璃容器,更具体而言关于用于储存易腐坏产品的玻璃容器,该易腐坏产品包括但不限于药物制剂。

技术背景

[0006] 历史上,由于玻璃相对于其它的材料具有气密性、光学透明性以及优异的化学耐久性,玻璃已被用来作为较佳的药物包装材料。具体来说,用于药物包装的玻璃必须具有足够的化学耐久性,以便不影响其中所容纳的药物制剂的稳定性。具有适当化学耐久性的玻璃包括那些在ASTM标准“类型1A”和“类型1B”玻璃组合物内的玻璃组合物,该玻璃组合物具有经过证明的化学耐久性历史。

[0007] 虽然类型1A和类型1B的玻璃组合物常用于药物包装,但它们仍遭受一些不足之处,包括药物包装的内表面在接触药物溶液之后脱落玻璃微粒或“脱层”的倾向。

[0008] 另外,将玻璃使用于药物包装也可能会受到玻璃机械性能的限制。具体而言,当包装与加工设备、处理设备及/或其它包装接触时,用于制造和填充玻璃药物包装的高处理速度可能会造成包装表面上的机械损伤,例如擦伤。这种机械损伤明显地降低玻璃药物包装的强度,导致玻璃中发展裂缝的可能性增加,而可能会影响包装中容纳的药物的无菌性。

[0009] 因此,对于用来作为具有改进的抗机械损伤性和表现降低的脱层倾向的药物包装的替代玻璃容器存在需求。

[0010] 概述

[0011] 依据一个实施方式,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。至少该玻璃主体的该内表面可以在小于或等于450℃的温度下具有小于或等于10的脱层因子和大于约 $16\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 的临界扩散率。耐热涂层可以被粘合于该玻璃主体的该外表面的至少一部分上。该耐热涂层可以在至少260℃的温度下热稳定30分钟。

[0012] 在另一个实施方式中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。至少该玻璃主体的该内表面可以在小于或等于450℃的温度下具有小于或等于

10的脱层因子和大于约 $16\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 的临界扩散率。耐热涂层可以被粘合于该玻璃主体的该外表面的至少一部分上。该玻璃主体具有该耐热涂层的该外表面可以具有小于约0.7的摩擦系数。

[0013] 在另一个实施方式中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。至少该玻璃主体的该内表面可以在小于或等于 450°C 的温度下具有大于约 $16\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 的临界扩散率。内部区域可以延伸于该玻璃主体的该内表面和该玻璃主体的该外表面之间。该内部区域可以具有持久层均匀性。耐热涂层可以被粘合于该玻璃主体的该外表面的至少一部分上。该耐热涂层可以在至少 260°C 的温度下热稳定30分钟。

[0014] 在另一个实施方式中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。该内表面可以具有持久表面均匀性。至少该玻璃主体的该内表面在小于或等于 450°C 的温度下可以具有大于约 $16\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 的临界扩散率。耐热涂层可以被粘合于该玻璃主体的该外表面的至少一部分上。该耐热涂层在至少 260°C 的温度下可以热稳定30分钟。

[0015] 在另一个实施方式中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。该玻璃主体可以由碱金属铝硅酸盐玻璃组合物所形成,该碱金属铝硅酸盐玻璃组合物在小于或等于 450°C 的温度下具有大于约 $16\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 的临界扩散率以及依据ISO 720的类型HGA1抗水解性。该玻璃组合物可以为基本上不含硼和硼化合物,使得至少该玻璃主体的该内表面具有小于或等于10的脱层因子。耐热涂层可以被粘合于该玻璃主体的该外表面的至少一部分上。该耐热涂层可以在至少 260°C 的温度下热稳定30分钟。

[0016] 在另一个实施方式中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。该玻璃主体可以由包含以下的玻璃组合物所形成:从约74摩尔%至约78摩尔%的 SiO_2 ;从约4摩尔%至约8摩尔%的碱土金属氧化物,其中该碱土金属氧化物包含 MgO 和 CaO ,并且 $(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)/(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)+\text{MgO}(\text{摩尔}\%)))$ 之比小于或等于0.5;X摩尔%的 Al_2O_3 ,其中X大于或等于约4摩尔%并且小于或等于约8摩尔%;以及Y摩尔%的碱金属氧化物,其中该碱金属氧化物包含的 Na_2O 量大于或等于约9摩尔%并且小于或等于约15摩尔%,Y:X之比大于1。该玻璃主体可以具有小于或等于10的脱层因子。耐热涂层可以位于该玻璃主体的该外表面上,并包含低摩擦层和偶联剂层,该低摩擦层包含聚合物化学组合物,并且该偶联剂层包含以下至少一种:第一硅烷化学组合物、该第一硅烷化学组合物的水解产物或该第一硅烷化学组合物的低聚物和第二硅烷化学组合物、该第二硅烷化学组合物的水解产物或该第二硅烷化学组合物的低聚物的混合物,其中该第一硅烷化学组合物为芳香硅烷化学组合物,并且该第二硅烷化学组合物为脂族硅烷化学组合物;以及由至少该第一硅烷化学组合物和该第二硅烷化学组合物的低聚作用形成的化学组合物。

[0017] 在另一个实施方式中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。该玻璃主体可以由包含以下的玻璃组合物所形成:从约74摩尔%至约78摩尔%的 SiO_2 ;包含 CaO 和 MgO 的碱土金属氧化物,其中该碱土金属氧化物包含的 CaO 量大于或等于约0.1摩尔%并且小于或等于约1.0摩尔%,并且 $(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)/(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)+\text{MgO}(\text{摩尔}\%)))$ 之比小于或等于0.5;X摩尔%的 Al_2O_3 ,其中X大于或等于约2摩尔%并且小于或等于约10摩尔%;以及Y摩尔%的碱金属氧化物,其中该碱金属氧化物包含从约0.01摩尔%至约1.0摩尔%的 K_2O ,并且Y:X之比大于1,其中该玻璃主体具有小于或等于10的脱层因子。耐热涂层可以位于该玻璃主体的该外表面上,并包含低摩擦层和偶联剂层。该低摩擦层可以包

括聚合物化学组合物,并且该偶联剂层可以包括以下至少一种:第一硅烷化学组合物、该第一硅烷化学组合物的水解产物或该第一硅烷化学组合物的低聚物和第二硅烷化学组合物、该第二硅烷化学组合物的水解产物或该第二硅烷化学组合物的低聚物的混合物,其中该第一硅烷化学组合物为芳香硅烷化学组合物,并且该第二硅烷化学组合物为脂族硅烷化学组合物;以及由至少该第一硅烷化学组合物和该第二硅烷化学组合物的低聚作用形成的化学组合物。

[0018] 将在以下的详细描述中提出本文所述的玻璃容器实施方式的其它特征与优点,包括以下的详述、权利要求书以及附图,从该描述,有部分对于本领域技术人员而言将是显而易见的,或者可通过实施本文中所描述的实施方式而认可。

[0019] 将了解到的是,前述的一般性描述与以下的详述两者说明了各种实施方式,而且意欲提供用以了解要求保护的题目的性质和特点的概观或架构。附图被涵括以提供对各种实施方式的进一步了解,而且附图被并入本说明书中并且构成本说明书的一部分。该图示说明本文中所描述的各种实施方式,而且该图示与实施方式一起用来解释要求保护的题目的原理与操作。

[0020] 附图简述

[0021] 图1示意性绘示依据本文所图示和描述的一或多个实施方式的具有耐热涂层的玻璃容器的剖面图;

[0022] 图2示意性绘示图1的玻璃容器的一部分侧壁;

[0023] 图3示意性绘示图1的玻璃容器的一部分侧壁;

[0024] 图4示意性绘示依据本文所图示和描述的一或多个实施方式的具有耐热涂层的玻璃容器的剖面图,该耐热涂层包含低摩擦涂层和偶联剂层;

[0025] 图5示意性绘示依据本文所图示和描述的一或多个实施方式的具有耐热涂层的玻璃容器的剖面图,该耐热涂层包含低摩擦涂层、偶联剂层以及界面层;

[0026] 图6绘示依据本文所图示和描述的一或多个实施方式的二胺单体化学组合物的实例;

[0027] 图7绘示依据本文所图示和描述的一或多个实施方式的二胺单体化学组合物的实例;

[0028] 图8绘示依据本文所图示和描述的一或多个实施方式的可用于作为施加于玻璃容器的聚酰亚胺涂层的单体的化学结构;

[0029] 图9示意性绘示依据本文所图示和描述的一或多个实施方式的硅烷键结于基板的反应步骤;

[0030] 图10示意性绘示依据本文所图示和描述的一或多个实施方式的聚酰亚胺键结于硅烷的反应步骤;

[0031] 图11示意性绘示依据本文所图示和描述的一或多个实施方式的用于确定两个表面之间的摩擦系数的测试夹具;

[0032] 图12示意性绘示依据本文所图示和描述的一或多个实施方式的用于测试玻璃容器的质量损失的设备;

[0033] 图13通过图表绘示依据本文所图示和描述的一或多个实施方式的经涂覆和未经涂覆的玻璃瓶在从400-700nm的可见光光谱中量测的光透射数据;

[0034] 图14通过图表绘示发明的和比较的玻璃组合物的碱金属氧化物对氧化铝的比值(x轴)与应变点、退火点以及软化点(y轴)之间的关系;

[0035] 图15通过图表绘示发明的和比较的玻璃组合物的碱金属氧化物对氧化铝的比值(x轴)与最大压缩应力和应力变化(y轴)之间的关系;

[0036] 图16通过图表绘示发明的和比较的玻璃组合物的碱金属氧化物对氧化铝的比值(x轴)与ISO 720标准所测抗水解性(y轴)之间的关系;

[0037] 图17通过图表绘示发明的和比较的玻璃组合物的扩散率D(y轴)为 $(\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO}))$ 之比(x轴)的函数;

[0038] 图18通过图表绘示发明的和比较的玻璃组合物的最大压缩应力(y轴)为 $(\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO}))$ 之比(x轴)的函数;

[0039] 图19通过图表绘示发明的和比较的玻璃组合物的扩散率D(y轴)为 $(\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3))$ 之比(x轴)的函数;

[0040] 图20通过图表绘示发明的和比较的玻璃组合物的ISO 720标准所测抗水解性(y轴)为 $(\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3))$ 之比(x轴)的函数;

[0041] 图21通过图表绘示与化学计量甲烷火焰处于平衡的传统类型1A硼硅酸盐玻璃的玻璃组合中各种物质的分压(y轴)为温度(x轴)的函数;

[0042] 图22通过图表绘示与化学计量甲烷火焰处于平衡的传统类型1B硼硅酸盐玻璃的玻璃组合中各种物质的分压(y轴)为温度(x轴)的函数;

[0043] 图23通过图表绘示与化学计量甲烷火焰处于平衡的特定含ZnO玻璃的玻璃组合中各种物质的分压(y轴)为温度(x轴)的函数;

[0044] 图24通过图表绘示与化学计量甲烷火焰处于平衡的示例性碱金属铝硅酸盐玻璃的玻璃组合中各种物质的分压(y轴)为温度(x轴)的函数;

[0045] 图25A通过图表绘示由传统类型1B硼硅酸盐玻璃形成的玻璃瓶的根部、底部及侧壁部分的硼浓度(y轴)为距离内表面的深度的函数;

[0046] 图25B通过图表绘示由传统类型1B硼硅酸盐玻璃形成的玻璃瓶的根部、底部及侧壁部分的钠浓度(y轴)为距离内表面的深度的函数;

[0047] 图26通过图表绘示由示例性无硼碱金属铝硅酸盐玻璃形成的玻璃瓶的根部、底部及侧壁部分的钠浓度(y轴)为距离内表面的深度的函数;

[0048] 图27通过图表绘示由显示表面均匀性的示例性碱金属铝硅酸盐玻璃形成的玻璃瓶的原子比率(y轴)为与内表面的距离(x轴)的函数;

[0049] 图28通过图表绘示由显示表面均匀性的传统类型1B玻璃形成的玻璃瓶的原子比率(y轴)为与内表面的距离(x轴)的函数;

[0050] 图29通过图表绘示在1500℃下气相中的硼的元素分数(y轴)为添加于与化学计量甲烷火焰处于平衡的发明玻璃组合物的 B_2O_3 (x轴)的函数;

[0051] 图30A为由易于脱层的玻璃组合形成的玻璃瓶的脱层测试过程中逐渐产生的薄片的光学显微图像;

[0052] 图30B为由抗脱层的玻璃组合形成的玻璃瓶的脱层测试过程中逐渐产生的薄片的光学显微图像;

[0053] 图31A为由易于脱层的玻璃组合形成的离子交换玻璃瓶的脱层测试过程中逐渐

产生的薄片的光学显微图像；

[0054] 图31B为由抗脱层的玻璃组合物形成的离子交换玻璃瓶的脱层测试过程中逐渐产生的薄片的光学显微图像；

[0055] 图32通过图表绘示发明的玻璃组合物和传统的类型1B玻璃组合物的钾离子浓度(y轴)为深度(x轴)的函数；

[0056] 图33通过图表绘示由发明的玻璃组合物和传统的类型1B玻璃组合物形成的玻璃管的弯曲应力损坏可能性(y轴)为损坏应力(x轴)的函数；

[0057] 图34通过图表绘示由发明的玻璃组合物和比较的玻璃组合物形成的经涂覆玻璃容器的水平压缩损坏可能性(y轴)为损坏应力(x轴)的函数；

[0058] 图35依据本文所图示和描述的一或更多个实施方式图示在水平压缩测试中玻璃瓶的损坏机率为施加负载的函数；

[0059] 图36依据本文所图示与描述的一或更多个实施方式含有记述负载与量测的摩擦系数的表,该摩擦系数包含类型1B玻璃瓶的摩擦系数以及由参考玻璃组合物形成的、且经离子交换与经涂覆的玻璃瓶的摩擦系数；

[0060] 图37依据本文所图示与描述的一或更多个实施方式图示在管的四点弯曲测试中损坏机率为施加应力的函数,该管包括由参考玻璃组合物所形成且分别处于初接收状态、处于经离子交换状态(未经涂覆的)、处于经离子交换状态(经涂覆且经磨损的)、处于经离子交换状态(未经涂覆且经磨损的),以及由类型1B玻璃所形成且分别处于初接收状态和经离子交换状态；

[0061] 图38依据本文所图示与描述的一或更多个实施方式绘示APS/Novastrat®800涂层的气相层析质谱仪输出数据；

[0062] 图39依据本文所图示与描述的一或更多个实施方式绘示DC806A涂层的气相层析质谱仪输出数据；

[0063] 图40依据本文所图示与描述的一或更多个实施方式含有记述不同的耐热涂层组合物在冻干条件下进行测试的表；

[0064] 图41依据本文所图示与描述的一或更多个实施方式含有记述裸玻璃瓶和具有硅氧烷树脂涂层的玻璃瓶在玻璃瓶对玻璃瓶夹具中测试的摩擦系数的图；

[0065] 图42依据本文所图示与描述的一或更多个实施方式含有记述涂覆有APS/Kapton聚酰亚胺涂层在玻璃瓶对玻璃瓶夹具中在不同的施加负载下磨损多次的玻璃瓶的摩擦系数的图；

[0066] 图43依据本文所图示与描述的一或更多个实施方式含有记述涂覆有APS涂层在玻璃瓶对玻璃瓶夹具中在不同的施加负载下磨损多次的玻璃瓶的摩擦系数的图；

[0067] 图44依据本文所图示与描述的一或更多个实施方式含有记述在涂覆有APS/Kapton聚酰亚胺涂层的玻璃瓶暴露于300℃12小时之后在玻璃瓶对玻璃瓶夹具中在不同的施加负载下磨损多次的摩擦系数的图；

[0068] 图45依据本文所图示与描述的一或更多个实施方式含有记述在涂覆有APS涂层的玻璃瓶暴露于300℃12小时之后在玻璃瓶对玻璃瓶夹具中在不同的施加负载下磨损多次的摩擦系数的图；

[0069] 图46依据本文所图示与描述的一或更多个实施方式含有记述涂覆有Kapton聚酰

亚胺涂层的类型1B玻璃瓶在玻璃瓶对玻璃瓶夹具中在不同的施加负载下磨损多次的摩擦系数的图；

[0070] 图47依据本文所图示与描述的一或多个实施方式图示在冻干之前和之后涂覆APS/**Novastrat**®800的玻璃瓶的摩擦系数；

[0071] 图48依据本文所图示与描述的一或多个实施方式图示在高压釜处理之前和之后涂覆APS/**Novastrat**®800的玻璃瓶的摩擦系数；

[0072] 图49图示经涂覆的玻璃容器曝露于不同的温度条件的摩擦系数和未经涂覆的玻璃容器的摩擦系数；

[0073] 图50依据本文所图示与描述的一或多个实施方式图示在水平压缩测试中玻璃瓶的损坏机率为施加负载的函数；

[0074] 图51含有说明如本文所述改变施加于玻璃容器的耐热涂层的偶联剂组成造成摩擦系数改变的表；

[0075] 图52图示经涂覆的玻璃容器在去热源之前和之后的摩擦系数、施加力及摩擦力；

[0076] 图53依据本文所图示与描述的一或多个实施方式图示经涂覆的玻璃容器在去热源之前和之后的摩擦系数、施加力及摩擦力；

[0077] 图54依据本文所图示与描述的一或多个实施方式图示在水平压缩测试中玻璃瓶的损坏机率为施加负载的函数；

[0078] 图55依据本文所图示与描述的一或多个实施方式图示经涂覆的玻璃容器在去热源之前和之后的摩擦系数、施加力及摩擦力；

[0079] 图56图示经涂覆的玻璃容器在不同的去热源条件下的摩擦系数、施加力及摩擦力；

[0080] 图57依据本文所图示与描述的一或多个实施方式图示改变热处理时间之后的摩擦系数；

[0081] 图58依据本文所图示与描述的一或多个实施方式图示经涂覆的玻璃瓶与未经涂覆的玻璃瓶在400-700nm的可见光光谱量测的光穿透率数据。

[0082] 图59依据本文所图示与描述的一或多个实施方式图示经涂覆的玻璃容器在去热源之前和之后的摩擦系数、施加力及摩擦力；

[0083] 图60依据本文所图示与描述的一或多个实施方式图示在水平压缩测试中玻璃瓶的损坏机率为施加负载的函数；

[0084] 图61依据本文所图示与描述的一或多个实施方式显示涂层的扫描电子显微镜影像；

[0085] 图62依据本文所图示与描述的一或多个实施方式显示涂层的扫描电子显微镜影像；

[0086] 图63依据本文所图示与描述的一或多个实施方式显示涂层的扫描电子显微镜影像；

[0087] 图64显示对于比较实施例的初涂覆的玻璃瓶，摩擦系数、刮痕渗透、施加法向力及摩擦力(y坐标)为施加刮痕的长度(x坐标)的函数；

[0088] 图65显示对于比较实施例的经热处理的玻璃瓶，摩擦系数、刮痕渗透、施加法向力及摩擦力(y坐标)为施加刮痕的长度(x坐标)的函数；

[0089] 图66显示对于比较实施例的初涂覆的玻璃瓶,摩擦系数、刮痕渗透、施加法向力及摩擦力(y坐标)为施加刮痕的长度(x坐标)的函数;以及

[0090] 图67显示对于比较实施例的经热处理的玻璃瓶,摩擦系数、刮痕渗透、施加法向力及摩擦力(y坐标)为施加刮痕的长度(x坐标)的函数。

[0091] 详述

[0092] 现在将详细提出玻璃容器的实施方式,其实例显示于附图中。只要有可能,将在整个附图中使用相同的附图标记来指称相同或类似的部件。在一个实施方式中,玻璃容器包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面、外表面以及壁厚度,该壁厚度从该内表面延伸至该外表面。至少该玻璃主体的该内表面为抗脱层的。耐热涂层可以位于该玻璃主体的该外表面上。该耐热涂层可以包括与该玻璃主体的该外表面直接接触的偶联剂层。该偶联剂层可以包括至少一硅烷组合物。该耐热涂层还可以包括与该偶联剂层直接接触的摩擦涂层。该耐热涂层在大于或等于260℃的温度下可以是热稳定的。在一些实施方式中,该耐热涂层在小于或等于400℃的温度下可以是热稳定的。该玻璃主体具有该耐热涂层的该外表面相对于具有相同耐热涂层的第二药物容器可以具有小于约0.7的摩擦系数。该玻璃容器尤其适用于药物制剂的包装。将在本文中具体参照附图来更详细地描述玻璃容器和玻璃容器的性质。

[0093] 在本文所描述的玻璃容器之实施方式中,将形成玻璃容器的玻璃组合物的构成成分(例如SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃等)的浓度指定为在氧化物基础上的摩尔百分比(摩尔%),除非另有指定。

[0094] 术语“基本上不含”当用于描述特定构成成分在玻璃组合物中的浓度及/或不存在时,意指并非有意将该构成成分添加至该玻璃组合物。然而,该玻璃组合物可能含有微量的该构成成分作为污染物或量少于0.05摩尔%的杂质。

[0095] 本文中使用的术语“化学耐久性”指该玻璃组合物在接触指定的化学条件后抗降解的能力。具体而言,本文所描述的玻璃组合物的化学耐久性依据3个建立的材料测试标准来评估:DIN 12116,日期为2001年3月,标题为“玻璃的测试-通过煮沸盐酸水溶液来抗攻击-测试和分类的方法”;ISO 695:1991,标题为“玻璃-通过煮沸混合碱金属的水溶液来抗攻击-测试和分类的方法”;ISO 720:1985,标题为“玻璃-玻璃晶粒在121℃的抗水解性-测试和分类的方法”;以及ISO 719:1985“玻璃-玻璃晶粒在98℃的抗水解性-测试和分类的方法”。在本文中会进一步详细描述每个标准和在每个标准内的分类。或者,可以依据USP <660>标题为“表面玻璃测试”及/或欧洲药典3.2.1标题为“用于药物使用的玻璃容器”(其评估玻璃表面的耐久性)评估玻璃组合物的化学耐久性。

[0096] 本文中使用的术语“软化点”指玻璃组合物的粘度为 $1 \times 10^{7.6}$ 泊的温度。

[0097] 本文中使用的术语“退火点”指玻璃组合物的粘度为 1×10^{13} 泊的温度。

[0098] 本文中使用的术语“应变点”和“T_{应变}”指玻璃组合物的粘度为 3×10^{14} 泊的温度。

[0099] 本文中使用的术语“CTE”指玻璃组合物在从约室温(RT)至约300℃的温度范围中的热膨胀系数。

[0100] 传统用于容纳药物组合物的玻璃容器或玻璃包装一般是由习知表现出化学耐久性和低的热膨胀的玻璃组合物所形成,该玻璃组合物例如碱金属硼硅酸盐玻璃。虽然碱金属硼硅酸盐玻璃表现出良好的化学耐久性,但容器制造商已经观察到,富含二氧化硅的玻

璃薄片分散在玻璃容器容纳的溶液中。这种现象被称为脱层。脱层会发生在特别是溶液已被储存于直接接触玻璃表面持续很长的时间(数月至数年)。因此,表现出良好化学耐久性的玻璃可能不一定是抗脱层的。

[0101] 脱层是指一种现象,其中在一系列的浸出、腐蚀及/或气候性反应之后,玻璃颗粒被从玻璃表面释放出。一般来说,玻璃颗粒是富含二氧化硅的玻璃薄片,玻璃颗粒源自包装的内表面,是改性剂离子浸出而进入包装内容纳的溶液的结果。这些薄片通常可以从约1纳米(nm)至约2微米(μm)厚,且宽度大于约50 μm 。由于这些薄片主要是由二氧化硅所构成的,故薄片从玻璃表面被释放之后通常不会进一步降解。

[0102] 迄今已假设,脱层是由于玻璃暴露于用于将玻璃再成形为容器形状的高温时,碱金属硼硅酸盐玻璃中发生的相分离。

[0103] 然而,现今据信,富含二氧化硅的玻璃薄片从玻璃容器的内表面脱层是由于玻璃容器的组成特性处于其初形成的状态。具体而言,碱金属硼硅酸盐玻璃的高二氧化硅含量会导致玻璃具有较高的熔化和成形温度。然而,在玻璃组合物中的碱金属和硼酸盐成分会在低得多的温度下熔化及/或蒸发。特别是,在玻璃中的硼酸盐物质是高挥发性的,并且会在玻璃形成和再成形所需的高温下从玻璃表面蒸发。

[0104] 具体来说,玻璃原料是在高温和直接的火焰下被再成形为玻璃容器。在较高的设备速度下需要的高温会导致更易挥发的硼酸盐物质从部分的玻璃表面蒸发。当这种蒸发发生在玻璃容器的内部容积内时,挥发的硼酸盐物质会重新沉积在玻璃容器表面的其它区域,而在玻璃容器表面产生组成的非均匀性,特别是对于玻璃容器内部的近表面区域(即在玻璃容器内表面的那些区域或直接相邻处)。举例来说,由于玻璃管的一端被封闭来形成容器的底或底部,硼酸盐物质可能会从管的底部分蒸发,并重新沉积在管的其它地方。从容器的根部和底部部分蒸发的材料特别明显,因为容器的这些区域进行最大规模的重新成形,因而接触到的温度最高。结果,容器接触到较高温度的区域可能具有富含二氧化硅的表面。容器上其它顺应硼沉积的区域可能在表面上具有富含硼的层。顺应硼沉积的区域(其温度高于玻璃组合物的退火点但低于玻璃再成形期间所处的最热温度)可能会造成硼在玻璃表面上并入。容器中容纳的溶液可能会从富含硼的层浸出硼。由于富含硼的层被从玻璃浸出,保持的高二氧化硅玻璃网络(凝胶)会在水合过程中膨胀和拉伸,并且最终从表面剥落。

[0105] 传统解决脱层的一种方案是在玻璃容器主体的内表面涂覆无机涂层,例如 SiO_2 。这种涂层可以具有从约100nm到200nm的厚度,并防止容器的内容物接触主体的内表面而造成脱层。然而,施加这样的涂层可能是困难的,而且需要额外的制造及/或检视步骤,从而提高了容器制造的整体成本。此外,假使容器的内容物渗入涂层而与主体的内表面接触,例如经由涂层中的不连续,则产生的玻璃主体脱层可能会导致部分的涂层从主体的内表面脱离。

[0106] 本文中所描述的玻璃容器为化学上耐久的并抗降解的,如通过DIN 12116标准、ISO 695标准、ISO 719标准以及ISO 720标准所测定。此外,本文中所描述的玻璃容器在初形成的状态中具有均匀的组成特性,因此表现出改进的抗脱层性,而不需要任何额外的处理。另外,本文中所描述的玻璃容器还包括施加于玻璃容器的外表面的高温涂层,该高温涂层改进玻璃容器的抗摩擦损伤性,而且在高温下也是热稳定的。本文中所描述的玻璃容器也适于通过离子交换强化,离子交换强化进一步增强玻璃容器的机械耐久性。

[0107] 现在参照图1,图1示意性绘示用于储存易腐坏产品的玻璃容器100的剖面图,该易腐坏产品例如药物制剂、生物制品、疫苗、食品等。玻璃容器100通常包含玻璃主体102。玻璃主体102延伸于内表面104和外表面106之间,并且通常包围内部容积108。在图1图示的玻璃容器100的实施方式中,玻璃主体102通常包含壁部分110和第二壁部分(例如底部部分112)。壁部分110可以经由根部部分114过渡进入该第二壁部分(例如底部部分112)。玻璃主体102具有壁厚 T_w ,壁厚 T_w 从内表面104延伸至外表面106。玻璃容器100还包括耐热涂层120,耐热涂层120位于玻璃主体102的外表面上。该耐热涂层为热稳定的。当用于描述有机涂层时,词组“热稳定的”指涂层在暴露于高温持续一段预定时间之后保持粘附于玻璃容器的能力,以及涂层在暴露于高温持续一段预定时间之后保持其物理性质的能力,如本文中将进一步详细描述。耐热涂层120可以覆盖玻璃主体102的整个外表面106,或是替代地,耐热涂层120可以覆盖玻璃主体102的一部分外表面106。在本文所描述的实施方式中,玻璃容器的内表面104可以是未经涂覆的。本文中使用的术语“未经涂覆的”意指表面无机涂层、有机涂层或包括有机成分和无机成分的组合的涂层,使得储存在玻璃容器100的内部容积108中的内容物直接与形成玻璃容器100的玻璃接触。

[0108] 虽然在图1中将玻璃容器100绘示为具有特定形状的形式(即玻璃瓶),但应该了解的是,玻璃容器100可以具有其它形状的形式,包括但不限于真空采血管、墨盒、注射器、针筒、安瓿、瓶、烧瓶、小玻璃瓶、管、烧杯等。

[0109] 玻璃容器100的玻璃主体102由抗脱层的碱金属铝硅酸盐玻璃组合所形成,使得至少玻璃容器100的内表面104为抗脱层的。词组“抗脱层的”意指玻璃表面在特定条件下暴露于特定溶液并与特定溶液紧密接触之后具有降低的降解和玻璃薄片脱落倾向。在本文所述的实施方式中,玻璃容器的抗脱层性可以就脱层因子方面特征化,如本文中进一步详细描述的。

[0110] 在一些实施方式中,玻璃容器的整个玻璃主体102由抗脱层的玻璃组合所形成。然而,在其它实施方式中,可以只有玻璃主体102的内表面是由抗脱层的玻璃组合所形成,例如当玻璃主体具有层压的构造时。适当玻璃组合物的实施方式包括2012年10月25日提出申请并且标题为“具有改进的化学和机械耐久性的玻璃组合物(Glass Compositions With Improved Chemical And Mechanical Durability)”的美国专利申请序号第13/660,394号中描述的碱金属铝硅酸盐玻璃组合物,以引用方式将该申请的全部内容并入本文中。该碱金属铝硅酸盐玻璃组合物通常包括 SiO_2 和一或多个碱金属氧化物(例如 Na_2O 及/或 K_2O)的组合。该玻璃组合物还可以包括 Al_2O_3 和至少一碱土金属氧化物。在一些实施方式中,该玻璃组合物可以无硼且无含硼化合物。该玻璃组合物是抗化学降解的,而且还适合通过离子交换来进行化学强化。在一些实施方式中,该玻璃组合物可以进一步包含少量的、一或多个添加的氧化物,例如 SnO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 As_2O_3 等。这些成分可以作为澄清剂添加及/或进一步增强玻璃组合物的化学耐久性。

[0111] 在本文描述的玻璃容器100的实施方式中, SiO_2 (二氧化硅)是形成该玻璃容器的玻璃组合物中最大的组合物组分,并且因此是产生的玻璃网络的主要组分。 SiO_2 增强玻璃的化学耐久性,特别是玻璃组合物在酸中的抗分解性和玻璃组合物在水中的抗分解性。因此,通常需要高的二氧化硅浓度。然而,假使 SiO_2 的含量过高,则可能降低玻璃的成形性,因为较高的 SiO_2 浓度会提高熔化玻璃的难度,进而不利地影响玻璃的成形性。在本文所描述

的实施方式中,该玻璃组合物通常包含量大于或等于约67摩尔%并且小于或等于约80摩尔%或甚至小于或等于约78摩尔%的 SiO_2 。在一些实施方式中,该玻璃组合物中的 SiO_2 量可以大于约68摩尔%、大于约69摩尔%或甚至大于约70摩尔%。在一些其它的实施方式中,该玻璃组合物中的 SiO_2 量可以大于72摩尔%、大于73摩尔%或甚至大于74摩尔%。举例来说,在一些实施方式中,该玻璃组合物可以包括从约68摩尔%至约80摩尔%或甚至至约78摩尔%的 SiO_2 。在一些其它的实施方式中,该玻璃组合物可以包括从约69摩尔%至约80摩尔%或甚至至约78摩尔%的 SiO_2 。在一些其它的实施方式中,该玻璃组合物可以包括从约70摩尔%至约80摩尔%或甚至至约78摩尔%的 SiO_2 。在仍其它的实施方式中,该玻璃组合物包含的 SiO_2 量大于或等于70摩尔%并且小于或等于78摩尔%。在一些实施方式中,该玻璃组合物中可以存在的 SiO_2 量从约72摩尔%至约78摩尔%。在一些其它的实施方式中,该玻璃组合物中可以存在的 SiO_2 量从约73摩尔%至约78摩尔%。在其它的实施方式中,该玻璃组合物中可以存在的 SiO_2 量从约74摩尔%至约78摩尔%。在其它的实施方式中,该玻璃组合物中可以存在的 SiO_2 量从约70摩尔%至约76摩尔%。

[0112] 形成玻璃容器100的玻璃组合物进一步包括氧化铝(Al_2O_3)。 Al_2O_3 连同该玻璃组合物中存在的碱金属氧化物(例如 Na_2O 等)可以改进玻璃对离子交换强化的敏感度。在本文所描述的实施方式中,该玻璃组合物中存在的 Al_2O_3 为X mol.%,而该玻璃组合物中存在的碱金属氧化物为Y mol.%。本文所描述的玻璃组合物中的Y:X比值大于约0.9或甚至大于或等于约1,以促进上述对离子交换强化的敏感度。具体而言,该玻璃组合物的扩散系数或扩散率D与碱金属离子在离子交换过程中渗入玻璃表面的速率相关。Y:X比值大于约0.9或甚至大于约1的玻璃比Y:X比值小于0.9的玻璃具有更大的扩散率。对于给定的离子交换时间和离子交换温度,所含的碱金属离子具有较大扩散率的玻璃可以获得比所含的碱金属离子具有较小扩散率的玻璃更大的层深度。此外,当Y:X比值增加时,玻璃的应变点、退火点及软化点降低,使得玻璃更容易成形。此外,对于给定的离子交换时间和离子交换温度,已经发现的是,在Y:X比值大于约0.9并且小于或等于约2的玻璃中诱发的压缩应力通常大于Y:X比值小于0.9或大于2的玻璃中产生的压缩应力。因此,在一些实施方式中,Y:X比值大于0.9或甚至大于1。在一些实施方式中,Y:X比值大于0.9或甚至大于1,并且小于或等于约2。在其它的实施方式中,Y:X比值可以大于或等于约1.3并且小于或等于约2.0,以在指定的离子交换时间和指定的离子交换温度下最大化玻璃中诱发的压缩应力之量。

[0113] 然而,假使玻璃组合物中的 Al_2O_3 量过高,则会减少玻璃组合物的抗酸侵蚀性。因此,本文所描述的玻璃组合物通常包括大于或等于约2摩尔%且小于或等于约10摩尔%的 Al_2O_3 量。在一些实施方式中,该玻璃组合物中的 Al_2O_3 含量大于或等于约4摩尔%且小于或等于约8摩尔%。在一些其它的实施方式中,该玻璃组合物中的 Al_2O_3 含量大于或等于约5摩尔%至小于或等于约7摩尔%。在一些其它的实施方式中,该玻璃组合物中的 Al_2O_3 含量大于或等于约6摩尔%至小于或等于约8摩尔%。在其它的实施方式中,该玻璃组合物中的 Al_2O_3 含量大于或等于约5摩尔%至小于或等于约6摩尔%。

[0114] 形成玻璃容器100的玻璃组合物还包括一或更多种碱金属氧化物,例如 Na_2O 及/或 K_2O 。该碱金属氧化物促进玻璃组合物的离子可交换性,并因此促进玻璃的化学强化。该碱金属氧化物可以包括 Na_2O 和 K_2O 中的一或更多个。该玻璃组合物中存在的碱金属氧化物一般是在Y摩尔%的总浓度。在本文所描述的一些实施方式中,Y可以大于约2摩尔%且小于或等

于约18摩尔%。在一些其它的实施方式中,Y可以大于约8摩尔%、大于约9摩尔%、大于约10摩尔%或甚至大于约11摩尔%。举例来说,在本文描述的一些实施方式中,Y大于或等于约8摩尔%并且小于或等于约18摩尔%。在其它的实施方式中,Y可以大于或等于约9摩尔%并且小于或等于约14摩尔%。

[0115] 玻璃容器100的离子可交换性主要是通过在该玻璃容器进行离子交换强化之前最初存在于形成玻璃容器100的玻璃组合物中的碱金属氧化物 Na_2O 的含量来赋予玻璃容器100。因此,在本文所描述的玻璃容器的实施方式中,存在于形成玻璃容器100的玻璃组合物中的碱金属氧化物至少包括 Na_2O 。具体而言,为了在离子交换强化之后在该玻璃容器中实现所需的压缩强度和层深度,形成玻璃容器100的玻璃组合物包括的 Na_2O 量为从约2摩尔%至约15摩尔%。在一些实施方式中,以该玻璃组合物的分子量为基础,形成玻璃容器100的玻璃组合物包括至少约8摩尔%的 Na_2O 。举例来说, Na_2O 的浓度可以大于9摩尔%、大于10摩尔%或甚至大于11摩尔%。在一些实施方式中, Na_2O 的浓度可以大于或等于9摩尔%或甚至大于或等于10摩尔%。举例来说,在一些实施方式中,该玻璃组合物可以包括的 Na_2O 含量大于或等于约9摩尔%并且小于或等于约15摩尔%或甚至大于或等于约9摩尔%并小于或等于13摩尔%。

[0116] 如上所指出的,在形成玻璃容器100的玻璃组合物中的碱金属氧化物可以进一步包括 K_2O 。该玻璃组合物中存在的 K_2O 量亦与该玻璃组合物的离子可交换性相关。具体来说,当该玻璃组合物中存在的 K_2O 量增加时,因为钾和钠离子交换的结果,可经由离子交换获得的压缩应力会降低。因此,理想的是限制玻璃组合物中存在的 K_2O 含量。在一些实施方式中, K_2O 的量大于或等于0摩尔%,并且小于或等于3摩尔%。在一些实施方式中, K_2O 的量小于或等于2摩尔%或甚至小于或等于1.0摩尔%。在该玻璃组合物包括 K_2O 的实施方式中,可以存在的 K_2O 的浓度大于或等于约0.01摩尔%并且小于或等于约3.0摩尔%或甚至大于或等于约0.01摩尔%并且小于或等于约2.0摩尔%。在一些实施方式中,存在于该玻璃组合物中的 K_2O 含量大于或等于约0.01摩尔%并且小于或等于约1.0摩尔%。因此,应了解的是, K_2O 不需要存在该玻璃组合物中。然而,当该玻璃组合物中包括 K_2O 时,以该玻璃组合物的分子量为基础, K_2O 的量通常为小于约3摩尔%。

[0117] 存在于形成玻璃容器100的组合物中的碱土金属氧化物通常可以改进玻璃批料的可熔性,并提高该玻璃组合物和玻璃容器100的化学耐久性。在本文所描述的玻璃容器100的实施方式中,该玻璃组合物中存在的碱土金属氧化物的总摩尔%通常小于该玻璃组合物中存在的碱金属氧化物的总摩尔%,以改进该玻璃组合物的离子可交换性。在本文所描述的实施方式中,形成玻璃容器100的玻璃组合物通常包括从约3摩尔%至约13摩尔%的碱土金属氧化物。在这些实施方式的一些中,在该玻璃组合物中的碱土金属氧化物的含量可以从约4摩尔%至约8摩尔%,或甚至从约4摩尔%至约7摩尔%。

[0118] 在形成玻璃容器100的玻璃组合物中的碱土金属氧化物可以包括氧化镁(MgO)、氧化钙(CaO)、氧化锶(SrO)、氧化钡(BaO)或其组合。在一些实施方式中,该碱土金属氧化物包括 MgO 、 CaO 或 MgO 和 CaO 额组合。举例来说,在本文描述的实施方式中,该碱土金属氧化物包括 MgO 。该玻璃组合物中存在的 MgO 量大于或等于约3摩尔%并且小于或等于约8摩尔%。在一些实施方式中,以该玻璃组合物的分子量为基础,该玻璃组合物中存在的 MgO 量可以大于或等于约3摩尔%并且小于或等于约7摩尔%,或甚至大于或等于约4摩尔%并且小于或等

于约7摩尔%。

[0119] 在一些实施方式中,该碱土金属氧化物可以进一步包括氧化钙(CaO)。在这些实施方式中,以该玻璃组合物的分子量计,该玻璃组合物中存在的CaO量从约0摩尔%至小于或等于6摩尔%。举例来说,形成玻璃容器100的玻璃组合物中存在的CaO量可以小于或等于5摩尔%、小于或等于4摩尔%、小于或等于3摩尔%或甚至小于或等于2摩尔%。在这些实施方式的一些中,形成玻璃容器100的玻璃组合物中存在的CaO量可以大于或等于约0.1摩尔%并且小于或等于约1.0摩尔%。例如,该玻璃组合物中存在的CaO量可以大于或等于约0.2摩尔%并且小于或等于约0.7摩尔%,或甚至CaO量可以大于或等于约0.3摩尔%并且小于或等于约0.6摩尔%。

[0120] 在本文描述的实施方式中,形成玻璃容器100的玻璃组合物一般都是富含MgO的,(即该玻璃组合物中的MgO浓度大于该玻璃组合物中其它的碱土金属氧化物的浓度,包括但不限于CaO)。由富含MgO的玻璃组合物形成玻璃容器100可以改进得到的玻璃的抗水解性,特别是在离子交换强化之后。此外,相对于富含其它碱土金属氧化物的玻璃组合物而言,富含MgO的玻璃组合物通常表现出改进的离子交换性能。具体而言,从富含MgO的玻璃组合物形成的玻璃通常比富含其它碱土金属氧化物(例如CaO)的玻璃组合物具有更大的扩散率。较大的扩散率能够在离子交换强化的过程中在玻璃中形成更深的层深度。与富含其它碱土金属氧化物(例如CaO)的玻璃组合物相比,富含氧化镁的玻璃组合物还能够在玻璃的表面中实现更高的压缩应力。此外,一般被了解的是,当进行离子交换过程并且碱金属离子渗入玻璃更深时,在玻璃表面实现的最大压缩应力可能会随时间而减小。然而,从富含氧化镁的玻璃组合物形成的玻璃比从富含氧化钙或其它碱土金属氧化物(即贫氧化镁的玻璃)的玻璃组合物形成的玻璃表现出较少的压缩应力减小。因此,富含氧化镁的玻璃组合物能够使玻璃在表面具有比富含其它碱土金属氧化物的玻璃更大的压缩应力和更大的层深度。

[0121] 为了充分实现本文所描述的玻璃组合物中MgO的效益,已经确定的是,应最小化CaO浓度对CaO浓度和MgO浓度(浓度单位皆为摩尔%)的总和之比(即 $(\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO}))$)。具体而言,已经确定的是, $(\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO}))$ 应小于或等于约0.5。在一些实施方式中, $(\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO}))$ 小于或等于0.3或甚至小于或等于0.2。在一些其它的实施方式中, $(\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO}))$ 甚至可以小于或等于0.1。

[0122] 三氧化二硼(B_2O_3)是一种助熔剂,在给定的温度下(例如应变、退火和软化温度),可以将氧化硼(B_2O_3)添加到形成玻璃容器100的玻璃组合物中来降低粘度,从而改进玻璃的成形性。然而,已经发现的是,添加硼明显降低了玻璃组合物中的钠和钾离子的扩散率,进而不利地影响所得到的玻璃的离子交换性能。特别是,已经发现到,相对于无硼的玻璃组合物而言,添加硼明显地增加了实现给定的层深度所需的时间。因此,在本文描述的一些实施方式中,将添加到玻璃组合物的硼量最小化,以改进玻璃组合物的离子交换性能。

[0123] 举例来说,已经确定的是,可以通过控制 B_2O_3 浓度对碱金属氧化物总浓度(即 R_2O ,其中R为碱金属)与氧化铝之间的差异之比(即 B_2O_3 (摩尔%)/ $(\text{R}_2\text{O}(\text{摩尔}\%)-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{摩尔}\%))$)来减轻硼对玻璃组合物的离子交换性能的影响。特别是,已经确定的是,当 $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的比值大于或等于约0并且小于约0.3或甚至小于约0.2时,碱金属氧化物在玻璃组合物中的扩散率并未降低,因此,得以维持玻璃组合物的离子交换性能。因此,在一些实施方式中, $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的比值为大于0且小于或等于0.3。在这些实施方式的一些中, $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-$

Al₂O₃) 的比值为大于0且小于或等于0.2。在一些实施方式中, B₂O₃/ (R₂O-Al₂O₃) 的比值为大于0且小于或等于0.15或甚至小于或等于0.1。在一些其它的实施方式中, B₂O₃/ (R₂O-Al₂O₃) 的比值可以大于0且小于或等于0.05。将B₂O₃/ (R₂O-Al₂O₃) 的比值保持在小于或等于0.3或甚至小于或等于0.2可允许包含B₂O₃来降低玻璃组合物的应变点、退火点和软化点, 且无B₂O₃对玻璃的离子交换性能的不利影响。

[0124] 在本文所描述的实施方式中, 形成玻璃容器100的玻璃组合物中的B₂O₃浓度通常为小于或等于约4摩尔%、小于或等于约3摩尔%、小于或等于约2摩尔%或甚至小于或等于1摩尔%。举例来说, 在玻璃组合物中存在B₂O₃的实施方式中, B₂O₃的浓度可以大于约0.01摩尔%并且小于或等于4摩尔%。在这些实施方式的一些中, B₂O₃的浓度可以大于约0.01摩尔%并且小于或等于3摩尔%。在一些实施方式中, B₂O₃的存在量可以大于或等于约0.01摩尔%并且小于或等于2摩尔%, 或甚至小于或等于1.5摩尔%。或者, B₂O₃的存在量可以大于或等于约1摩尔%并且小于或等于4摩尔%、B₂O₃的存在量可以大于或等于约1摩尔%并且小于或等于3摩尔%或甚至B₂O₃的存在量可以大于或等于约1摩尔%并且小于或等于2摩尔%。在这些实施方式的一些中, B₂O₃的浓度可以大于或等于约0.1摩尔%并且小于或等于1.0摩尔%。

[0125] 虽然在一些实施方式中将玻璃组合物中的B₂O₃浓度最小化以改善玻璃的成形性质且不降低玻璃的离子交换性能, 但在一些其它的实施方式中, 玻璃组合物是无硼且无硼化合物(例如B₂O₃)的。具体而言, 已经确定的是, 形成无硼或硼化合物的玻璃组合物可通过减少实现特定的压缩应力值及/或层深度所需要的工艺时间及/或温度, 来改进玻璃组合物的离子可交换性。

[0126] 在一些实施方式中, 形成玻璃容器100的玻璃组合物是无磷且无含磷化合物(包括但不限于P₂O₅)。具体而言, 已经确定的是, 配制无磷或磷化合物的玻璃组合物可提高玻璃容器的化学耐久性。

[0127] 除了SiO₂、Al₂O₃、碱金属氧化物及碱土金属氧化物之外, 形成玻璃容器100的玻璃组合物还可选择性地进一步包含一或更多种澄清剂, 例如SnO₂、As₂O₃及/或Cl⁻(来自NaCl等)。当形成玻璃容器100的玻璃组合物中存在澄清剂时, 该澄清剂的存在量可以小于或等于约1摩尔%, 或甚至小于或等于约0.4摩尔%。举例来说, 在一些实施方式中, 该玻璃组合物可以包括作为澄清剂的SnO₂。在这些实施方式中, 玻璃组合物中存在的SnO₂量可以大于约0摩尔%并且小于或等于约1摩尔%, 或甚至SnO₂量可以大于或等于约0.01摩尔%并且小于或等于约0.30摩尔%。

[0128] 此外, 本文所述的玻璃组合物可以包含一或更多个添加的金属氧化物, 以进一步改进玻璃组合物的化学耐久性。举例来说, 该玻璃组合物可以进一步包括氧化锌(ZnO)、二氧化钛(TiO₂)或氧化锆(ZrO₂), 其中的每一个皆进一步改进玻璃组合物的抗化学侵蚀性。在这些实施方式中, 该添加的金属氧化物可以存在的量大于或等于约0摩尔%并且小于或等于约2摩尔%。举例来说, 当该添加的金属氧化物为ZnO时, ZnO的存在量可以大于或等于1摩尔%并且小于或等于约2摩尔%。当该添加的金属氧化物为ZrO₂或TiO₂时, ZrO₂或TiO₂的存在量可以小于或等于约1摩尔%。然而, 应该了解的是, 这些构成成分为选择性的, 并且在一些实施方式中, 可以不使用这些构成成分而形成玻璃组合物。举例来说, 在一些实施方式中, 该玻璃组合物可以为基本上无锌及/或无含锌化合物。同样地, 该玻璃组合物可以为基

本上无钛及/或无含钛化合物。类似地,该玻璃组合物可以为基本上无锆石及/或无含锆石化合物。

[0129] 虽然本文中已经描述玻璃组合物的构成成分的各种浓度范围,但应当了解的是,每个浓度范围亦可应用于玻璃组合物的各种实施方式。在一个示例性实施方式中,玻璃组合物可以包括从约67摩尔%至约78摩尔%的 SiO_2 ;从约3摩尔%至约13摩尔%的碱土金属氧化物,其中该碱土金属氧化物包含的 CaO 量大于或等于0.1摩尔%并且小于或等于1.0摩尔%,而且 $(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)/(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)+\text{MgO}(\text{摩尔}\%)))$ 之比小于或等于0.5;X摩尔%的 Al_2O_3 ,其中X大于或等于2摩尔%并且小于或等于约10摩尔%;以及Y摩尔%的碱金属氧化物,其中Y:X之比大于1。

[0130] 在另一个示例性实施方式中,玻璃组合物可以包括从约72摩尔%至约78摩尔%的 SiO_2 ;从约4摩尔%至约8摩尔%的碱土金属氧化物,其中该碱土金属氧化物包含 MgO 和 CaO ,而且 $(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)/(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)+\text{MgO}(\text{摩尔}\%)))$ 之比小于或等于0.5;X摩尔%的 Al_2O_3 ,其中X大于或等于约4摩尔%并且小于或等于约8摩尔%;以及Y摩尔%的碱金属氧化物,其中该碱金属氧化物包含的 Na_2O 量大于或等于约9摩尔%并且小于或等于约15摩尔%,Y:X之比大于1。

[0131] 在另一个示例性实施方式中,玻璃组合物可以包括从约74摩尔%至约78摩尔%的 SiO_2 ;从约4摩尔%至约8摩尔%的碱土金属氧化物,其中该碱土金属氧化物包含 MgO 和 CaO ,而且 $(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)/(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)+\text{MgO}(\text{摩尔}\%)))$ 之比小于或等于0.5;X摩尔%的 Al_2O_3 ,其中X大于或等于约2摩尔%并且小于或等于约10摩尔%;以及Y摩尔%的碱金属氧化物,其中该碱金属氧化物包含的 Na_2O 量大于或等于约9摩尔%并且小于或等于约15摩尔%,Y:X之比大于1,而且该玻璃组合物不含硼和硼化合物。

[0132] 在另一个示例性实施方式中,该玻璃组合物可以包括从约74摩尔%至约78摩尔%的 SiO_2 ;从约4摩尔%至约8摩尔%的碱土金属氧化物,其中该碱土金属氧化物包含 MgO 和 CaO ,而且 $(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)/(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)+\text{MgO}(\text{摩尔}\%)))$ 之比小于或等于0.5;X摩尔%的 Al_2O_3 ,其中X大于或等于约4摩尔%并且小于或等于约8摩尔%;以及Y摩尔%的碱金属氧化物,其中该碱金属氧化物包含的 Na_2O 量大于或等于约9摩尔%并且小于或等于约15摩尔%,Y:X之比大于1。

[0133] 在另一个示例性实施方式中,该玻璃组合物可以包括从约74摩尔%至约78摩尔%的 SiO_2 ;包含 CaO 和 MgO 的碱土金属氧化物,其中该碱土金属氧化物包含的 CaO 量大于或等于约0.1摩尔%并且小于或等于约1.0摩尔%,而且 $(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)/(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)+\text{MgO}(\text{摩尔}\%)))$ 之比小于或等于0.5;X摩尔%的 Al_2O_3 ,其中X大于或等于约2摩尔%并且小于或等于约10摩尔%;以及Y摩尔%的碱金属氧化物,其中该碱金属氧化物包含从约0.01摩尔%至约1.0摩尔%的 K_2O ,并且Y:X之比大于1。

[0134] 此外,已经发现到,形成玻璃容器的玻璃组合物的某些构成成分的物质在玻璃成形和重新成形温度下可能有挥发性,这接着可能导致玻璃容器的组成非均匀性和后续脱层。玻璃组合物的成形和重新成形温度一般是对应于玻璃组合物具有从约200泊至约20千泊或甚至从约1千泊至约10千泊范围中的粘度的温度。因此,在一些实施方式中,形成玻璃容器的玻璃组合物在对应于粘度在从约200泊至约50千泊范围中的温度下并无形成挥发物质的构成成分。在其它的实施方式中,形成玻璃容器的玻璃组合物并无在对应于粘度在从

约1千泊至约10千泊范围中的温度下形成挥发物质的构成成分。

[0135] 本文中描述的玻璃组合物通过混合一批玻璃原料(例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、碱金属氧化物、碱土金属氧化物等的粉末)所形成,使得该批玻璃原料具有所需的组成。之后,加热该批玻璃原料,以形成熔化的玻璃组合物,随后将该熔化的玻璃组合物冷却并固化而形成该玻璃组合物。在固化过程中(即当该玻璃组合物为可塑造变形时),可以使用标准的形成技术来使该玻璃组合物成形,以使该玻璃组合物成形为最终所需的形状。或者,可以使该玻璃组合物成形为储存的形式,例如片状、管状等,并于后续再加热而成形为玻璃容器100。

[0136] 可以使本文中描述的玻璃组合物成形为各种形状,例如片状、管状等。然而,给定玻璃组合物的化学耐久性,本文中描述的玻璃组合物特别适用于形成用于容纳药物制剂的药物包装,该药物制剂例如液体、粉末等。举例来说,可以使用本文中描述的玻璃组合物来形成玻璃容器,例如玻璃瓶、安瓿、墨盒、注射器本体及/或任何其它用于储存药物制剂的玻璃容器。此外,可以利用经由离子交换化学强化玻璃组合物的能力来改进这种药物包装的机械耐久性。因此,应当了解的是,在至少一个实施方式中,该玻璃组合物被并入药物包装中,以改进该药物包装的化学耐久性及/或机械耐久性。

[0137] 仍参照图1,形成玻璃容器100的玻璃组合物中存在的碱金属氧化物通过离子交换促进玻璃的化学强化。具体而言,碱金属离子(例如钾离子、钠离子等)具有足够的移动性来促进离子交换。在一些实施方式中,玻璃组合物可进行离子交换来形成压缩应力层,该压缩应力层的层深度大于或等于约 $3\mu\text{m}$ 并且高达约 $150\mu\text{m}$ 。举例来说,在一些实施方式中,玻璃组合物可进行离子交换来形成层深度大于或等于 $10\mu\text{m}$ 的压缩应力层。在一些实施方式中,该层深度可以大于或等于约 $25\mu\text{m}$ 或甚至大于或等于约 $50\mu\text{m}$ 。在一些其它的实施方式中,该层深度可以大于或等于 $75\mu\text{m}$ 或甚至大于或等于 $100\mu\text{m}$ 。在其它的实施方式中,该层深度可以大于或等于 $10\mu\text{m}$ 并且小于或等于约 $100\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中,该层深度可以大于或等于约 $30\mu\text{m}$ 并且小于或等于约 $150\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中,该层深度可以大于或等于约 $30\mu\text{m}$ 并且小于或等于约 $80\mu\text{m}$ 。在一些其它的实施方式中,该层深度可以大于或等于约 $35\mu\text{m}$ 并且小于或等于约 $50\mu\text{m}$ 。在玻璃容器表面(即外表面106及/或内表面104)的压缩应力大于或等于约 200MPa 。举例来说,在一些实施方式中,在进行离子交换强化之后该压缩应力可以大于或等于 300MPa 或甚至大于或等于约 350MPa 。在一些实施方式中,玻璃容器表面的压缩应力可以大于或等于约 300MPa 并且小于或等于约 750MPa 。在一些其它的实施方式中,玻璃容器表面的压缩应力可以大于或等于约 400MPa 并且小于或等于约 700MPa 。在其它的实施方式中,玻璃容器表面的压缩应力可以大于或等于约 500MPa 并且小于或等于约 650MPa 。

[0138] 可以使用各种离子交换技术来于玻璃容器100中实现所需的压缩应力和层深度。举例来说,在一些实施方式中,该玻璃容器的离子交换强化通过将该玻璃容器浸没于熔融盐浴并将该玻璃容器以预定温度保持在该盐浴中持续一段预定的时间,以使该盐浴中较大的碱金属离子与玻璃中较小的碱金属离子交换,从而实现所需的层深度和压缩应力。该盐浴可以包括100%的 KNO_3 或 KNO_3 和 NaNO_3 的混合物。举例来说,在一个实施方式中,该熔融盐浴可以包括 KNO_3 并具有上达约10%的 NaNO_3 。该熔融盐浴的温度可以大于或等于 350°C 并且小于或等于 500°C 。在一些实施方式中,该熔融盐浴的温度可以大于或等于 400°C 并且小于或等于 500°C 。在其它的实施方式中,该熔融盐浴的温度可以大于或等于 450°C 并且小于或等于 475°C 。可以将该玻璃容器保持在该熔融盐浴中持续从约大于或等于0.5小时至小于或

等于约30小时或甚至小于或等于20小时,以实现所需的层深度和压缩应力。举例来说,在一些实施方式中,可以将该玻璃容器保持在该熔融盐浴中持续大于或等于4小时并且小于或等于约12小时。在其它的实施方式中,可以将该玻璃容器保持在该熔融盐浴中持续大于或等于约5小时并且小于或等于约8小时。在一个示例性实施方式中,该玻璃容器可以以大于或等于约400℃并且小于或等于约500℃的温度在包含100%KNO₃的熔融盐浴中进行离子交换持续一段大于或等于约5小时并且小于或等于约8小时的时间。

[0139] 本文所述的玻璃容器除了具有由于离子交换强化的改进机械特性之外,还可以具有ISO 719下的HGB2或甚至HGB1抗水解性及/或ISO 720下的HGA2或甚至HGA1抗水解性(如本文中进一步描述的)。在本文描述的一些实施方式中,玻璃制品可以具有从表面延伸进入玻璃制品至大于或等于25μm或甚至大于或等于35μm的层深度的压缩应力层。在一些实施方式中,该层深度可以大于或等于40μm或甚至大于或等于50μm。玻璃制品的表面压缩应力可以大于或等于250MPa、大于或等于350MPa或甚至大于或等于400MPa。由于本文中上述的玻璃组合物的增强碱金属离子扩散率,本文所述的玻璃组合物有助于更快地及/或在比传统玻璃组合物更低的温度下实现前述的层深度和表面压缩应力。举例来说,层深度(即大于或等于25μm)和压缩应力(即大于或等于250MPa)可以通过让玻璃制品在小于或等于500℃或甚至小于或等于450℃的温度下在100%KNO₃的熔融盐浴(或KNO₃和NaNO₃的混合盐浴)中进行离子交换持续小于或等于5小时或甚至小于或等于4.5小时来实现。在一些实施方式中,实现这些层深度和压缩应力的时间可以小于或等于4小时或甚至小于或等于3.5小时。实现这些层深度和压缩应力的温度可以小于或等于400℃。

[0140] 当形成玻璃容器100的玻璃组合物在小于或等于450℃的温度下具有大于约16μm²/hr(平方微米/小时)或甚至在小于或等于450℃的温度下具有大于或等于20μm²/hr的临界扩散率时,可以实现这些改进的离子交换特性。在一些实施方式中,在小于或等于450℃的温度下该临界扩散率可以大于或等于约25μm²/hr,或甚至在小于或等于450℃的温度下该临界扩散率可以为30μm²/hr。在一些其它的实施方式中,在小于或等于450℃的温度下该临界扩散率可以大于或等于约35μm²/hr,或甚至在小于或等于450℃的温度下该临界扩散率可以为40μm²/hr。在其它的实施方式中,在小于或等于450℃的温度下该临界扩散率可以大于或等于约45μm²/hr,或甚至在小于或等于450℃的温度下该临界扩散率可以为50μm²/hr。

[0141] 形成玻璃容器100的玻璃组合物通常可以具有大于或等于约525℃并且小于或等于约650℃的应变点。该玻璃还可以具有大于或等于约560℃并且小于或等于约725℃的退火点以及大于或等于约750℃并且小于或等于约960℃的软化点。

[0142] 在本文所述的实施方式中,该玻璃组合物具有小于约70x 10⁻⁷K⁻¹或甚至小于约60x 10⁻⁷K⁻¹的CTE。相对于具有较高CTE的玻璃组合物而言,这些较低的CTE值改善了玻璃在热循环或热应力条件下的存活率。

[0143] 另外,可以形成玻璃容器100的玻璃组合物为化学上可耐久的并抗降解的,如通过DIN 12116标准、ISO 695标准、ISO 719标准以及ISO 720标准所测定。

[0144] ISO 695标准是量测玻璃在碱性溶液中的抗分解性。简单地说,ISO 695标准使用称重的抛光玻璃样品,然后将该抛光玻璃样品放在煮沸的1M NaOH+0.5M Na₂CO₃溶液中持续3小时。然后从该溶液中移出该样品、干燥该样品并再次对该样品称重。接触该碱性溶液过

程中的玻璃质量损失用以量测该样品的耐碱性,而且较少量的玻璃质量损失表示有较大的耐碱性。如同DIN 12116标准,以单位面积的质量记述ISO 695标准的结果,具体为毫克/分米²(mg/dm²)。ISO 695标准被分成各个等级,等级A1表示重量损失上达75mg/dm²;等级A2表示质量损失从75mg/dm²上达175mg/dm²;以及等级A3表示质量损失超过175mg/dm²。

[0145] ISO 720标准是量测玻璃在纯化的、无二氧化碳(CO₂)的水中的抗降解性。简单地说,ISO 720标准协议利用粉碎的玻璃晶粒,并在高压釜处理的条件下(121℃,2大气压)下使粉碎的玻璃晶粒与该纯化的、无CO₂的水接触持续30分钟。然后用稀盐酸将溶液比色滴定至中性pH。然后将滴定至中性溶液所需的HCl量转换为从玻璃提取的氧化钠(Na₂O)当量,并以每单位玻璃重量中Na₂O的微克(μg)量记述,且较小的值表示耐受性较高。ISO 720标准被分成各个类型。类型HGA1表示每克的测试玻璃有高达62μg的Na₂O提取当量;类型HGA2表示每克的测试玻璃有超过62μg和高达527μg的Na₂O提取当量;以及类型HGA3表示每克的测试玻璃有超过527μg和高达930μg的Na₂O提取当量。

[0146] ISO 719标准是量测玻璃在纯化的、无CO₂的水中的抗降解性。简单地说,ISO 719标准协议利用粉碎的玻璃晶粒,并在1大气压和98℃的温度下使粉碎的玻璃晶粒与该纯化的、无CO₂的水接触持续30分钟。然后用稀盐酸将溶液比色滴定至中性pH。然后将滴定至中性溶液所需的HCl量转换为从玻璃提取的Na₂O当量,并以每单位玻璃重量中Na₂O的微克(μg)量记述,且较小的值表示耐受性较高。ISO 719标准被分成各个类型。类型HGB1表示高达31μg的Na₂O提取当量;类型HGB2表示超过31μg和高达62μg的Na₂O提取当量;类型HGB3表示超过62μg和高达264μg的Na₂O提取当量;类型HGB4表示超过264μg和高达620μg的Na₂O提取当量;以及类型HGB5表示超过620μg和高达1085μg的Na₂O提取当量。本文所描述的玻璃组合物具有ISO 719类型HGB2的抗水解性,或较佳地有一些实施方式具有类型HGB1的抗水解性。

[0147] 本文中描述的玻璃组合物在离子交换强化之前和之后皆具有依据DIN 12116至少等级S3的抗酸性,而且一些实施方式在离子交换强化之后具有至少等级S2或甚至等级S1的抗酸性。在一些其它的实施方式中,该玻璃组合物在离子交换强化之前和之后皆可以具有至少等级S2的抗酸性,而且一些实施方式在离子交换强化之后具有等级S1的抗酸性。另外,本文中描述的玻璃组合物在离子交换强化之前和之后具有依据ISO 695至少等级A2的抗碱性,而且一些实施方式至少在离子交换强化之后具有等级A1的抗碱性。本文中描述的玻璃组合物还在离子交换强化之前和之后皆具有ISO 720类型HGA2的抗水解性,并且一些实施方式在离子交换强化之后具有类型HGA1的抗水解性,而且一些其它的实施方式在离子交换强化之前和之后皆具有类型HGA1的抗水解性。本文中描述的玻璃组合物具有ISO 719类型HGB2或更佳的抗水解性,并且一些实施方式具有类型HGB1的抗水解性。应当了解的是,当指称以上依据DIN 12116、ISO 695、ISO 720以及ISO 719的参考分类时,具有“至少”指定类别的玻璃组合物或玻璃制品意指该玻璃组合物的性能与该指定类别一样好或比该指定类别更好。举例来说,具有DIN 12116“至少等级S2”抗酸性的玻璃制品可以具有DIN 12116的S1或S2类别。

[0148] 对于USP<660>测试及/或欧洲药典(European Pharmacopeia) 3.2.1测试,本文中所描述的玻璃容器具有类型1化学耐久性。如上文所指出的,USP<660>和欧洲药典3.2.1测试是在完整的玻璃容器上进行,而不是破碎的玻璃晶粒,因此,可以使用USP<660>和欧洲药典3.2.1测试来直接评估玻璃容器的内表面的化学耐久性。

[0149] 除了具有通过DIN 12116标准、ISO 695标准、ISO 719标准以及ISO 720标准测定的化学耐受性以及抗降解性之外,本文中描述的玻璃容器在初形成的状态中具有均匀的组成特性,如2013年6月7日提出申请并且标题为“抗脱层的玻璃容器(Delamination Resistant Glass Containers)”的美国专利申请序号第13/912,457中所描述的,以引用方式将该申请的全部内容并入本文中。因此,该玻璃容器表现出改进的抗脱层性。据信该玻璃容器的改进抗脱层性是由于从基本上不含挥发性物质(例如由磷形成的物质)的玻璃组合物形成该玻璃容器,进而在穿过该玻璃容器的厚度和该玻璃容器的内表面上皆产生更均匀的组成分布。

[0150] 现在参照图1和图2,本文中所描述的玻璃容器在每个壁、根部及底部部分中具有穿过玻璃主体102的厚度的均匀组成。具体而言,图2示意性绘示玻璃容器100的壁部分110的部分剖面。玻璃容器100的玻璃主体102具有内部区域160,内部区域160从玻璃容器100的内表面104下方约10nm处(在图2中指示为 D_{LR1})延伸进入壁部分110的厚度至距离玻璃容器的内表面104的深度 D_{LR2} 处。由于实验的人为因素,从内表面104下方约10nm处延伸的内部区域与表面下方最初5至10nm中的组成会有差异。在DSIMS分析开始时,未将最初的5-10nm包括在分析中是因为以下三个考虑:外来的碳造成来自表面的离子的溅射速率易变化、部分由于易变溅射速率所建立的稳态电荷以及在建立稳态溅射条件时物质的混合。结果,分析的前两个数据点被排除,如图25A、图25B以及图26的示例图中所图示。因此,应当了解的是,内部区域160具有厚度 T_{LR} ,厚度 T_{LR} 等于 $D_{LR2}-D_{LR1}$ 。内部区域内的玻璃组合物具有持久层均匀性,该持久层均匀性连同内部区域的厚度 T_{LR} 即足以防止玻璃主体在长期接触玻璃容器的内部容积中容纳的溶液之后脱层。在一些实施方式中,厚度 T_{LR} 为至少约100nm。在一些实施方式中,厚度 T_{LR} 为至少约150nm。在一些其它的实施方式中,厚度 T_{LR} 为至少约200nm或甚至约250nm。在一些其它的实施方式中,厚度 T_{LR} 为至少约300nm或甚至约350nm。在其它的实施方式中,厚度 T_{LR} 为至少约500nm。在一些实施方式中,内部区域160可以延伸至至少约1 μ m或甚至至少约2 μ m的厚度 T_{LR} 。

[0151] 虽然本文中将内部区域描述为从玻璃容器100的内表面104下方10nm处延伸进入壁部分110的厚度至距离玻璃容器的内表面104的深度 D_{LR2} 处,但应了解的是,其它实施方式也是有可能的。举例来说,不管上面提到的实验人为因素,假设具有该持久层均匀性的内部区域实际上可以从玻璃容器100的内表面104延伸进入壁部分的厚度。因此,在一些实施方式中,厚度 T_{LR} 可以从内表面延伸至深度 D_{LR2} 。在这些实施方式中,厚度 T_{LR} 可以为至少约100nm。在一些实施方式中,厚度 T_{LR} 为至少约150nm。在一些其它的实施方式中,厚度 T_{LR} 为至少约200nm或甚至约250nm。在一些其它的实施方式中,厚度 T_{LR} 为至少约300nm或甚至约350nm。在其它的实施方式中,厚度 T_{LR} 为至少约500nm。在一些实施方式中,内部区域160可以延伸至至少约1 μ m或甚至至少约2 μ m的厚度 T_{LR} 。

[0152] 在本文描述的实施方式中,词组“持久层均匀性”意指在内部区域中的玻璃组合物的构成成分(例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 等)的浓度与玻璃主体的厚度中点处(即沿着在内表面104和外表面106之间将玻璃主体平均地一分为二的中点线MP上的点处)相同构成成分的浓度的差异量不会造成玻璃主体在长期接触玻璃容器内容纳的溶液之后脱层。在本文所描述的实施方式中,当玻璃容器100处于初形成状态时,在玻璃主体的内部区域中的持久层均匀性使得内部区域160中玻璃组合物的每个构成成分的层浓度极值(即最小或最大)为大于或

等于约80%且小于或等于约120%的在玻璃主体的厚度中点处的相同构成成分的层浓度极值。在其它的实施方式中,当玻璃容器100处于初形成状态时,在玻璃主体的内部区域中的持久层均匀性使得内部区域160中玻璃组合物的每个构成成分的层浓度极值为大于或等于约90%且小于或等于约110%的在玻璃主体的厚度中点处的相同构成成分的层浓度极值。在其它的实施方式中,当玻璃容器100处于初形成状态时,在玻璃主体的内部区域中的持久层均匀性使得内部区域160中玻璃组合物的每个构成成分的层浓度极值为大于或等于约92%并且小于或等于约108%的在玻璃主体的厚度中点处的相同构成成分的层浓度极值。在一些实施方式中,该持久层均匀性排除存在量小于约2摩尔%的玻璃组合物构成成分。

[0153] 如本文中所使用的,术语“初形成状态”指在玻璃容器已经从玻璃原料形成但在该容器接触到任何额外的处理步骤(例如离子交换强化、涂覆、硫酸铵处理等)之前玻璃容器100的组成。在本文所描述的实施方式中,玻璃组合物中的构成成分的层浓度是通过收集穿过在感兴趣区域中的玻璃主体厚度的组合物样品并使用动态二次离子质谱仪来测定。在本文所描述的实施方式中,组成分布从玻璃主体102的内表面104区域采样。采样的区域具有最大 1mm^2 的面积。这种技术产出的玻璃中物质的组成分布为该采样区域距离玻璃主体之内表面的深度的函数。

[0154] 如上文所述形成具有持久层均匀性的玻璃容器通常可以改进玻璃容器的抗脱层性。具体而言,提供组成均匀(即在内部区域中构成成分的浓度极值为在玻璃主体的厚度中点处的相同构成成分的浓度极值 $\pm 20\%$ 内)的内部区域可避免易被浸出的玻璃组合物的构成成分的浓度局部化,进而在这些构成成分从玻璃表面被浸出的事件中减少从玻璃容器的内表面损失的玻璃颗粒。

[0155] 如本文所指出的,处于初形成状态的容器并无涂层(包括施加至玻璃主体的内表面的无机及/或有机涂层)。因此,应当了解的是,玻璃容器的主体由基本上单一的组合物所形成的,该单一组合物从主体的内表面延伸至至少250nm或甚至至少300nm的深度。术语“单一组合物”所指的事实是,与施加于组成相同或不同的另一种材料的涂层材料相比,从内表面延伸进入主体厚度至少250nm或甚至至少300nm深度的玻璃主体部分为单一组成的材料。举例来说,在一些实施方式中,容器的主体可能是由单一玻璃组合物所构成的。在另一个实施方式中,容器的主体可以由层压玻璃所构成,使得主体的内表面具有单一的组合物,该单一组合物从内表面延伸至至少250nm或甚至至少300nm的深度。玻璃容器可以包括从内表面或从内表面下方10nm处延伸至深度至少100nm的内部区域,如上所指出的。此内部区域可以具有持久层均匀性。

[0156] 现在参照图1和图3,本文所描述的玻璃容器也可以在玻璃主体102的内表面104上具有均匀的表面组成,包括在壁、根部及底部部分中。图3示意性绘示出玻璃容器100的壁部分110的部分剖面。玻璃容器100具有延伸于玻璃容器的整个内表面上的表面区域165。表面区域165具有深度 D_{SR} ,深度 D_{SR} 从玻璃容器100的内表面104朝向外表面延伸进入玻璃主体的厚度。因此,应了解的是,表面区域165具有厚度 T_{SR} ,厚度 T_{SR} 等于深度 D_{SR} 。在一些实施方式中,该表面区域从玻璃容器100的内表面104延伸至至少约10nm的深度 D_{SR} 。在一些其它的实施方式中,表面区域165可以延伸至至少约50nm的深度 D_{SR} 。在一些其它的实施方式中,表面区域165可以延伸至从约10nm至约50nm的深度 D_{SR} 。因此,应当了解的是,表面区域165延伸至比内部区域160更浅的深度。表面区域的玻璃组合物具有持久的表面均匀性,该持久的表面

均匀性连同内部区域的深度 D_{SR} 即足以防止玻璃主体在长期接触玻璃容器的内部容积中容纳的溶液之后脱层。

[0157] 在本文描述的实施方式中,词组“持久的表面均匀性”意指在表面区域中离散点处的玻璃组合物的构成成分(例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 等)的浓度与在表面区域中任何第二离散点处的相同构成成分的浓度的差异量不会造成玻璃主体在长期接触玻璃容器内容纳的溶液之后脱层。在本文所描述的实施方式中,当玻璃容器100处于初形成状态时,在表面区域的持久表面均匀性使得对于玻璃容器的内表面104上的离散点而言,在表面区域165中离散点处的每个构成成分的表面浓度极值(即最小或最大值)大于或等于约70%且小于或等于约130%的玻璃容器100内表面104上的表面区域165中任何第二离散点处的相同构成成分的表面浓度极值。举例来说,图3绘示壁部分110的内表面104上的三个离散点(A、B及C)。每个点都与相邻的点间隔至少约3mm。在表面区域165中的点“A”处每个构成成分的表面浓度极值大于或等于约70%且小于或等于约130%的在表面区域165中的点“B”和“C”处相同构成成分的表面浓度极值。当指称容器的根部部分时,离散点可以大约以根部的顶点为中心,且相邻的点沿着容器的底部部分及沿着容器的壁部分位于距离根部的顶点至少3mm处,该点之间的距离由玻璃瓶的半径和侧壁的高度所限制(即侧壁过渡到玻璃瓶肩部的点)。

[0158] 在一些实施方式中,当玻璃容器100处于初形成状态时,在表面区域的持久表面均匀性使得在玻璃容器100的内表面104上的表面区域165中任何离散点处,玻璃组合物的每个构成成分的表面浓度极值大于或等于约75%且小于或等于约125%的玻璃容器100内表面104上的表面区域165中任何第二离散点处的相同构成成分的表面浓度极值。在一些其它的实施方式中,当玻璃容器100处于初形成状态时,在表面区域的持久表面均匀性使得在玻璃容器100的内表面104上的表面区域165中任何离散点处,玻璃组合物的每个构成成分的表面浓度极值大于或等于约80%且小于或等于约120%的玻璃容器100内表面104上的表面区域165中任何第二离散点处的相同构成成分的表面浓度极值。在其它的实施方式中,当玻璃容器100处于初形成状态时,在表面区域的持久表面均匀性使得在玻璃容器100的内表面104上的表面区域165中任何离散点处,玻璃组合物的每个构成成分的表面浓度极值大于或等于约85%且小于或等于约115%的玻璃容器100内表面104上的表面区域165中任何第二离散点处的相同构成成分的表面浓度极值。在本文所描述的实施方式中,表面区域中玻璃组合物的构成成分的表面浓度由光电子能谱法量测。在一些实施方式中,在表面区域中的持久表面均匀性排除存在量小于约2摩尔%的玻璃组合物的构成成分。

[0159] 表面区域165中玻璃构成成分的表面浓度均匀性通常是玻璃组合物从玻璃容器100的内表面104脱层和脱落玻璃颗粒的倾向的指标。当玻璃组合物在表面区域165中具有持久的表面均匀性时(即当在内表面104上表面区域165中离散点处的玻璃构成成分的表面浓度极值为在内表面104上表面区域165中任何第二离散点处的相同构成成分的表面浓度极值 $\pm 30\%$ 内时),则该玻璃组合物具有改进的抗脱层性。

[0160] 现在应当了解的是,本文中所描述的玻璃容器具有持久层均匀性及/或持久表面均匀性,持久层均匀性及持久表面均匀性中每一个皆可改进玻璃容器对脱层的抗性。持久性层均匀性及/或持久表面均匀性不仅存在于玻璃容器的侧壁部分,而且也存在于玻璃容器的根部和底部部分,使得界定内部容积的玻璃容器表面可抗脱层。

[0161] 如以上所指出的,脱层可能会导致在延长接触溶液之后富含二氧化硅的玻璃薄片

释放到玻璃容器内容纳的溶液中。因此,抗脱层性可以在特定条件下、接触溶液之后玻璃容器内容纳的溶液中存在的玻璃微粒的数量为特征。为了评估玻璃容器的长期抗脱层性,利用加速脱层测试。该测试是在经离子交换和未经离子交换的玻璃容器两者上进行。该测试包括在室温下洗涤玻璃容器1分钟,并在约320℃对该容器进行去热源1小时。此后,将20mM的甘氨酸在水中的溶液(pH为10)放在玻璃容器中、填充至80-90%满、封闭玻璃容器以及迅速加热至100℃,然后在压力2大气压、升温速率1度/分钟下从100℃加热至121℃。将玻璃容器和溶液保持在此温度下持续60分钟、以0.5度/分钟的速率冷却至室温以及重复加热循环和持温。然后将玻璃容器加热至50℃,并在高温的状态下保持10天或更多天。加热之后,让玻璃容器从至少18"的距离掉落到坚固的表面上,例如层压砖地,以逐出任何微弱地粘附于玻璃容器内表面的薄片或颗粒。可以适当地缩放掉落的距离,以防止尺寸较大的玻璃瓶在撞击时破裂。

[0162] 之后,分析玻璃容器中容纳的溶液,以确定每升的溶液中存在的玻璃颗粒数量。具体而言,将来自玻璃容器的溶液直接倒入附接于真空吸引的Millipore Isopore膜过滤器(固持在装配中并具有部件#AP1002500和#M000025A0的Millipore#ATTP02500)中心上,以在10-15秒内经由该过滤器抽取5毫升的该溶液。此后,使用另一个5ml的水冲洗,以从过滤介质去除缓冲液残余物。然后通过微分干涉对比显微镜(DIC)在反射模式中计数颗粒薄片,如纽约威利-利斯的光学显微镜和数字成像的基础(Fundamentals of light microscopy and digital imaging.New York:Wiley-Liss)第153-168页的“微分干涉对比(DIC)显微镜和调制对比显微镜”中所描述的。将视野设定为约1.5mm X 1.5mm,并且手动计数大于50微米的颗粒。在每个过滤膜的中心以3X 3的图形进行9个这样的测量,并且图像之间没有重迭。假使分析较大面积的过滤介质,则可以将结果标准化为等效面积(即20.25平方毫米)。使用图像分析程序(MediaCybernetic's ImagePro Plus版本6.1)检查从光学显微镜收集到的图像,以量测和计数存在的玻璃薄片数量。此完成如下:将所有在图像内显得比背景更暗的特征通过简单的灰阶分割醒目显示;然后量测所有醒目显示的特征的长度、宽度、面积及周长中具有长度大于25微米的那些;然后从数据中去除任何明显非玻璃的颗粒;然后将量测数据汇出到电子表格。之后,提取和量测所有长度大于25微米且比背景更亮的特征;测量所有具有长度大于25微米的醒目显示特征的长度、宽度、面积、周长及XY长宽比;从数据去除任何明显非玻璃的颗粒;以及将量测数据附加于电子表格中先前绘制的数据。然后依据特征长度将电子表格中的数据进行排序并依据大小区分成筐。记述的结果是针对长度大于50微米的特征。然后计数这些组中的每一组,并记述每个样品的总数。

[0163] 测试最少100毫升的溶液。因此,可以集中来自多个小容器的溶液,而使溶液的总量达到100mL。对于容积大于10毫升的容器,则重复10个由相同玻璃组合物在相同处理条件下形成的容器的试验测试,并且将10个容器的颗粒计数结果平均,以决定平均颗粒计数。或者,在小容器的情况下,重复10个玻璃瓶的试验测试,分析其中的每一个并将多个试验的颗粒计数平均,以决定每个试验的平均颗粒计数。将多个容器的颗粒计数平均是考虑个别容器的脱层行为中的潜在变化。表1总结了一些用于测试的样品容积和容器数量的非限制性实例:

[0164] 表1:示例性测试样本的表

[0165]

公称玻璃 瓶容量	玻璃瓶 最大容 积	每个玻璃 瓶的最少 溶液	一个试验 中的玻璃 瓶数量	试验次数	总测试 溶液
(ml)	(ml)	(ml)			(ml)
2.0	4.0	3.2	10	4	128
3.5	7.0	5.6	10	2	112
4.0	6.0	4.8	10	3	144
5.0	10.0	8.0	10	2	160
6.0	10.0	8.0	10	2	160
8.0	11.5	9.2	10	2	184
10.0	13.5	10.8	10	1	108
20.0	26.0	20.8	10	1	208
30.0	37.5	30.0	10	1	300
50.0	63.0	50.4	10	1	504

[0166] 应当了解的是,上述测试是用来识别由于脱层而从玻璃容器的内壁脱落的颗粒,而不是来自成形过程而存在容器中的杂质颗粒或由于溶液和玻璃之间反应的结果而从封闭在玻璃容器中的溶液沉淀出的颗粒。具体而言,脱层颗粒与杂质玻璃颗粒之间的差异可以基于颗粒的长宽比(即颗粒的最大长度与颗粒的厚度之比,或最大和最小尺寸之比)。脱层产生形状不规则并且通常最大长度大于约50 μm 但往往大于约200 μm 的颗粒薄片或薄板。薄片的厚度通常大于约100nm,并可能大至约1 μm 。因此,薄片的最小长宽比通常为大于约50。该长宽比可以大于约100,并且有时可以大于约1000。与此相反,杂质玻璃颗粒通常会具有小于约3的低长宽比。因此,在用显微镜观察的过程中,脱层产生的颗粒与杂质颗粒的差异可以基于长宽比。其它常见的非玻璃颗粒包括头发、纤维、金属颗粒、塑料颗粒以及其它污染物,因此可在检视过程中将非玻璃颗粒排除。结果的验证可以通过评估被测试容器的内部区域来完成。经观察,注意到表皮腐蚀/疮孔/薄片去除的证据,如2012年的Journal of Pharmaceutical Sciences (药物科学期刊) 101 (4) 第1378-1384页的“以微分干涉对比显微镜非破坏性检测玻璃瓶内表面形貌 (Nondestructive Detection of Glass Vial Inner Surface Morphology with Differential Interference Contrast Microscopy)”中所述。

[0167] 在本文描述的实施方式中,可以使用加速脱层测试之后存在的大量颗粒来为测试的玻璃瓶组建立脱层因子。在本文描述的实施方式中,加速脱层测试后平均每个试验有少于10个具有最小长度约50 μm 及长宽比大于约50的玻璃颗粒的玻璃容器试验被认为具有脱层因子10。在本文描述的实施方式中,加速脱层测试后平均每个试验有少于9个具有最小长

度约50 μm 及长宽比大于约50的玻璃颗粒的玻璃容器试验被认为具有脱层因子9。在本文描述的实施方式中,加速脱层测试后平均每个试验有少于8个具有最小长度约50 μm 及长宽比大于约50的玻璃颗粒的玻璃容器试验被认为具有脱层因子8。在本文描述的实施方式中,加速脱层测试后平均每个试验有少于7个具有最小长度约50 μm 及长宽比大于约50的玻璃颗粒的玻璃容器试验被认为具有脱层因子7。在本文描述的实施方式中,加速脱层测试后平均每个试验有少于6个具有最小长度约50 μm 及长宽比大于约50的玻璃颗粒的玻璃容器试验被认为具有脱层因子6。在本文描述的实施方式中,加速脱层测试后平均每个试验有少于5个具有最小长度约50 μm 及长宽比大于约50的玻璃颗粒的玻璃容器试验被认为具有脱层因子5。在本文描述的实施方式中,加速脱层测试后平均每个试验有少于4个具有最小长度约50 μm 及长宽比大于约50的玻璃颗粒的玻璃容器试验被认为具有脱层因子4。在本文描述的实施方式中,加速脱层测试后平均每个试验有少于3个具有最小长度约50 μm 及长宽比大于约50的玻璃颗粒的玻璃容器试验被认为具有脱层因子3。在本文描述的实施方式中,加速脱层测试后平均每个试验有少于2个具有最小长度约50 μm 及长宽比大于约50的玻璃颗粒的玻璃容器试验被认为具有脱层因子2。在本文描述的实施方式中,加速脱层测试后平均每个试验有少于1个具有最小长度约50 μm 及长宽比大于约50的玻璃颗粒的玻璃容器试验被认为具有脱层因子1。在本文描述的实施方式中,加速脱层测试后每个试验有0个具有最小长度约50 μm 及长宽比大于约50的玻璃颗粒的玻璃容器试验被认为具有脱层因子0。因此,应当了解的是,脱层因子愈小,则玻璃容器的抗脱层性愈佳。在本文描述的实施方式中,玻璃容器具有10或更小(即脱层因子为3、2、1或0)的脱层因子。

[0168] 通过从玻璃组合物形成玻璃容器而获得具有上述特征(即在内表面上和穿过厚度的均匀组合物以及抗脱层性)的玻璃容器,其中该玻璃组合物的构成成分在从玻璃原料将玻璃容器重新成形为所需的容器形状所需的温度下形成具有较低蒸气压的物质(即低挥发性物质)。因为这些构成成分在重新成形温度下形成具有较低蒸气压的物质,所以构成成分较不可能从玻璃表面挥发和蒸发,从而在玻璃容器的内部上并穿过玻璃容器的厚度形成表面组成均匀的玻璃容器。

[0169] 除了例如通过DIN 12116标准、ISO 695标准、ISO 719标准以及ISO 720标准所测定的化学上耐降解并抗降解以及具有改进的抗脱层性之外,本文中描述的玻璃容器还包括可改善玻璃容器的抗摩擦损伤性的耐热涂层。该涂层在高温下为热稳定的,因此适用于在填充之前需进行高温处理的药物包装。

[0170] 参照图1和图4,耐热涂层120位于玻璃容器100的外表面106上。在一些实施方式中,耐热涂层120可以包含与玻璃容器100的外表面106直接接触的偶联剂层180,而且耐热涂层120可以进一步包含与偶联剂层180直接接触的低摩擦层170。然而,应当了解的是,在一些实施方式中,耐热涂层120可以不包括偶联剂层180,并且低摩擦层170可以与玻璃容器100的外表面106直接接触。在一些实施方式中,耐热涂层120为2013年2月28日提出申请并且标题为“具有低摩擦涂层的玻璃制品(Glass Articles With Low Friction Coatings)”的美国专利申请序号第13/780,740号中描述的涂层,以引用方式将该申请的全部内容并入本文中。

[0171] 一搬来说,可以将耐热涂层施加到玻璃制品的表面,该玻璃制品例如可用来作为药物包装的容器。该耐热涂层可以提供优异的性质给涂覆的玻璃制品,例如减小的摩擦系

数和提高的抗损伤性。减小的摩擦系数可以通过减少对玻璃的摩擦损伤来赋予玻璃制品改进的强度和耐久性。另外,该耐热涂层可以在曝露于高温和其它条件(例如在用于包装药物的包装和包装前步骤过程中经历的,例如去热源、高压釜处理等)之后保持前述的改进强度和耐久性特性。因此,该耐热涂层和具有该耐热涂层的玻璃制品是热稳定的。

[0172] 该耐热涂层通常可以包含偶联剂和聚合物化学组合物,该偶联剂例如硅烷,该聚合物化学组合物例如聚酰亚胺。在一些实施方式中,可以将该偶联剂置于位于玻璃制品表面上的偶联剂层中,并且可以将该聚合物化学组合物置于位于该偶联剂层上的低摩擦层中。因此,应当了解的是,该低摩擦层包含聚合物化学组合物。在其它的实施方式中,可以将该偶联剂和该聚合物化学组合物混合于单一层中,以形成该耐热涂层。

[0173] 图1示意性绘示具有耐热涂层120的玻璃容器100的剖面图。耐热涂层120在玻璃主体102的外表面106的至少一部分上。在一些实施方式中,耐热涂层120可以大致上位于玻璃主体102的整个外表面106上。耐热涂层120具有外部表面122和玻璃主体接触表面124,玻璃主体接触表面124在玻璃主体102与耐热涂层120的界面。耐热涂层120可以粘附于玻璃主体102的外表面106。

[0174] 现在参照图1和图4,在一个实施方式中,耐热涂层120包含双层的结构。图4图示玻璃容器100的剖面图,其中该耐热涂层包含低摩擦层170和偶联剂层180。聚合物化学组合物可以被包含于低摩擦层170,并且偶联剂可以被包含于偶联剂层180。偶联剂层180可以与壁部分110的外表面106直接接触。低摩擦层170可以与偶联剂层180直接接触,并且可以形成耐热涂层120的外部表面122。在一些实施方式中,偶联剂层180粘附于壁部分110,并且低摩擦层170在界面粘附于偶联剂层180。然而,应当了解的是,在一些实施方式中,耐热涂层120可以不包括偶联剂,并且该聚合物化学组合物可以置于与壁部分110的外表面106直接接触的低摩擦层170中。在另一个实施方式中,该聚合物化学组合物和偶联剂可以实质上被混合于单一层中。在一些其它的实施方式中,该低摩擦层可以位于该偶联剂层上方,表示低摩擦层170是在相对于偶联剂层180和玻璃容器100的壁部分110的外部层中。如本文中使用的,第一层位于第二层的“上方”表示该第一层可以与该第二层直接接触或与该第二层分隔,例如有第三层位于该第一和第二层之间。

[0175] 现在参照图5,在一个实施方式中,耐热涂层120可以进一步包含位于偶联剂层180和低摩擦层170之间的界面层190。界面层190可以包含低摩擦层170中的一或更多种化学组合物,低摩擦层170中的一或更多种化学组合物与偶联剂层180中的一或更多种化学组合物连接。在此实施方式中,偶联剂层与低摩擦层的界面形成聚合物化学组合物和偶联剂之间发生键结的界面层190。然而,应了解的是,在一些实施方式中,在偶联剂层180与低摩擦层170的界面可以没有明显的层,其中聚合物和偶联剂彼此化学键结,如以上参照图4所述。

[0176] 施加于玻璃主体102的耐热涂层120可以具有小于约100 μm 或甚至小于或等于约1 μm 的厚度。在一些实施方式中,耐热涂层120的厚度可以小于或等于约100nm厚。在其它的实施方式中,耐热涂层120可以小于约90nm厚、小于约80nm厚、小于约70nm厚、小于约60nm厚、小于约50nm厚或甚至小于约25nm厚。在一些实施方式中,耐热涂层120在整个玻璃主体102上的厚度可能并不均匀。举例来说,由于玻璃主体102与一或更多种形成耐热涂层120的涂覆溶液接触的过程,玻璃容器100在某些区域可以具有较厚的耐热涂层120。在一些实施方式中,耐热涂层120可以具有不均匀的厚度。举例来说,玻璃容器100的不同区域可以具有不

同的涂层厚度,此可促进对选择区域的保护。

[0177] 在包括至少两层(例如低摩擦层170、界面层190及/或偶联剂层180)的实施方式中,每一层可以具有小于约100 μm 或甚至小于或等于约1 μm 的厚度。在一些实施方式中,每一层的厚度可以小于或等于约100nm。在其它的实施方式中,每一层可以小于约90nm厚、小于约80nm厚、小于约70nm厚、小于约60nm厚、小于约50nm厚或甚至小于约25nm厚。

[0178] 如本文中指出的,在一些实施方式中,耐热涂层120包含偶联剂。该偶联剂可以改进聚合物化学组合物对玻璃主体102的粘附或粘结,并且该偶联剂通常被置于玻璃主体102和聚合物化学组合物之间或与该聚合物化学组合物混合。本文中使用的粘附指耐热涂层在施加于玻璃容器的处理(例如热处理)之前和之后的粘附或粘结强度。热处理包括但不限于高压釜处理、去热源、冷冻干燥等。

[0179] 在一个实施方式中,该偶联剂可以包含至少一硅烷化学组合物。本文中使用的“硅烷”化学组合物为任何包含硅烷部分(包括功能性有机硅烷)以及在水溶液中由硅烷形成的硅醇的化学组合物。该偶联剂的硅烷化学组合物可以是芳香的或脂族的。在一些实施方式中,该至少一硅烷化学组合物可以包含胺部分,例如伯胺部分或仲胺部分。此外,该偶联剂可以包含该种硅烷的水解产物及/或低聚物,例如一或更多种由该一或更多种硅烷化学组合物形成的硅倍半氧烷化学组合物。该硅倍半氧烷化学组合物可以包含全笼结构、部分笼结构或无笼结构。

[0180] 该偶联剂可以包含任何数量的不同化学组合物,例如一种化学组合物、两种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。在一个实施方式中,该偶联剂可以包含以下至少一种:(1)第一硅烷化学组合物、该第一硅烷化学组合物的水解产物或该第一硅烷化学组合物的低聚物,以及(2)由至少该第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物的低聚作用形成的化学组合物。在另一个实施方式中,该偶联剂包含第一和第二硅烷。本文中使用的“第一”硅烷化学组合物和“第二”硅烷化学组合物为具有不同化学组成的硅烷。该第一硅烷化学组合物可以为芳香的或脂族的化学组合物、可以选择性地包含胺部分以及可以选择性地为烷氧硅烷。同样地,该第二硅烷化学组合物可以为芳香的或脂族的化学组合物、可以选择性地包含胺部分以及可以选择性地为烷氧硅烷。

[0181] 举例来说,在一个实施方式中,只有施加一种硅烷化学组合物作为偶联剂。在这样的实施方式中,该偶联剂可以包含硅烷化学组合物、该硅烷化学组合物的水解产物或该硅烷化学组合物的低聚物。

[0182] 在另一个实施方式中,可以施加多种硅烷化学组合物作为偶联剂。在这样的实施方式中,偶联剂可以包含以下至少一种:(1)该第一硅烷化学组合物和该第二硅烷化学组合物的混合物,以及(2)由至少该第一硅烷化学组合物和该第二硅烷化学组合物的低聚作用形成的化学组合物。

[0183] 参照上述实施方式,该第一硅烷化学组合物、第二硅烷化学组合物或两者皆可以为芳香化学组合物。如本文中使用的,芳香化学组合物含有一或更多种苯系列和相关有机部分的六碳环特征。该芳香硅烷化学组合物可以为烷氧硅烷,例如但不限于二烷氧硅烷化学组合物、该二烷氧硅烷化学组合物的水解产物或该二烷氧硅烷化学组合物的低聚物或三烷氧硅烷化学组合物、该三烷氧硅烷化学组合物的水解产物或该三烷氧硅烷化学组合物的

低聚物。在一些实施方式中,该芳香硅烷可以包含胺部分,而且该芳香硅烷可以为包含胺部分的烷氧硅烷。在另一个实施方式中,该芳香硅烷化学组合物可以为芳香烷氧硅烷化学组合物、芳香酰氧硅烷化学组合物、芳香卤素硅烷化学组合物或芳香氨基硅烷化学组合物。在另一个实施方式中,该芳香硅烷化学组合物可以选自下组: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、酰氧、卤素或氨基硅烷。举例来说,该芳香烷氧硅烷可以为(但不限于)氨基苯基三甲氧硅烷(本文中有时指称为“APhTMS”)、氨基苯基二甲氧硅烷、氨基苯基三乙氧硅烷、氨基苯基二乙氧硅烷、3-(间-氨基苯氧基)丙基三甲氧硅烷、3-(间-氨基苯氧基)丙基二甲氧硅烷、3-(间-氨基苯氧基)丙基三乙氧硅烷、3-(间-氨基苯氧基)丙基二乙氧硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧硅烷、N-苯基氨基丙基二甲氧硅烷、N-苯基氨基丙基三乙氧硅烷、N-苯基氨基丙基二乙氧硅烷、其水解产物或其低聚化学组合物。在示例性的实施方式中,该芳香硅烷化学组合物可以为氨基苯基三甲氧硅烷。

[0184] 再次参照上述实施方式,该第一硅烷化学组合物、第二硅烷化学组合物或两者皆可以为脂族化学组合物。如本文中使用的,脂族化学组合物为非芳香族的,例如具有开环结构的化学组合物,例如但不限于烷类、烯类以及炔类。举例来说,在一些实施方式中,该偶联剂可以包含烷氧硅烷的化学组合物并且可以是脂族的烷氧硅烷,例如但不限于二烷氧硅烷化学组合物、该二烷氧硅烷化学组合物的水解产物或该二烷氧硅烷化学组合物的低聚物,或三烷氧硅烷化学组合物、该三烷氧硅烷化学组合物的水解产物或该三烷氧硅烷化学组合物的低聚物。在一些实施方式中,该脂族硅烷可以包含胺部分,而且该脂族硅烷可以是包含胺部分的烷氧硅烷,例如氨基烷基三烷氧硅烷。在一个实施方式中,脂族硅烷化学组合物可以选自下组: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、酰氧、卤素或氨基硅烷、其水解产物或其低聚物。氨基烷基三烷氧硅烷包括但不限于3-氨基丙基三甲氧硅烷(本文中有时指称为“GAPS”)、3-氨基丙基二甲氧硅烷、3-氨基丙基三乙氧硅烷、3-氨基丙基二乙氧硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二甲氧硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二乙氧硅烷、其水解产物以及其低聚化学组合物。在其它的实施方式中,该脂族烷氧硅烷化学组合物可以不含胺部分,例如烷基三烷氧硅烷或烷基二烷氧硅烷。这种烷基三烷氧硅烷或烷基二烷氧硅烷包括但不限于乙烯基三甲氧硅烷、乙烯基二甲氧硅烷、乙烯基三乙氧硅烷、乙烯基二乙氧硅烷、甲基三甲氧硅烷、甲基二甲氧硅烷、甲基三乙氧硅烷、甲基二乙氧硅烷、其水解产物或其低聚化学组合物。在示例性的实施方式中,该脂族硅烷化学组合物为3-氨基丙基三甲氧硅烷。

[0185] 已经发现的是,由不同化学组合物的组合(特别是硅烷化学组合物的组合)形成偶联剂可以改进耐热涂层120的热稳定性。举例来说,已经发现的是,芳香硅烷和脂族硅烷的组合(例如上述的那些)改进了耐热涂层的热稳定性,从而产生在高温热处理之后可保持其机械性质的涂层,该机械性质例如摩擦系数和粘附性能。因此,在一个实施方式中,该偶联剂包含芳香硅烷和脂族硅烷的组合。在这些实施方式中,脂族硅烷对芳香硅烷的比例(脂族:芳香)可以从约1:3至约1:0.2。假使该偶联剂包含二种或更多的化学组合物,例如至少脂族硅烷和芳香硅烷,则该两种化学组合物的重量比可以是任何的比例,例如第一硅烷化学组合物对第二硅烷化学组合物的重量比(第一硅烷:第二硅烷)为约0.1:1至约10:1。举例

来说,在一些实施方式中,该比例可以从0.5:1至约2:1,例如2:1、1:1、0.5:1。在一些实施方式中,该偶联剂可以包含多种脂族硅烷及/或多种芳香硅烷的组合,可在一个或多个步骤中将该多种脂族硅烷及/或多种芳香硅烷的组合施加于玻璃容器,并且可以使用或不使用有机或无机填充剂。在一些实施方式中,该偶联剂包含低聚物,例如由脂族和芳香硅烷两者所形成的硅倍半氧烷。

[0186] 在示例性的实施方式中,该第一硅烷化学组合物为芳香硅烷化学组合物,并且该第二硅烷化学组合物为脂族硅烷化学组合物。在一个示例性的实施方式中,该第一硅烷化学组合物为包含至少一胺部分的芳香烷氧硅烷化学组合物,并且该第二硅烷化学组合物为包含至少一胺部分的脂族烷氧硅烷化学组合物。在另一个示例性的实施方式中,该偶联剂包含一或多种硅烷化学组合物的低聚物,其中该低聚物为硅倍半氧烷化学组合物,并且该硅烷化学组合物中的至少一种包含至少一芳香部分和至少一胺部分。在一个特定的示例性实施方式中,该第一硅烷化学组合物为氨基苯基三甲氧硅烷,并且该第二硅烷化学组合物为3-氨基丙基三甲氧硅烷。芳香硅烷对脂族硅烷的比例可以为约1:1。在另一个特定的示例性实施方式中,该偶联剂包含由氨基苯基三甲氧和3-氨基丙基三甲氧所形成的低聚物。在另一个实施方式中,该偶联剂可以包含氨基苯基三甲氧和3-氨基丙基三甲氧的混合物以及由氨基苯基三甲氧和3-氨基丙基三甲氧所形成的低聚物两者。

[0187] 在另一个实施方式中,该偶联剂可以包含的化学组合物为氨基烷基硅倍半氧烷。在一个实施方式中,该偶联剂包含氨基丙基硅倍半氧烷 (APS) 低聚物 (可向Gelest (歌乐思公司) 购得,为一水溶液)。

[0188] 在一个实施方式中,该芳香硅烷化学组合物为氯硅烷化学组合物。

[0189] 在另一个实施方式中,该偶联剂可以包含的化学组合物为氨基烷氧硅烷的水解类似物,例如但不限于(3-氨基丙基)硅烷三醇、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-硅烷三醇及/或其混合物。

[0190] 在另一个实施方式中,该偶联剂可以为无机材料,例如金属及/或陶瓷膜。用于作为该偶联剂的适当无机材料的非限制性实例包括钛酸盐、锆酸盐、锡、钛及/或其氧化物。

[0191] 在一个实施方式中,通过沉浸过程与稀释的偶联剂接触而将该偶联剂施加于玻璃主体102的外表面106。当施加于玻璃主体102时可以将该偶联剂混合于溶剂中。在另一个实施方式中,可以通过喷洒或其它适当的手段来将偶联剂施加于玻璃主体102。然后可以在120℃左右干燥具有偶联剂的玻璃主体102约15分钟,或任何足以适当地释放存在壁部分110的外表面106上的水及/或其它有机溶剂的时间和温度。

[0192] 参照图4,在一个实施方式中,该偶联剂在玻璃容器上作为偶联剂层180,并且作为溶液被施加,该溶液包含约0.5重量%的第一硅烷和约0.5重量%的第二硅烷(总共1重量%的硅烷)并且与水 and 有机溶剂中的至少一种混合,该有机溶剂例如但不限于甲醇。然而,应当了解的是,该溶液中的总硅烷浓度可以大于或小于约1重量%,例如从约0.1重量%至约10重量%、从约0.3重量%至约5.0重量%或从约0.5重量%至约2.0重量%。举例来说,在一个实施方式中,有机溶剂对水的重量比(有机溶剂:水)可以从约90:10至约10:90,而且在一个实施方式中可以为约75:25。硅烷对溶剂的重量比可能会影响偶联剂层的厚度,其中在偶联剂溶液中提高的硅烷化学组合物百分比可以增加偶联剂层180的厚度。然而,应当了解的是,其它变量也可能会影响偶联剂层180的厚度,例如但不限于浸涂过程的具体细节,例如

离开浴的拉提速度。举例来说,较快的拉提速度可能会形成较薄的偶联剂层180。

[0193] 在另一个实施方式中,可以以包含0.1体积%市购可得的氨基丙基硅倍半氧烷低聚物的溶液施加偶联剂层180。也可以使用其它浓度的偶联剂层溶液,包括但不限于0.01-10.0体积%的氨基丙基硅倍半氧烷低聚物溶液。

[0194] 如本文中指出的,耐热涂层的低摩擦层包括聚合物化学组合物。该聚合物化学组合物可以是热稳定的聚合物或聚合物的混合物,例如但不限于聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚砜、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、聚酰胺、聚苯、聚苯并噻唑、聚苯并噁唑、聚双噻唑以及含与不含有机或无机填充剂的聚芳香杂环聚合物。该聚合物化学组合物可以由其它热稳定的聚合物形成,例如在从200℃至400℃的温度范围中(包括250℃、300℃以及350℃)不降解的聚合物。这些聚合物可以含或不含偶联剂被施加。

[0195] 在一个实施方式中,该聚合物化学组合物为聚酰亚胺化学组合物。假使耐热涂层120包含聚酰亚胺,则该聚酰亚胺组合物可以得自聚酰胺酸,该聚酰胺酸是于溶液中通过单体的聚合所形成的。一种这样的聚酰胺酸为Novastrat®800(可向NeXolve(耐科思富公司)购得)。固化步骤将聚酰胺酸酰亚胺化而形成聚酰亚胺。该聚酰胺酸可以由二胺单体(例如二胺)与酸酐单体(例如二酐)反应所形成。如本文中所使用的,将聚酰亚胺单体描述为二胺单体和二酐单体。然而,应当了解的是,虽然二胺单体包含两个胺部分,但在以下的描述中,任何包含至少两个胺部分的单体皆可适用于作为二胺单体。类似地,应当了解的是,虽然二酐单体包含两个酐部分,但在以下的描述中,任何包含至少两个酐部分的单体皆可适用于作为二酐单体。酐单体的酐部分和二胺单体的胺部分之间的反应形成了聚酰胺酸。因此,如本文中使用的,由特定单体的聚合作用所形成的聚酰亚胺化学组合物指在由那些特定单体所形成的聚酰胺酸的酰亚胺化之后形成的聚酰亚胺。一般来说,总酸酐单体与二胺单体的摩尔比可以为约1:1。虽然聚酰亚胺可以仅由两种不同的化学组合物(一种酸酐单体和一种二胺单体)所形成,但至少一酸酐单体可以被聚合并且至少一种二胺单体可以被聚合而形成聚酰亚胺。举例来说,一种酸酐单体可以与两种不同的二胺单体聚合。可以使用任何数量的单体物质组合。此外,一种酸酐单体对不同酸酐单体的比例或者一或更多种二胺单体对不同二胺单体的比例可以为任何的比例,例如介于约1:0.1至0.1:1之间,例如约1:9、1:4、3:7、2:3、1:1、3:2、7:3、4:1或1:9。

[0196] 与二胺单体一起形成聚酰亚胺的酸酐单体可以包含任何的酸酐单体。在一个实施方式中,该酸酐单体包含二苯甲酮结构。在示例性实施方式中,二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐可以为形成聚酰亚胺的酸酐单体中的至少一种。在其它的实施方式中,该二胺单体可以具有蒽结构、菲结构、芘结构或并五苯结构,包括上述二酐经取代形式。

[0197] 与酸酐单体一起形成聚酰亚胺的二胺单体可以包含任何的二胺单体。在一个实施方式中,该二胺单体包含至少一芳香环部分。图6和图7图示二胺单体的实例,该二胺单体与一或更多个选定的酸酐单体可以形成包含聚合物化学组合物的聚酰亚胺。该二胺单体可以具有将两个芳香环部分连接在一起的一或更多个碳分子,如图7所图示,其中图7的R对应于包含一或更多个碳原子的烷基部分。或者,该二胺单体可以具有两个直接连接而未被至少一碳分子分开的芳香环部分,如图6所图示。该二胺单体可以具有一或更多个烷基部分,如在图6和图7中以R'和R''表示。举例来说,在图6和图7中,R'和R''可以表示连接到一或更多个芳香环部分的烷基部分,例如甲基、乙基、丙基或丁基部分。举例来说,该二胺单体可以具有

两个芳香环部分,其中每个芳香环部分具有连接到其上的烷基部分和相邻的连接到该芳香环部分的胺部分。应当了解的是,在图6和图7中,R'和R''可以是相同的化学部分或可以是不同的化学部分。或者,在图6和图7中的R'及/或R''可以表示完全没有原子。

[0198] 二胺单体的两种不同的化学组合物可以形成聚酰亚胺。在一个实施方式中,第一二胺单体包含两个芳香环部分,该两个芳香环部分直接相连,而且未被连接的碳分子分隔,以及第二二胺单体包含两个芳香环部分,该两个芳香环部分以至少一个连接该两个芳香环部分的碳分子连接。在一个示例性实施方式中,该第一二胺单体、该第二二胺单体以及酸酐单体的摩尔比(第一二胺单体:第二二胺单体:酸酐单体)为约0.465:0.035:0.5。然而,该第一二胺单体和该第二二胺单体的比例可能会在约0.01:0.49至约0.40:0.10的范围中变化,而酸酐单体的比例保持在约0.5。

[0199] 在一个实施方式中,聚酰亚胺组合物由至少一第一二胺单体、第二二胺单体以及酸酐单体的聚合作用形成的,其中该第一和第二二胺单体是不同的化学组合物。在一个实施方式中,酸酐单体为二苯甲酮,该第一二胺单体包含两个直接键结在一起的芳香环,以及该第二二胺单体包含两个以至少一碳分子键结在一起的芳香环,该碳分子连接该第一和第二二芳香环。该第一二胺单体、该第二二胺单体以及该酸酐单体的摩尔比(第一二胺单体:第二二胺单体:酸酐单体)为约0.465:0.035:0.5。

[0200] 在示例性的实施方式中,该第一二胺单体为邻-联甲苯胺,该第二二胺单体为4,4'-亚甲基-双(2-甲基苯胺),以及该酸酐单体为二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐。该第一二胺单体、该第二二胺单体以及该酸酐单体可以具有约0.465:0.035:0.5的摩尔比(第一二胺单体:第二二胺单体:酸酐单体)。

[0201] 在一些实施方式中,该聚酰亚胺可以由以下一或更多种的聚合作用所形成:双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、环戊烷-1,2,3,4-四羧酸1,2;3,4-二酐、二环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、4arH,8acH)-十氢-1t,4t:5c,8c-二甲撑萘-2t,3t,6c,7c-四羧酸2,3:6,7-二酐、2c,3c,6c,7c-四羧酸2,3:6,7-二酐、5-内-羧甲基双环[2.2.1]-庚烷-2-外,3-外,5-外-三羧酸2,3:5,5-二酐、5-(2,5-二氧代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、双(氨基甲基)双环[2.2.1]庚烷的异构体、或4,4'-亚甲基双(2-甲基环己胺)、均苯四酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-联苯二酐(4,4'-BPDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮二酐(4,4'-BTDA)、3,3',4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(4,4'-ODPA)、1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐(4,4'-HQDPA)、1,3-双(2,3-二羧基-苯氧基)苯二酐(3,3'-HQDPA)、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基苯基)-异亚丙基二酐(4,4'-BPADA)、4,4'-(2,2,2-三氟-1-五氟苯基亚乙基)二邻苯二甲酸二酐(3FDA)、4,4'-氧二苯胺(Oxydianiline,ODA)、间苯二胺(MPD)、对苯二胺(PPD)、间甲苯二胺(TDA)、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯(1,4,4-APB)、3,3'-(间-亚苯基双(氧))二苯胺(APB)、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷(DMMDA)、2,2'-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷(BAPP)、1,4-环己二胺2,2'-双[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)-1,3,3-三甲基林丹(DAPI)、马来酸酐(MA)、柠康酸酐(CA)、纳迪克酸酐(Nadic anhydride)(NA)、4-(苯乙炔基)-1,2-苯二羧酸酐(PEPA)、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺(DABA)、4,4'-(六氟异亚丙基)二-邻苯二甲酸酐(6-FDA)、均苯四酸二酐、二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐、茱-3,4,9,10-四羧酸二酐、4,4'-氧代二邻苯二甲酸酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二

甲酸酐、4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧)双(邻苯二甲酸酐)、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、以及美国专利第7,619,042号、美国专利第8,053,492号、美国专利第4,880,895号、美国专利第6,232,428号、美国专利第4,595,548号、W0公开第2007/016516号、美国专利公开第2008/0214777号、美国专利第6,444,783号、美国专利第6,277,950号以及美国专利第4,680,373号中描述的那些材料。图8绘示可用于形成施加到玻璃主体102的聚酰亚胺涂层的一些适当单体的化学结构。在另一个实施方式中,形成聚酰亚胺的聚酰胺酸溶液可以包含聚(均苯四酸二酐-共-4,4'-氧代二苯胺)酰胺酸(可向Aldrich(奥尔德里奇公司)购得)。

[0202] 在另一个实施方式中,该聚合物化学组合物可以包含氟聚合物。该氟聚合物可以是两种单体被高度氟化的共聚物。该氟聚合物的一些单体可以是氟乙烯。在一个实施方式中,该聚合物化学组合物包含无定形的氟聚合物,例如但不限于特氟隆AF(购自杜邦公司(DuPont))。在另一个实施方式中,该聚合物化学组合物包含全氟烷氧(PFA)树脂颗粒,例如但不限于特氟隆PFA TE-7224(购自杜邦公司)。

[0203] 在另一个实施方式中,该聚合物化学组合物可以包含有机硅树脂。该有机硅树脂可以是高度分支的3维聚合物,由分支的、笼状的、具有通式 $R_nSi(X)_mO_y$ 的低聚硅氧烷所形成,其中R为非反应性取代基,通常是甲基或苯基,并且X为OH或H。虽然不希望被理论所束缚,但据信,树脂的固化经由Si-OH部分的缩合反应而发生,并形成Si-O-Si键。硅树脂可以具有四种可能的官能性硅氧烷单体单元中的至少一种,其中包括M-树脂、D-树脂、T-树脂、以及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 $RSiO_3$ 的树脂以及Q-树脂是指具有通式 SiO_4 (熔融石英)的树脂。在一些实施方式中,树脂由D和T单元(DT树脂)或M和Q单元(MQ树脂)所制成的。在其它的实施方式中,也可使用其它的组合(MDT、MTQ、QDT)。

[0204] 在一个实施方式中,该聚合物化学组合物包含苯基甲基有机硅树脂,因为苯基甲基有机硅树脂相较于甲基或苯基有机硅树脂具有较高的热稳定性。在该聚合物化学组合物中,有机硅树脂中的苯基对甲基部分之比可以改变。在一个实施方式中,苯基对甲基的比值为约1.2。在另一个实施方式中,苯基对甲基的比值为约0.84。在其它的实施方式中,苯基对甲基部分的比值可以为约0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.3、1.4或1.5。在一个实施方式中,该有机硅树脂为DC 255(可购自道康宁(Dow Corning)公司)。在另一个实施方式中,该有机硅树脂为DC806A(可购自道康宁公司)。在其它的实施方式中,该聚合物化学组合物可包含任何DC系列的树脂(可购自道康宁公司)及/或Hardsil系列AP和AR树脂(可购自Gelest)。可以在不使用偶联剂或使用偶联剂下使用该有机硅树脂。

[0205] 在另一个实施方式中,该聚合物化学组合物可以包含以硅倍半氧烷为基础的聚合物,例如但不限于T-214(可购自Honeywell(霍尼韦尔)公司)、SST-3M01(可购自Gelest)、POSS Imiclear(可购自Hybrid Plastics(混合塑料)公司)以及FOX-25(可购自道康宁公司)。在一个实施方式中,该聚合物化学组合物可以包含硅烷醇部分。

[0206] 再次参照图1和图4,可在多阶段过程中施加耐热涂层120,其中使玻璃主体102与偶联剂溶液接触以形成偶联剂层180(如上所述)并且干燥,然后例如通过沉浸过程与聚合物化学组合物溶液接触,例如聚合物或聚合物前体溶液,或者,该聚合物化学组合物层170可以通过喷洒或其它适当的手段施加并干燥,然后在高温固化。或者,假使不使用偶联剂层

180,则可以直接将低摩擦层170的聚合物化学组合物施加到玻璃主体102的外表面106。在另一个实施方式中,可以将该聚合物化学组合物和偶联剂混合于耐热涂层120中,并且可以在单一个涂覆步骤中将包含聚合物化学组合物和偶联剂的溶液施加到玻璃主体102。

[0207] 在一个实施方式中,该聚合物化学组合物包含聚酰胺亚胺,其中聚酰胺酸溶液被施加于偶联剂层180。在其它的实施方式中,可以使用聚酰胺酸衍生物,例如聚酰胺酸盐、聚酰胺酸酯等。在一个实施方式中,该聚酰胺酸溶液可以包含1体积%的聚酰胺酸和99体积%的有机溶剂的混合物。该有机溶剂可以包含甲苯和以下至少一种的混合物:N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)以及1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂或其混合物。在一个实施方式中,该有机溶剂溶液包含约85体积%的DMAc、DMF及NMP中的至少一种以及约15体积%的甲苯。然而,也可以使用其它适合的有机溶剂。然后可以在150℃左右干燥玻璃容器100持续约20分钟,或者使用任何足以充分释放存在于耐热涂层120中的有机溶剂的时间和温度。

[0208] 在层迭的耐热涂层实施方式中,在使玻璃主体102与偶联剂接触以形成偶联剂层180以及与聚酰胺酸溶液接触以形成低摩擦层170之后,可以使玻璃容器100在高温下进行固化。玻璃容器100可以在300℃下固化持续约30分钟或更少,或者可以在高于300℃的温度下固化,例如至少320℃、340℃、360℃、380℃或400℃下持续较短的时间。据信,不受理论的约束,固化步骤通过羧酸部分和酰胺部分的反应而酰亚胺化低摩擦层170中的聚酰胺酸,以形成包含聚酰亚胺的低摩擦层170。固化也可促进聚酰亚胺和偶联剂之间的键结。然后使玻璃容器100冷却至室温。

[0209] 此外,不受限制所约束,据信偶联剂、聚合物化学组合物或两者的固化可驱离挥发性材料,例如水和其它有机分子。因此,当对象(若用来作为容器)被热处理(例如去热源)或与材料接触(其中该制品作为包装,例如药物包装)时,这些在固化过程中释放的挥发性材料是不存在的。应当了解的是,本文所描述的固化过程是与本文所述的其它加热处理不同的加热处理,本文所述的其它加热处理例如那些与药物包装产业的过程相似或相同的加热处理,例如去热源或用于界定热稳定性的加热处理,如本文中所述。

[0210] 在一个实施方式中,偶联剂包含硅烷化学组合物,例如烷氧硅烷,硅烷化学组合物可以改善聚合物化学组合物对玻璃主体的粘附性。不受理论的约束,据信烷氧硅烷分子在水中迅速水解而形成孤立的单体、环状低聚物以及大的分子内环。在各种实施方式中,物质主导的控制可以通过硅烷种类、浓度、pH、温度、储存条件以及时间来确定。举例来说,在低浓度的水溶液中氨基丙基三烷氧硅烷(APS)可以是稳定的并形成三硅烷醇单体和非常低分子量的低聚环。

[0211] 据信,仍然不受理论的约束,一或更多种硅烷化学组合物对玻璃主体的反应可能涉及多个步骤。如图9所示,在一些实施方式中,在硅烷化学组合物水解之后,可以形成反应性的硅烷醇部分,该反应性的硅烷醇部分可以与其它硅烷醇部分缩合,例如在基板(例如玻璃主体)表面上的那些。在第一和第二可水解部分水解之后,可以引发缩合反应。在一些实施方式中,可以通过使用新鲜的溶液、醇溶剂、稀释以及通过小心选择pH的范围来控制自缩合的倾向。举例来说,硅烷三醇在pH值为3-6下是最稳定的,但在pH值为7-9.3下会迅速缩合,而且硅烷醇单体的部分缩合可以产生硅倍半氧烷。如图9所图示,所形成的物质的硅烷醇部分可以在基板上与硅烷醇部分形成氢键,而且在干燥或固化过程中,可以与基板形成

共价键,并消除水。举例来说,适度的固化周期(110℃,15分钟)可以留下以游离形式存在的硅烷醇部分,以及任何的硅烷有机官能度可与随后的顶涂键结,而提供改进的粘附性。

[0212] 在一些实施方式中,该偶联剂的一或更多种硅烷化学组合物可以包含胺部分。仍然不受理论的约束,据信此胺部分可作为水解和共缩聚中的碱催化剂,并增强具有胺部分的硅烷在玻璃表面上的吸附率。该胺部分也可以在水溶液中形成高的pH值(9.0-10.0),这使玻璃表面处于良好的状态,并提高表面硅烷醇部分的密度。与水 and 质子性溶剂的强相互作用可保持具有胺部分化学组合物(例如APS)的硅烷的溶解性和稳定性。

[0213] 在示例性实施方式中,玻璃主体内可以包含经离子交换的玻璃,并且该偶联剂可以是硅烷。在一些实施方式中,耐热涂层对经离子交换玻璃主体的粘附性可能会比耐热涂层对非经离子交换玻璃主体的粘附性强。据信,不受理论的约束,经离子交换玻璃的几个方面中任何一种皆可促进键结及/或粘附性,与非经离子交换玻璃相比。首先,经离子交换玻璃可以具有增强的化学/水解稳定性,这可能会影响偶联剂及/或偶联剂粘附于玻璃表面的稳定性。非经离子交换玻璃通常具有较差的水解稳定性,并且在潮湿及/或高温条件下,碱金属会迁移出玻璃主体而到达玻璃表面和偶联剂层(若存在的话)的界面,或甚至迁移进入偶联剂层(若存在的话)。假使碱金属迁移(如上所述)并且pH有变化,则Si-O-Si键在玻璃/偶联剂层界面或在偶联剂层本身中的水解可能会弱化偶联剂的机械性质或对玻璃的粘附性。其次,当经离子交换玻璃在高温下(例如400℃至450℃)曝露于强氧化剂浴(例如亚硝酸钾浴)并移出时,玻璃表面上的有机化学组合物被移除,使得该玻璃表面特别适用于硅烷偶联剂而不需进一步清洗。举例来说,非经离子交换玻璃可能必须曝露于额外的表面清洗处理,而增加过程的时间和费用。

[0214] 在一个示例性实施方式中,该偶联剂可以包含至少一种含有胺部分的硅烷,并且该聚合物化学组合物可以包含聚酰亚胺化学组合物。现在参照图10,不受理论的约束,据信此胺部分与聚酰亚胺的聚酰胺酸前体之间的交互作用遵循逐步的过程。如图10所图示,第一步骤是在聚酰胺酸的羧基部分和胺部分之间形成聚酰胺酸盐。第二步骤是将该盐热转化成酰胺部分。第三步骤是酰胺部分进一步在聚合物酰胺键断裂下转化成酰亚胺部分。结果是缩短的聚合物链(聚酰亚胺链)共价酰亚胺附接于偶联剂的胺部分,如图10所图示。

[0215] 当玻璃容器处于初涂覆状态下(即在施加涂层之后没有任何额外的处理)或在一或多个加工处理之后,可以量测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),该加工处理例如那些相似或相同于药物填充线上进行的处理,包括但不限于洗涤、冷冻干燥、去热源、高压釜处理等。

[0216] 去热源是一种过程,其中热源被从物质中去除。玻璃制品(例如药物包装)的去热源可以通过施加于样品的热处理来进行,其中该样品被加热到升高的温度下持续一段时间。举例来说,去热源可以包括将玻璃容器加热到约250℃和约380℃之间的温度持续一段从约30秒至约72小时的时间,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小时以及72小时。在热处理之后,将玻璃容器冷却至室温。一种传统常用于制药工业的去热源条件是在约250℃的温度下进行约30分钟的热处理。然而,构思的是,假使使用较高的温度,则可以缩短热处理的时间。可以将本文所述的玻璃容器曝露于升高的温度下持续一段时间。本文所述的升高的温度和加热时间可以或可能不足以将玻璃容器去热源。然而,应当了解的是,本文所述的一些加热温度和时间足以将玻璃容器(例如

本文所述的玻璃容器)去热源。举例来说,如本文所述,可以使玻璃容器曝露于约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℃的温度持续一段30分钟的时间。

[0217] 如本文中所使用的,冻干条件(即冷冻干燥)指其中样品充满含有蛋白质的液体、然后在-100℃下冷冻、之后在真空-15℃下进行水升华20小时的过程。

[0218] 如本文中所使用的,高压釜处理的条件指在100℃下以蒸气吹扫样品10分钟、接着为20分钟的停留期间(其中样品曝露于121℃的环境中)、之后为121℃的热处理持续30分钟。

[0219] 具有耐热涂层的玻璃容器部分的摩擦系数(μ)可以比由相同玻璃组合物形成的未经涂覆玻璃容器的表面的摩擦系数更低。摩擦系数(μ)为两个表面之间的摩擦的定量量测,并且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,例如但不限于温度和湿度)的函数。如本文中所使用的,将玻璃容器100的摩擦系数量测记述为第一玻璃容器(具有约16.00毫米和约17.00毫米之间的外径)的外表面和第二玻璃容器的外表面之间的摩擦系数,该第二玻璃容器与该第一玻璃容器相同,其中该第一和第二玻璃容器具有相同的玻璃主体和相同的涂层组合物(当施加时),并且在制造之前、制造过程中以及制造完成之后已经曝露于相同的环境。除非本文中另有表明,否则摩擦系数是指在玻璃瓶对玻璃瓶(vial-on-vial)测试夹具上以30N的法向负载所量测到的最大摩擦系数,如本文所述。然而,应该了解的是,在特定的施加负载下表现出最大摩擦系数的玻璃容器也将在较小的负载下表现出相同或更好的(即较低的)最大摩擦系数。举例来说,假使玻璃容器在50N的施加负载下表现出0.5或更低的最大摩擦系数,则在25N的施加负载下该玻璃容器也将表现出0.5或更低的最大摩擦系数。

[0220] 在本文描述的实施方式中,以玻璃瓶对玻璃瓶测试夹具量测玻璃容器(两者皆经涂覆和未经涂覆)的摩擦系数。将测试夹具200示意性绘示于图11。也可以使用相同的设备来量测两个定位于夹具中的玻璃容器之间的摩擦力。玻璃瓶对玻璃瓶测试夹具200包含设置成交叉配置的第一夹钳212和第二夹钳222。第一夹钳212包含安装于第一基座216的第一固定臂214。第一固定臂214附接于第一玻璃容器210并使第一玻璃容器210相对于第一夹钳212为固定的。类似地,第二夹钳222包含安装于第二基座226的第二固定臂224。第二固定臂224安装于第二玻璃容器220中,并使第二玻璃容器220相对于第二夹钳222为固定的。第一玻璃容器210被定位在第一夹钳212上,并且第二玻璃容器220被定位在第二夹钳222上,使得第一玻璃容器210的长轴与第二玻璃容器220的长轴被放在x-y轴界定的水平面上并且相对于彼此大约成90°角的位置。

[0221] 第一玻璃容器210被定位于在接触点230与第二玻璃容器220接触。在与x-y轴界定的水平面正交的方向上施加法向力。可以通过静态重量或其它施加到固定的第一夹钳212上的第二夹钳222的力施加法向力。举例来说,可以将重量定位在第二基座226上,并且可以将第一基座216放在稳定的表面上,从而在接触点230诱导出第一玻璃容器210与第二玻璃容器220之间可量测的力。或者,可以使用机械设备施加力,例如UMT(通用机械测试仪)机器。

[0222] 第一夹钳212或第二夹钳222可以在与第一玻璃容器210和第二玻璃容器220的长轴成45°角的方向上相对于对方移动。举例来说,可以将第一夹钳212保持固定,并且移动第

二夹钳222,使得第二玻璃容器220在x轴的方向上移动越过第一玻璃容器210。类似的设置由R.L.De Rosa等人描述于粘附性期刊(The Journal of Adhesion)2002年第78期第113-127页中的“用于铝硅酸盐玻璃表面的防刮聚酰亚胺涂层(Scratch Resistant Polyimide Coatings for Alumino Silicate Glass surfaces)”中。为了量测摩擦系数,以测力器量测移动第二夹钳222所需的力和施加到第一和第二玻璃容器210、220的法向力,并且将摩擦系数计算为摩擦力与法向力的商。该夹具操作于25℃和50%相对湿度的环境中。

[0223] 在本文描述的实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分相对于类似的经涂覆玻璃容器具有小于或等于约0.7的摩擦系数,如上述使用玻璃瓶对玻璃瓶夹具所确定。在其它的实施方式中,摩擦系数可以小于或等于约0.6,或甚至小于或等于约0.5。在一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分具有小于或等于约0.4或甚至小于或等于约0.3的摩擦系数。摩擦系数小于或等于约0.7的玻璃容器通常表现出改善的抗摩擦损伤性,因此具有改进的机械性质。例如,常规的玻璃容器(无耐热涂层)可能具有大于0.7的摩擦系数。

[0224] 在本文描述的一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数比由相同玻璃组合物形成的未经涂覆玻璃容器的表面的摩擦系数小至少20%。举例来说,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数可以比由相同玻璃组合物形成的未经涂覆玻璃容器的表面的摩擦系数小至少20%、小至少25%、小至少30%、小至少40%或甚至小至少50%。

[0225] 在一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分在曝露于约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℃的温度下持续一段30分钟的时间之后可以具有小于或等于约0.7的摩擦系数。在其它的实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分在曝露于约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℃的温度下持续一段30分钟的时间之后可以具有小于或等于约0.7的摩擦系数(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或甚至小于或等于约0.3)。在一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在曝露于约260℃的温度下持续30分钟之后可以不增加超过约30%。在其它的实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在曝露于约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℃的温度下持续一段30分钟的时间之后可以不增加超过约30%(即约25%、约20%、约15%或甚至约10%)。在其它的实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在曝露于约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℃的温度下持续一段30分钟的时间之后可以不增加超过约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或甚至约0.05)。在一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在曝露于约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℃的温度下持续一段30分钟的时间之后可以完全不增加。

[0226] 在一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分在被浸入温度约70℃的水浴中持续10分钟之后可以具有小于或等于约0.7的摩擦系数。在其它的实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分在被浸入温度约70℃的水浴中持续5分钟、10分钟、20分钟、30分钟、40分

钟、50分钟或甚至1小时之后可以具有小于或等于约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或甚至小于或等于约0.3) 的摩擦系数。在一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在被浸入温度约70℃的水浴中持续10分钟之后可以不增加超过约30%。在其它的实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在被浸入温度约70℃的水浴中持续5分钟、10分钟、20分钟、30分钟、40分钟、50分钟或甚至1小时之后可以不增加超过约30% (即约25%、约20%、约15%或甚至约10%)。在一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在被浸入温度约70℃的水浴中持续5分钟、10分钟、20分钟、30分钟、40分钟、50分钟或甚至1小时之后可以完全不增加。

[0227] 在一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分在曝露于冻干条件之后可以具有小于或等于约0.7的摩擦系数。在其它的实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分在曝露于冻干条件之后可以具有小于或等于约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或甚至小于或等于约0.3) 的摩擦系数。在一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在曝露于冻干条件之后可以不增加超过约30%。在其它的实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在曝露于冻干条件之后可以不增加超过约30% (即约25%、约20%、约15%或甚至约10%)。在一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在曝露于冻干条件之后可以完全不增加。

[0228] 在一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分在曝露于高压釜处理条件之后可以具有小于或等于约0.7的摩擦系数。在其它的实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分在曝露于高压釜处理条件之后可以具有小于或等于约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或甚至小于或等于约0.3) 的摩擦系数。在一些实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在曝露于高压釜处理条件之后可以不增加超过约30%。在其它的实施方式中,玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在曝露于高压釜处理条件之后可以不增加超过约30% (即约25%、约20%、约15%或甚至约10%)。在一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器具有耐热涂层的部分的摩擦系数在曝露于高压釜处理条件之后可以完全不增加。

[0229] 本文所描述的玻璃容器具有水平的压缩强度。参照图1,如本文所述,水平的压缩强度通过将玻璃容器100水平地放置于两个平行的压盘之间来量测,该压盘的方位与该玻璃容器的长轴平行。然后使用该压盘在与该玻璃容器的长轴垂直的方向上将机械负载施加于玻璃容器100。对于玻璃瓶压缩负载率为0.5英寸/分钟,意味着该压盘以0.5英寸/分钟的速率朝向彼此移动。水平压缩强度是在25℃和50%的相对湿度下量测。可以提供水平压缩强度的量测作为在选择的法向压缩负载的损坏机率。如本文中所使用的,当在最少50%的样品中玻璃容器在水平压缩之下破裂时即发生损坏。在一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器可以具有比未经涂覆的玻璃瓶大至少10%、20%或30%的水平压缩强度。

[0230] 现在参照图1和图11,水平压缩强度量测也可以在磨损的玻璃容器上进行。具体而言,测试夹具200的操作可能会在经涂覆的玻璃容器外表面122上形成损伤,例如表面刮伤或磨损,而削弱了经涂覆的玻璃容器100的强度。然后使玻璃容器进行上述的水平压缩程序,其中该容器被放在两个压板之间,且刮痕指向向外与压板平行。刮痕的特征在于玻璃瓶对玻璃瓶夹具所施加的选择法向压力和刮痕长度。除非以其它方式指明,否则水平压缩程序中磨损的玻璃容器的刮痕的特征为30N的法向负载产生20mm的刮痕长度。

[0231] 可以在热处理之后评估经涂覆的玻璃容器的水平压缩强度。该热处理可以是曝露于约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℃的温度下持续一段30分钟的时间。在一些实施方式中,在曝露于如上述那些热处理之后,经涂覆的玻璃容器的水平压缩强度未减少超过约20%、30%或甚至40%,然后被磨损,如上所述。在一个实施方式中,在曝露于约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℃的热处理持续一段30分钟的时间之后,经涂覆的玻璃容器之水平压缩强度未减少超过约20%,然后被磨损。

[0232] 本文中所描述的经涂覆的玻璃制品在加热到至少260℃的温度持续一段30分钟的时间之后可以是热稳定的。本文中使用的词组“热稳定的”意指施加于玻璃容器的耐热涂层在曝露于升高的温度之后大体上仍为完好无损地保留在玻璃容器的表面上,使得在曝露之后经涂覆的玻璃容器的机械性质,特别是摩擦系数与水平压缩强度只被影响到最少(如果有的话)。这表示在升温曝露之后耐热涂层仍然附着于玻璃表面,并持续保护玻璃容器免于被机械损伤,如磨损、撞击等。

[0233] 在本文描述的实施方式中,假使经涂覆的玻璃制品在加热到指定的温度并保持在该温度下持续一段指定的时间之后同时满足摩擦系数标准和水平压缩强度标准,则该经涂覆的玻璃容器即被认为是热稳定的。为了判断是否符合摩擦系数标准,使用图11中绘示的测试夹具和30N的施加负载,将第一经涂覆的玻璃容器的摩擦系数判定为初接收的条件(即在任何热曝露之前)。使第二经涂覆的玻璃容器(即具有与第一经涂覆的玻璃容器相同的玻璃组成和相同的涂层组合物的玻璃容器)热曝露在规定的条件下,并冷却至室温。之后,使用图11中绘示的测试夹具以30N的施加负载来磨损该经涂覆的玻璃容器,以确定第二玻璃容器的摩擦系数,产生了长度约20mm的磨损区域(即“刮痕”)。假使第二经涂覆的玻璃容器的摩擦系数小于0.7,而且第二玻璃容器在磨损区域中的玻璃表面不具有任何可观察到的损伤,则对于测定耐热涂层的热稳定性的目的而言,满足了摩擦系数的标准。本文中使用的用语“可观察到的损伤”意指当使用具有LED或卤素光源的诺马斯基(Nomarski)或微分干涉对比(DIC)光谱显微镜以100倍的放大倍数观察时,玻璃容器在磨损区域中的玻璃表面中,每0.5cm的磨损区域长度含有少于六个玻璃裂缝。玻璃裂缝的标准定义描述于2006年NIST特别出版品(NIST special publication)960-17中G.D.Quinn的“NIST建议的实施指南:陶瓷和玻璃的断面显微镜观查法(NIST Recommended Practice Guide:Fractography of Ceramics and Glasses)”。

[0234] 为了确定是否满足水平压缩强度标准,使用图11中绘示的测试夹具以30N的负载磨损第一经涂覆的玻璃容器,以形成20mm的刮痕。然后使该第一经涂覆的玻璃容器进行本文中描述的水平压缩测试,并测定该第一经涂覆的玻璃容器的保留强度。使第二经涂覆的玻璃容器(即与该第一经涂覆的玻璃容器具有相同的玻璃组成和相同的涂层组合物的玻璃容器)热曝露于规定的条件下,并冷却至室温。之后,使用图11中绘示的测试夹具以30N的负载磨损该第二经涂覆的玻璃容器。然后使该第二经涂覆的玻璃容器进行如本文中所描述的水平压缩测试,并测定该第二经涂覆的玻璃容器额保留强度。假使该第二经涂覆的玻璃容器的保留强度相对于该第一经涂覆的玻璃容器不降低超过约20%,则对于测定耐热涂层的热稳定性的目的而言,满足了水平压缩强度的标准。

[0235] 在本文所描述的实施方式中,假使经涂覆的玻璃容器在曝露于至少约260℃的温度下持续一段约30分钟的时间之后满足摩擦系数标准和水平压缩强度标准,则经涂覆的玻璃容器被认为是热稳定的(即该经涂覆的玻璃容器在至少约260℃的温度下持续一段约30分钟的时间是热稳定的)。也可以在从约260℃直到约400℃的温度下评估热稳定性。举例来说,在一些实施方式中,假使在至少约270℃或甚至约280℃的温度下持续一段约30分钟的时间后符合标准,则认为经涂覆的玻璃容器将是热稳定的。在其它的实施方式中,假使在至少约290℃或甚至约300℃的温度下持续一段约30分钟的时间后符合标准,则认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。在进一步的实施方式中,假使在至少约310℃或甚至约320℃的温度下持续一段约30分钟的时间后符合标准,则认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。在其它的实施方式中,假使在至少约330℃或甚至约340℃的温度下持续一段约30分钟的时间后符合标准,则认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。在其它的实施方式中,假使在至少约350℃或甚至约360℃的温度下持续一段约30分钟的时间后符合标准,则认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。在一些其它的实施方式中,假使在至少约370℃或甚至约380℃的温度下持续一段约30分钟的时间后符合标准,则认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。在其它的实施方式中,假使在至少约390℃或甚至约400℃的温度下持续一段约30分钟的时间后符合标准,则认为经涂覆的玻璃容器是热稳定的。

[0236] 本文中揭示的经涂覆玻璃容器也可以在一个温度范围内是热稳定的,这意味着该经涂覆的玻璃容器通过在该范围中的每个温度下满足摩擦系数标准和水平压缩强度标准而为热稳定的。举例来说,在本文所描述的实施方式中,经涂覆的玻璃容器可以在从至少约260℃到小于或等于约400℃的温度下是热稳定的。在一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器可以在从至少约260℃至约350℃的范围内是热稳定的。在一些其它的实施方式中,经涂覆的玻璃容器可以在从至少约280℃至小于或等于约350℃的温度下是热稳定的。在其它的实施方式中,经涂覆的玻璃容器可以在从至少约290℃至约340℃是热稳定的。在另一个实施方式中,经涂覆的玻璃容器可以在约300℃至约380℃的温度范围内是热稳定的。在另一个实施方式中,经涂覆的玻璃容器可以在从约320℃至约360℃的温度范围内是热稳定的。

[0237] 本文中描述的经涂覆玻璃容器具有四点弯曲强度。为了量测玻璃容器的四点弯曲强度,将玻璃管用于量测,该玻璃管是经涂覆的玻璃容器100的前体。该玻璃管的直径与玻璃容器相同,但不包括玻璃容器基座或玻璃容器的口部(即在将该管成形为玻璃容器之前)。然后让该玻璃管进行四点弯曲应力测试,以引起机械故障。该测试于50%的相对湿度下进行,且与外部接触组件间隔9英寸,与内部接触组件间隔3英寸,负载速率为10mm/分钟。

[0238] 四点弯曲应力量测也可以在经涂覆的与磨损的管上进行。测试夹具200的操作可能会在管的表面上产生磨损,例如削弱管的强度的表面刮痕,如在量测磨损玻璃瓶的水平压缩强度中所描述的。然后,让玻璃管进行四点弯曲应力测试,以引起机械故障。该测试是在25℃和50%相对湿度下使用间隔9英寸的外部探针与间隔3英寸的内部接触组件进行,负载速率为10mm/分钟,同时该管的位置使得在测试过程中刮痕处于张力之下。

[0239] 在一些实施方式中,在相同的磨损条件下与未经涂覆的玻璃管相比,具有耐热涂层的玻璃管在磨损之后的四点弯曲强度显示出平均至少高出10%、20%或甚至50%的机械强度。

[0240] 在一些实施方式中,在通过相同的玻璃容器以30N的法向力磨损经涂覆的玻璃容

器100之后,在通过相同的玻璃容器以30N的法向力在相同的点再磨损一次后,经涂覆的玻璃容器100的磨损区域的摩擦系数不会增加超过约20%,或是完全不增加。在其它的实施方式中,在通过相同的玻璃容器以30N的法向力磨损经涂覆的玻璃容器100之后,在通过相同的玻璃容器以30N的法向力在相同的点再磨损一次后,经涂覆的玻璃容器100的磨损区域的摩擦系数不会增加超过约15%或甚至10%,或是完全不增加。然而,经涂覆的玻璃容器100的所有实施方式并不需要皆表现出这样的性质。

[0241] 质量损失指经涂覆的玻璃容器100的可量测性质,质量损失与当该经涂覆的玻璃容器曝露于选择的升高温度持续一段选择的时间后,从经涂覆的玻璃容器100释放的挥发物的量有关。质量损失通常表示涂层由于热曝露造成的机械退化。由于经涂覆的玻璃容器的玻璃主体在记述的温度下未表现出可量测的质量损失,故本文中详细描述的质量损失测试只有产出被施加到玻璃容器的耐热涂层的质量损失数据。有多个因素可能会影响质量损失。例如,可以被从涂层移出的有机材料的量可能会影响质量损失。在聚合物中的碳主链和侧链的断裂会导致理论上涂层100%被去除。有机金属聚合物材料通常失去其全部的有机成分,但是仍会留下无机成分。因此,在理论上完全氧化后,基于涂层有多少是有机的和无机的(例如涂层的二氧化硅%)来标准化质量损失的结果。

[0242] 为了确定质量损失,初始将经涂覆的样品(如经涂覆的玻璃瓶)加热到150℃,并保持在此温度下持续30分钟,以干燥涂层、有效地从涂层驱离水。然后将该样品在氧化环境(如空气)中以10℃/分钟的升温速率从150℃加热至350℃。为了确定质量损失的目的,只考虑收集从150℃到350℃的数据。在一些实施方式中,当以约10℃/分钟的升温速率从温度150℃加热到350℃时,耐热涂层具有少于约5%自身质量的质量损失。在其它的实施方式中,当以约10℃/分钟的升温速率从温度150℃加热到350℃时,耐热涂层具有少于约3%或甚至少于约2%的质量损失。在一些其它的实施方式中,当以约10℃/分钟的升温速率从温度150℃加热到350℃时,耐热涂层具有少于约1.5%的质量损失。在一些其它的实施方式中,当以约10℃/分钟的升温速率从温度150℃加热到350℃时,该耐热涂层大致上未损失自身质量。

[0243] 质量损失的结果基于一程序,其中比较经涂覆的玻璃容器在热处理之前与之后的重量,该热处理例如本文中所描述的以10℃/分钟从150℃升温到350℃。热处理前和热处理后的玻璃瓶之间的重量差即为涂层的重量损失,可以将涂层的重量损失标准化为涂层的重量百分比损失,使得可以通过比较未经涂覆的玻璃容器与处理前的经涂覆玻璃容器的重量,而得知涂层的热处理前重量(在初步加热步骤之后不包括容器的玻璃主体的重量)。或者,涂层的总质量可以通过总有机碳测试或其它类似的方法来确定。

[0244] 出气指经涂覆的玻璃容器100的可量测性质,出气与当该经涂覆的玻璃容器曝露于选择的升高温度持续一段选择的时间后,从经涂覆的玻璃容器100释放的挥发物的量有关。在本文中出气量测记述为具有涂层的玻璃容器在曝露于升温下持续一段时间之后,每表面积释放的挥发物重量。由于经涂覆的玻璃容器的玻璃主体在记述出气的温度下未表现出可量测的出气,故以上详细描述出的气测试实质上只有产出被施加到玻璃容器的低摩擦涂层的出气数据。出气的结果基于一程序,其中将经涂覆的玻璃容器100放在图12中绘示的设备400的玻璃样品室402中。在每个样品运行之前收集空样品室的背景样品。当将火炉404加热到350℃并保持在该温度下持续1小时以收集室的背景样品时,将样品室保持在恒

定的100ml/分钟空气吹扫之下,如旋转流量计406所量测。之后,将经涂覆的玻璃容器100定位在样品室402中,并将该样品室保持在恒定的100ml/分钟空气吹扫之下,并且加热到升高的温度且保持在该温度下持续一段时间,以收集来自经涂覆的玻璃容器100的样品。玻璃样品室402由Pyrex制成,限制分析的最高温度到600℃。将Carbotrap 300吸附阱408组装在样品室的排气口上,以在所得的挥发性物质被从样品释出并被吸附挥发性物质的空气吹扫气体410扫过吸收性树脂时吸附挥发性物质。然后将吸收性树脂直接放入格斯特尔热脱附单元(Gerstel Thermal Desorption unit),该格斯特尔热脱附单元直接连接到惠普5890系列II气体色谱/惠普5989MS引擎。出气物质在350℃从吸收性树脂热脱附,并低温集中于非极性气体色谱柱(DB-5MS)的头部。气体色谱内的温度以10℃/分钟的速率增加到最终温度325℃,以便提供挥发物和半挥发性有机物质的分离与纯化。已经证明分离的机制是基于不同有机物质的蒸发热而实质上产生沸点或蒸馏色谱。分离之后,通过传统的电子撞击离子化质谱协议分析经纯化的物质。通过在标准化的条件下操作,可以将产生的质谱与现存的质谱库比较。

[0245] 在一些实施方式中,本文所述经涂覆的玻璃容器在曝露于约250℃、约275℃、约300℃、约320℃、约360℃或甚至约400℃的升高温度持续约15分钟、约30分钟、约45分钟或约1小时的一段时间的过程中,表现出小于或等于约54.6ng/cm²、小于或等于约27.3ng/cm²或甚至小于或等于约5.5ng/cm²的出气。此外,经涂覆的玻璃容器在指定的温度范围下可以是热稳定的,这意味着经涂覆的容器在指定范围内的每个温度下表现出一定程度的出气,如上所述。在量测出气之前,经涂覆的玻璃容器可以是在初涂覆的状态(即紧随在施加耐热涂层之后),或是在去热源、冻干或高压釜处理中的任一种之后。在一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器100大体上可以表现出没有出气。

[0246] 在一些实施方式中,可以使用出气的数据来确定耐热涂层的质量损失。可以通过涂层的厚度(由SEM图像或以其它方式测定)、耐热涂层的密度以及涂层的表面积来确定热处理前的涂层质量。之后,经涂覆的玻璃容器可以进行出气程序,并且可以通过找到出气中被驱逐的质量与热处理前的质量之比来判定质量损失。

[0247] 参照图13,可以通过使用分光光度计量测在400-700nm之间的波长范围内容器的透光率来评估经涂覆容器的透明度和颜色。进行该测量,使得光束的指向垂直于容器壁,使得光束通过耐热涂层两次,第一次是在进入该容器时,然后在离开该容器时。在一些实施方式中,对于波长约400nm至约700nm来说,通过经涂覆的玻璃容器的透光率可以大于或等于约55%的通过未经涂覆的玻璃容器的透光率。如本文所述,可以在热处理之前或热处理之后(如本文所描述的热处理)量测透光率。举例来说,对于从约400nm至约700nm的每个波长而言,透光率可以大于或等于约55%的通过未经涂覆的玻璃容器的透光率。在其它的实施方式中,对于从约400nm至约700nm的波长而言,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%。

[0248] 如本文所述,可以在环境处理(如本文所描述的热处理)之前或在环境处理之后量测透光率。举例来说,对于从约400nm至约700nm的波长而言,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℃的热处理持续一段30分钟的时间之后,或曝露于冻干的条件之后,或

是曝露于高压釜处理的条件之后,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%。

[0249] 在一些实施方式中,当以任何角度观察时,经涂覆的玻璃容器100可被人类的肉眼感知为无色和透明的。在一些其它的实施方式中,耐热涂层120可以具有可感知的色调,例如当耐热涂层120包含聚酰亚胺时,该聚酰亚胺由可向Aldrich公司购得的聚(均苯四酸二酐-共聚-4,4'-氧代二苯胺)酰胺酸所形成。

[0250] 在一些实施方式中,经涂覆的玻璃容器100可以具有能够接收粘性标签的耐热涂层120。也就是说,经涂覆的玻璃容器100可以在经涂覆的表面上接收粘性标签,使得该粘性标签被牢固地粘贴。然而,对于本文所述经涂覆的玻璃容器100的所有实施方式而言,粘性标签的粘贴能力并非必要条件。

实施例

[0251] 将通过以下的实施例进一步阐明本文所述的玻璃容器的实施方式。

[0252] 实施例1

[0253] 制备6个示例性的发明玻璃组合物(组合物A-F)。将每个示例性玻璃组合物的具体组成记述于下表2中。制作每个示例性玻璃组合物的多个样品。让每个组合物的一组样品在温度450℃的100%KNO₃熔化盐浴中进行离子交换持续至少5个小时,以在样品表面中诱生压缩层。该压缩层具有至少500MPa的表面压缩应力及至少45μm的层深度。

[0254] 然后使用上述的DIN 12116标准、ISO 695标准以及ISO 720标准测定每个示例性玻璃组合物的化学耐久性。具体来说,让每个示例性玻璃组合物的非离子交换测试样品进行依据DIN 12116标准、ISO 695标准或ISO 720标准中之一的测试,以分别测定测试样品抗酸性、抗碱性或抗水解性。依据ISO 720标准测定每个示例性组合物的离子交换样品的抗水解性。为了测定离子交换样品的抗水解性,将玻璃粉碎成ISO 720标准中要求的颗粒大小、在温度450℃的100%KNO₃熔化盐浴中进行离子交换至少5小时,以在单独的玻璃晶粒中诱生压缩应力层,然后依据ISO 720标准进行测试。所有测试样品的平均结果记述于下表2。

[0255] 如表2中所示,示例性玻璃组合物A-F全部显示,在依据DIN12116标准进行测试之后,玻璃质量损失为小于5mg/dm²并且大于1mg/dm²,其中示例性玻璃组合物E具有最少的玻璃质量损失为1.2mg/dm²。因此,将每个示例性玻璃组合物分类于至少DIN 12116标准的等级S3,其中示例性玻璃组合物E被分类于等级S2。基于这些测试结果,据信玻璃样品的抗酸性随着SiO₂的含量增加而改善。

[0256] 另外,示例性玻璃组合物A-F全部显示,在依据ISO 695标准进行测试之后,玻璃质量损失为小于80mg/dm²,其中示例性玻璃组合物A具有最少的玻璃质量损失为60mg/dm²。因此,将每个示例性玻璃组合物分类于至少ISO 695标准的等级A2,其中示例性玻璃组合物A、B、D及F被分类于等级A1。一般来说,具有较高氧化硅含量的组合物表现出较低的抗碱性,而具有较高碱金属/碱土金属含量的组合物表现出较高的抗碱性。

[0257] 表2还显示,在依据ISO 720标准进行测试之后,示例性玻璃组合物A-F的非离子交换测试样品全部显示具有至少类型HGA2的抗水解性,其中示例性玻璃组合物C-F具有类型HGA1的抗水解性。据信,示例性玻璃组合物C-F的抗水解性是由于玻璃组合物C-F相对于示例性玻璃组合物A和B具有较多量的SiO₂和较少量的Na₂O。

[0258] 此外,在依据ISO 720标准进行测试之后,示例性玻璃组合物B-F的离子交换测试样品显示出有比相同示例性玻璃组合物的非离子交换测试样品更少的每克玻璃的Na₂O提取量。

[0259] 表2:示例性玻璃组合物的组成和性质组成,摩尔%

	A	B	C	D	E	F
SiO₂	70.8	72.8	74.8	76.8	76.8	77.4
Al₂O₃	7.5	7	6.5	6	6	7
Na₂O	13.7	12.7	11.7	10.7	11.6	10
K₂O	1	1	1	1	0.1	0.1
MgO	6.3	5.8	5.3	4.8	4.8	4.8
CaO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SnO₂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
DIN 12116	3.2	2.0	1.7	1.6	1.2	1.7
(mg/dm²)						
分类	S3	S3	S3	S3	S2	S3
ISO 695	60.7	65.4	77.9	71.5	76.5	62.4
(mg/dm²)						
分类	A1	A1	A2	A1	A2	A1
ISO 720	100.7	87.0	54.8	57.5	50.7	37.7
(μg Na₂O/g						
玻璃)						
分类	HGA2	HGA2	HGA1	HGA1	HGA1	HGA1
ISO 720 (经	60.3	51.9	39.0	30.1	32.9	23.3
IX)						
(μg Na₂O/g						
玻璃)						
分类	HGA1	HGA1	HGA1	HGA1	HGA1	HGA1

[0261] 实施例2

[0262] 制备三个示例性的发明玻璃组合物(组合物G-I)和三个比较的玻璃组合物(组合物1-3)。在各组合物中改变碱金属氧化物对氧化铝的比例(即Y:X),以评估此比例对于所得到的玻璃熔融物和玻璃的各种性质的影响。将每个示例性的发明玻璃组合物和比较的玻璃组合物的具体组成记述于表3。测定由每个玻璃组合物形成的熔融物的应变点、退火点及软化点并记述于表3中。此外,还测定所得到的玻璃的热膨胀系数(CTE)、密度及应力光学系数(SOC)并记述于表3中。依据ISO 720标准在离子交换之前和离子交换之后在450℃的100% KNO₃熔化盐浴中测定由每个示例性的发明玻璃组合物和每个比较的玻璃组合物形成的玻

璃样品的抗水解性进行5小时。对于这些经离子交换的样品,使用基本的应力计(FSM)仪器测定压缩应力,其中压缩应力值系基于量测的应力光学系数(SOC)。FSM仪器使光进出双折射玻璃表面。然后,经由材料常数使量测的双折射与应力相关联,得到应力-光或光弹性系数(SOC或PEC)和两个参数:最大表面压缩应力(CS)和交换层深度(DOL)。同时测定碱金属离子在玻璃中的扩散率以及每时间平方根的应力变化。玻璃的扩散率(D)是依据以下的关系式由测得的层深度(DOL)和离子交换时间(t)计算出: $DOL \sim 1.4 \times \sqrt{4Dt}$ 。根据Arrhenius关系式,扩散率随着温度而增加,因此在特定的温度下记述。

[0263] 表3:玻璃性质为碱金属对氧化铝的比例的函数

[0264]

组成摩尔%						
	G	H	I	1	2	3
SiO ₂	76.965	76.852	76.962	76.919	76.960	77.156
Al ₂ O ₃	5.943	6.974	7.958	8.950	4.977	3.997
Na ₂ O	11.427	10.473	9.451	8.468	12.393	13.277
K ₂ O	0.101	0.100	0.102	0.105	0.100	0.100
MgO	4.842	4.878	4.802	4.836	4.852	4.757
CaO	0.474	0.478	0.481	0.480	0.468	0.462
SnO ₂	0.198	0.195	0.197	0.197	0.196	0.196
应变 (°C)	578	616	654	683	548	518
退火 (°C)	633	674	716	745	600	567
软化 (°C)	892	946	1003	1042	846	798
膨胀 (10 ⁻⁷ K ⁻¹)	67.3	64.3	59.3	55.1	71.8	74.6
密度 (g/cm ³)	2.388	2.384	2.381	2.382	2.392	2.396

[0265]

SOC (nm/mm/Mpa)	3.127	3.181	3.195	3.232	3.066	3.038
ISO720 (非 IX)	88.4	60.9	47.3	38.4	117.1	208.1
ISO720 (IX450°C-5hr)	25.3	26	20.5	17.8	57.5	102.5
R ₂ O/Al ₂ O ₃	1.940	1.516	1.200	0.958	2.510	3.347
CS@t=0 (MPa)	708	743	738	655	623	502
CS/√t (MPa/hr ^{1/2})	-35	-24	-14	-7	-44	-37
D (μm ² /hr)	52.0	53.2	50.3	45.1	51.1	52.4

[0266] 表3中的数据表明,碱金属对氧化铝的比例Y:X影响熔化的行为、抗水解性以及经

由离子交换强化所得到的压缩应力。特别地,图14图示出表3中的玻璃组合物的应变点、退火点及软化点为Y:X比例的函数。图14显示,当Y:X的比值下降到低于0.9时,玻璃的应变点、退火点及软化点迅速提高。因此,为了取得容易熔化和可成形的玻璃,Y:X的比值应为大于或等于0.9,或甚至大于或等于1。

[0267] 此外,在表3中的数据表示,玻璃组合物的扩散率通常会随着Y:X的比值降低。因此,为了实现可以迅速进行离子交换以减少工艺时间(和成本)的玻璃,Y:X的比值应为大于或等于0.9,或甚至大于或等于1。

[0268] 此外,图15指出,对于给定的离子交换时间和离子交换温度,当Y:X的比值大于或等于约0.9或甚至大于或等于约1并且小于或等于约2、特别是大于或等于约1.3并且小于或等于约2.0时得到最大压缩应力。因此,当Y:X的比值大于约1并且小于或等于约2时可以得到玻璃的负载轴承强度中的最大改进。一般了解的是,通过离子交换可实现的最大应力将随着离子交换持续时间增加而衰减,如应力变化率(即测得的压缩应力除以离子交换时间的平方根)所指示的。图15一般地图示出应力变化率随着Y:X的比值减小而减小。

[0269] 图16通过图表绘示抗水解性(y轴)为Y:X比值(x轴)的函数。如图16所图示,玻璃的抗水解性通常会随着Y:X比值减少而提高。

[0270] 基于上述情况,应该了解的是,可以通过将玻璃中的Y:X比值保持在从大于或等于约0.9或甚至大于或等于约1并且小于或等于约2来实现具有良好的熔融行为、优异的离子交换性能以及优异的抗水解性的玻璃。

[0271] 实施例3

[0272] 制备三个示例性的发明玻璃组合物(组合物J-L)和三个比较的玻璃组合物(组合物4-6)。改变玻璃组合物中的MgO和CaO浓度,以产生富含MgO的组合物(即组合物J-L和4)及富含CaO的组合物(即组合物5-6)。也改变MgO和CaO的相对量,使得玻璃组合物具有不同的(CaO/(CaO+MgO))比值。将每个示例性的发明玻璃组合物和比较的玻璃组合物的具体组成记述于下表4。测定每个组合物的性质,如以上关于实施例2所述。

[0273] 表4:玻璃性质为CaO含量的函数

[0274]

组合物摩尔%						
	J	K	L	4	5	6
SiO ₂	76.99	77.10	77.10	77.01	76.97	77.12
Al ₂ O ₃	5.98	5.97	5.96	5.96	5.97	5.98
Na ₂ O	11.38	11.33	11.37	11.38	11.40	11.34
K ₂ O	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
MgO	5.23	4.79	3.78	2.83	1.84	0.09
CaO	0.07	0.45	1.45	2.46	3.47	5.12
SnO ₂	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
应变 (°C)	585	579	568	562	566	561
退火 (°C)	641	634	620	612	611	610
软化 (°C)	902	895	872	859	847	834
膨胀 (10 ⁻⁷ K ⁻¹)	67.9	67.1	68.1	68.8	69.4	70.1
密度 (g/cm ³)	2.384	2.387	2.394	2.402	2.41	2.42
SOC nm/mm/Mpa	3.12	3.08	3.04	3.06	3.04	3.01

[0275]

ISO720 (非 IX)	83.2	83.9	86	86	88.7	96.9
ISO720 (IX450°C-5hr)	29.1		28.4	33.2	37.3	40.1
作为 CaO 的 RO 的 分数	0.014	0.086	0.277	0.465	0.654	0.982
CS@t=0 (MPa)	707	717	713	689	693	676
CS/√t (MPa/hr ^{1/2})	-36	-37	-39	-38	-43	-44
D (μm ² /hr)	57.2	50.8	40.2	31.4	26.4	20.7

[0276] 图17通过图表绘示表4所列组合物的扩散率D为(CaO/(CaO+MgO))比值的函数。具体而言,图17指出,当CaO/(CaO+MgO))比值提高时,产生的玻璃中碱金属离子的扩散率会降低,从而削弱玻璃的离子交换性能。此趋势可由表4和图18中的数据支持。图18通过图表绘示最大压缩应力和应力变化率(y轴)为CaO/(CaO+MgO))比值的函数。图18指出,对于给定的离子交换温度和离子交换时间,当CaO/(CaO+MgO))比值提高时,最大的可得压缩应力会降低。图18还指出,当CaO/(CaO+MgO))比值提高时,应力变化率会提高(即变得更负而且较不理想)。

[0277] 因此,基于表4及图17和图18中的数据,应当了解的是,可以通过最小化(CaO/(CaO

+MgO))的比值来生产具有较高扩散率的玻璃。已经确定的是,当 $(CaO/(CaO+MgO))$ 的比值小于约0.5时可以生产具有适当扩散率的玻璃。当 $(CaO/(CaO+MgO))$ 的比值小于约0.5时,玻璃的扩散率值减少了实现给定的压缩应力和层深度所需的离子交换工艺时间。或者,对于给定的离子交换温度和离子交换时间,可以使用由于 $(CaO/(CaO+MgO))$ 的比值而具有较高扩散率的玻璃来实现较高的压缩应力和层深度。

[0278] 此外,表4中的数据也指出,通过提高MgO浓度来降低 $(CaO/(CaO+MgO))$ 的比值通常可改进玻璃的抗水解衰退性,如通过ISO 720标准所测得。

[0279] 实施例4

[0280] 制备三个示例性的发明玻璃组合物(组合物M-0)和三个比较的玻璃组合物(组合物7-9)。使玻璃组合物中的 B_2O_3 浓度从0摩尔%改变至约4.6摩尔%,使得产生的玻璃具有不同的 $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$ 比值。将每个示例性的发明玻璃组合物和比较的玻璃组合物的具体组成记述于下表5。测定每个玻璃组合物的性质,如以上关于实施例2和实施例3所述。

[0281] 表5:玻璃性质为 B_2O_3 含量的函数

[0282]

组合物摩尔%						
	M	N	O	7	8	9
SiO ₂	76.860	76.778	76.396	74.780	73.843	72.782
Al ₂ O ₃	5.964	5.948	5.919	5.793	5.720	5.867
B ₂ O ₃	0.000	0.214	0.777	2.840	4.443	4.636
Na ₂ O	11.486	11.408	11.294	11.036	10.580	11.099
K ₂ O	0.101	0.100	0.100	0.098	0.088	0.098
MgO	4.849	4.827	4.801	4.754	4.645	4.817
CaO	0.492	0.480	0.475	0.463	0.453	0.465
SnO ₂	0.197	0.192	0.192	0.188	0.183	0.189
应变 (°C)	579	575	572	560	552	548
退火 (°C)	632	626	622	606	597	590
软化 (°C)	889	880	873	836	816	801
膨胀 (10 ⁻⁷ K ⁻¹)	68.3	67.4	67.4	65.8	64.1	67.3
密度 (g/cm ³)	2.388	2.389	2.390	2.394	2.392	2.403
SOC (nm/mm/MPa)	3.13	3.12	3.13	3.17	3.21	3.18
ISO720 (非 IX)	86.3	78.8	68.5	64.4	52.7	54.1
ISO720 (IX450°C-5hr)	32.2	30.1	26	24.7	22.6	26.7
B ₂ O ₃ /(R ₂ O-Al ₂ O ₃)	0.000	0.038	0.142	0.532	0.898	0.870
CS@t=0 (MPa)	703	714	722	701	686	734
CS/√t (MPa/hr ^{1/2})	-38	-38	-38	-33	-32	-39

[0283]

D (μm ² /hr)	51.7	43.8	38.6	22.9	16.6	15.6
-------------------------	------	------	------	------	------	------

[0284] 图19通过图表绘示对于表5的玻璃组合物,表5中的玻璃组合物的扩散率D(y轴)为B₂O₃/(R₂O-Al₂O₃)比值(x轴)的函数。如图19所图示,玻璃中的碱金属离子的扩散率通常会随着B₂O₃/(R₂O-Al₂O₃)比值提高而降低。

[0285] 图20通过图表绘示对于表5的玻璃组合物,依据ISO 720标准的抗水解性(y轴)为B₂O₃/(R₂O-Al₂O₃)比值(x轴)的函数。如图20所示,玻璃组合物的抗水解性通常会随着B₂O₃/(R₂O-Al₂O₃)比值提高而改进。

[0286] 基于图19和图20,应了解的是,最小化B₂O₃/(R₂O-Al₂O₃)的比值可改进碱金属离子在玻璃中的扩散率,从而改进玻璃的离子交换特性。另外,提高B₂O₃/(R₂O-Al₂O₃)的比值通常

还可以改进玻璃的抗水解衰退性。此外,已经发现的是,玻璃在酸性溶液中的抗衰退性(如通过DIN 12116标准所测得)通常会随着 B_2O_3 的浓度减少而改进。因此,已经确定的是,将 $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$ 的比值保持在小于或等于约0.3可提供玻璃改进的抗水解性和抗酸性,以及提供改进的离子交换特性。

[0287] 比较实施例1

[0288] 为了说明传统类型1A的硼硅酸盐玻璃组合中硼和钠的挥发性,以氧对甲烷比值为2的平衡化学计量火焰对类型1A的玻璃进行热化学计算。模型化的类型1A玻璃组合物包括83.4摩尔%的 SiO_2 、1.5摩尔%的 Al_2O_3 、11.2摩尔%的 B_2O_3 以及3.8摩尔%的 Na_2O 。使用FACTsage软件从化学热力学计算出在化学计量的甲烷火焰中与玻璃处于平衡的气相组成为温度的函数。图21通过图表绘示主要气相物质的分压(y轴)为温度(x轴)的函数。如图21所示,在1000℃至1600℃的温度范围中,硼和钠物质皆具有较高的分压。此温度范围通常对应于将玻璃原料重新成形为玻璃容器所使用的温度。因此,据信在类型1A玻璃中的硼和钠物质皆会挥发,并在玻璃被重新成形时被加热的玻璃内表面蒸发,然后在玻璃内表面的较冷部分上冷凝。这种行为会导致玻璃的表面组合物中产生非均匀性,而可能造成脱层。

[0289] 比较实施例2

[0290] 为了说明传统类型1B的硼硅酸盐玻璃组合中硼和钠的挥发性,以氧对甲烷比值为2的平衡化学计量火焰对类型1B的玻璃进行热化学计算。此模型化的玻璃组合物包括76.2摩尔%的 SiO_2 、4.2摩尔%的 Al_2O_3 、10.5摩尔%的 B_2O_3 、8.2摩尔%的 Na_2O 、0.4摩尔%的 MgO 以及0.5摩尔%的 CaO 。使用FACTsage软件从化学热力学计算出在化学计量的甲烷火焰中与玻璃处于平衡的气相组成为温度的函数。图22通过图表绘示主要气相物质的分压(y轴)为温度(x轴)的函数。如同比较实施例1,在1000℃至1600℃的温度范围中,比较实施例2中的硼和钠物质皆具有较高的分压。此温度范围通常对应于将玻璃原料重新成形为玻璃容器所使用的温度。因此,据信来自类型1B玻璃的硼和钠物质皆会挥发,并在玻璃被重新成形时被加热的玻璃内表面蒸发,然后在玻璃的较冷部分上冷凝。这种行为会导致玻璃的组合物中产生非均匀性,而可能造成脱层。

[0291] 比较实施例3

[0292] 为了说明包含 ZnO 的玻璃组合中锌的挥发性,以氧对甲烷比值为2的平衡化学计量火焰对含 ZnO 的玻璃进行热化学计算。该玻璃组合物包括74.3摩尔%的 SiO_2 、7.4摩尔%的 Al_2O_3 、5.1摩尔%的 Na_2O 、5.0摩尔%的 MgO 、5.1摩尔%的 CaO 以及3.1摩尔%的 ZnO 。使用FACTsage软件从化学热力学计算出在化学计量的甲烷火焰中与玻璃处于平衡的气相组成为温度的函数。图23通过图表绘示主要气相的分压(y轴)为温度(x轴)的函数。比较实施例3的锌物质在1000℃至1600℃的温度范围中具有较高的分压。此温度范围通常对应于将玻璃原料重新成形为玻璃容器所使用的温度。因此,据信此玻璃组合物中的锌物质会挥发,并在玻璃被重新成形时被加热的玻璃内表面蒸发,然后在玻璃的较冷部分上冷凝。实验上已经观察到在接触火焰时从这个玻璃挥发的锌。这种行为会导致玻璃的组合物中产生非均匀性,而可能造成脱层。

[0293] 实施例5

[0294] 为了说明示例性的碱金属铝硅酸盐玻璃组合物的较低挥发性,以氧对甲烷比值为2的平衡化学计量火焰对此玻璃进行热化学计算。此玻璃组合物包括76.8摩尔%的 SiO_2 、

6.0摩尔%的 Al_2O_3 、11.7摩尔%的 Na_2O 、0.5摩尔%的 CaO 以及4.8摩尔%的 MgO 。使用FACTsage软件从化学热力学计算出在化学计量的甲烷火焰中与玻璃处于平衡的气相组成为温度的函数。图24通过图表绘示主要气相物质的分压(y轴)为温度(x轴)的函数。如图24所示,在1000℃至1600℃的温度范围中,在碱金属铝硅酸盐玻璃中的钠、镁及钙物质的分压与类型1A(比较实施例1)和类型1B(比较实施例2)的玻璃中的硼和钠物质相比是较低的。这表示钠、镁及钙物质较不可能在重新成形温度下挥发,因此,由碱金属铝硅酸盐玻璃形成的玻璃容器在表面和穿过玻璃容器的厚度中更可能具有均匀的组合物。

[0295] 比较实施例4

[0296] 对处于初形成状态的并由传统的类型1B硼硅酸盐玻璃组合物所形成的玻璃瓶的组成特性进行了评估。玻璃瓶是由外径约17毫米及壁厚约1.1毫米的类型1B硼硅酸盐玻璃管所形成。使用直接火焰和标准转换设备并使用传统的管至玻璃瓶转换过程来将玻璃管成形为标准的3-4毫升玻璃瓶。在玻璃瓶的侧壁和底部部分之间的根部区域的内表面上,从距离玻璃瓶的底部部分约1.5毫米的位置处收集玻璃瓶的样品。玻璃瓶的第二个样品是从玻璃瓶的底部部分的内表面上在底部部分中心的附近收集的。第三个样品是从底部部分上方15毫米处的侧壁收集的。通过动态二次离子质谱仪(D-SIMS)分析每个样品。D-SIMS与具有四极质谱仪的PHI Adept-1010仪器一起进行。因为玻璃是一种电绝缘材料,故在延长的高能离子束轰击过程中,表面有累积电荷的倾向。结果,必须通过使用二次离子枪或电子束来适当地中和此带电效应,以防止移动的钠离子迁移通过玻璃表面基质。在这项研究中,通过剖析玻璃棒的新鲜断裂面而达到最小化钠迁移的仪器条件,该玻璃棒由比较的类型1B块状玻璃及块状玻璃碱金属铝硅酸盐玻璃组合物(例如以上实施例5中描述的玻璃组合物)所制备。使用正极性离子通过从最外面的玻璃表面获得恒定的(平的)Na分布来确保条件适当。也从玻璃棒断裂面分析及校准由电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)量测的块状玻璃组成来获得用于量化每个玻璃元素(硅、铝、硼、钠、钾、钙、镁)的相对灵敏度因子。因为玻璃瓶表面的基质和表面电子性质与断裂面不同,预期相对误差为10%左右。深度的尺度是基于从玻璃中的分析凹坑深度计算的溅射率,如具有NIST可追踪校准的唱针轮廓仪(stylus profilometry)所量测的。一个均方偏差(sigma)的深度校准精度是在 $\pm 1-10\%$ (即 $\pm 0.01-0.1 \times [\text{深度}]$)。图25A图示来自底部、根部及侧壁区域的样品的硼浓度(y轴)为距离表面的深度(x轴)的函数,而图25B图示来自底部、根部及侧壁区域的样品的钠浓度(y轴)为距离表面的深度(x轴)的函数。在根部区域的样品的组成指出,根部区域的内表面到100nm深度处存在富含硼和富含钠的层。然而,在深度大于100nm处硼和钠的浓度皆明显较低,表示已经在成形过程中使玻璃瓶的根部部分富含额外的硼和钠。图25A和图25B图示,玻璃瓶的底部部分中的硼和钠的浓度随深度而增加,表示硼和钠已经在成形过程中从底部部分挥发。因此,图25A和图25B表示,硼硅酸盐玻璃瓶在穿过玻璃瓶的厚度以及在玻璃瓶的表面区域上具有组成非均匀性。

[0297] 实施例6

[0298] 对处于初形成状态的并由无硼碱金属铝硅酸盐玻璃组合物所形成的玻璃瓶的组成特性进行了评估。玻璃瓶是由外径约17毫米及壁厚约1.1毫米的无硼碱金属铝硅酸盐玻璃管(即具有与实施例5的玻璃相同组成的玻璃管)所形成。使用直接火焰和标准转换设备并使用传统的管至玻璃瓶转换过程来将玻璃管成形为标准的3-4毫升玻璃瓶。从底部、根部

(在玻璃瓶的侧壁和底部部分之间,在距离底部部分约1.5毫米的位置)及侧壁区域的内表面收集玻璃瓶的样品。通过动态二次离子质谱仪分析每个样品,如上所述。图26图示来自底部、根部及侧壁区域的样品的钠浓度(y轴)为距离表面的深度(x轴)的函数。图26指出来自底部、根部及侧壁区域的样品的组成从玻璃瓶的内表面到至少500nm的深度为均一且均匀的,并且通常延伸到至少2 μ m的深度。因此,图26表示,由无硼碱金属铝硅酸盐玻璃所形成的玻璃瓶的组成基本上在穿过玻璃瓶的厚度以及在玻璃瓶的表面区域上为均匀的。据信,此组成均匀性与在无硼碱金属铝硅酸盐玻璃瓶上观察到的脱层减少直接相关。

[0299] 实施例7

[0300] 由碱金属铝硅酸盐玻璃组合物形成玻璃瓶,该组合物包括76.8摩尔%的SiO₂、6.0摩尔%的Al₂O₃、11.6摩尔%的Na₂O、0.1摩尔%的K₂O、0.5摩尔%的CaO、4.8摩尔%的MgO以及0.2摩尔%的SnO₂。玻璃瓶是由外径约17毫米及壁厚约1.1毫米的玻璃管所形成。使用直接火焰和标准转换设备并使用传统的管至玻璃瓶转换过程来将玻璃管成形为标准的3-4毫升玻璃瓶。在玻璃组合物中构成成分的表面浓度在表面区域内的离散点上通过x射线光电子光谱仪量测为与玻璃瓶根部的距离的函数,该表面区域从玻璃组合物的内表面延伸至深度10nm。未分析该玻璃组合物中表面浓度小于2摩尔%的那些元素。为了使用x-射线光电子能谱(XPS)准确地量化玻璃组合物的表面浓度,采用从标准参考材料得到的相对灵敏度因子。用于量测的分析体积为分析区域(点尺寸或孔径大小)与信息深度之积。光电子是在x-射线的穿透深度(通常为许多微米)内产生的,但只能检测到具有足够的动能从表面脱出(约为光电子脱出深度的3倍)的光电子。脱出深度是在15-35埃的量级,这导致分析深度为约50-100埃。通常情况下,95%的信号源自于这个深度。使用电子能量分析仪和检测器来收集从玻璃表面发射的光电子,并量测它们的动能。每个发射的光电子的比动能为元素的独特特征及该光电子起源的核心电子能阶。计数发射的光电子的数量(信号强度)并绘制成动能的函数,以产生光电子能谱。在能谱中的波峰是个别元素的核心电子能阶独有的。积分每个波峰下方的面积再除以适当的相对灵敏度因子(得自标准参考材料),以量化玻璃表面中每个组分的原子比率。当通过XPS分析数据时,有多条线与每个元素相关联。对于主体浓度低的元素,应该使用具有最高的信号对噪声比的线。举例来说,Mg KLL线应优先于Mg(2p)线使用,即使后者是传统上较常使用的,因为可以很容易地与其它元素一起涵括。量测样品的碳含量小于5原子%。样品的表面可以以紫外线/臭氧、醇或其它非水的方式进行清洗。将XPS确定的元素组成(单位为原子%)对硅形成比率。然后,将此原子比率制成与根部距离(单位为毫米)的函数,如图27所图示。如图27所示,在表面区域的玻璃容器的组成与平均相差小于25%。

[0301] 比较实施例5

[0302] 玻璃瓶是由外径约17毫米及壁厚约1.1毫米的类型1B硼硅酸盐玻璃管所形成。使用直接火焰和标准转换设备并使用传统的管至玻璃瓶转换过程来将玻璃管成形为标准的3-4毫升玻璃瓶。在玻璃组合物中构成成分的表面浓度在表面区域内的离散点上通过XPS量测为与玻璃瓶根部的距离的函数,该表面区域从玻璃组合物的内表面延伸至深度10nm。未分析该玻璃组合物中表面浓度小于2摩尔%的那些元素。将XPS确定的元素组成(单位为原子%)对硅形成比率。然后,将此原子比率制成与根部距离(单位为毫米)的函数,如图28所图示。如图28所图示,对于硼和钠物质,在表面区域的玻璃容器的组成差异大于30%。

[0303] 实施例8

[0304] 为了说明碱金属铝硅酸盐玻璃组合物中的硼的临界挥发度,在温度1500℃下以氧对甲烷比值为2的平衡化学计量火焰对此玻璃进行热化学计算。此模型化的玻璃组合物包括76.8摩尔%的SiO₂、6.0摩尔%的Al₂O₃、11.7摩尔%的Na₂O、0.5摩尔%的CaO以及4.8摩尔%的MgO。使用FACTsage软件从化学热力学计算出在化学计量的甲烷火焰中与玻璃处于平衡的气相组成为添加的B₂O₃的函数。在该组合物顶部的B₂O₃添加量变化从约0.001摩尔%至约10摩尔%。在此实施例中,平衡气相的组成表示为元素分数。取代实际的具体物质(例如HBO₂、NaBO₂等),将该气相看作是由元素(例如H、B、Na、O等)所组成。将该气相中所有的物质皆分解成其构成元素(例如1摩尔HBO₂变成1摩尔H+1摩尔B+2摩尔O),然后将浓度以元素为基准表示。作为实例,以化学计量火焰考虑来自比较实施例1的玻璃(显示于图21)。平衡气体中的Na摩尔数为:

[0305] $n_{\text{Na}} = n_{\text{NaBO}_2} + n_{\text{Na}} + n_{\text{NaOH}} + n_{\text{NaO}} + n_{\text{NaH}} + 2n_{\text{Na}_2}$ 并且Na的元素分数为:

[0306] $n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{B}} + n_{\text{Si}} + n_{\text{Al}} + n_{\text{O}} + n_{\text{H}} + n_{\text{C}})$

[0307] 其中n表示摩尔数。以相同的方式计算本实施例的平衡气体中硼的元素分数。

[0308] 图29通过图表绘示气相中的硼的元素分数为添加于玻璃组合物顶部的B₂O₃的函数。图29还绘示此特定玻璃组合物的Na元素分数,以及传统的类型1B硼硅酸盐玻璃的硼元素分数。若没有添加B₂O₃,则钠是玻璃组合物中最易挥发的成分。然而,由于将B₂O₃加入组合物中,故硼迅速成为玻璃中最易挥发的成分,超过钠的浓度为约0.01摩尔%。利用本模型数据,已经确定的是,可以将某浓度的B₂O₃导入玻璃组合物中,而不会明显提高脱层的倾向。如上所指出的,在本文所描述的实施方式中,B₂O₃的添加临界值为小于或等于1.0摩尔%。

[0309] 实施例9

[0310] 通过将硼硅酸盐玻璃组合物(组合物A)和铝硅酸盐玻璃组合物(组合物B)形成成管、将管转换成玻璃瓶以及让该玻璃瓶进行加速脱层测试来比较容易脱层的玻璃瓶与不容易脱层的玻璃瓶。组合物A包括75.9摩尔%的SiO₂、4.1摩尔%的Al₂O₃、10.5摩尔%的B₂O₃、6.6摩尔%的Na₂O、1.6摩尔%的K₂O、0.5摩尔%的MgO、0.6摩尔%的CaO以及0.1摩尔%的Cl。组合物B包括76.8摩尔%的SiO₂、6.0摩尔%的Al₂O₃、11.6摩尔%的Na₂O、0.1摩尔%的K₂O、4.8摩尔%的MgO、0.5摩尔%的CaO以及0.2摩尔%的SnO₂。将熔化的组合物直接从熔体成形为管,并随后使用工业标准转换设备(例如AMBEG机器)转换成为约3毫升大小的玻璃瓶。玻璃管的外径约17毫米,壁厚约1.1毫米。管的转换是使用夸张的加热条件进行,同时仍保持形成优质玻璃瓶的能力。然后让玻璃瓶进行本文所描述的加速脱层测试。在水槽中洗涤每种类型30个玻璃瓶的碎片,在320℃去热源1小时,以及使用20mM甘氨酸溶液填充,并用NaOH调整至pH=10。将玻璃瓶塞住并封盖。在121℃下将玻璃瓶高压釜处理2小时,然后在50℃的对流烘箱中放置10天。以本文先前描述的方式计数薄片。将该测试结果示于下表6中。

[0311] 表6:由组合物A和组合物B形成的玻璃瓶的脱层测试结果

[0312]	玻璃瓶类型	试验 #	大于 50 μm 的薄片数量	脱层因子
	组合物 A	1	137	71
		2	116	
		3	128	
	组合物 B	1	1*	1
		2	0	
		3	1*	

[0313] 结果显示,组合物B在测试条件下不会脱层,而组合物A确实会脱层。此外,在组合物B中,检测到的颗粒(在表6中以*指示)只有长度刚好超过50微米。无法通过光学显微镜清楚地确定这些检测到的颗粒是薄片或杂质颗粒。因此,将颗粒计数为薄片。可以对来自组合物A的一或两个颗粒进行类似的论证。然而,从由组合物A形成的玻璃瓶持续观察到大量的薄片,表示薄片主要源自于脱层而非杂质颗粒。将对每种组合物观察到的薄片实例示于图30A(组合物A)和图30B(组合物B)中。在图30A有带有光泽表面的薄片和具有粗糙表面的黑色薄片,这两者都显示于斑驳的灰色背景上。据信,薄片的光泽表面表示玻璃瓶的内表面,而黑色薄片的粗糙表面最有可能是光泽薄片的底面。在图30B中,由于缺乏从组合物B形成的玻璃瓶的表面落下的薄片,故图像基本上是使用的过滤介质的表面。

[0314] 实施例10

[0315] 通过将硼硅酸盐玻璃组合物(组合物A)和铝硅酸盐玻璃组合物(组合物B)形成成管、将管转换成玻璃瓶、对该玻璃瓶进行离子交换以及让该玻璃瓶进行加速脱层测试来比较容易脱层的离子交换(10X)玻璃瓶与不容易脱层的离子交换玻璃瓶。在离子交换之前,组合物A包括75.9摩尔%的 SiO_2 、4.1摩尔%的 Al_2O_3 、10.5摩尔%的 B_2O_3 、6.6摩尔%的 Na_2O 、1.6摩尔%的 K_2O 、0.5摩尔%的 MgO 、0.6摩尔%的 CaO 以及0.1摩尔%的 Cl 。在离子交换之前,组合物B包括76.8摩尔%的 SiO_2 、6.0摩尔%的 Al_2O_3 、11.6摩尔%的 Na_2O 、0.1摩尔%的 K_2O 、4.8摩尔%的 MgO 、0.5摩尔%的 CaO 以及0.2摩尔%的 SnO_2 。将熔化的组合物直接从熔体成形为管,并随后使用工业标准转换设备(例如AMBEG机器)转换成为约3毫升大小的玻璃瓶。玻璃管的外径约17毫米,壁厚约1.1毫米。管的转换是使用夸张的加热条件进行,同时仍保持形成优质玻璃瓶的能力。将由组合物A和组合物B形成的玻璃瓶在温度400–500℃的100% KNO_3 盐浴中进行离子交换3–10小时。然后让玻璃瓶进行本文所描述的加速脱层测试。在水槽中洗去每种类型30个玻璃瓶的碎片,在320℃去热源1小时,以及使用20mM甘氨酸溶液填充,并用 NaOH 调整至 $\text{pH}=10$ 。将玻璃瓶塞住并封顶。在121℃下将玻璃瓶高压釜处理2小时,然后在50℃的对流烘箱中放置10天。以本文先前描述的方式计数薄片。将该测试结果示于下表7中。

[0316] 表7:由组合物A和组合物B形成的离子交换玻璃瓶的脱层测试结果

[0317]

玻璃瓶类型	玻璃瓶 #	大于 50 μm 的薄片数量	脱层因子
组合物 A, IOX	1	125	94
	2	226	
	3	151	
组合物 B, IOX	1	1*	1
	2	1*	
	3	0	

[0318] 结果显示,由组合物B形成的离子交换玻璃瓶在测试条件下不会脱层,而由组合物A形成的离子交换玻璃瓶确实会脱层。此外,对于由组合物B形成的离子交换玻璃瓶,检测到的颗粒(在表7中以*指示)长度只有刚刚超过50微米。无法通过光学显微镜清楚地确定这些检测到的颗粒是薄片或杂质颗粒。因此,将这些颗粒计数为薄片。可以对由组合物A形成的离子交换玻璃瓶中的一或两个颗粒进行类似的论证。然而,从由组合物A形成的离子交换玻璃瓶持续观察到大量的薄片,表示薄片主要源自于脱层而非杂质颗粒。将在每种组合物观察到的薄片实例显示于图31A(组合物A)和图31B(组合物B)中。在图31A有带有光泽平滑表面的薄片和具有粗糙表面的黑色薄片,这两者都显示于斑驳的灰色背景上。据信,薄片的光泽表面表示玻璃瓶的内表面,而黑色薄片的粗糙表面最有可能是光泽薄片的底面。在图31B中,由于缺乏从组合物B形成的离子交换玻璃瓶的表面落下的薄片,故图像基本上是使用的过滤介质的表面。

[0319] 实施例11

[0320] 将由本文所述的碱金属铝硅酸盐玻璃组合物形成的玻璃成形并进行离子交换。该玻璃的组成包括76.8摩尔%的 SiO_2 、6.0摩尔%的 Al_2O_3 、11.6摩尔%的 Na_2O 、0.1摩尔%的 K_2O 、0.5摩尔%的 CaO 、4.8摩尔%的 MgO 以及0.2摩尔%的 SnO_2 。该玻璃于450℃的100% KNO_3 盐浴中进行离子交换5小时。量测钾离子的浓度(摩尔%)为距离玻璃表面的深度的函数。将结果通过图表绘示于图32中,其中钾离子的浓度在y轴上,并且深度(单位为微米)在x轴上。在玻璃表面产生的压缩应力通常与表面的钾离子浓度成比例。

[0321] 为了比较的目的,形成传统的类型1B玻璃并进行离子交换。此玻璃组合物包含74.6摩尔%的 SiO_2 、5.56摩尔%的 Al_2O_3 、6.93摩尔%的 Na_2O 、10.9摩尔%的 B_2O_3 以及1.47摩尔%的 CaO 。此类型1B玻璃在与上述碱金属铝硅酸盐玻璃相似的条件下进行离子交换。具体来说,此类型1B玻璃于475℃的100% KNO_3 盐浴中进行离子交换6小时。量测钾离子的浓度(摩尔%)为距离玻璃表面的深度的函数。将结果通过图表绘示于图32中,其中钾离子的浓度在y轴上,并且深度(单位为微米)在x轴上。如图32所图示,发明的碱金属铝硅酸盐玻璃组合物在玻璃表面比类型1B玻璃具有较高的钾离子浓度,这通常表示当发明的碱金属铝硅酸盐玻璃在相似条件下进行处理时会具有较大的压缩应力。图32还指出,发明的碱金属铝硅

酸盐玻璃组合物相对于在相似条件下进行处理类型1B玻璃也在深度较深的地方产生较大的压缩应力。因此,相对于在相同条件下进行处理类型1B玻璃,预期以本文所述的本发明碱金属铝硅酸盐玻璃组合物生产的玻璃容器会具有改进的机械性质和抗损伤性。

[0322] 实施例12

[0323] 由本文所述的碱金属铝硅酸盐玻璃组合物形成玻璃管。发明的玻璃管的组成包括76.8摩尔%的 SiO_2 、6.0摩尔%的 Al_2O_3 、11.6摩尔%的 Na_2O 、0.1摩尔%的 K_2O 、0.5摩尔%的 CaO 、4.8摩尔%的 MgO 以及0.2摩尔%的 SnO_2 。将该玻璃管的一些样品在450℃的100% KNO_3 盐浴中进行离子交换8小时。将该玻璃管的其它样品保持在初接收的状态(未经离子交换)。为了比较的目的,亦由类型1B玻璃组合物形成玻璃管。此比较的玻璃管的组成包括74.6摩尔%的 SiO_2 、5.56摩尔%的 Al_2O_3 、6.93摩尔%的 Na_2O 、10.9摩尔%的 B_2O_3 以及1.47摩尔%的 CaO 。将该比较的玻璃管的一些样品在450℃的100% KNO_3 盐浴中进行离子交换8小时。将该玻璃管的其它样品保持在初接收的状态(未经离子交换)。

[0324] 在4点弯曲测试中测试全部的样品,以测定各个管的弯曲强度。4点弯曲夹具具有3英寸的负载跨距和9英寸的支撑跨距,如图33所图示。图33还包括损坏机率(y轴)为损坏应力(x轴)的函数的威布尔图(Weibull plot)。如图33所图示,处于初接收状态的本发明碱金属铝硅酸盐玻璃管和初接收的类型1B玻璃管相比具有稍微较好的弯曲强度。然而,在离子交换强化之后,发明的碱金属铝硅酸盐玻璃管比类型1B玻璃管具有明显较大的弯曲强度,表示相对于由类型1B玻璃管形成的玻璃容器,由发明的玻璃管形成的玻璃容器可具有改进的机械性质。

[0325] 实施例13

[0326] 现在参照图34,在水平压缩测试中量测高温涂层对保留的玻璃瓶强度的影响。具体来说,在刮伤和未刮伤的状况下测试组成为74.6摩尔%的 SiO_2 、5.56摩尔%的 Al_2O_3 、6.93摩尔%的 Na_2O 、10.9摩尔%的 B_2O_3 以及1.47摩尔%的 CaO 的未经涂覆类型1B硼硅酸盐玻璃瓶和由包含76.8摩尔%的 SiO_2 、6.0摩尔%的 Al_2O_3 、11.6摩尔%的 Na_2O 、0.1摩尔%的 K_2O 、0.5摩尔%的 CaO 、4.8摩尔%的 MgO 以及0.2摩尔%的 SnO_2 的发明玻璃组合物形成的经涂覆玻璃瓶。经由玻璃瓶对玻璃瓶摩擦测试在30N的施加负载下将刮伤带入玻璃瓶。如图34所图示,经涂覆的玻璃瓶在摩擦损伤之后具有比由类型1B硼硅酸盐玻璃组合物形成的未经涂覆玻璃瓶更大的保留强度。

[0327] 实施例14

[0328] 由萧特(Schott)类型1B玻璃和确认为表2的“实施例E”的玻璃组合物(此后为“参考玻璃组合物”)形成玻璃瓶。使用去离子水洗涤玻璃瓶、用氮气吹干以及用0.1%的APS(氨基丙基硅倍半氧烷)溶液浸涂。在100℃的对流烘箱中干燥APS涂层15分钟。然后将玻璃瓶浸入0.1%的Novastrat®800聚酰胺酸在15/85甲苯/DMF溶液中的溶液或在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的0.1%至1%聚(均苯四酸二酐-共-4,4'-氧代二苯胺)酰胺酸溶液(Kapton前体)。将经涂覆的玻璃瓶加热至150℃并保持20分钟,以蒸发溶剂。之后,通过将经涂覆的玻璃瓶放入300℃的预热炉中持续30分钟来固化涂层。固化之后,涂覆有0.1%Novastrat®800溶液的玻璃瓶没有可见的颜色。然而,涂覆有聚(均苯四酸二酐-共-4,4'-氧代二苯胺)溶液的玻璃瓶可看到黄色。两种涂层在玻璃瓶对玻璃瓶接触测试中皆表现出低的摩擦系数。

[0329] 实施例15

[0330] 比较由萧特类型1B玻璃形成的玻璃瓶(初接收的/未涂覆的)和涂覆有耐热涂层的玻璃瓶,以评估由于磨损造成的机械强度损失。首先通过离子交换强化由参考玻璃组合物生产的玻璃瓶来生产经涂覆的玻璃瓶。该离子交换强化于450℃的100%KNO₃浴中进行8小时。之后,用去离子水洗涤玻璃瓶,用氮气吹干,以及用0.1%的APS(氨基丙基硅倍半氧烷)溶液浸涂。在100℃的对流烘箱中干燥该APS涂层15分钟。然后将玻璃瓶浸入0.1%的Novastrat®800聚酰胺酸在15/85甲苯/DMF溶液的溶液中。将经涂覆的玻璃瓶加热至150℃,并保持20分钟,以蒸发溶剂。之后,通过将经涂覆的玻璃瓶放入300℃的预热炉中持续30分钟来固化涂层。然后将经涂覆的玻璃瓶在70℃的去离子水中浸泡1小时,并且在320℃的空气中加热2小时,以模拟实际的处理条件。

[0331] 对由萧特类型1B玻璃形成的未磨损玻璃瓶以及由离子交换强化和经涂覆的参考玻璃组合物形成的未磨损玻璃瓶进行了测试,直到玻璃瓶在水平压缩测试中损坏(即将一个板放在玻璃瓶的顶部上方,一个板放在玻璃瓶的底部下方,对两个板一起施压,并以测力器测定玻璃瓶损坏时所施加的负载)。图35通过图表绘示,在水平压缩测试中,由参考玻璃组合物形成的玻璃瓶、由参考玻璃组合物形成且处于经涂覆和磨损状态的玻璃瓶、由萧特类型1B玻璃形成的玻璃瓶以及由萧特类型1B玻璃形成且处于磨损状态的玻璃瓶的损坏机率为施加负载的函数。将未磨损玻璃瓶的损坏负载通过图表绘示于威布尔图(Weibull plot)中。然后将由萧特类型1B玻璃形成的样品玻璃瓶以及由离子交换强化和涂覆的玻璃形成的未磨损玻璃瓶放在图11的玻璃瓶对玻璃瓶夹具中,以磨损玻璃瓶并测定玻璃瓶之间的摩擦系数(当该玻璃瓶在一起摩擦时具有超过直径0.3mm的接触面积)。在测试过程中使用UMT机器对玻璃瓶施加负载,并且该负载在24N和44N之间改变。将施加的负载和对应的最大摩擦系数记述于图36所含的表中。对于未经涂覆的玻璃瓶,最大摩擦系数从0.54变化到0.71(图示于图36中分别为玻璃瓶样品“3&4”和“7&8”),同时对于经涂覆的玻璃瓶,最大摩擦系数从0.19变化到0.41(图示于图36中分别为玻璃瓶样品“15&16”和“12&14”)。之后,在水平压缩测试中测试刮伤的玻璃瓶,以评估相对于未磨损玻璃瓶的机械强度损失。将施加于未磨损玻璃瓶的损坏负载通过图表绘示于图35的威布尔图中。

[0332] 如图35中所图示,未经涂覆的玻璃瓶在磨损之后具有明显降低的强度,而经涂覆的玻璃瓶在磨损之后具有较少的强度降低。基于这些结果,相信玻璃瓶之间的摩擦系数应小于0.7或0.5,或甚至小于0.45,以在玻璃瓶对玻璃瓶磨损之后减少强度损失。

[0333] 实施例16

[0334] 在本实施例中,测试多组玻璃管的四点弯曲,以评估该玻璃管的个别强度。由参考玻璃组合物形成的第一组管于初接收状态(未经涂覆的、无离子交换强化的)进行四点弯曲测试。由参考玻璃组合物形成的第二组管于450℃的100%KNO₃浴中离子交换强化8小时之后进行四点弯曲测试。由参考玻璃组合物形成的第三组管于450℃的100%KNO₃浴中离子交换强化8小时并如实施例15所述涂覆0.1%APS/0.1%Novastrat®800之后进行四点弯曲测试。经涂覆的管还在70℃的去离子水中浸泡1小时,并在空气中于320℃加热2小时,以模拟实际的处理条件。在弯曲测试之前还在图11图示的玻璃瓶对玻璃瓶夹具中以30N的负载磨损这些经涂覆的管。由参考玻璃组合物形成的第四组管于450℃的100%KNO₃浴中离子交换强化1小时之后进行四点弯曲测试。在弯曲测试之前还在图11图示的玻璃瓶对玻璃瓶夹

具中以30N的负载磨损这些未经涂覆的、经离子交换强化的管。由萧特类型1B玻璃形成的第五组管于初接收状态(未经涂覆的、无离子交换强化的)进行四点弯曲测试。由萧特类型1B玻璃形成的第六组管于450℃的100%KNO₃浴中离子交换强化1小时之后进行四点弯曲测试。将测试结果通过图表绘示于图37显示的威布尔图中。

[0335] 参照图37,未经磨损且由参考玻璃组合物形成及经离子交换强化的第二组管在破裂之前承受最高的应力。在磨损之前涂覆有0.1%APS/0.1%Novastrat®800的第三组管与其未经涂覆的、未经磨损的相等物(即第二组管)相比表现出稍微降低的强度。然而,尽管在涂覆之后有接受磨损,但其降低的强度相当轻微。

[0336] 实施例17

[0337] 制备两组玻璃瓶,并使该两组玻璃瓶通过药物填充生产线。将压敏胶带(可向富士公司(FujiFilm)购得)插入玻璃瓶之间,以量测玻璃瓶之间及玻璃瓶与设备之间的接触/撞击力。第一组玻璃瓶由参考玻璃组合物形成,并且未经涂覆。第二组玻璃瓶由参考玻璃组合物形成,并且涂覆有以低摩擦聚酰亚胺为基础、摩擦系数为约0.25的涂层,如上所述。在玻璃瓶运行通过药物填充生产线之后分析压敏胶带,证明第二组经涂覆的玻璃瓶与未经涂覆的第一组玻璃瓶相比展现出2-3倍的应力降低。

[0338] 实施例18

[0339] 制备三组每组4个的玻璃瓶,全部的玻璃瓶皆由参考玻璃组合物形成。第一组玻璃瓶涂覆有实施例15所述的APS/Novastrat®800涂层。以在甲苯中的0.1%DC806A浸涂第二组玻璃瓶。在50℃将溶剂蒸发,并在300℃固化涂层30分钟。将每一组玻璃瓶放置在管中,并在空气吹扫之下加热至320℃持续2.5小时,以去除在实验室环境中被吸附进入玻璃瓶的微量污染物。然后将每组样品在管中另外加热30分钟,跑出的挥发物会被活性碳吸附阱捕捉。将该吸附阱在30分钟期间加热至350℃,以释出任何被捕捉的材料,并将该材料送入气相色谱质谱仪。图38绘示APS/Novastrat®800涂层的气相色谱质谱仪输出数据。图39绘示DC806A涂层的气相色谱质谱仪输出数据。没有侦测到来自0.1%APS/0.1%Novastrat®800涂层或DC806A涂层的出气。

[0340] 使用0.5%/0.5%GAPS/APhTMS在甲醇/水混合物中的溶液将一组4个玻璃瓶涂覆结合层(tie-layer),每个玻璃瓶具有约18.3cm²的涂覆表面积。让溶剂在120℃从经涂覆的玻璃瓶蒸发15分钟,然后将0.5%Novastrat®800在二甲基乙酰胺中的溶液施加于该样品上,在150℃蒸发溶剂20分钟。让这些未固化的玻璃瓶进行上述的出气测试,将该玻璃瓶在气流(100mL/min)中加热至320℃,而且到达320℃后每15分钟将逸出的气体挥发物捕捉于活性碳吸附阱上。然后在30分钟期间将该吸附阱加热至350℃,以释出任何被捕捉的材料,并将该材料送入气相色谱质谱仪。表8显示随着样品被保持在320℃的时间区段被捕捉的材料量,时间零对应样品首次到达温度320℃的时间。如表8中所见,在加热30分钟之后,挥发物的量降低到低于仪器的侦测极限100ng。表8亦记述每平方厘米的涂覆表面失去的挥发物。

[0341] 表8:每个玻璃瓶每单位面积的挥发物

[0342]

在 320℃ 的时段	量, ng/玻璃瓶	量 ng/cm ²
25℃ 至 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
t = 60-90 分钟	< 100	< 5

[0343] 实施例19

[0344] 以各种基于有机硅树脂或聚酰亚胺且有或无偶联剂的涂层制备多个玻璃瓶。当使用偶联剂时,该偶联剂包括APS和GAPS(3-氨基丙基三烷氧基硅烷),GAPS为APS的前体。以 Novastrat®800、上述的聚(均苯四酸二酐-共-4,4'氧代二苯胺)或硅氧烷树脂例如 DC806A和DC255制备外部涂层。使用0.1%的APS(氨基丙基硅倍半氧烷)溶液和聚(均苯四酸二酐-共-4,4'氧代二苯胺)酰胺酸(Kapton前体)在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的0.1%溶液、0.5%溶液或1.0%溶液制备APS/Kapton涂层。亦使用1.0%聚(均苯四酸二酐-共-4,4'氧代二苯胺)在NMP中的溶液施加无偶联剂的Kapton涂层。使用0.1%的APS(氨基丙基硅倍半氧烷)溶液和0.1% Novastrat®800聚酰胺酸在15/85甲苯/DMF溶液中的溶液制备APS/ Novastrat®800涂层。不使用偶联剂使用1.0%DC255在甲苯中的溶液直接将DC255涂层施加于玻璃。通过首先施加0.1%APS在水中的溶液然后施加0.1%或0.5%DC806A在甲苯中的溶液来制备APS/DC806A涂层。使用1.0%GAPS在95重量%乙醇中的水溶液作为偶联剂,然后使用1.0%DC806A在甲苯中的溶液来施加GAPS/DC806A涂层。使用如本文所述的浸涂法施加偶联剂和涂层,其中在施加之后对偶联剂进行热处理,以及在施加之后干燥及固化有机硅树脂和聚酰亚胺涂层。基于使用的溶液浓度来估计涂层厚度,图40中所含的表列出各种涂层组成、估计的涂层厚度以及测试条件。

[0345] 之后,使一些玻璃瓶坠落以模拟涂层损伤,而其它的则在图11绘示的玻璃瓶对玻璃瓶夹具中在30N和50N负载下进行磨损。之后,使所有的玻璃瓶进行冻干(冷冻干燥过程),其中该玻璃瓶充满了0.5mL的氯化钠溶液,然后在-100℃下冷冻。然后在真空中-15℃下进行冻干20小时。使用光学质量保证设备在显微镜下检视该玻璃瓶,由于冻干,并未观察到涂层有损伤。

[0346] 实施例20

[0347] 制备三组每组6个的玻璃瓶,以评估增加的负载对于未涂覆玻璃瓶与涂覆有道康宁DC 255有机硅树脂的玻璃瓶的摩擦系数的影响。第一组玻璃瓶由类型1B玻璃形成,并且未经涂覆。第二组玻璃瓶由参考玻璃组合物所形成,并且涂覆有1%DC255在甲苯中的溶液,而且在300℃固化30分钟。第三组玻璃瓶由萧特类型1B玻璃形成,并且涂覆有1%DC255在甲苯中的溶液。将每一组的玻璃瓶放在图11绘示的玻璃瓶对玻璃瓶夹具中,而且在10N、30N及50N的静态负载下于磨损过程中量测相对于类似的经涂覆玻璃瓶的摩擦系数,通过图表将结果记述于图41中。如图41所图示,在相同的磨损条件下不论玻璃组成为何,与未经涂覆的玻璃瓶相比,经涂覆的玻璃瓶表现出明显较低的摩擦系数。

[0348] 实施例21

[0349] 制备三组每组两个具有APS/Kapton涂层的玻璃瓶。首先,在0.1%的APS(氨基丙基硅倍半氧烷)溶液中浸涂每个玻璃瓶。在100℃的对流烘箱中干燥APS涂层15分钟。然后将该玻璃瓶浸入0.1%聚(均苯四酸二酐-共-4,4'氧代二苯胺)酰胺酸(Kapton前体)在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的溶液中。之后,通过将经涂覆的玻璃瓶放入300℃预热好的炉中持续30分钟来固化涂层。

[0350] 将两个玻璃瓶放在图11绘示的玻璃瓶对玻璃瓶夹具中,并于10N负载下磨损。在相同区域再重复4次磨损程序,并测定每次磨损的摩擦系数。在磨损之间将玻璃瓶擦干净,而且将每次磨损的起始点放置于先前未磨损的区域上。然而,每次的磨损于相同的“轨道”上移动。对30N和50N的负载重复相同的程序。对于每一负载,将每次磨损(即A1-A5)的摩擦系数通过图表绘示于图42。如图42中所显示,对于所有负载的所有磨损,涂覆APS/Kapton的玻璃瓶的摩擦系数大体而言小于0.30。该实施例证明,当将经偶联剂处理的聚酰亚胺涂层施加于玻璃表面时,聚酰亚胺涂层有改进的抗磨损性。

[0351] 实施例22

[0352] 制备三组每组两个具有APS涂层的玻璃瓶。将每一玻璃瓶浸涂在0.1%的APS(氨基丙基硅倍半氧烷)溶液中,并在100℃的对流烘箱中加热15分钟。将两个玻璃瓶放在图11绘示的玻璃瓶对玻璃瓶夹具中并以10N的负载磨损。在相同区域上再重复4次磨损程序,并测定每次磨损的摩擦系数。在磨损之间将玻璃瓶擦干净,而且将每次磨损的起始点放置于先前未磨损的区域上。然而,每次的磨损于相同的“轨道”上移动。对30N和50N的负载重复相同的程序。对于每一负载,将每次磨损(即A1-A5)的摩擦系数通过图表绘示于图43。如图43中所图示,仅涂覆APS的玻璃瓶的摩擦系数大体而言大于0.3,而且时常达到0.6或甚至更高。

[0353] 实施例23

[0354] 制备三组每组两个具有APS/Kapton涂层的玻璃瓶。在0.1%的APS(氨基丙基硅倍半氧烷)溶液中浸涂每个玻璃瓶。在100℃的对流烘箱中加热APS涂层15分钟。然后将该玻璃瓶浸入0.1%聚(均苯四酸二酐-共-4,4'氧代二苯胺)酰胺酸(Kapton前体)在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的溶液中。之后,通过将经涂覆的玻璃瓶放入300℃预热好的炉中持续30分钟来固化涂层。然后在300℃将经涂覆的玻璃瓶去热源(加热)12小时。

[0355] 将两个玻璃瓶放在图11绘示的玻璃瓶对玻璃瓶夹具中,并于10N负载下磨损。在相同区域再重复4次磨损程序,并测定每次磨损的摩擦系数。在磨损之间将玻璃瓶擦干净,并且将每次磨损的起始点放置于先前磨损的区域上,而且每次的磨损于相同的“轨道”上进行。对30N和50N的负载重复相同的程序。对于每一负载,将每次磨损(即A1-A5)的摩擦系数

通过图表绘示于图44。如图44中所图示,涂覆APS/Kapton的玻璃瓶的摩擦系数大体而言是均匀的,而且对于负载10N和30N导入的磨损而言,摩擦系数约为0.2或更低。然而,当施加的负载增加到50N时,每个后续的磨损的摩擦系数皆增加,且第五次磨损的摩擦系数稍微小于0.40。

[0356] 实施例24

[0357] 制备三组每组两个具有APS(氨基丙基硅倍半氧烷)涂层的玻璃瓶。将每一玻璃瓶浸涂在0.1%的APS溶液中,并在100℃的对流烘箱中加热15分钟。然后在300℃将经涂覆的玻璃瓶去热源(加热)12小时。将两个玻璃瓶放在图11绘示的玻璃瓶对玻璃瓶夹具中,并于10N负载下磨损。在相同区域再重复4次磨损程序,并测定每次磨损的摩擦系数。在磨损之间将玻璃瓶擦干净,并且将每次磨损的起始点放置于先前磨损的区域上,而且每次的磨损于相同的“轨道”上移动。对30N和50N的负载重复相同的程序。对于每一负载,将每次磨损(即A1-A5)的摩擦系数通过图表绘示于图45。如图45中所图示,涂覆APS且经过去热源12小时的玻璃瓶的摩擦系数明显高于图43中图示的涂覆APS的玻璃瓶,而且与未经涂覆的玻璃瓶所表现的摩擦系数类似,表示该玻璃瓶可能由于磨损而遭受机械强度明显丧失。

[0358] 实施例25

[0359] 制备三组每组两个由萧特类型1B玻璃形成且具有Kapton涂层的玻璃瓶。将该玻璃瓶浸入0.1%聚(均苯四酸二酐-共-4,4'-氧代二苯胺)酰胺酸(Kapton前体)在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的溶液中。之后,在150℃干燥涂层20分钟,然后通过将经涂覆的玻璃瓶放入300℃预热好的炉中持续30分钟来固化涂层。

[0360] 将两个玻璃瓶放在图11绘示的玻璃瓶对玻璃瓶夹具中并以10N的负载磨损。在相同区域上再重复4次磨损程序,并测定每次磨损的摩擦系数。在磨损之间将玻璃瓶擦干净,而且将每次磨损的起始点放置于先前未磨损的区域上。然而,每次的磨损于相同的“轨道”上移动。对30N和50N的负载重复相同的程序。对于每一负载,将每次磨损(即A1-A5)的摩擦系数通过图表绘示于图46。如图46中所图示,涂覆Kapton的玻璃瓶的摩擦系数大体而言在第一次磨损之后增加,证实施加到玻璃且无偶联剂的聚酰亚胺涂层的耐磨损性较差。

[0361] 实施例26

[0362] 在冻干之后使用图11中图示的玻璃瓶对玻璃瓶夹具以30N的负载测试实施例19中涂覆APS/**Novastrat**®800的玻璃瓶的摩擦系数,在冻干之后未检测到摩擦系数增加。图47所含的表显示涂覆APS/**Novastrat**®800的玻璃瓶在冻干之前和之后的摩擦系数。

[0363] 实施例27

[0364] 如实施例15所述使参考玻璃组合物的玻璃瓶进行离子交换及涂覆。使用以下的协议高压釜处理经涂覆的玻璃瓶:在100℃蒸气吹扫10分钟、接着为20分钟的停留期间(其中经涂覆的玻璃容器100曝露于121℃的环境中)、之后为121℃的处理持续30分钟。使用图11中图示的玻璃瓶对玻璃瓶夹具以30N的负载量测经高压釜处理与未经高压釜处理的玻璃瓶的摩擦系数。图48图示在高压釜处理之前和之后涂覆APS/**Novastrat**®800的玻璃瓶的摩擦系数。在高压釜处理之后未检测到摩擦系数增加。

[0365] 实施例28

[0366] 制备三组玻璃瓶来评估涂层对于减轻对玻璃瓶的损伤的功效。第一组玻璃瓶涂覆有聚酰亚胺外部涂层,且具有中间偶联剂层。该外部层由**Novastrat**®800聚酰亚胺组成,

以聚酰胺酸在二甲基乙酰胺中的溶液涂覆该外部层,并通过加热至300℃而酰亚胺化。该偶联剂层由APS与氨基苯基三甲氧基硅烷 (APhTMS) 以1:8的比例组成。在320℃将这些玻璃瓶去热源12小时。如同第一组玻璃瓶,将第二组玻璃瓶涂覆具有中间偶联剂层的聚酰亚胺外部涂层。在320℃将第二组玻璃瓶去热源12小时,然后在121℃高压釜处理1小时。留下第三组玻璃瓶为未涂覆的。然后让每一组玻璃瓶在30N负载下进行玻璃瓶对玻璃瓶摩擦测试。将每一组玻璃瓶的摩擦系数记述于图49。每个玻璃瓶所经历的玻璃瓶表面显现损伤(或没有造成损伤)的照片亦绘示于图49。如图49中所图示的,未经涂覆的玻璃瓶通常具有大于约0.7的摩擦系数。测试的结果中,未经涂覆的玻璃瓶亦产生视觉可感知的损伤。然而,经涂覆的玻璃瓶具有小于0.45的摩擦系数,而且没有任何视觉可感知的表面损伤。

[0367] 经涂覆的玻璃瓶还进行如上所述的去热源、高压釜处理条件或上述两者皆进行。图50通过图表绘示在水平压缩测试中玻璃瓶的损坏机率为施加负载的函数。在去热源玻璃瓶与去热源和高压釜处理玻璃瓶之间并无统计差异。

[0368] 实施例29

[0369] 现在参照图51,使用三种不同的涂层组合物制备玻璃瓶,以评估不同的硅烷比例对于施加的涂层的摩擦系数的影响。第一涂层组合物包括偶联剂层和外部涂层,该偶联剂层具有比例为1:1的GAPS与氨基苯基三甲氧基硅烷,而且该外部涂层由1.0% Novastrat®800聚酰亚胺所组成。第二涂层组合物包括偶联剂层和外部涂层,该偶联剂层具有比例为1:0.5的GAPS与氨基苯基三甲氧基硅烷,而且该外部涂层由1.0% Novastrat®800聚酰亚胺所组成。第三涂层组合物包括偶联剂层和外部涂层,该偶联剂层具有比例为1:0.2的GAPS与氨基苯基三甲氧基硅烷,而且该外部涂层由1.0% Novastrat®800聚酰亚胺所组成。全部的玻璃瓶都在320℃去热源12小时。之后,使该玻璃瓶在20N和30N的负载下进行玻璃瓶对玻璃瓶摩擦测试。将每个玻璃瓶的平均施加法向力、摩擦系数及最大摩擦力(Fx) 记述于图51中。如图51所图示,减少芳香硅烷(即氨基苯基三甲氧基硅烷)的量会增加玻璃瓶之间的摩擦系数以及该玻璃瓶所经历的摩擦力。

[0370] 实施例30

[0371] 制备由类型1B离子交换玻璃形成且具有耐热涂层的玻璃瓶,该耐热涂层具有不同的硅烷比例。

[0372] 以包括偶联剂层和外部涂层的组合物制备样品,该偶联剂层由比例1:8的0.125% APS与1.0%氨基苯基三甲氧基硅烷 (APhTMS) 所形成,该外部涂层由0.1% Novastrat®800聚酰亚胺所形成。在去热源之前和之后通过测定玻璃瓶的摩擦系数与摩擦力评估所施加涂层的热稳定性。具体而言,经涂覆的玻璃瓶进行负载30N下的玻璃瓶对玻璃瓶摩擦测试。量测摩擦系数与摩擦力,并且以时间为函数绘示于图52中。第二组玻璃瓶在320℃进行去热源12小时,并且进行同样在30N负载下的玻璃瓶对玻璃瓶摩擦测试。在去热源之前与之后,摩擦系数皆维持相同,表示该涂层是热稳定的。亦显示出玻璃接触区域的照片。

[0373] 以包括偶联剂层和外部涂层的组合物制备样品,该偶联剂层由比例1:8的0.625% APS与0.5%氨基苯基三甲氧基硅烷 (APhTMS) 所形成,该外部涂层由0.05% Novastrat®800聚酰亚胺所形成。在去热源之前和之后通过测定玻璃瓶的摩擦系数与摩擦力评估所施加涂层之热稳定性。具体而言,经涂覆的玻璃瓶进行负载30N下的玻璃瓶对玻璃瓶摩擦测试。量测摩擦系数与摩擦力,并且以时间为函数绘示于图53中。第二组玻璃瓶在

320℃进行去热源12小时,并且进行同样在30N负载下的玻璃瓶对玻璃瓶摩擦测试。在去热源之前与之后,摩擦系数皆维持相同,表示该涂层是热稳定的。亦显示出玻璃接触区域的照片。

[0374] 图54图示在水平压缩测试中玻璃瓶的损坏机率为施加负载的函数,该玻璃瓶具有比例1:8的0.125%APS和1.0%氨基苯基三甲基氧基硅烷 (APhTMS) 所形成的耐热涂层和由0.1% Novastrat®800聚酰亚胺形成的外部涂层(图54上图示为“260”),以及具有比例1:8的0.0625%APS和0.5%氨基苯基三甲基氧基硅烷 (APhTMS) 所形成的耐热涂层和由0.05% Novastrat®800聚酰亚胺形成的外部涂层(图54上图示为“280”)。亦显示出玻璃接触区域的照片。对于经涂覆、经去热源及刮伤的样品,数据显示损坏负载维持与未经涂覆、未刮伤的样品相同,证明该涂层可保护玻璃免于损伤。

[0375] 以具有不同硅烷比例的耐热涂层制备玻璃瓶。使用包括偶联剂层和外部涂层的组合物制备样品,该偶联剂层由比例1:1的0.5% Dynasylan® Hydrosil 1151与0.5%氨基苯基三甲基氧基硅烷 (APhTMS) 所形成,该外部涂层由0.05%的Novastrat®800聚酰亚胺所形成。在去热源之前和之后通过测定玻璃瓶的摩擦系数与摩擦力来评估所施加涂层的热稳定性。具体而言,经涂覆的玻璃瓶在负载30N之下进行玻璃瓶对玻璃瓶摩擦测试。量测摩擦系数与摩擦力,并以时间为函数绘示于图55。第二组玻璃瓶在320℃去热源12小时,并在30N负载之下进行相同的玻璃瓶对玻璃瓶摩擦测试。在去热源之前和之后摩擦系数保持相同,表示涂层为热稳定的。亦显示玻璃接触区域的照片,这表示氨基硅烷的水解产物(例如氨基硅倍半氧烷)亦可用于涂层制剂。

[0376] 亦评估所施加涂层在一系列去热源条件下的热稳定性。具体而言,使用包括偶联剂层和外部涂层的组合物制备类型1B经离子交换的玻璃瓶,该偶联剂层具有比例1:1的GAPS(0.5%)和氨基苯基三甲基氧基硅烷(0.5%),且该外部涂层由0.5%的Novastrat®800聚酰亚胺所组成。使样品玻璃瓶进行以下去热源循环中的一种:在320℃12小时;在320℃24小时;在360℃12小时;或在360℃24小时。然后使用玻璃瓶对玻璃瓶摩擦测试量测摩擦系数和摩擦力,并以时间为函数绘制每一种去热源条件,如图56所图示。如图56所图示,玻璃瓶的摩擦系数并未随着去热源条件而改变,表示涂层是热稳定的。图57通过图表绘示在360℃和320℃改变热处理时间之后的摩擦系数。

[0377] 实施例31

[0378] 如实施例15中所述使用APS/Novastrat 800涂层涂覆玻璃瓶,在波长介于400-700nm的范围内使用光谱仪量测经涂覆的玻璃瓶与未经涂覆的玻璃瓶的透光率。该量测的进行使光束直接垂直于容器壁,使得光束通过耐热涂层两次,第一次是在进入容器的时候,而之后是在离开容器的时候。图13通过图表绘示经涂覆的玻璃瓶与未经涂覆的玻璃瓶在400-700nm的可见光光谱的透光率数据。线440图示未经涂覆的玻璃容器,而线442图示经涂覆的玻璃容器。

[0379] 实施例32

[0380] 将玻璃瓶涂覆0.25%GAPS/0.25%APhTMS偶联剂和1.0%的Novastrat®800聚酰亚胺,并在320℃去热源12小时之前和之后测试透光率。亦测试未经涂覆的玻璃瓶。将结果图示于图58。

[0381] 实施例33

[0382] 为了改善聚酰亚胺涂层的均匀度,将Novastrat®800聚酰胺酸转化为聚酰胺酸盐并溶于甲醇中,与二甲基乙酰胺相比,通过将4克的三乙胺加入1升的甲醇中、然后加入Novastrat®800聚酰胺酸以形成0.1%的溶液,溶剂蒸发地明显更快。

[0383] 将类型1B离子交换玻璃瓶涂覆1.0%GAPS/1.0%APhTMS在甲醇/水混合物中的溶液和0.1%Novastrat®800聚酰胺酸盐在甲醇中的溶液。经涂覆的玻璃瓶在360℃去热源12小时,并将未去热源与去热源的样品在玻璃瓶对玻璃瓶夹具中以10、20及30N的法向负载刮伤。在10N、20N及30N的法向力未观察到玻璃损伤。图59图示在360℃热处理12小时之后样品的摩擦系数、施加力及摩擦力。图60通过图表绘示在样品的水平压缩测试中损坏机率为施加负载的函数。统计上来说,在10N、20N及30N的样品系列彼此是难以辨别的。低负载损坏的样品从远离刮痕的起点开始破裂。

[0384] 使用椭圆偏光仪和扫描式电子显微镜(SEM)估计涂层的厚度,分别图示于图61-63。用于涂层厚度量测的样品使用硅晶片(椭圆偏光仪)与载玻片(SEM)所生产,该方法显示硅倍半氧烷结合层的厚度从55nm变化到180nm,且Novastrat®800聚酰胺酸盐的厚度为35nm。

[0385] 实施例34

[0386] 使用0.5%GAPS、0.5%APhTMS在甲醇/水75/25体积的混合物中的溶液浸涂等离子体清洗过的硅晶片。使涂层曝露于120℃持续15分钟,使用椭圆偏光仪测定涂层的厚度。制备三种样品,并且分别具有92.1nm、151.7nm及110.2nm的厚度,标准差为30.6nm。

[0387] 浸涂载玻片并以扫描式电子显微镜检视,图61图示沉浸于1.0%GAPS、1.0%APhTMS及0.3%NMP的涂层溶液并以8mm/s拉出速率拉出、在150℃固化15分钟后的载玻片的SEM影像。涂层厚度为约93nm。图62图示沉浸于1.0%GAPS、1.0%APhTMS及0.3%NMP的涂层溶液并以4mm/s拉出速率拉出、在150℃固化15分钟后的载玻片的SEM影像。涂层厚度为约55nm。图63图示沉浸于0.5Novastrat®800溶液的涂层溶液并以2mm/s拉出速率拉出、在150℃固化15分钟及在320℃热处理30分钟后的载玻片的SEM影像,涂层厚度为约35nm。

[0388] 比较实施例6

[0389] 将由类型1B玻璃形成的玻璃瓶涂覆稀释的拜耳有机硅水性乳液涂层,拜耳有机硅水性乳液由Baysilone M制成且具有约1-2%的固体含量。将该玻璃瓶在150℃处理2小时,以从表面驱离水分,而在玻璃的外表面上留下聚二甲基硅氧烷涂层。该涂层的公称厚度为约200nm。将第一组玻璃瓶保持在未经处理的状态(即“初涂覆的玻璃瓶”)。第二组玻璃瓶在280℃处理30分钟(即“经处理的玻璃瓶”)。首先使用UMT-2摩擦计将一些来自每一组的玻璃瓶通过从0-48N线性增加的负载施加长度约20mm的刮痕来进行机械测试。评估刮痕的摩擦系数和形态,以判断刮痕程序是否损伤玻璃,或涂层是否保护玻璃免于因刮痕而损伤。

[0390] 图64为图示初涂覆的玻璃瓶的摩擦系数、刮痕渗透、施加的法向力及摩擦力(y坐标)为施加刮痕的长度(x坐标)的函数。如图64所绘示的,初涂覆的玻璃瓶在高达约30N的负载下展现约0.03的摩擦系数。数据显示在低于约30N之下摩擦系数总是低于0.1。然而,在大于30N的法向力下,涂层开始损坏,如沿着刮痕长度存在的玻璃裂缝所示。玻璃裂缝表示玻璃表面损伤及由于该损伤增加的玻璃损坏倾向。

[0391] 图65为图示经处理的玻璃瓶的摩擦系数、刮痕渗透、施加的法向力及摩擦力(y坐标)为施加刮痕的长度(x坐标)的函数。对于经处理的玻璃瓶,摩擦系数保持在低水平,直到

所施加的负载到达约5N的值。在该点涂层开始损坏,而且由于增加的负载所出现的增加玻璃裂缝量可证明玻璃表面被严重损伤。经处理的玻璃瓶的摩擦系数增加到约0.5。然而,涂层于热曝露之后在30N的负载下无法保护玻璃表面,表示涂层为非热稳定的。

[0392] 然后通过施加30N的静态负载通过20mm刮痕的整个长度来测试玻璃瓶。在水平压缩中通过施加30N静态负载通过20mm刮痕的整个长度来测试十个初涂覆玻璃瓶的样品和十个经处理玻璃瓶的样品。初涂覆玻璃瓶的样品中没有在刮痕损坏的,而10个经处理玻璃瓶中有6个在刮痕损坏,表示经处理的玻璃瓶具有较低的保留强度。

[0393] 比较实施例7

[0394] 将Wacker Silres MP50 (料号60078465批号EB21192) 溶液稀释到2%并施加于由参考玻璃组合物形成的玻璃瓶。首先在涂覆之前通过施加等离子体10秒钟来清洗该玻璃瓶。在315℃干燥该玻璃瓶15分钟,以从涂层驱离水分。将第一组玻璃瓶保持在“初涂覆的”状态。第二组玻璃瓶在温度从250℃到320℃的范围中处理30分钟(即“经处理的玻璃瓶”)。首先使用UMT-2摩擦计将一些来自每一组的玻璃瓶通过以0-48N线性增加的负载施加长度约20mm的刮痕来进行机械测试。评估刮痕的摩擦系数和形态,以判断刮痕程序是否损伤玻璃,或涂层是否保护玻璃免于因刮痕而损伤。

[0395] 图66为图示初涂覆的玻璃瓶的摩擦系数、刮痕渗透、施加的法向力及摩擦力(y坐标)为施加刮痕的长度(x坐标)的函数。初涂覆的玻璃瓶显现对涂层的损伤,但没有对玻璃的损伤。

[0396] 图67为图示在280℃处理的经处理玻璃瓶的摩擦系数、刮痕渗透、施加的法向力及摩擦力(y坐标)为施加刮痕的长度(x坐标)的函数。经处理的玻璃瓶在施加负载大于约20N时显现明显的玻璃表面损伤。亦确定的是玻璃损伤的负载限值随着热曝露温度提高而降低,表示涂层随着温度升高而退化(即涂层为非热稳定的)。在温度低于280℃下处理的样品在负载高于30N时才显示玻璃损伤。

[0397] 比较实施例8

[0398] 以稀释为在水中有2%固体的Evonik Silikophen P 40/W处理由参考玻璃组合物形成的玻璃瓶。然后在150℃干燥样品持续15分钟,并且后续在315℃固化15分钟。将第一组玻璃瓶保持在“初涂覆的”状态。第二组玻璃瓶在260℃的温度下处理30分钟(即“260℃处理的玻璃瓶”)。第三组玻璃瓶在280℃的温度下处理30分钟(即“280℃处理的玻璃瓶”)。使用图11中绘示的测试夹具以30N的静态负载刮伤该玻璃瓶。然后在水平压缩中测试该玻璃瓶。260℃处理的玻璃瓶和280℃处理的玻璃瓶在压缩中损坏,而16个初涂覆的玻璃瓶中有2个在刮伤处损坏。这表示涂层曝露于高温后会退化,结果,涂层无法适当地保护表面免于遭受30N负载的损伤。

[0399] 现在应该了解的是,本文所述具有耐热涂层的玻璃容器在离子交换之后表现出化学耐久性、抗脱层性以及提高的机械强度。还应该了解的是,本文所述具有耐热涂层的玻璃容器由于施加耐热涂层的结果表现出改进的抗机械损伤性,因此该玻璃容器具有增强的机械耐久性。这些性质使玻璃容器非常适用于各种应用,包括但不限于用于储存药物制剂的药物包装。

[0400] 现在应了解的是,本文中所描述的玻璃容器可以体现多个不同的方面。在第一方面中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。至少该玻璃主体

的该内表面可以在小于或等于450℃的温度下具有小于或等于10的脱层因子和大于约 $16\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 的临界扩散率。耐热涂层可以被粘合于该玻璃主体的该外表面的至少一部分上。该耐热涂层可以在至少260℃的温度下热稳定30分钟。

[0401] 在第二方面中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。至少该玻璃主体的该内表面可以在小于或等于450℃的温度下具有小于或等于10的脱层因子和大于约 $16\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 的临界扩散率。耐热涂层可以被粘合于该玻璃主体的该外表面的至少一部分上。该玻璃主体具有该耐热涂层的该外表面可以具有小于约0.7的摩擦系数。

[0402] 在第三方面中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。至少该玻璃主体的该内表面可以在小于或等于450℃的温度下具有大于约 $16\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 的临界扩散率。内部区域可以延伸于该玻璃主体的该内表面和该玻璃主体的该外表面之间。该内部区域可以具有持久层均匀性。耐热涂层可以被粘合于该玻璃主体的该外表面的至少一部分上。该耐热涂层可以在至少260℃的温度下热稳定30分钟。

[0403] 在第四方面中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。该内表面可以具有持久表面均匀性。至少该玻璃主体的该内表面在小于或等于450℃的温度下可以具有大于约 $16\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 的临界扩散率。耐热涂层可以被粘合于该玻璃主体的该外表面的至少一部分上。该耐热涂层在至少260℃的温度下可以热稳定30分钟。

[0404] 在第五方面中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。该玻璃主体可以由碱金属铝硅酸盐玻璃组合物所形成,该碱金属铝硅酸盐玻璃组合物在小于或等于450℃的温度下具有大于约 $16\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 的临界扩散率以及依据ISO 720的类型HGA1抗水解性。该玻璃组合物可以为基本上不含硼和硼化合物,使得至少该玻璃主体的该内表面具有小于或等于10的脱层因子。耐热涂层可以被粘合于该玻璃主体的该外表面的至少一部分上。该耐热涂层可以在至少260℃的温度下热稳定30分钟。

[0405] 在第六方面中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。该玻璃主体可以由包含以下的玻璃组合物所形成:从约74摩尔%至约78摩尔%的 SiO_2 ;从约4摩尔%至约8摩尔%的碱土金属氧化物,其中该碱土金属氧化物包含 MgO 和 CaO ,并且 $(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)/(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)+\text{MgO}(\text{摩尔}\%)))$ 之比小于或等于0.5;X摩尔%的 Al_2O_3 ,其中X大于或等于约4摩尔%并且小于或等于约8摩尔%;以及Y摩尔%的碱金属氧化物,其中该碱金属氧化物包含的 Na_2O 量大于或等于约9摩尔%并且小于或等于约15摩尔%,Y:X之比大于1。该玻璃主体可以具有小于或等于10的脱层因子。耐热涂层可以位于该玻璃主体的该外表面上,并包含低摩擦层和偶联剂层,该低摩擦层包含聚合物化学组合物,并且该偶联剂层包含以下至少一种:第一硅烷化学组合物、该第一硅烷化学组合物的水解产物或该第一硅烷化学组合物的低聚物和第二硅烷化学组合物、该第二硅烷化学组合物的水解产物或该第二硅烷化学组合物的低聚物的混合物,其中该第一硅烷化学组合物为芳香硅烷化学组合物,并且该第二硅烷化学组合物为脂族硅烷化学组合物;以及由至少该第一硅烷化学组合物和该第二硅烷化学组合物的低聚作用形成的化学组合物。

[0406] 在第七方面中,一种玻璃容器可以包括玻璃主体,该玻璃主体具有内表面和外表面。该玻璃主体可以由包含以下的玻璃组合物所形成:从约74摩尔%至约78摩尔%的 SiO_2 ;包含 CaO 和 MgO 的碱土金属氧化物,其中该碱土金属氧化物包含的 CaO 量大于或等于约0.1摩尔%并且小于或等于约1.0摩尔%,并且 $(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)/(\text{CaO}(\text{摩尔}\%)+\text{MgO}(\text{摩尔}\%)))$ 之比

小于或等于0.5;X摩尔%的 Al_2O_3 ,其中X大于或等于约2摩尔%并且小于或等于约10摩尔%;以及Y摩尔%的碱金属氧化物,其中该碱金属氧化物包含从约0.01摩尔%至约1.0摩尔%的 K_2O ,并且Y:X之比大于1,其中该玻璃主体具有小于或等于10的脱层因子。耐热涂层可以位于该玻璃主体的该外表面上,并包含低摩擦层和偶联剂层。该低摩擦层可以包括聚合物化学组合物,并且该偶联剂层可以包括以下至少一种:第一硅烷化学组合物、该第一硅烷化学组合物水解产物或该第一硅烷化学组合物低聚物和第二硅烷化学组合物、该第二硅烷化学组合物水解产物或该第二硅烷化学组合物低聚物的混合物,其中该第一硅烷化学组合物为芳香硅烷化学组合物,并且该第二硅烷化学组合物为脂族硅烷化学组合物;以及由至少该第一硅烷化学组合物和该第二硅烷化学组合物低聚作用形成的化学组合物。

[0407] 一种第八方面,包括第一和第三至第七方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃主体具有该耐热涂层的该外表面具有小于约0.7的摩擦系数。

[0408] 一种第九方面,包括第一至第八方面中任一项的玻璃容器,其中当从温度 150°C 以约 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率加热至 350°C 时,该耐热涂层具有小于约5%的自身质量的质量损失。

[0409] 一种第十方面,包括第一至第二和第四至第七方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃主体具有内部区域,该内部区域延伸于该玻璃主体的该内表面和该玻璃主体的该外表面之间,该内部区域具有持久层均匀性。

[0410] 一种第十一方面,包括第三至第十方面中任一项的玻璃容器,其中该内部区域具有至少约100nm的厚度 T_{LR} 。

[0411] 一种第十二方面,包括第三至第十方面中任一项的玻璃容器,其中该内部区域从该玻璃主体的该内表面下方10nm处延伸并且具有至少约100nm的厚度 T_{LR} 。

[0412] 一种第十三方面,包括第一至第三方面或第五至第十二方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃主体的该内表面具有持久表面均匀性。

[0413] 一种第十四方面,包括第四方面或第十三方面中任一项的玻璃容器,其中该持久表面均匀性延伸进入该玻璃主体的壁厚度至距离该玻璃主体的该内表面小于或等于约50nm(包括从约10nm至约50nm)的深度。

[0414] 一种第十五方面,包括第一至第十四方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃主体具有表面区域,该表面区域从该玻璃主体的该内表面延伸进入该玻璃主体的壁厚度,该表面区域具有持久表面均匀性。

[0415] 一种第十六方面,包括第十五方面的玻璃容器,其中该表面区域延伸进入该玻璃主体的壁厚度至距离该玻璃主体的该内表面至少10nm的深度。

[0416] 一种第十七方面,包括第一至第十六方面中任一项的玻璃容器,其中该耐热涂层包含偶联剂层。

[0417] 一种第十八方面,包括第十七方面的玻璃容器,其中该偶联剂层包含至少一硅烷化学组合物。

[0418] 一种第十九方面,包括第十七或第十八方面中任一项的玻璃容器,其中该耐热涂层包含低摩擦层,该低摩擦层接触该偶联剂层。

[0419] 一种第二十个方面,包括第十九方面的玻璃容器,其中该耐热涂层包含低摩擦层,该低摩擦层包含聚合物化学组合物。

[0420] 一种第二十一方面,包括第一至第二十方面中任一项的玻璃容器,其中对于从约400nm至约700nm的波长,穿过该玻璃容器的涂覆部分的光透射大于或等于约55%的穿过未涂覆的玻璃制品的光透射。

[0421] 一种第二十二方面,包括第一至第二十一方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃主体至少具有依据DIN 12116的等级S3抗酸性。

[0422] 一种第二十三方面,包括第一至第二十二方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃主体至少具有依据ISO 695的等级A2抗碱性。

[0423] 一种第二十四方面,包括第一至第二十三方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃主体至少具有依据ISO 719的类型HgB2抗水解性。

[0424] 一种第二十五方面,包括第一至第二十四方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃主体至少具有依据ISO 720的类型HgA2抗水解性。

[0425] 一种第二十六方面,包括第一至第二十五方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃容器为药物包装。

[0426] 一种第二十七方面,包括第一至第二十六方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃主体至少在该玻璃主体的该外表面上具有大于或等于300MPa的压缩应力并具有至少30 μ m的层深度。

[0427] 一种第二十八方面,包括第二和第六至第七方面中任一项的玻璃容器,其中该耐热涂层在至少260 $^{\circ}$ C的温度下热稳定30分钟。

[0428] 一种第二十九方面,包括第一至第二十七方面中任一项的玻璃容器,其中该耐热涂层在至少320 $^{\circ}$ C的温度下热稳定30分钟。

[0429] 一种第三十方面,包括第一至第二十九方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃主体包含碱金属铝硅酸盐玻璃组合物。

[0430] 一种第三十一方面,包括第三十方面的玻璃容器,其中该玻璃主体基本上无硼且无含硼化合物。

[0431] 一种第三十二方面,包括第四方面或第十三方面中任一项的玻璃容器,其中该持久表面均匀性延伸进入该玻璃主体的壁厚度至距离该玻璃主体的该内表面至少10nm的深度。

[0432] 一种第三十三方面,包括第三十二方面的玻璃容器,其中该持久表面均匀性的该深度小于或等于50nm。

[0433] 一种第三十四方面,包括第三十三方面的玻璃容器,该玻璃主体具有表面区域,该表面区域从该玻璃主体的该内表面延伸进入该玻璃主体的壁厚度至深度 D_{SR} ;以及该持久表面均匀性在该表面区域上延伸至该表面区域的该深度 D_{SR} 。

[0434] 一种第三十五方面,包括第三十四方面的玻璃容器,其中该表面区域的该深度 D_{SR} 距离该玻璃主体的该内表面至少10nm。

[0435] 一种第三十六方面,包括第三十方面的玻璃容器,其中该碱金属铝硅酸盐玻璃组合物基本上无磷且无含磷化合物。

[0436] 一种第三十七方面,包括第一至第五方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃容器由包含以下的碱金属铝硅酸盐玻璃组合物所形成:从约74摩尔%至约78摩尔%的 SiO_2 ;从约4摩尔%至约8摩尔%的碱土金属氧化物,其中该碱土金属氧化物包含MgO和CaO,并且

(CaO (摩尔%) / (CaO (摩尔%) + MgO (摩尔%))) 之比小于或等于0.5; X摩尔%的 Al_2O_3 , 其中X大于或等于约2摩尔%并且小于或等于约10摩尔%; 以及Y摩尔%的碱金属氧化物, 其中该碱金属氧化物包含的 Na_2O 量大于或等于约9摩尔%并且小于或等于约15摩尔%, Y:X之比大于1, 而且该玻璃组合物不含硼和硼化合物。

[0437] 一种第三十八方面, 包括第三十七方面的玻璃容器, 其中X从约4摩尔%至约8摩尔%。

[0438] 一种第三十九方面, 包括第三十七至第三十八方面中任一项的玻璃容器, 其中该碱土金属氧化物包含的 CaO 量大于或等于约0.1摩尔%并且小于或等于约1.0摩尔%。

[0439] 一种第四十方面, 包括第三十七至第三十八方面中任一项的玻璃容器, 其中该碱土金属氧化物包含从约3摩尔%至约7摩尔%的 MgO 。

[0440] 一种第四十一方面, 包括第三十七至第四十方面中任一项的玻璃容器, 其中该碱金属氧化物进一步包含的 K_2O 量大于或等于0.01摩尔%并且小于或等于1.0摩尔%。

[0441] 一种第四十二方面, 包括第一至第四十一方面中任一项的玻璃容器, 其中该玻璃主体经离子交换强化。

[0442] 一种第四十三方面, 包括第四十二方面的玻璃容器, 其中该玻璃主体具有在至少该玻璃主体的该外表面中大于或等于300MPa的压缩应力以及至少3 μm 的层深度。

[0443] 一种第四十四方面, 包括第一至第四十三方面中任一项的玻璃容器, 其中该耐热涂层包含偶联剂层, 该偶联剂层包含以下至少一种: 第一硅烷化学组合物、该第一硅烷化学组合物的水解产物或该第一硅烷化学组合物的低聚物; 以及由至少该第一硅烷化学组合物和第二硅烷化学组合物的低聚作用形成的化学组合物, 其中该第一硅烷化学组合物和该第二硅烷化学组合物为不同的化学组合物。

[0444] 一种第四十五方面, 包括第四十四方面的玻璃容器, 其中该第一硅烷化学组合物为芳香硅烷化学组合物。

[0445] 一种第四十六方面, 包括第四十五方面的玻璃容器, 其中该第一硅烷化学组合物包含至少一胺部分。

[0446] 一种第四十七方面, 包括第四十五方面的玻璃容器, 其中该第一硅烷化学组合物为芳香烷氧硅烷化学组合物、芳香酰氧硅烷化学组合物、芳香卤素硅烷化学组合物或芳香氨基硅烷化学组合物。

[0447] 一种第四十八方面, 包括第四十五方面的玻璃容器, 其中该偶联剂层包含以下至少一种: 该第一硅烷化学组合物和该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为脂族硅烷化学组合物; 以及由至少该第一硅烷化学组合物和该第二硅烷化学组合物的低聚作用形成的化学组合物。

[0448] 一种第四十九方面, 包括第四十八方面的玻璃容器, 其中该第一硅烷化学组合物为包含至少一胺部分的芳香烷氧硅烷化学组合物, 并且该第二硅烷化学组合物为包含至少一胺部分的脂族烷氧硅烷化学组合物。

[0449] 一种第五十方面, 包括第四十八方面的玻璃容器, 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、酰氧、卤素或氨基硅烷、其水解产物或其低聚物, 并且该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、酰氧、卤素或氨基硅烷、其水解产物或其低聚物。

[0450] 一种第五十一方面,包括第四十八方面的玻璃容器,其中该第一硅烷化学组合物为氨基苯基三甲氧硅烷,并且该第二硅烷化学组合物为3-氨基丙基三甲氧硅烷。

[0451] 一种第五十二方面,包括第四十四方面的玻璃容器,其中该耐热涂层进一步包含低摩擦层,该低摩擦层包含聚合物化学组合物。

[0452] 一种第五十三方面,包括第五十二方面的玻璃容器,其中该聚合物化学组合物为聚酰亚胺化学组合物。

[0453] 一种第五十四方面,包括第五十三方面的玻璃容器,其中该聚酰亚胺化学组合物由以下的聚合作用所形成:至少一包含至少二个胺部分的单体化学组合物;以及至少一包含至少二个酐部分并具有二苯甲酮结构的单体化学组合物。

[0454] 一种第五十五方面,包括第六方面的玻璃容器,其中该玻璃组合物不含硼和硼化合物。

[0455] 一种第五十六方面,包括第六和第五十五方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃组合物包含 B_2O_3 ,其中 $(B_2O_3 \text{ (摩尔\%)} / (Y \text{ 摩尔\%} - X \text{ 摩尔\%}))$ 之比大于0并且小于0.3。

[0456] 一种第五十七方面,包括第六和第五十五至第五十六方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃组合物基本上无磷且无含磷化合物。

[0457] 一种第五十八方面,包括第六和第五十五至第五十七方面中任一项的玻璃容器,其中CaO存在于该玻璃组合物中的量大于或等于0.1摩尔%并且小于或等于1.0摩尔%。

[0458] 一种第五十九方面,包括第六和第五十五至第五十八方面中任一项的玻璃容器,其中MgO存在于该玻璃组合物中的量从约3摩尔%至约7摩尔%。

[0459] 一种第六十方面,包括第六和第五十五至第五十九方面中任一项的玻璃容器,其中该玻璃组合物中的碱金属氧化物进一步含量大于或等于0.01摩尔%并且小于或等于1.0摩尔%的 K_2O 。

[0460] 一种第六十一方面,包括第六方面的玻璃容器,其中该第一硅烷化学组合物为包含至少一胺部分的芳香烷氧硅烷化学组合物,并且该第二硅烷化学组合物为包含至少一胺部分的脂族烷氧硅烷化学组合物。

[0461] 一种第六十二方面,包括第六方面的玻璃容器,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、酰氧、卤素或氨基硅烷、其水解产物或其低聚物,并且该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、酰氧、卤素或氨基硅烷、其水解产物或其低聚物。

[0462] 一种第六十三方面,包括第七方面的玻璃容器,其中该第一硅烷化学组合物为氨基苯基三甲氧硅烷,并且该第二硅烷化学组合物为3-氨基丙基三甲氧硅烷。

[0463] 一种第六十四方面,包括第六方面或第七方面中任一项的玻璃容器,其中该聚合物化学组合物为聚酰亚胺化学组合物。

[0464] 一种第六十五方面,包括第六十四方面的玻璃容器,其中该聚酰亚胺化学组合物由以下的聚合作用所形成:至少一包含至少二个胺部分的单体化学组合物;以及至少一包

含至少二个酞部分并具有二苯甲酮结构的单体化学组合物。

[0465] 一种第六十六方面,包括第七方面的玻璃容器,其中该玻璃组合物包含 B_2O_3 ,其中 $(B_2O_3 \text{ (摩尔\%)} / (Y \text{ 摩尔\%} - X \text{ 摩尔\%}))$ 之比大于0并且小于0.3。

[0466] 一种第六十七方面,包括第七和第六十六方面中任一项的玻璃容器,其中该碱金属氧化物包含大于或等于9摩尔%的 Na_2O 以及小于或等于15摩尔%的 Na_2O 。

[0467] 一种第六十八方面,包括第七和第六十五至第六十七方面中任一项的玻璃容器,其中该第一硅烷化学组合物为包含至少一胺部分的芳香烷氧硅烷化学组合物,并且该第二硅烷化学组合物为包含至少一胺部分的脂族烷氧硅烷化学组合物。

[0468] 一种第六十九方面,包括第七方面的玻璃容器,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、酰氧、卤素或氨基硅烷、其水解产物或其低聚物,并且该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、酰氧、卤素或氨基硅烷、其水解产物或其低聚物。

[0469] 一种第七十方面,包括第七方面的玻璃容器,其中该第一硅烷化学组合物为氨基苯基三甲氧硅烷,并且该第二硅烷化学组合物为3-氨基丙基三甲氧硅烷。

[0470] 对于本领域技术人员而言,显而易见的是在不偏离要求保护的的主题的精神和范围下,可以对本文所述的实施方式作出各种修改和变化。因此,本说明书旨在涵盖本文所述的各种实施方式的修改和变化,而且前提是这样的修改和变化都在所附权利要求书及其等同物的范围内。

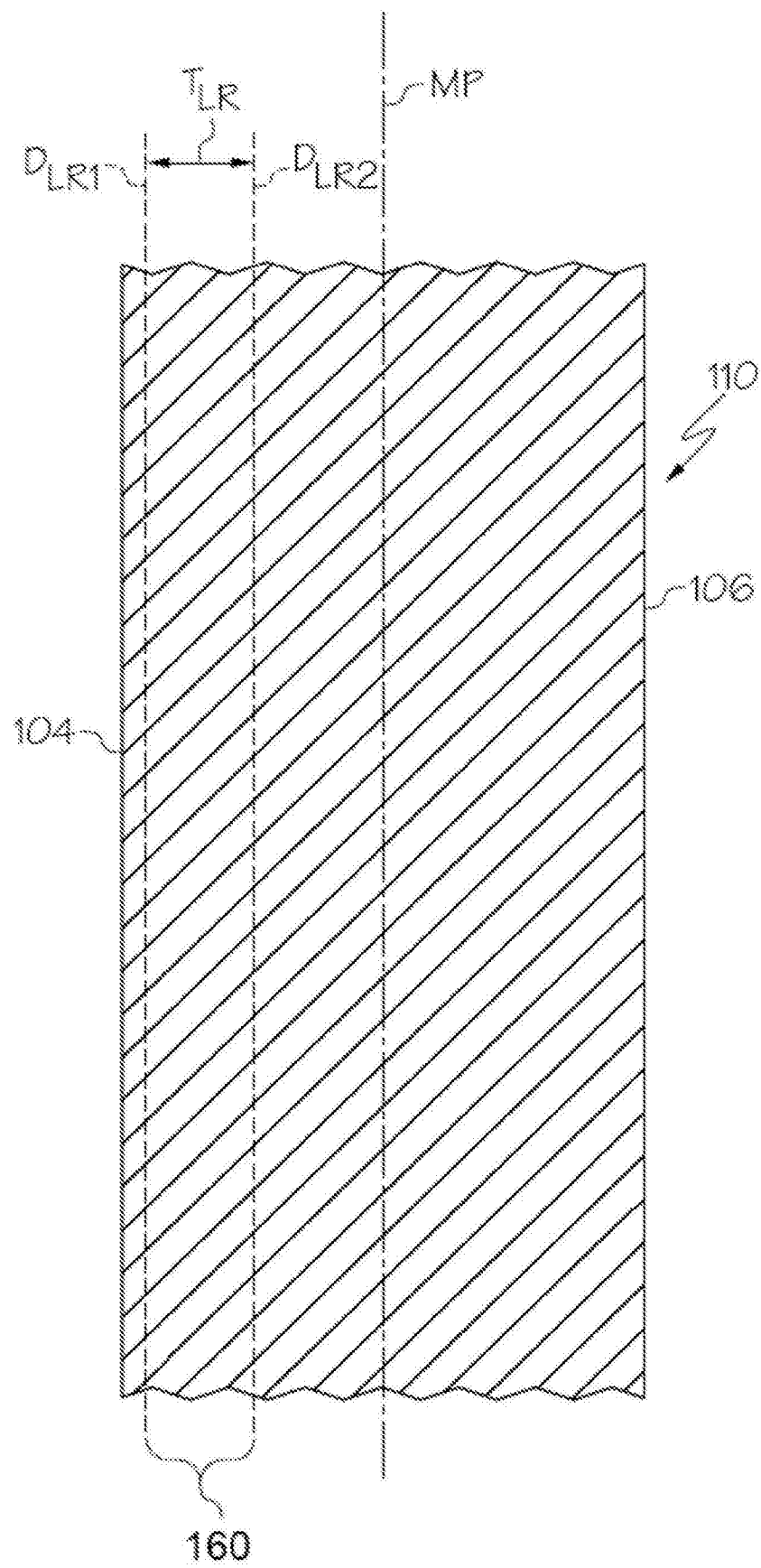


图2

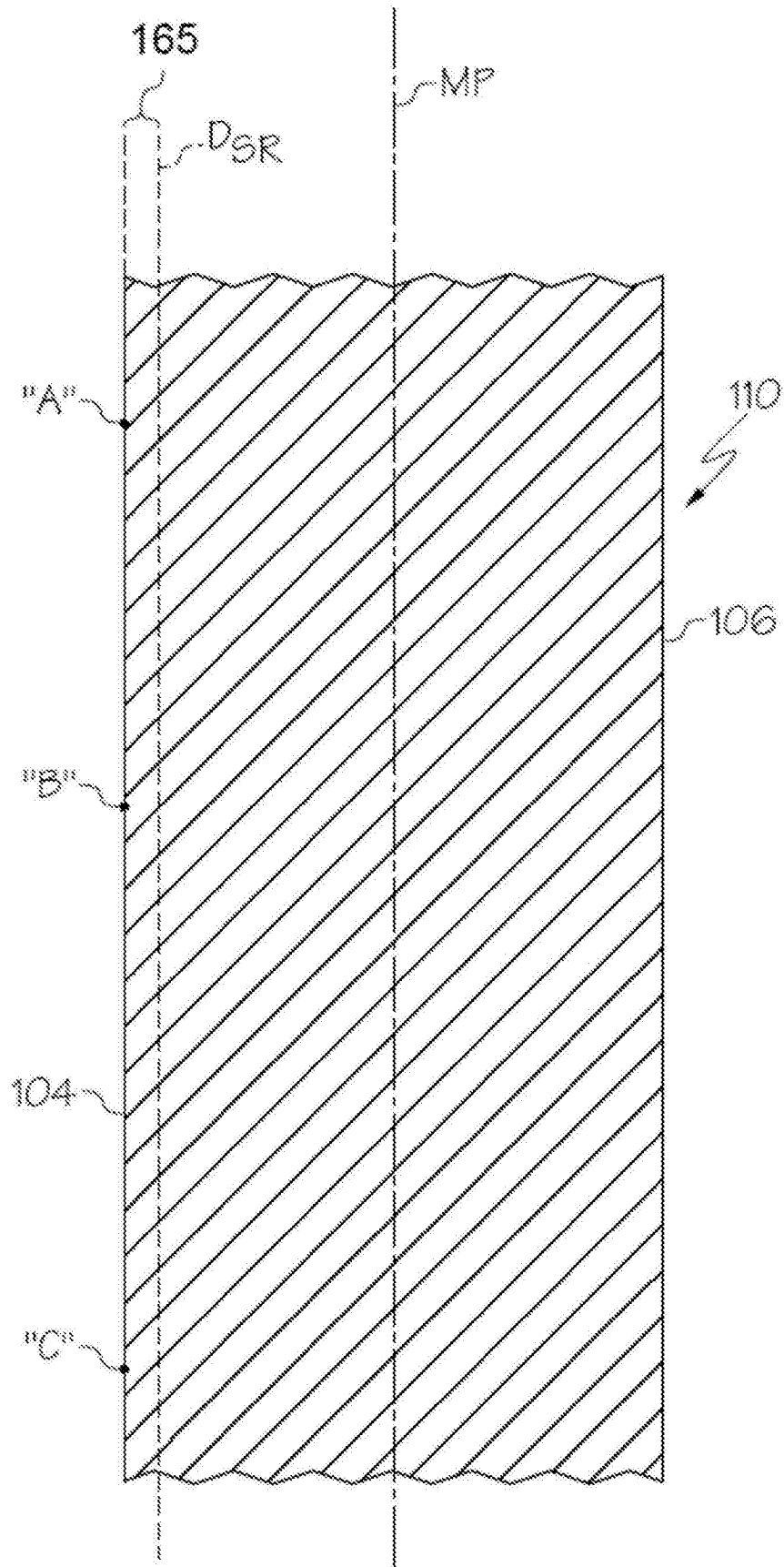


图3

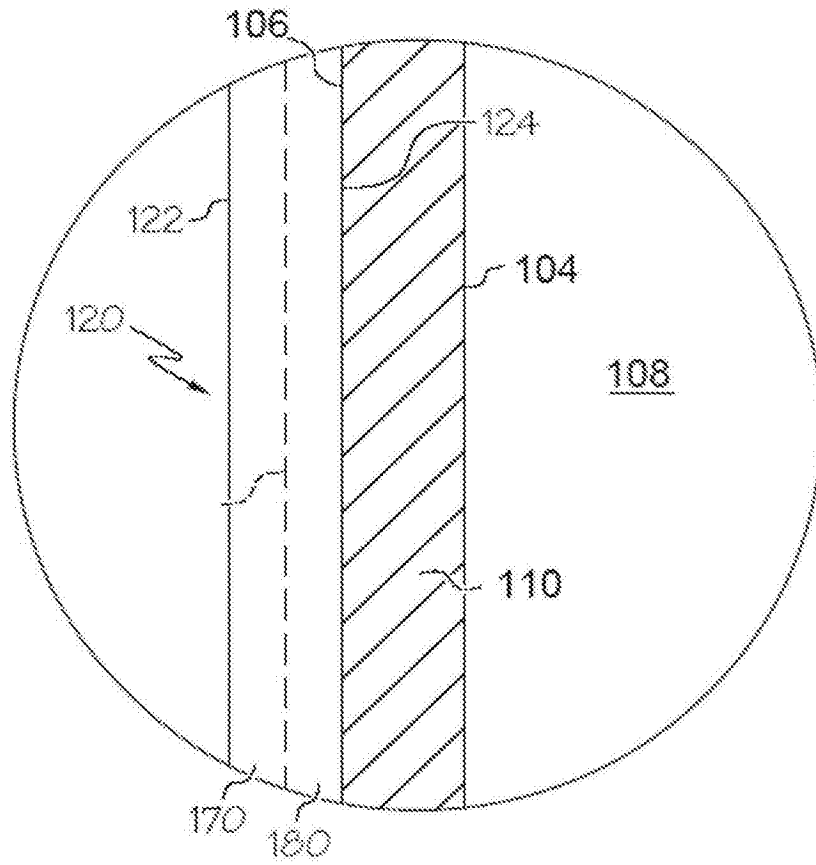


图4

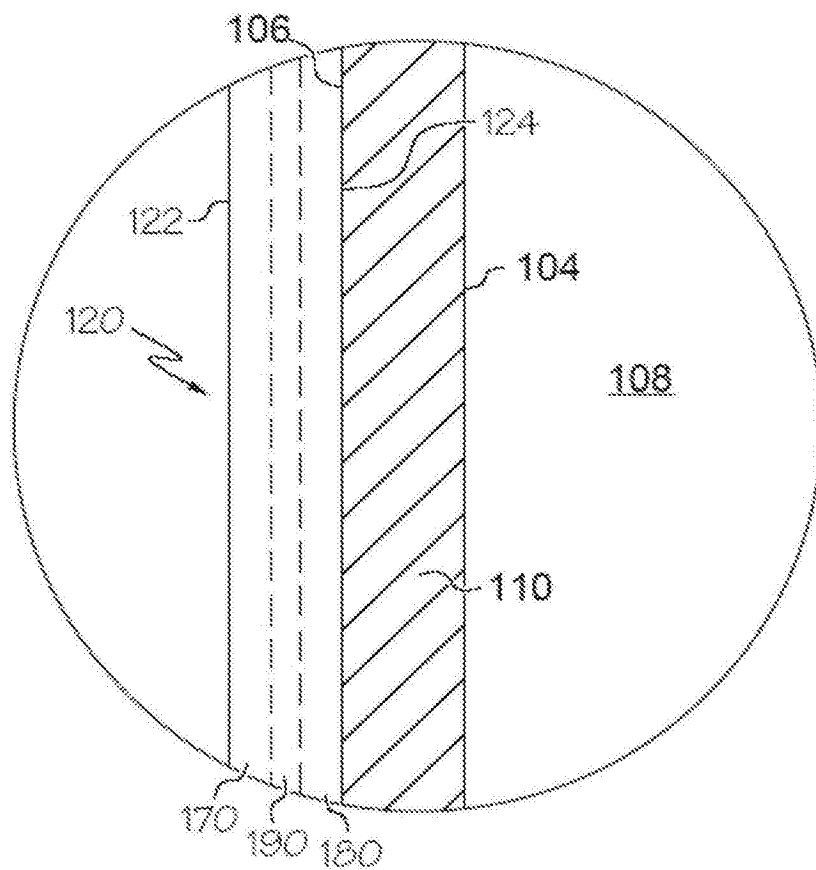


图5

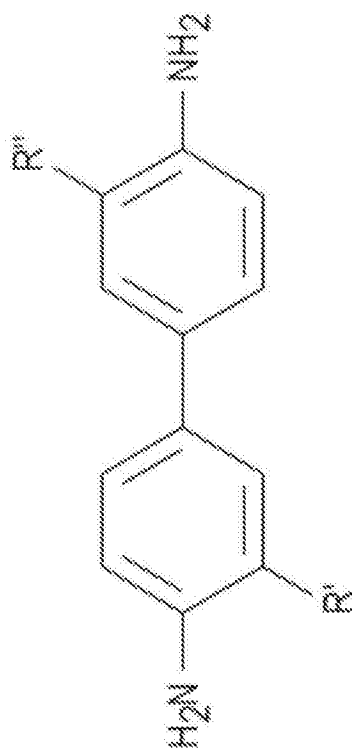


图6

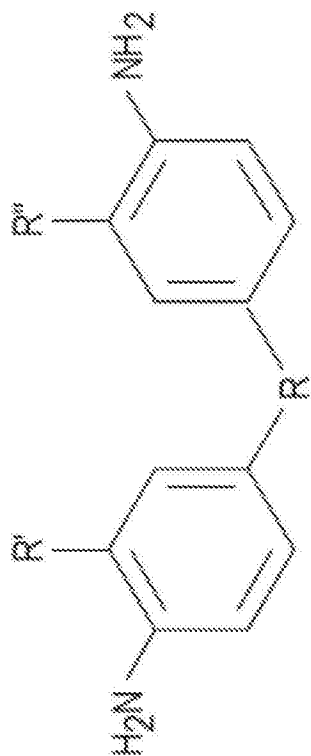


图7

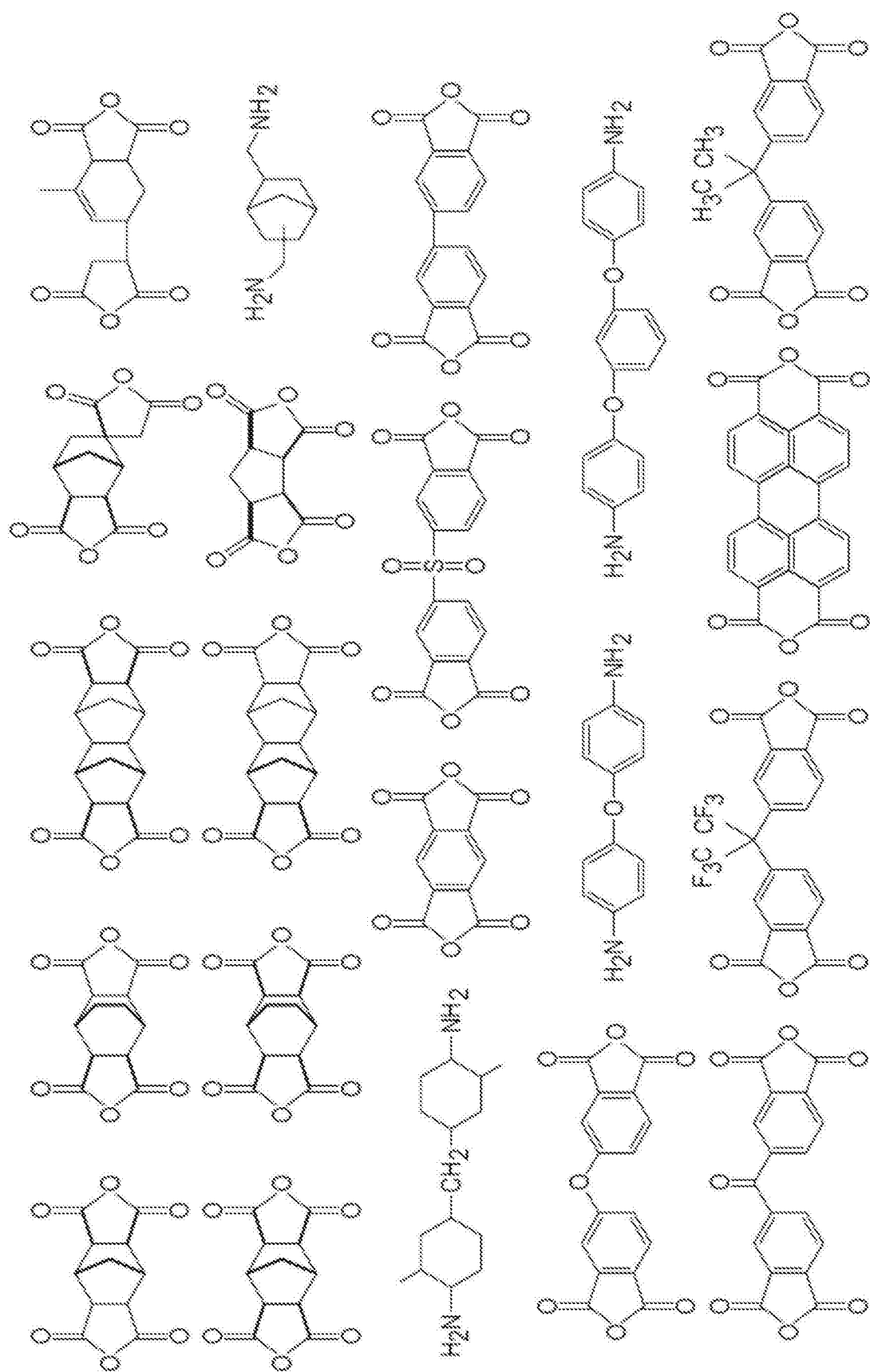


图8

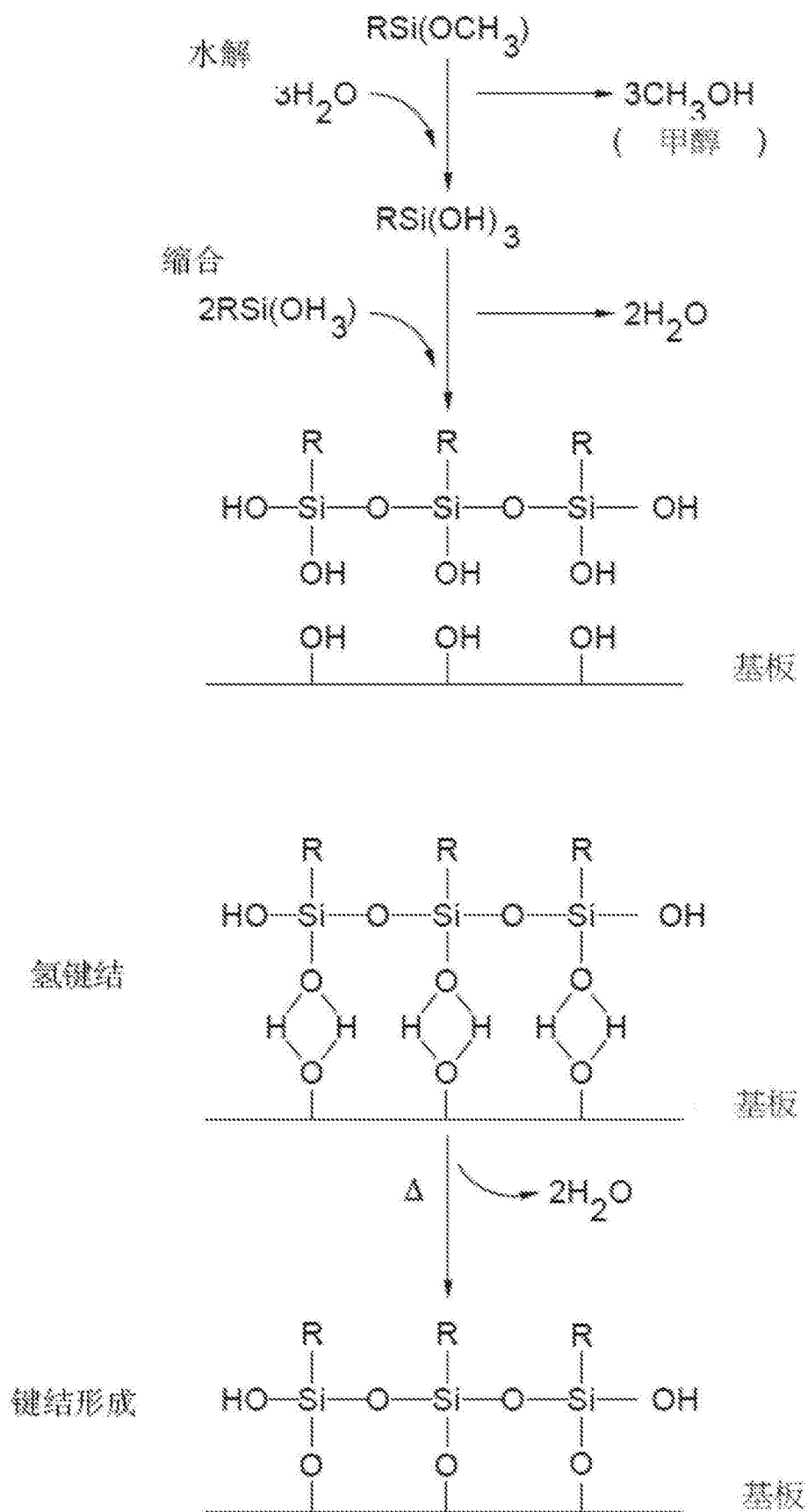


图9

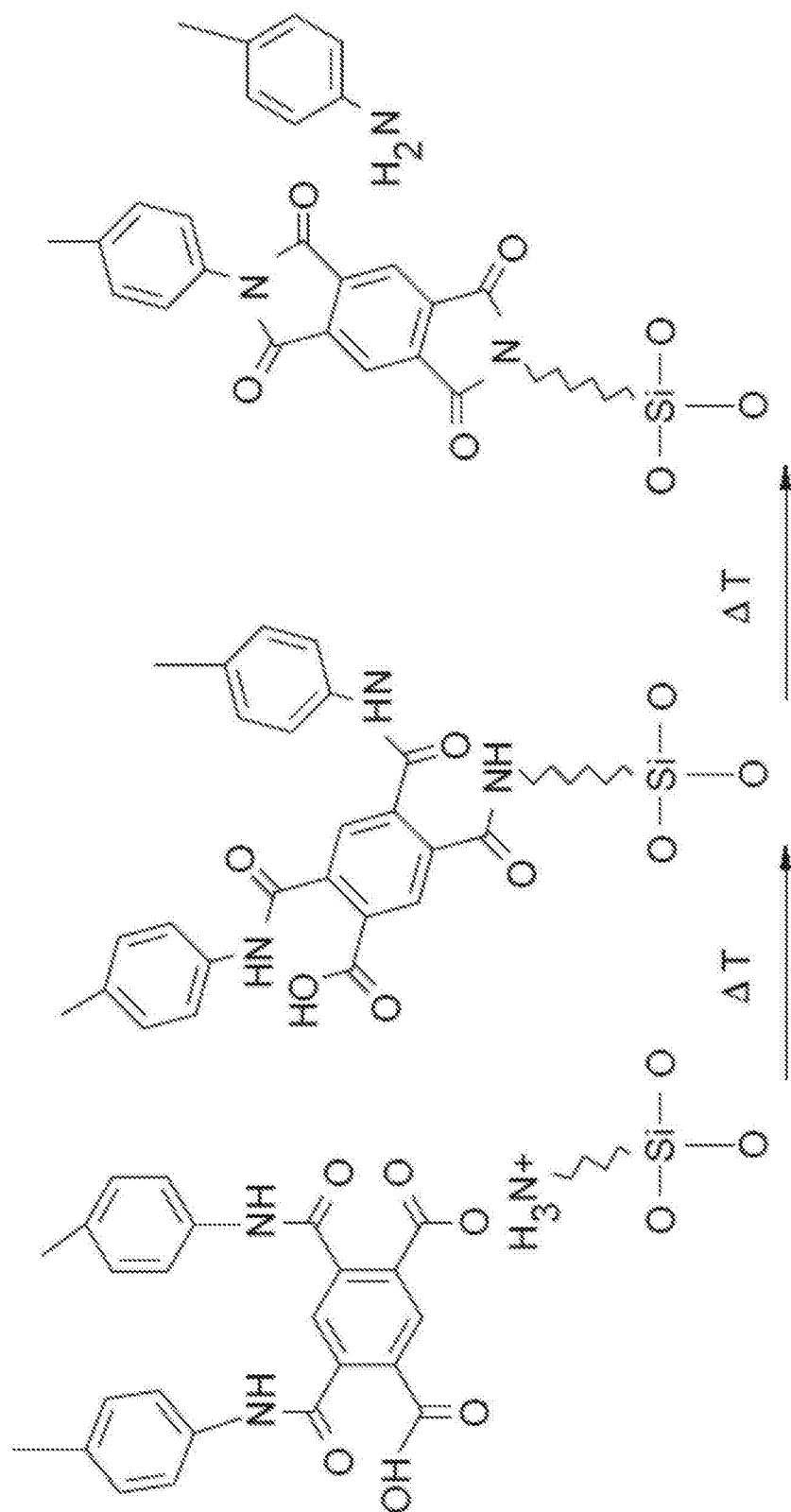


图10

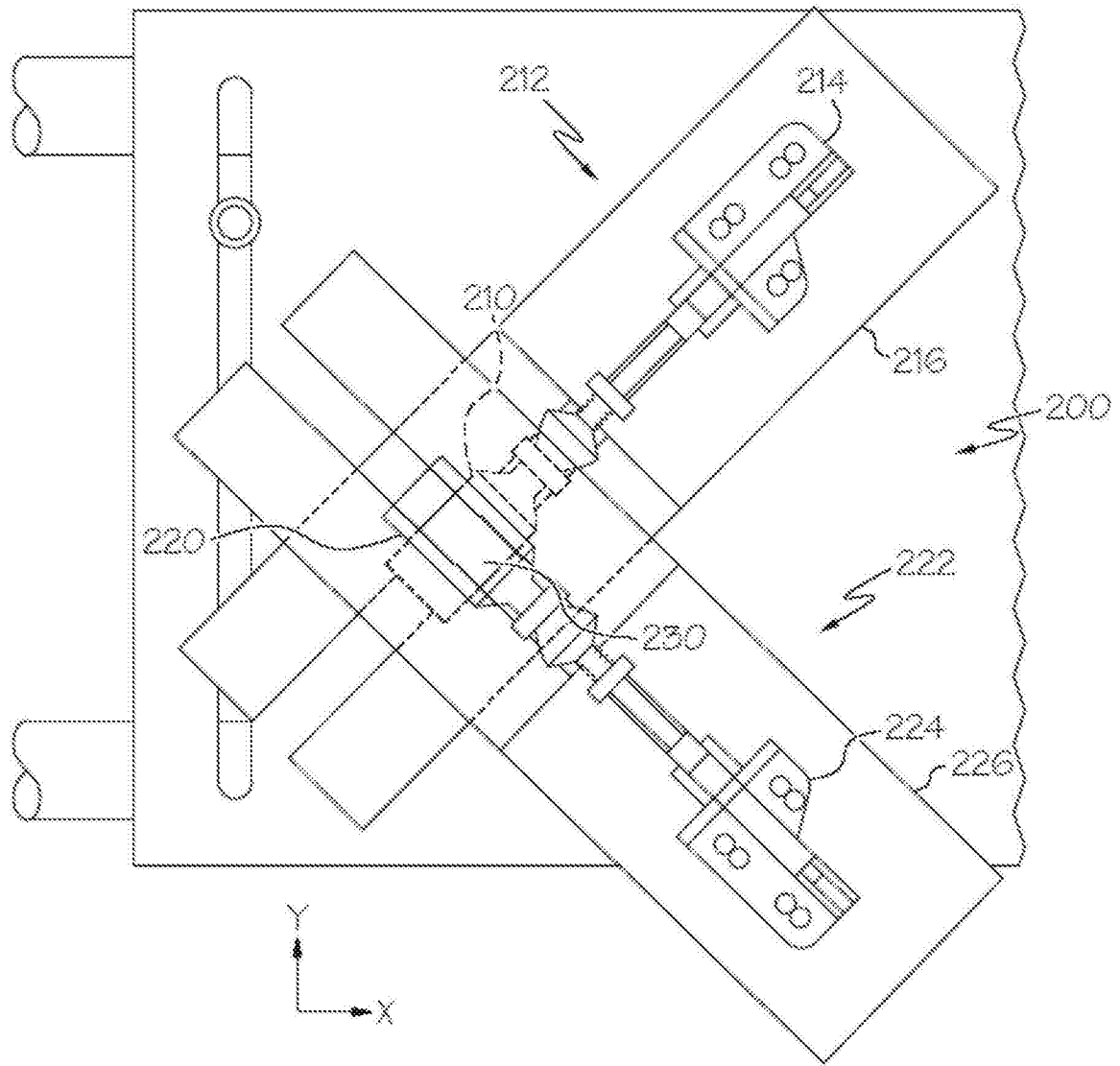


图11

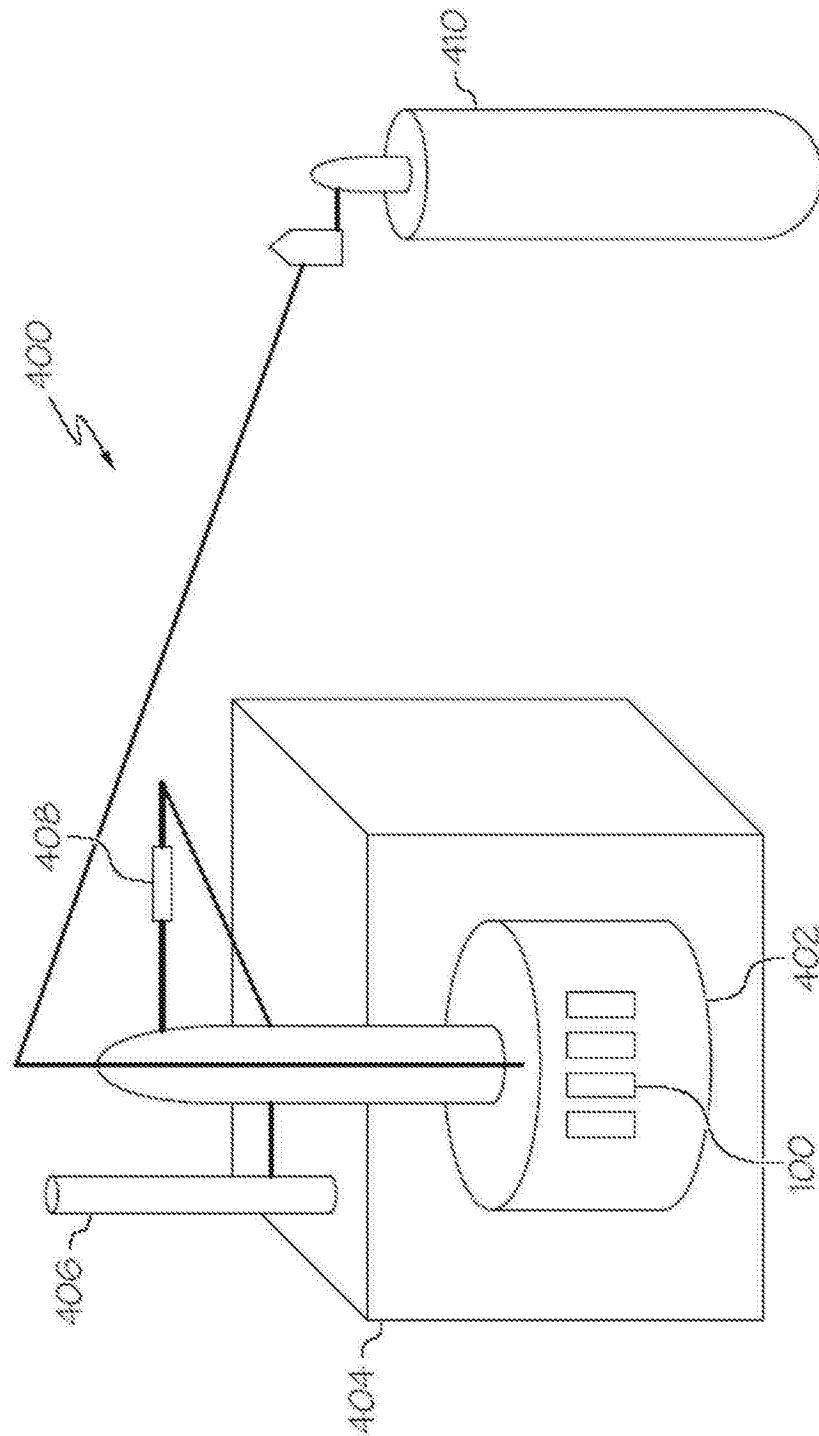


图12

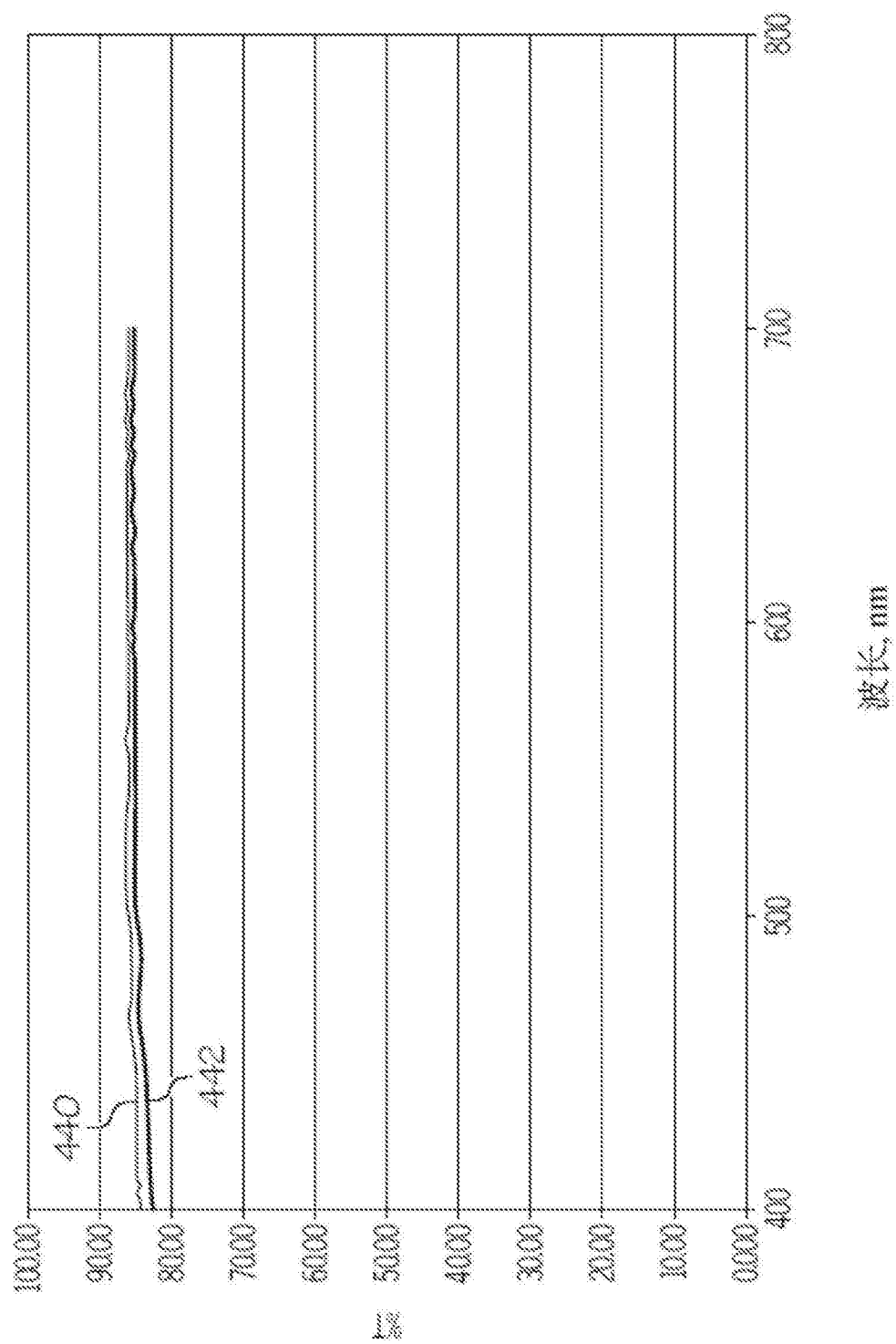


图13

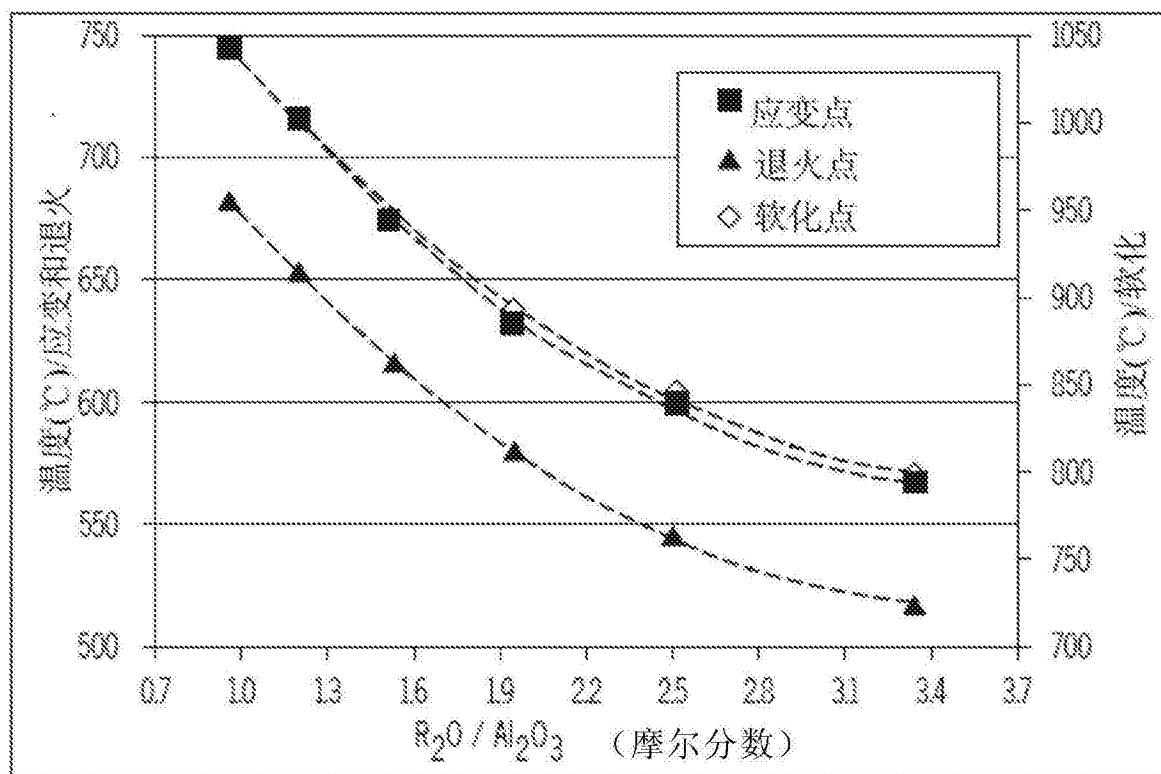


图14

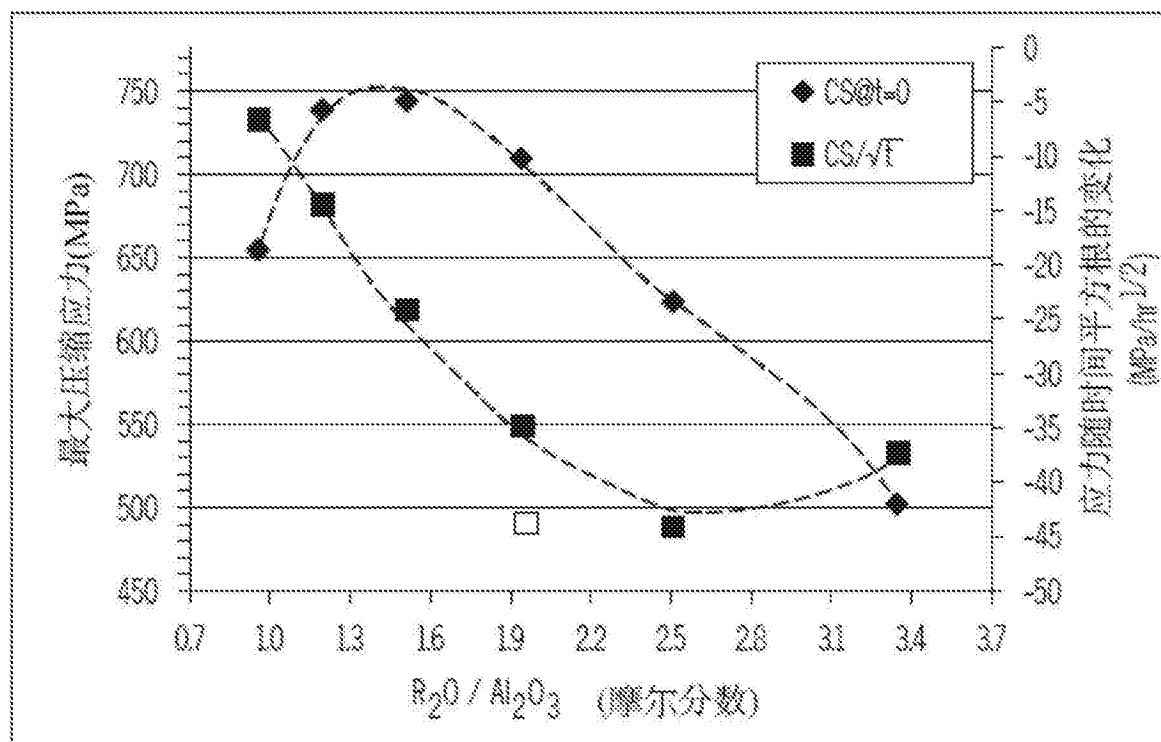


图15

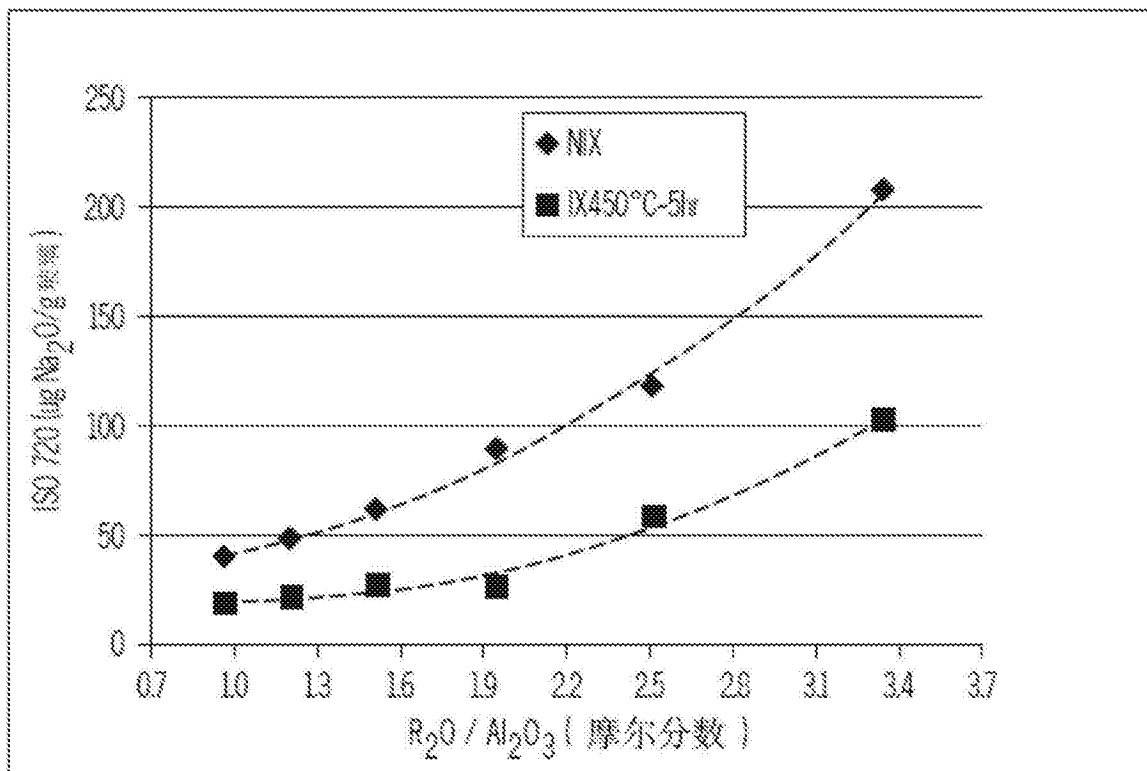


图16

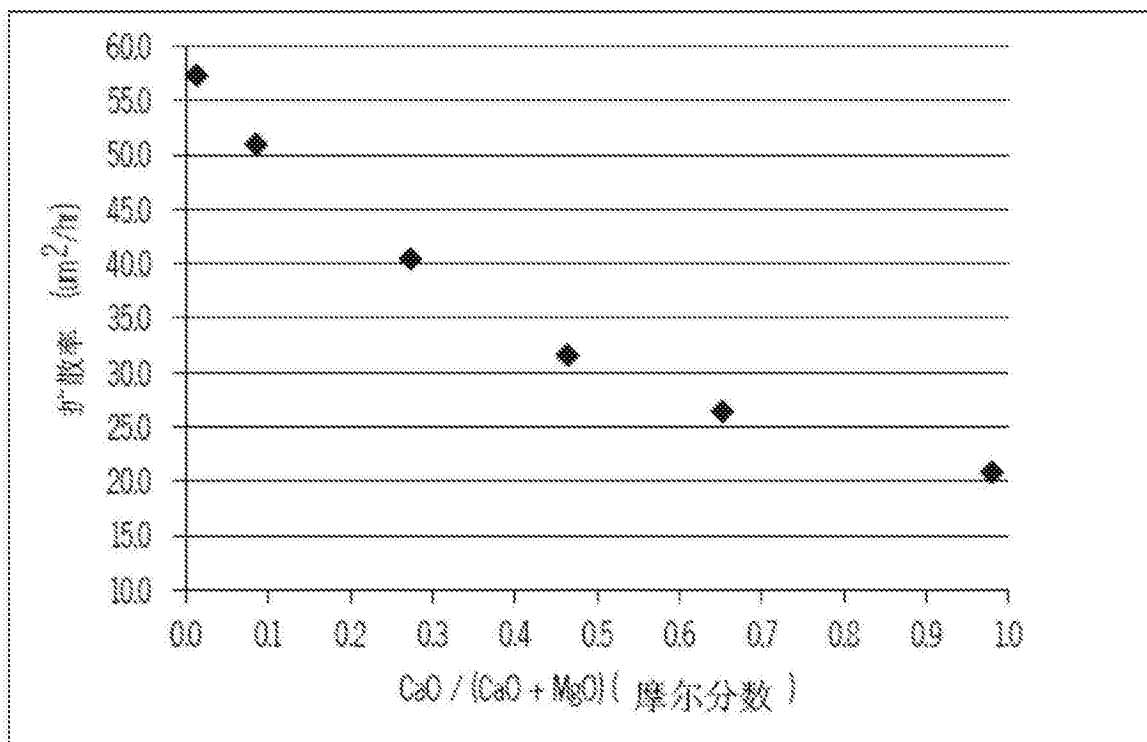


图17

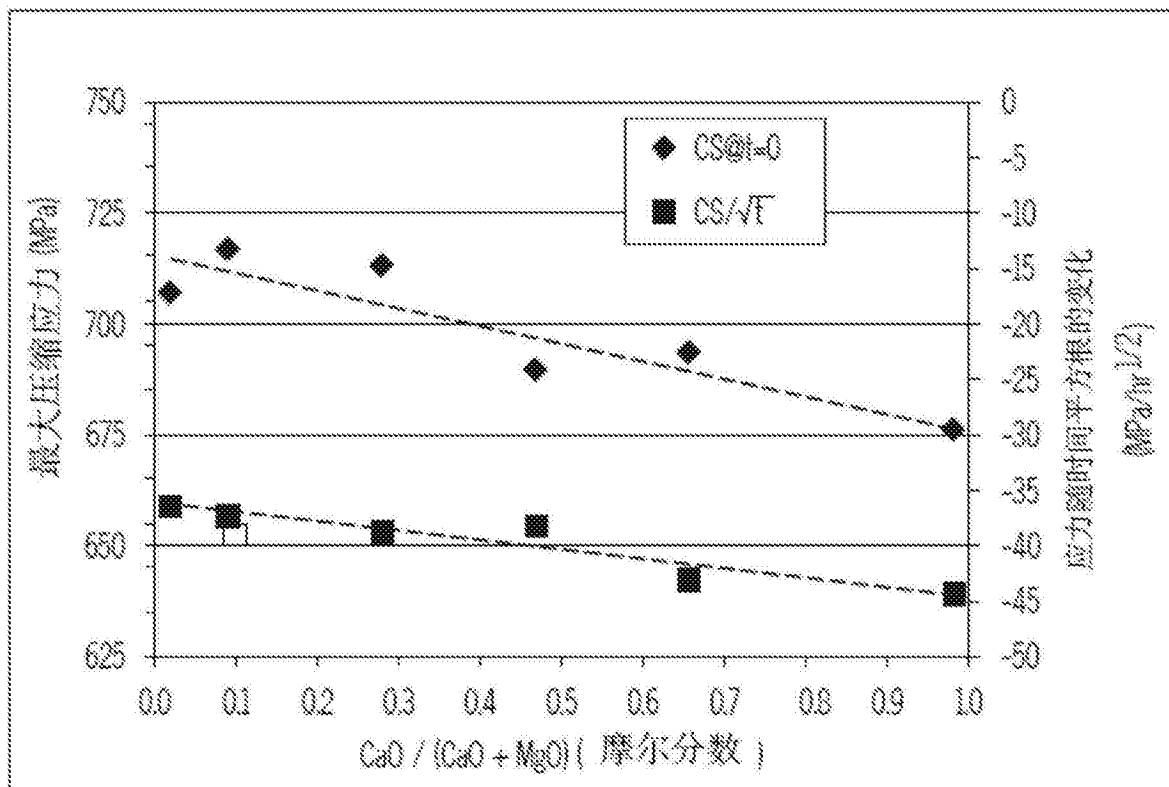


图18

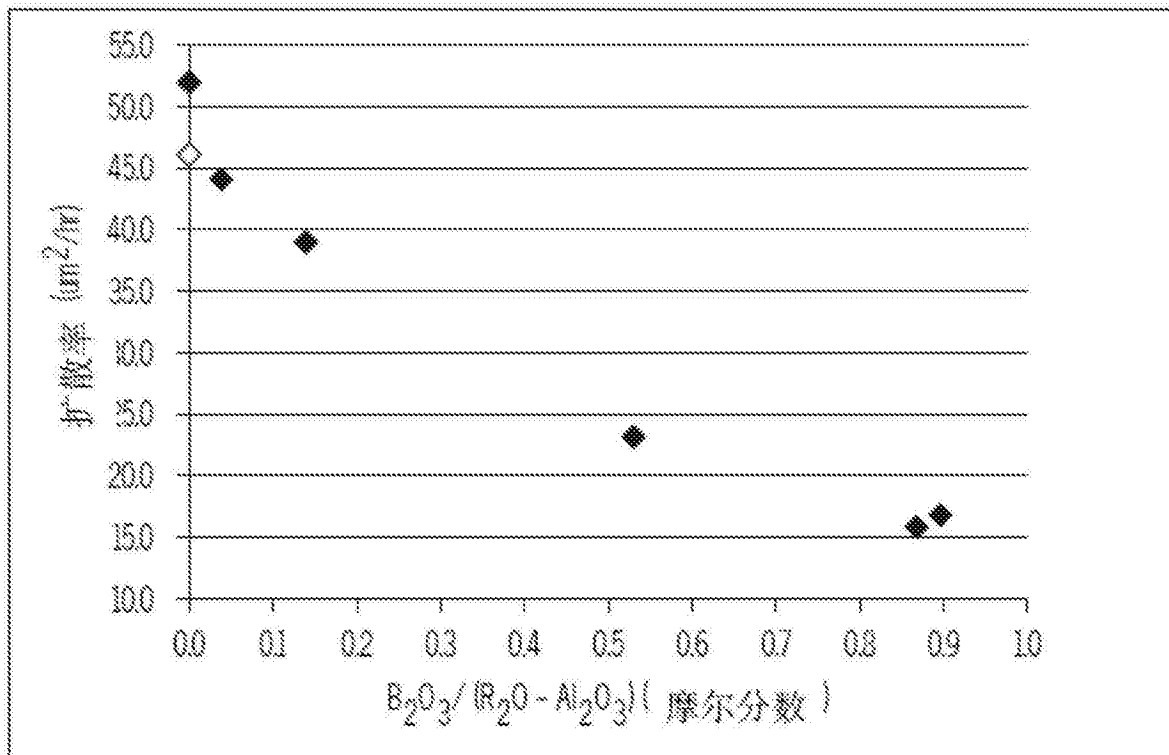


图19

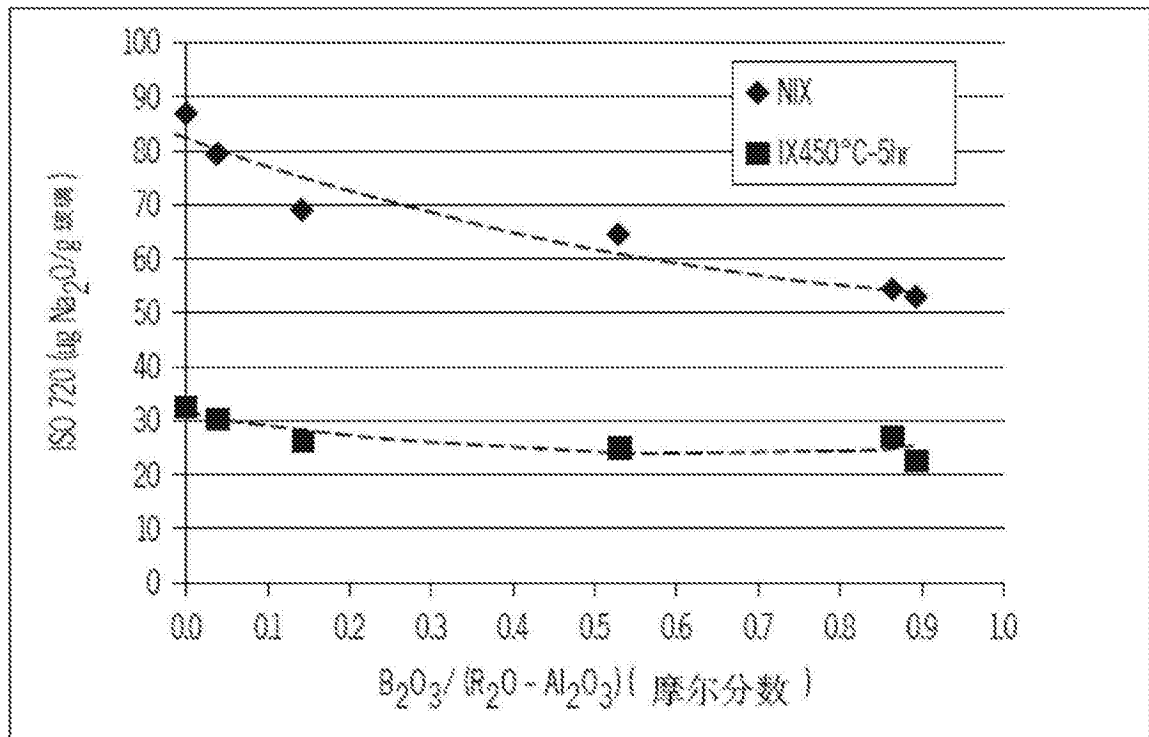


图20

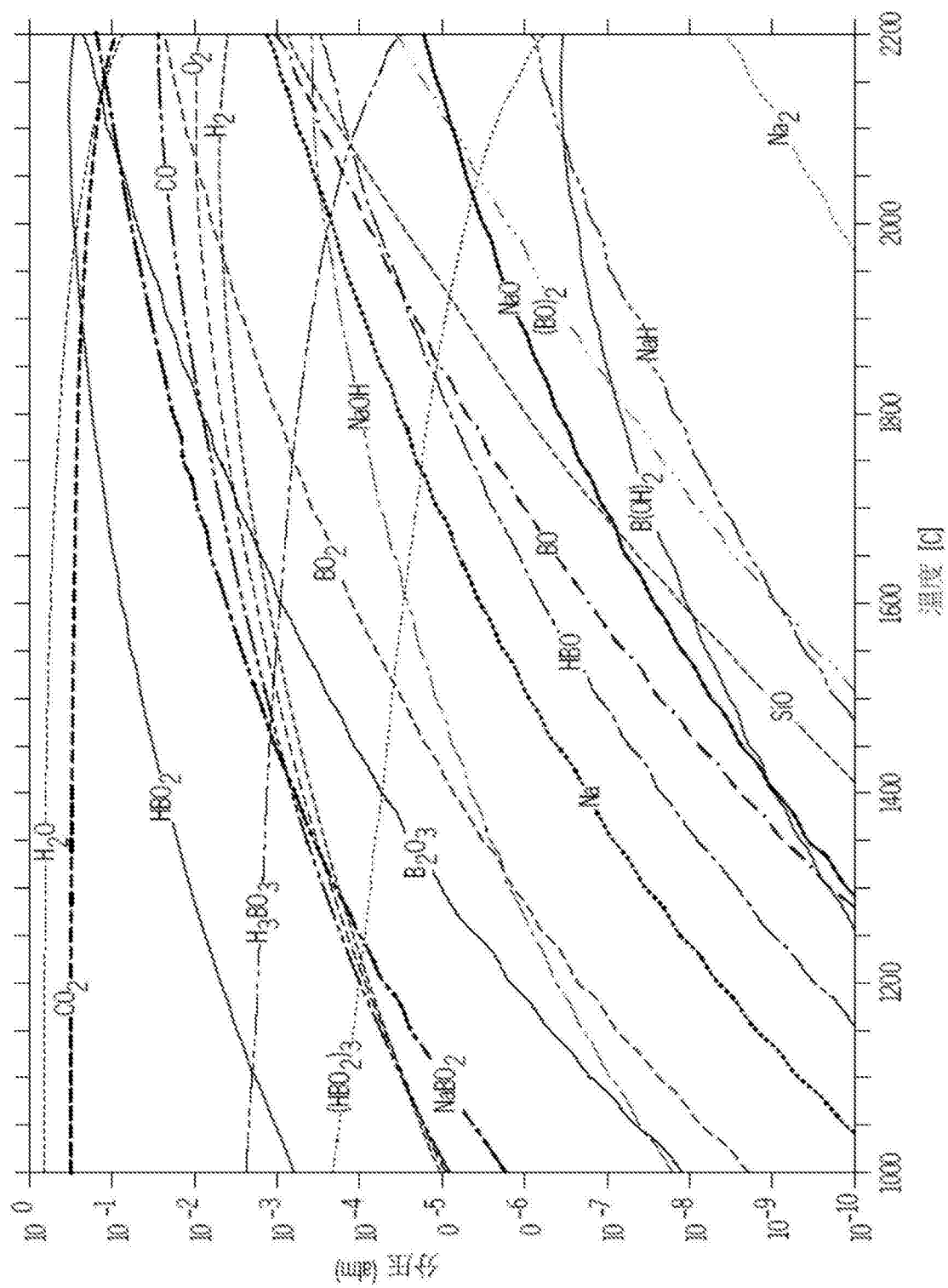


图21

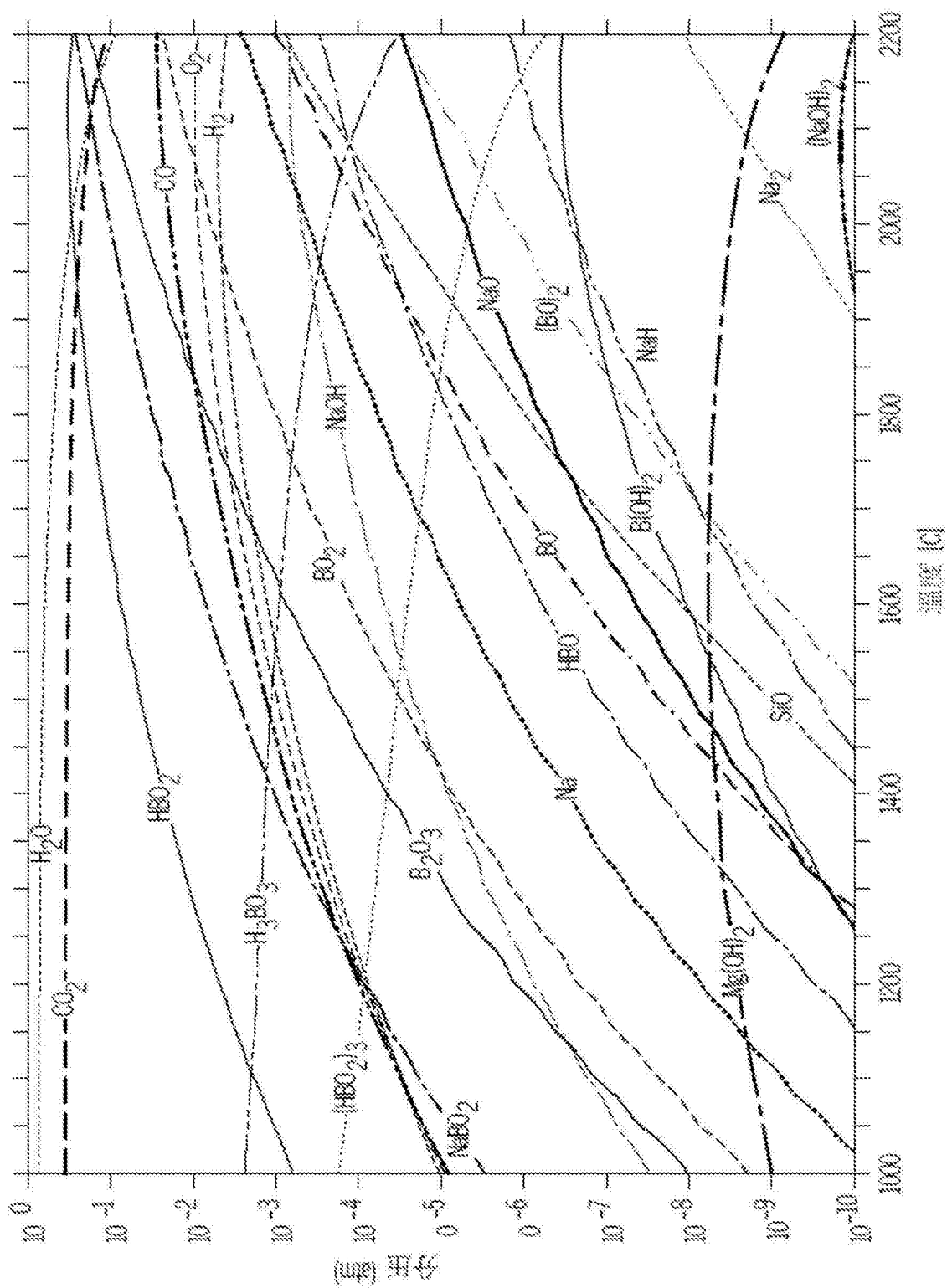


图22

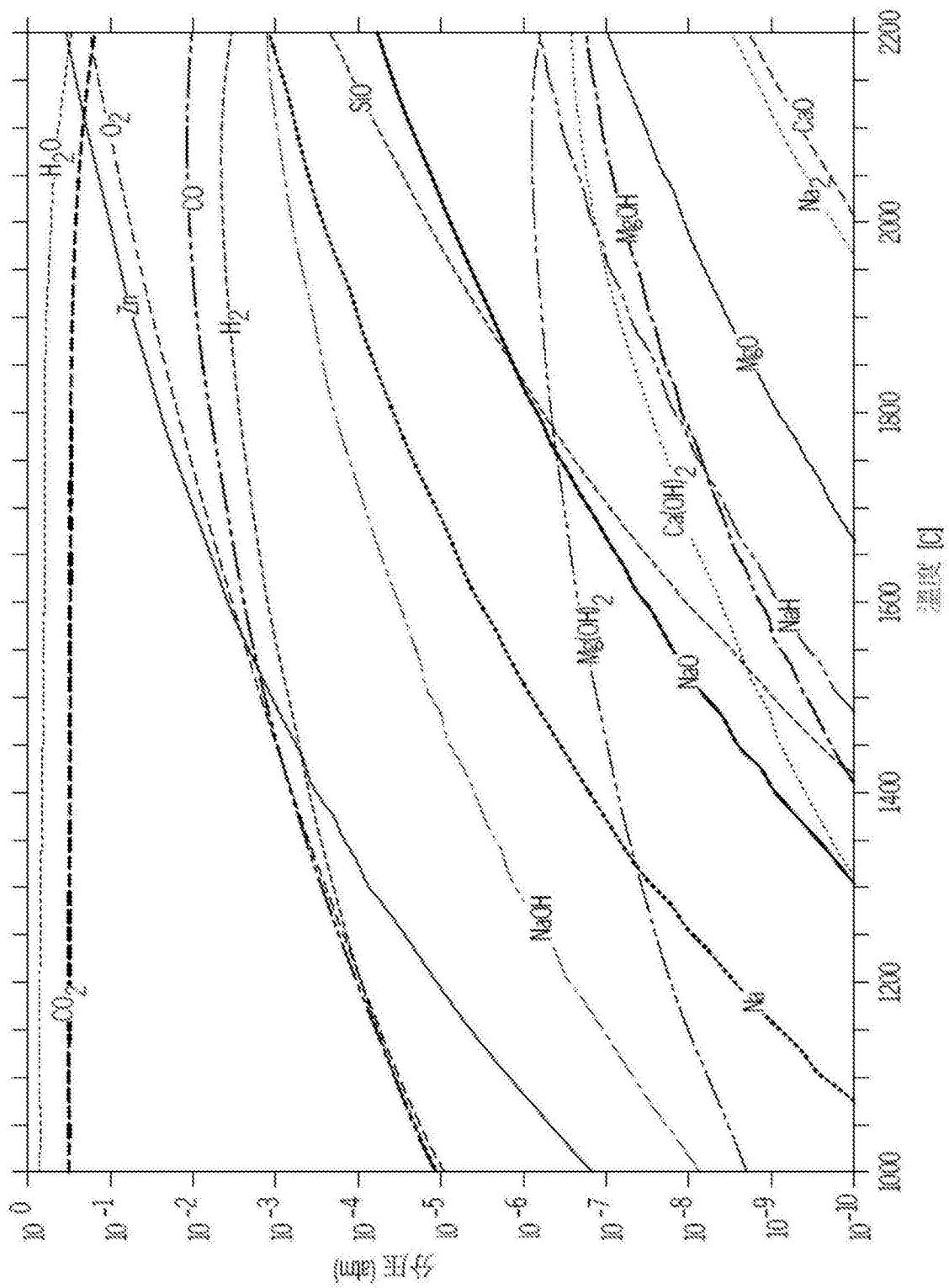


图23

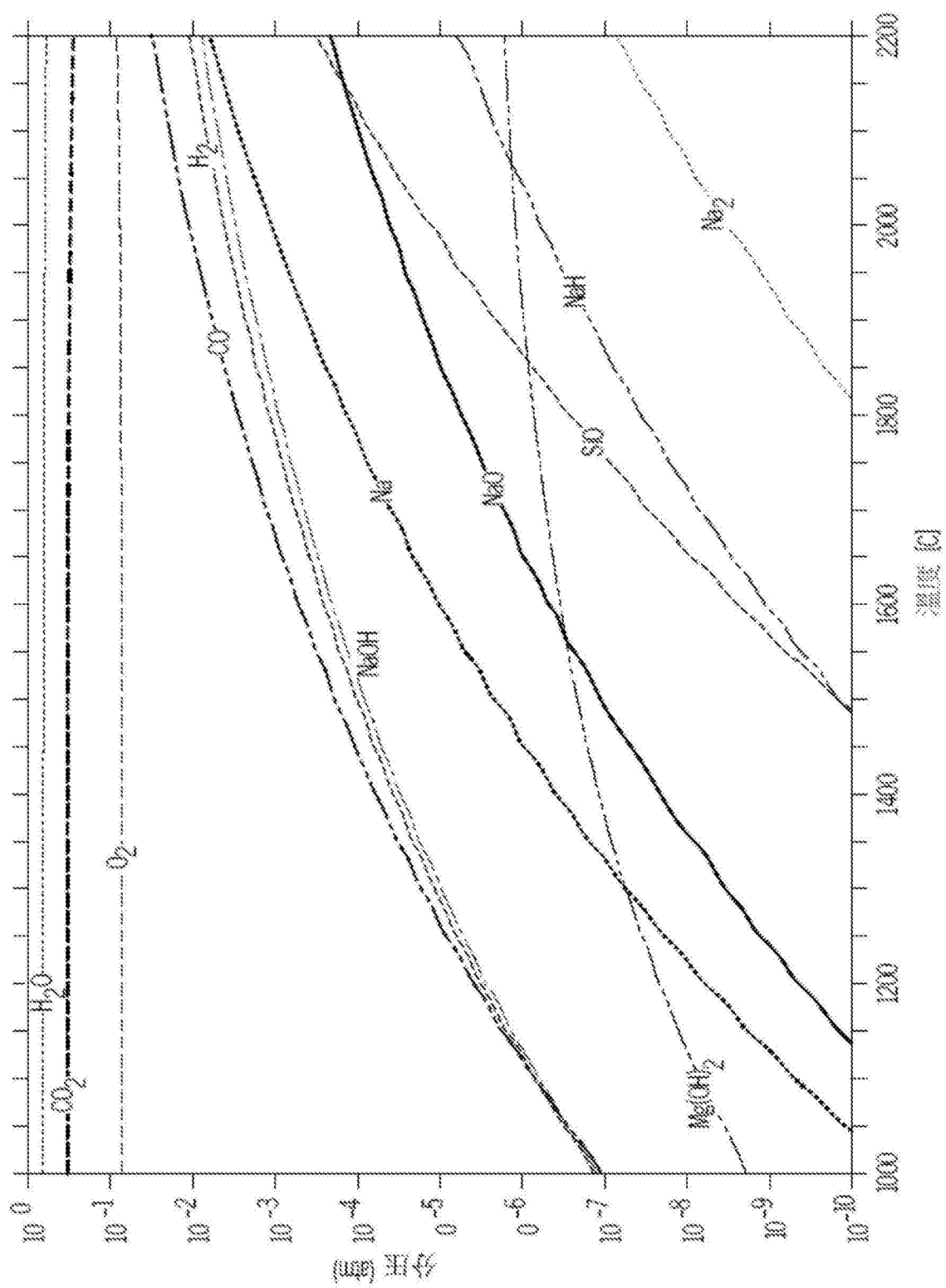


图24

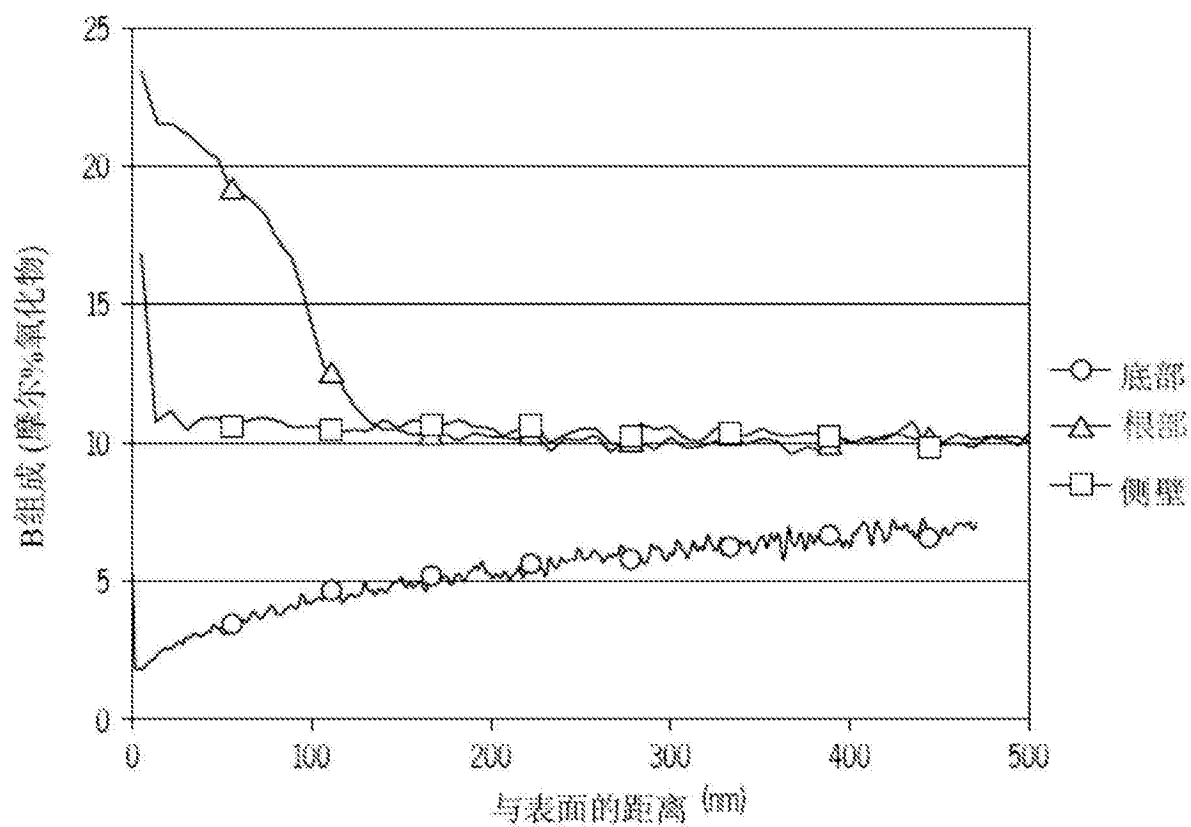


图25A

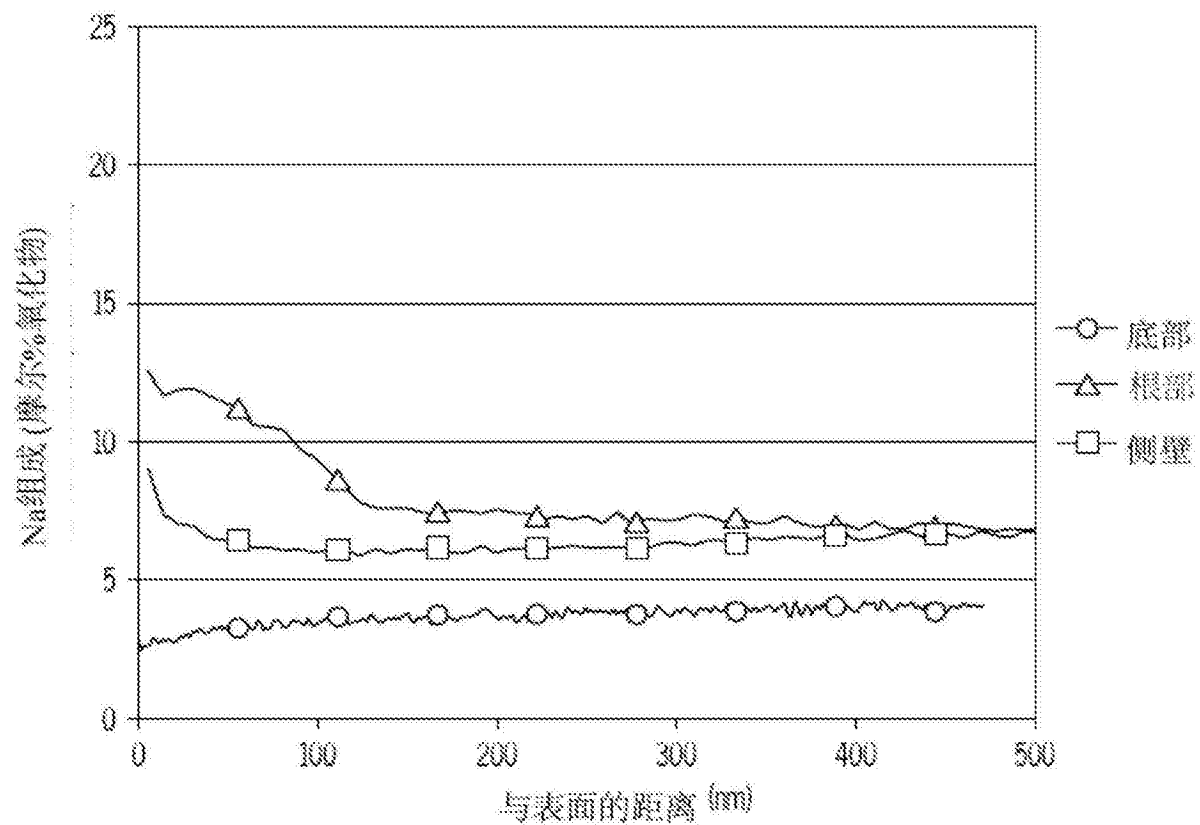


图25B

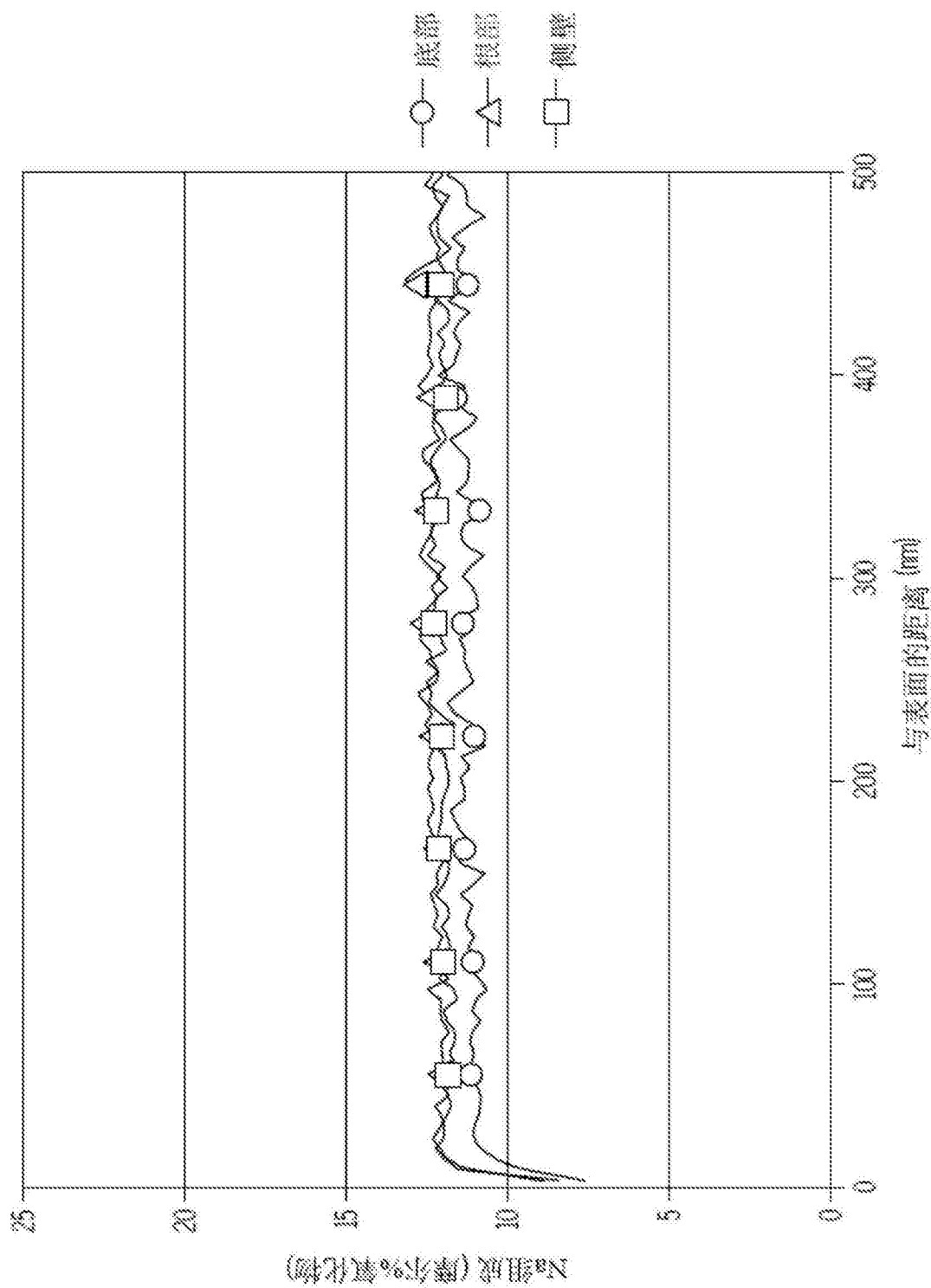


图26

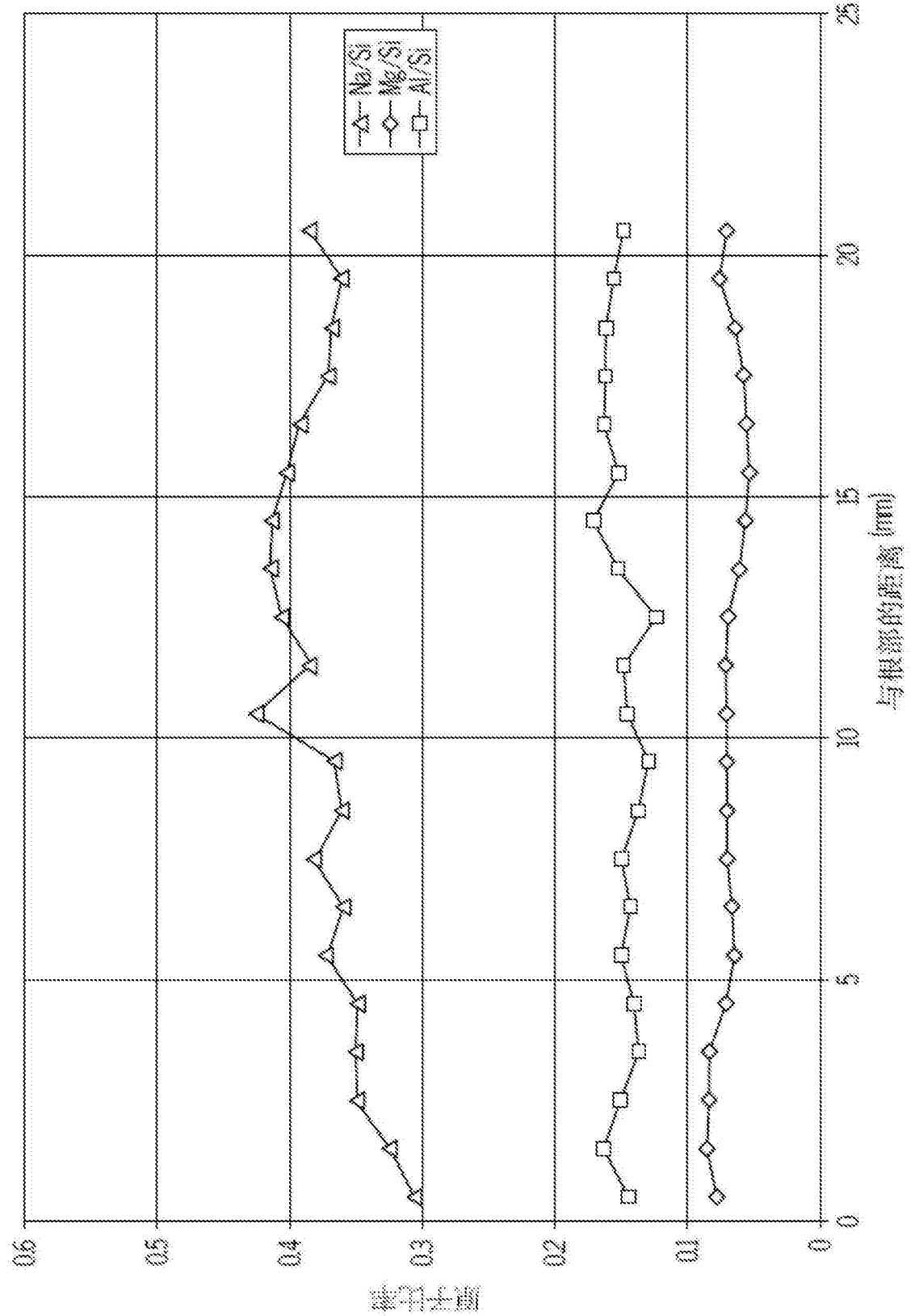


图27

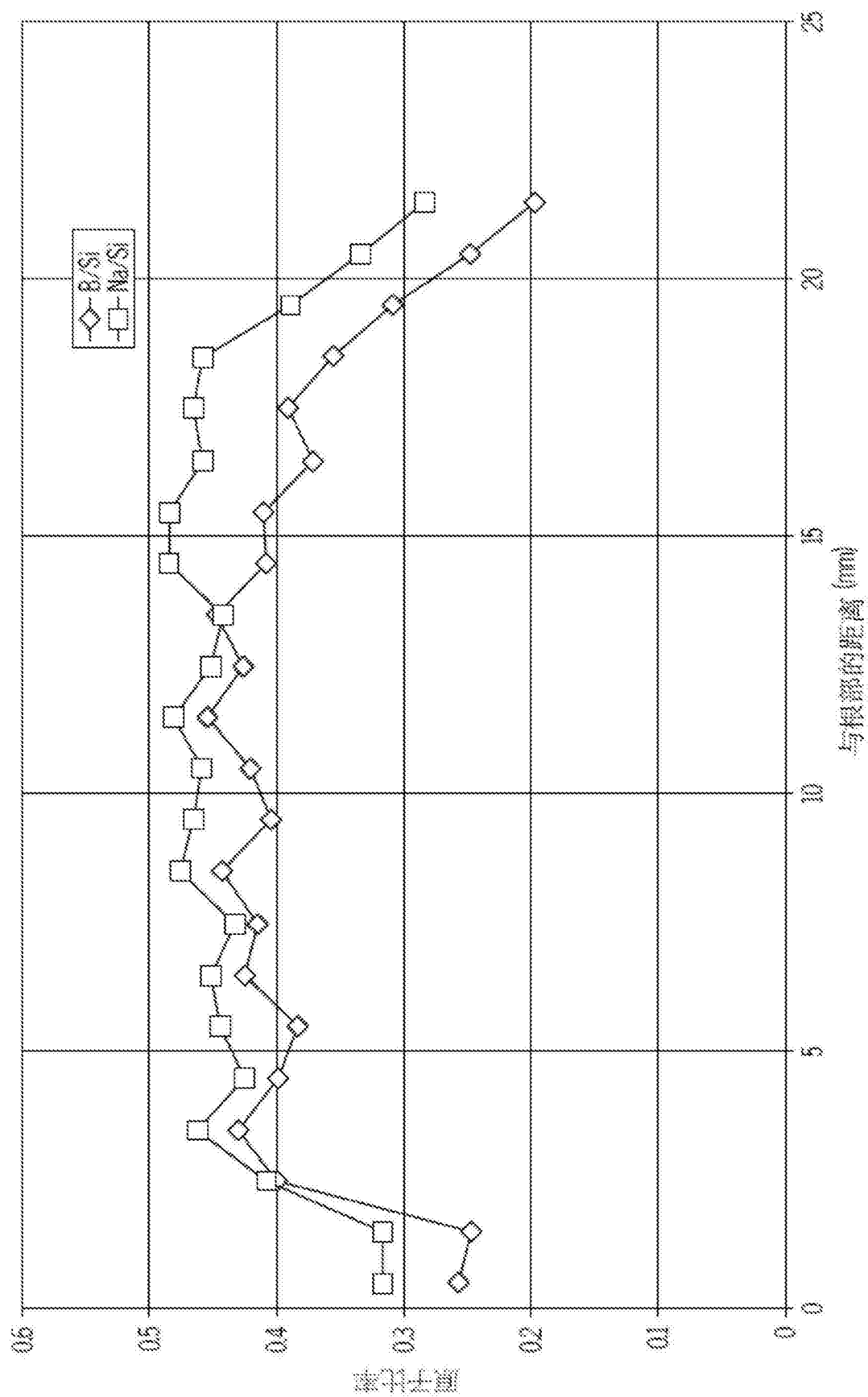


图28

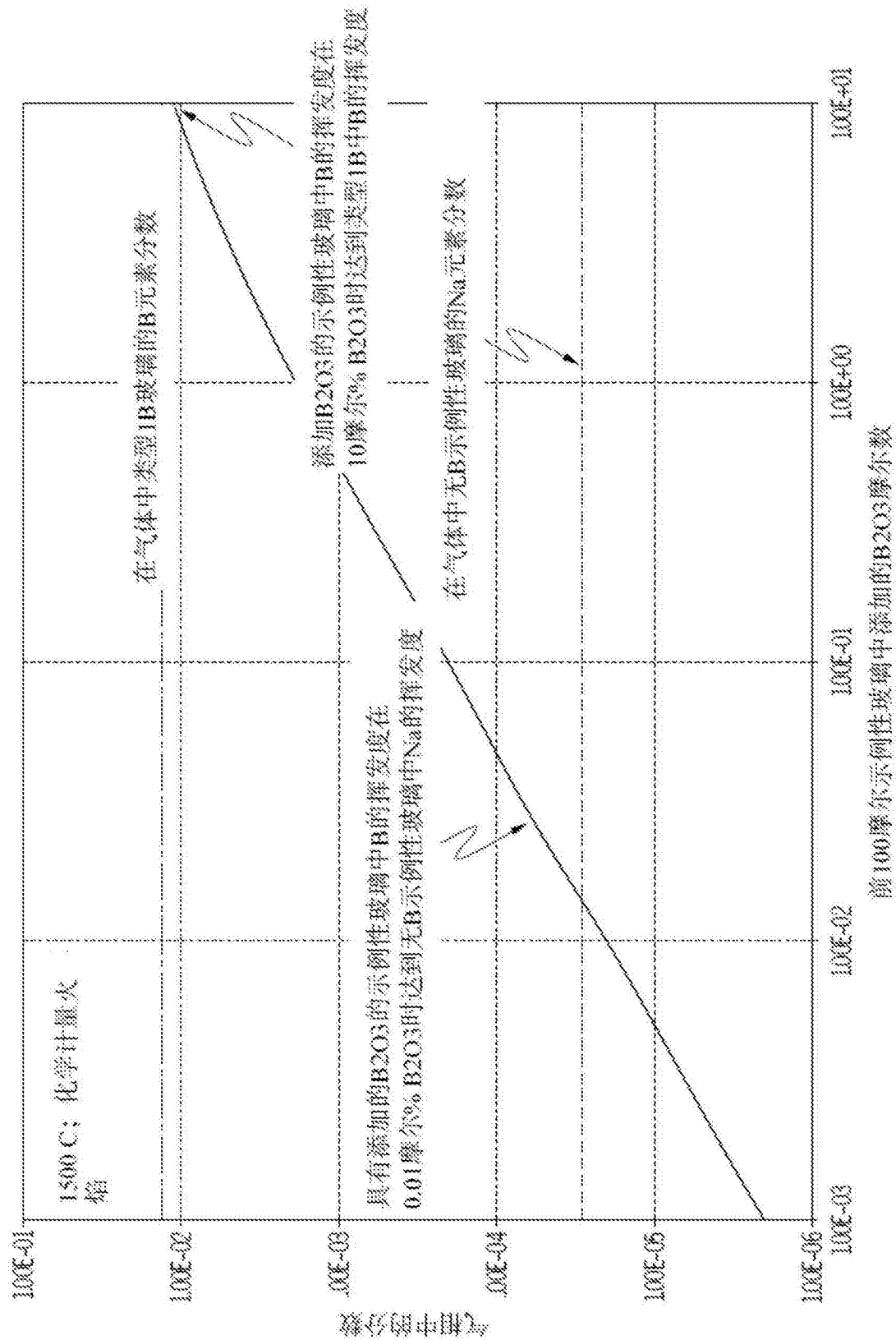


图29

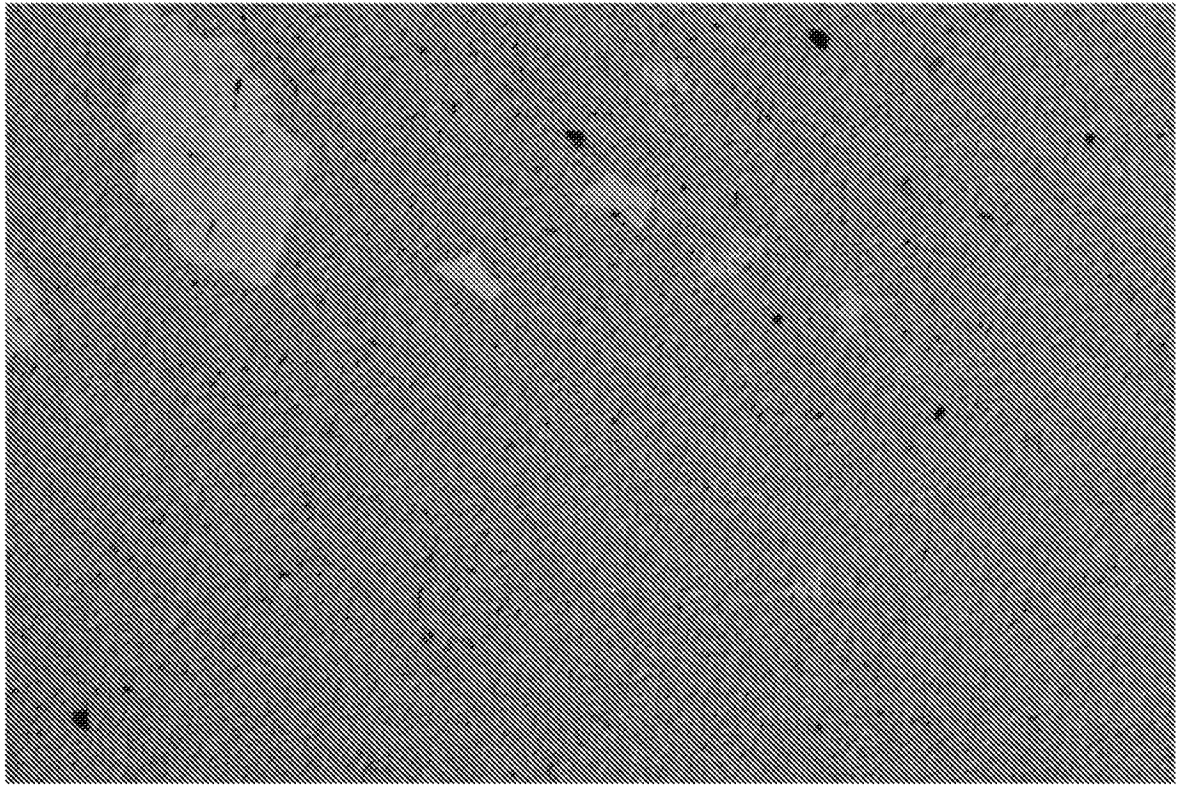


图30A

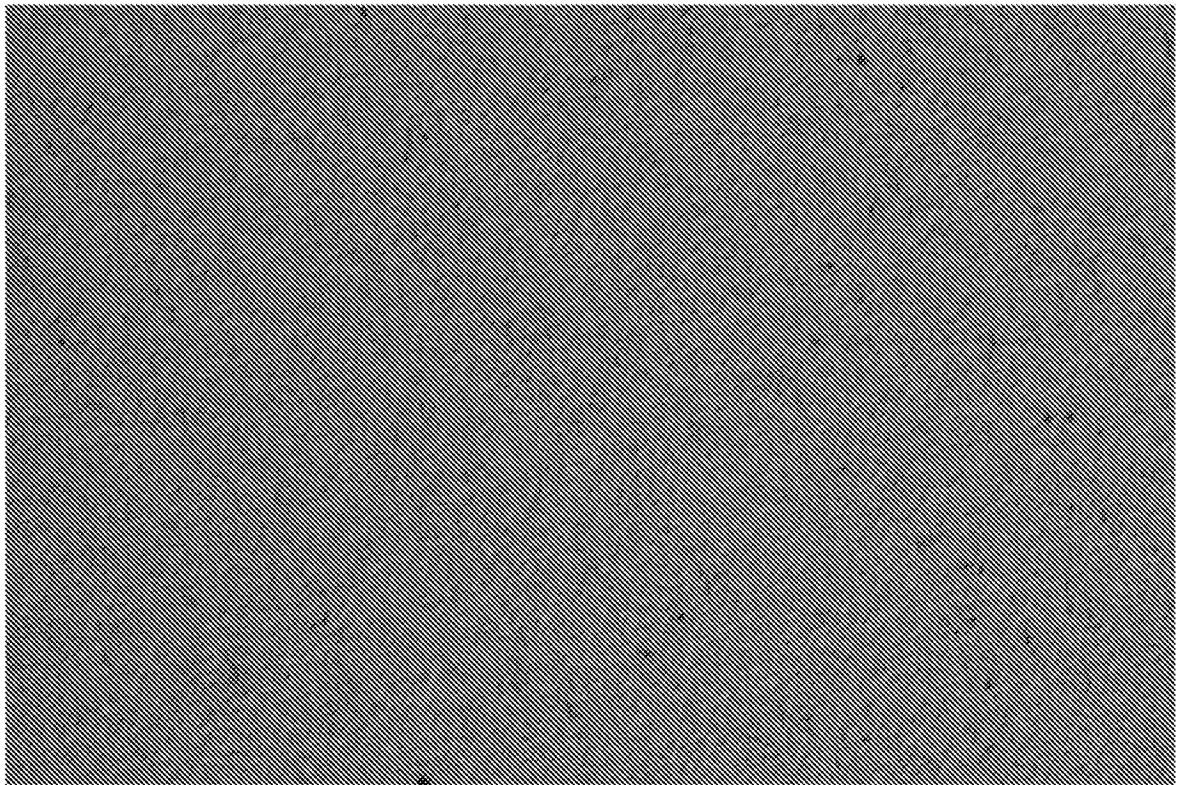


图30B

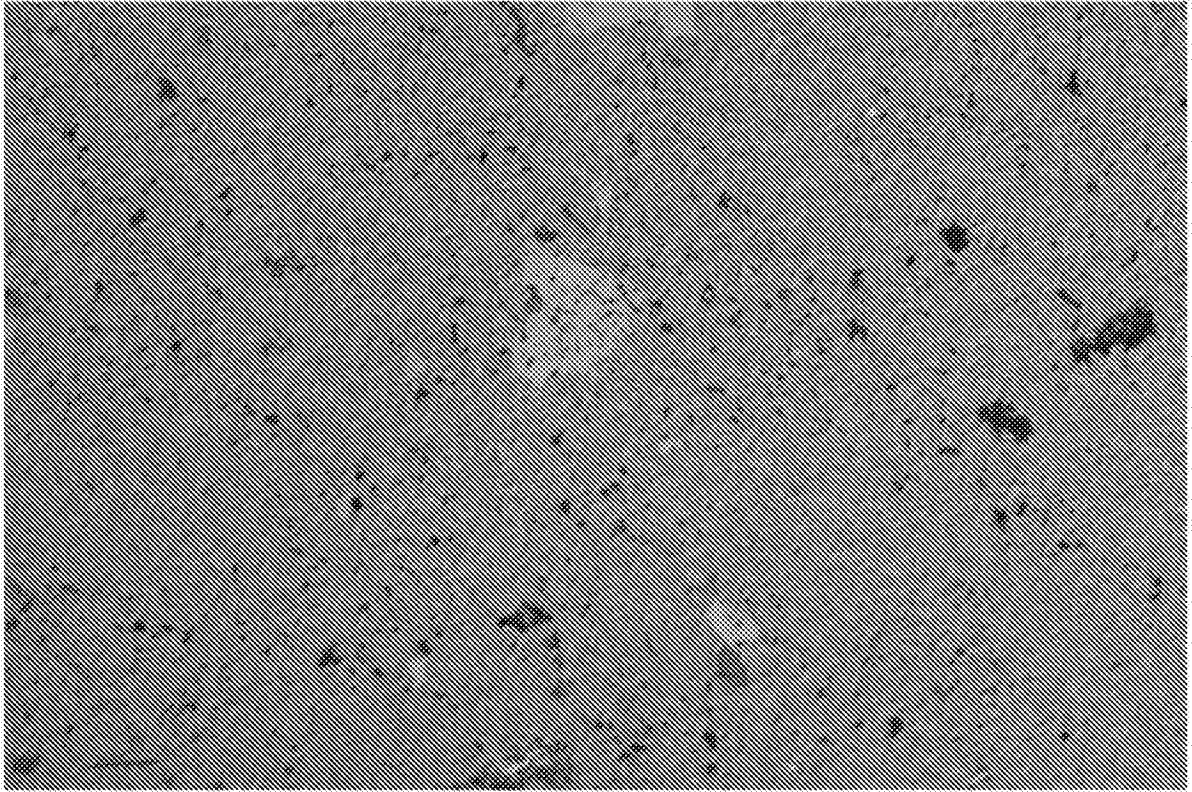


图31A

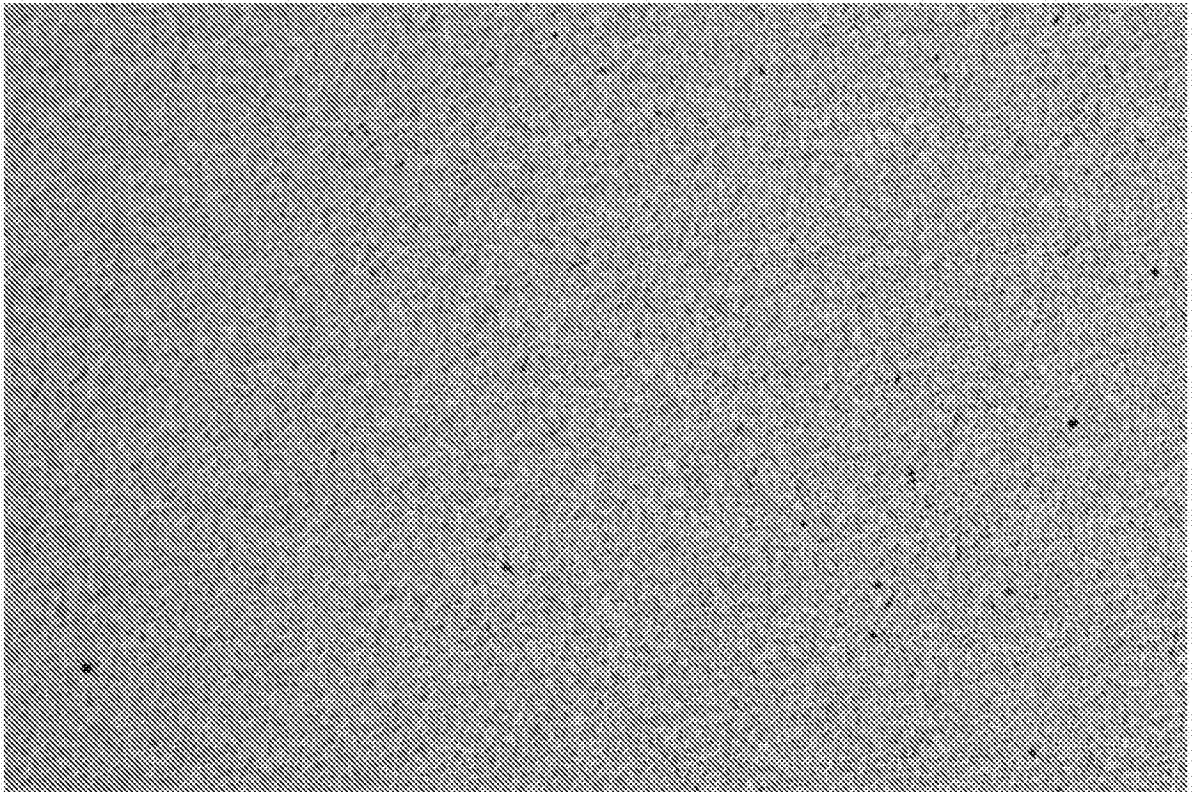


图31B

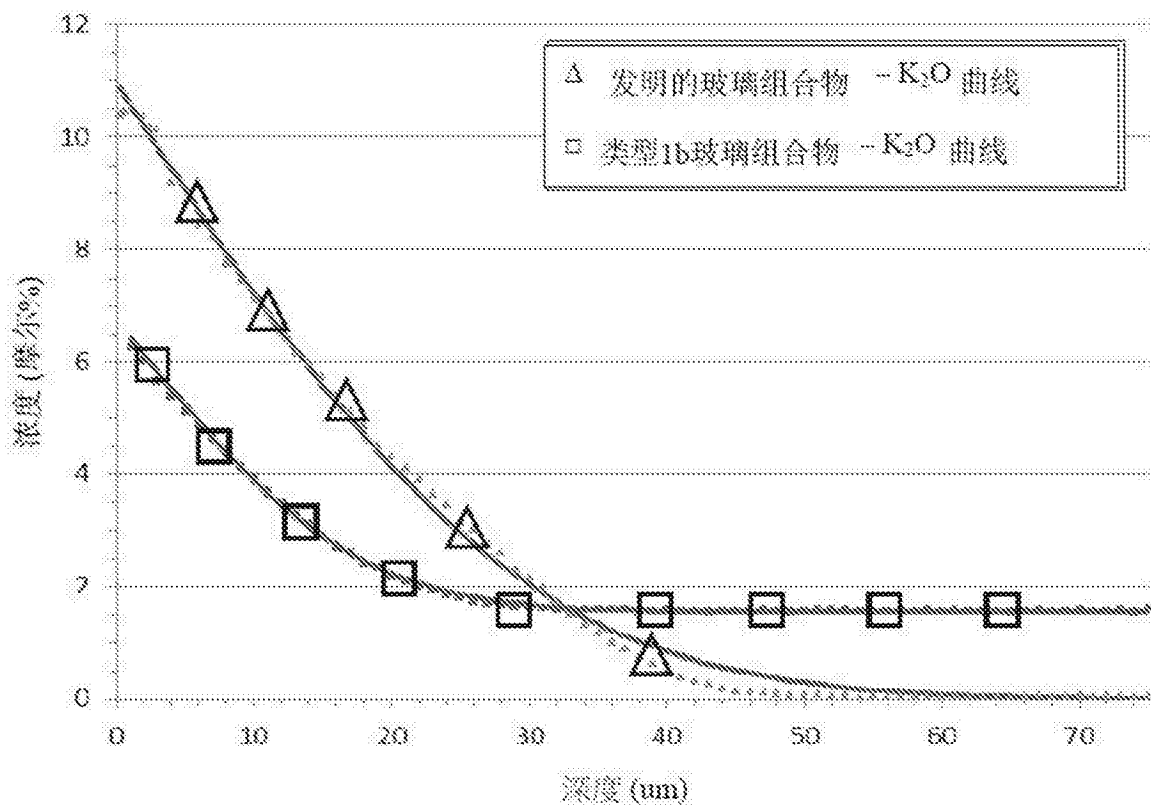


图32

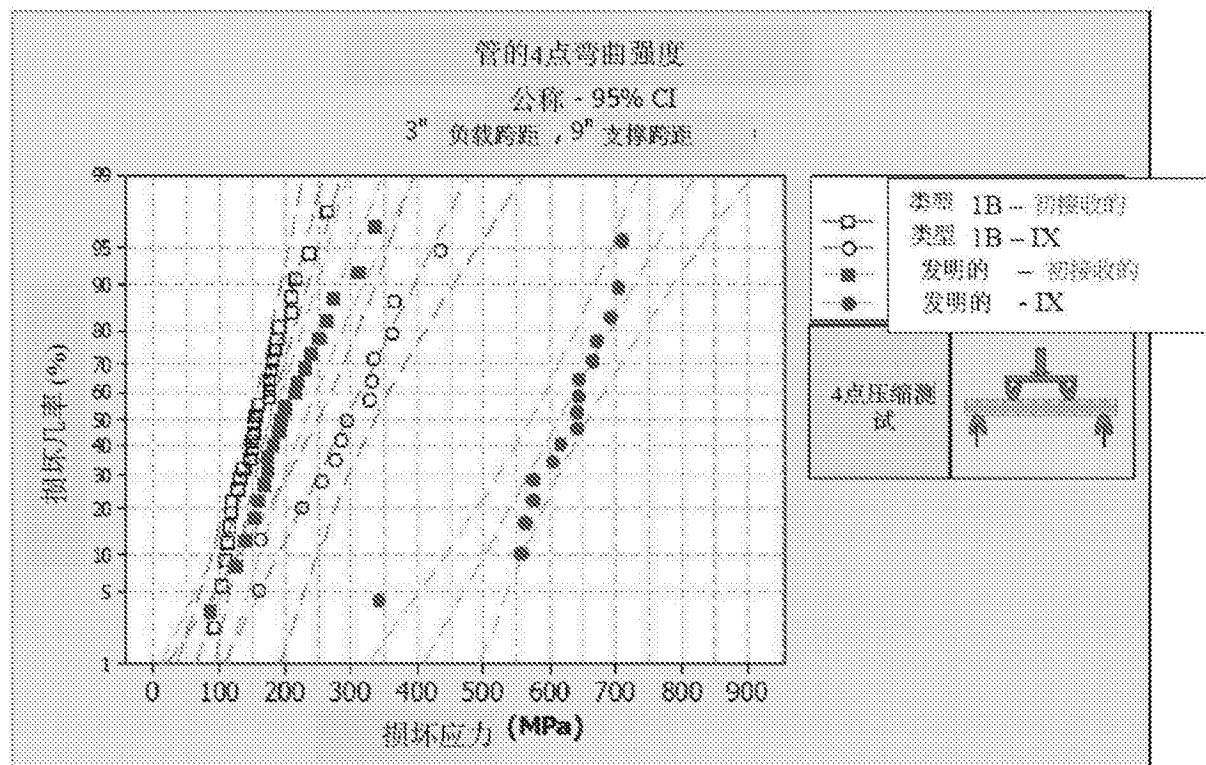


图33

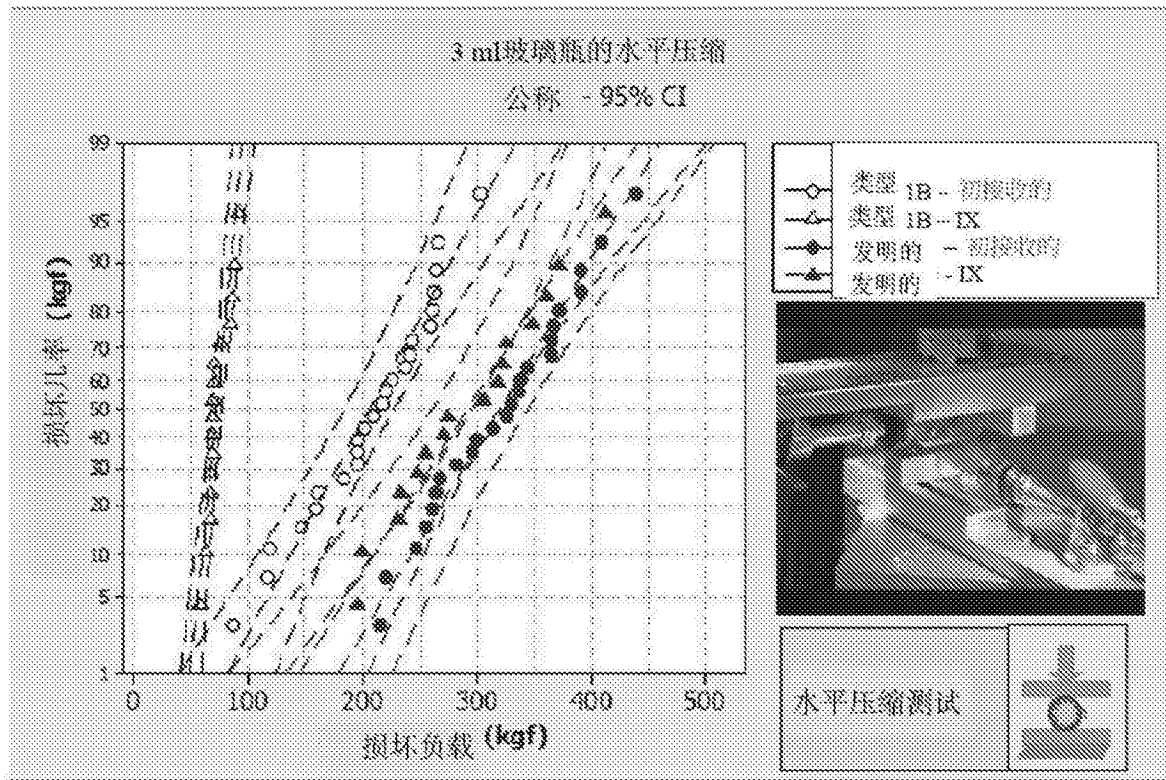


图34

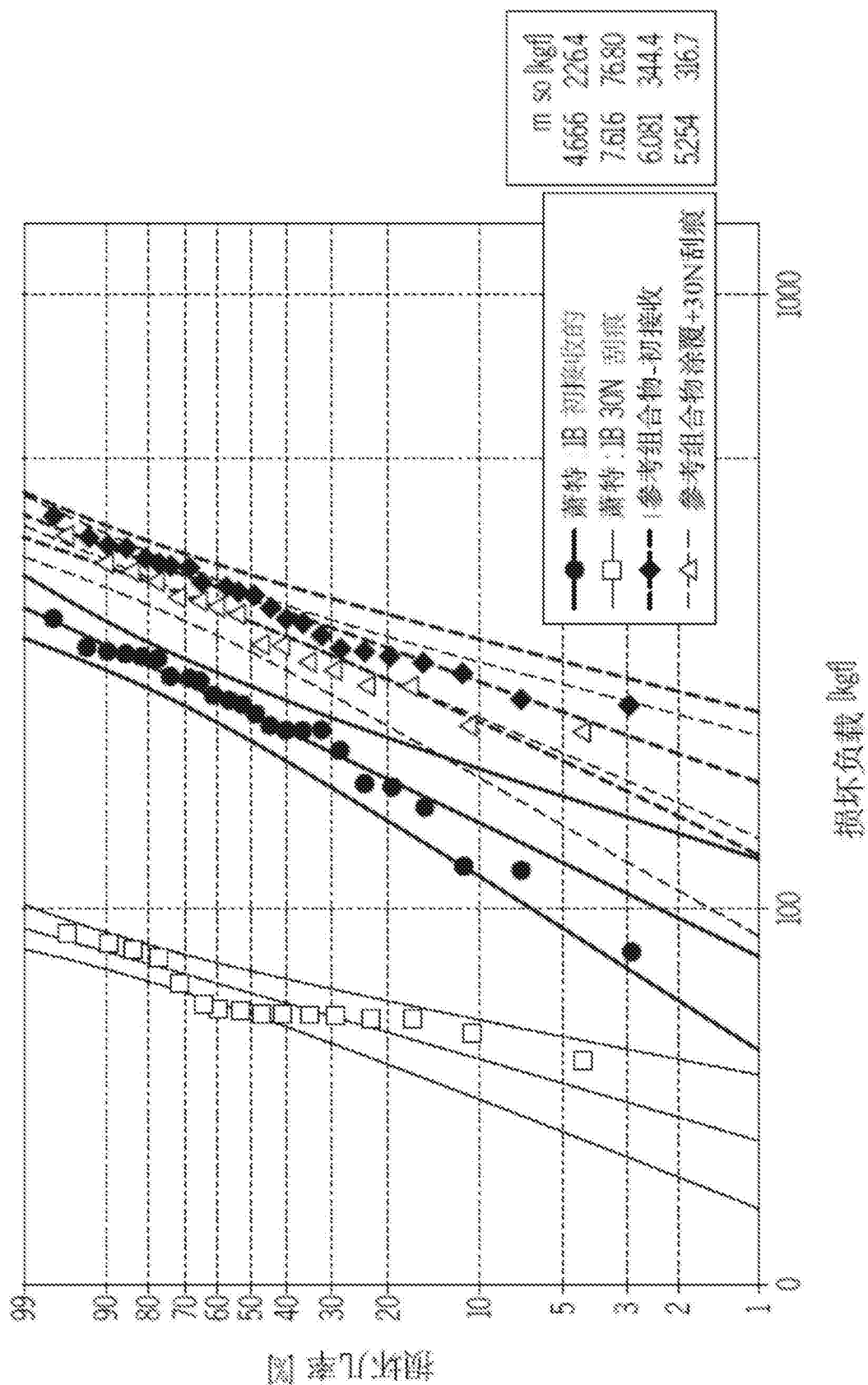


图35

两种玻璃瓶类型上的30N刮痕

	玻璃瓶 编号	平均	公称负载 (N) 最小	最大	平均	摩擦系数 标准差	最大
	1&2	31	28	34	0.42	0.18	0.66
	3&4	31	29	36	0.45	0.18	0.7
	5&6	30	28	34	0.45	0.11	0.64
	7&8	29	26	32	0.33	0.14	0.54
	9&10	30	28	33	0.16	0.15	0.59
	11&12	28	25	33	0.16	0.09	0.6
	12&14	30	29	33	0.22	0.16	0.61
	15&16	31	28	35	0.53	0.11	0.71
	平均	30	28	34	0.38	0.14	0.63
参考组合物 IX@450 涂覆的 0.1/0.1 APS/NOV800	1&2	30	28	31	0.12	0.04	0.34
	3&4	28	24	31	0.16	0.08	0.34
	5&6	40	30	44	0.08	0.02	0.19
	7&8	30	27	31	0.08	0.05	0.38
	9&10	30	28	30	0.08	0.03	0.22
	11&12	31	30	33	0.12	0.04	0.23
	12&14	30	29	32	0.15	0.07	0.41
	15&16	30	28	32	0.09	0.02	0.19
	平均	31	28	33	0.11	0.04	0.29

图36

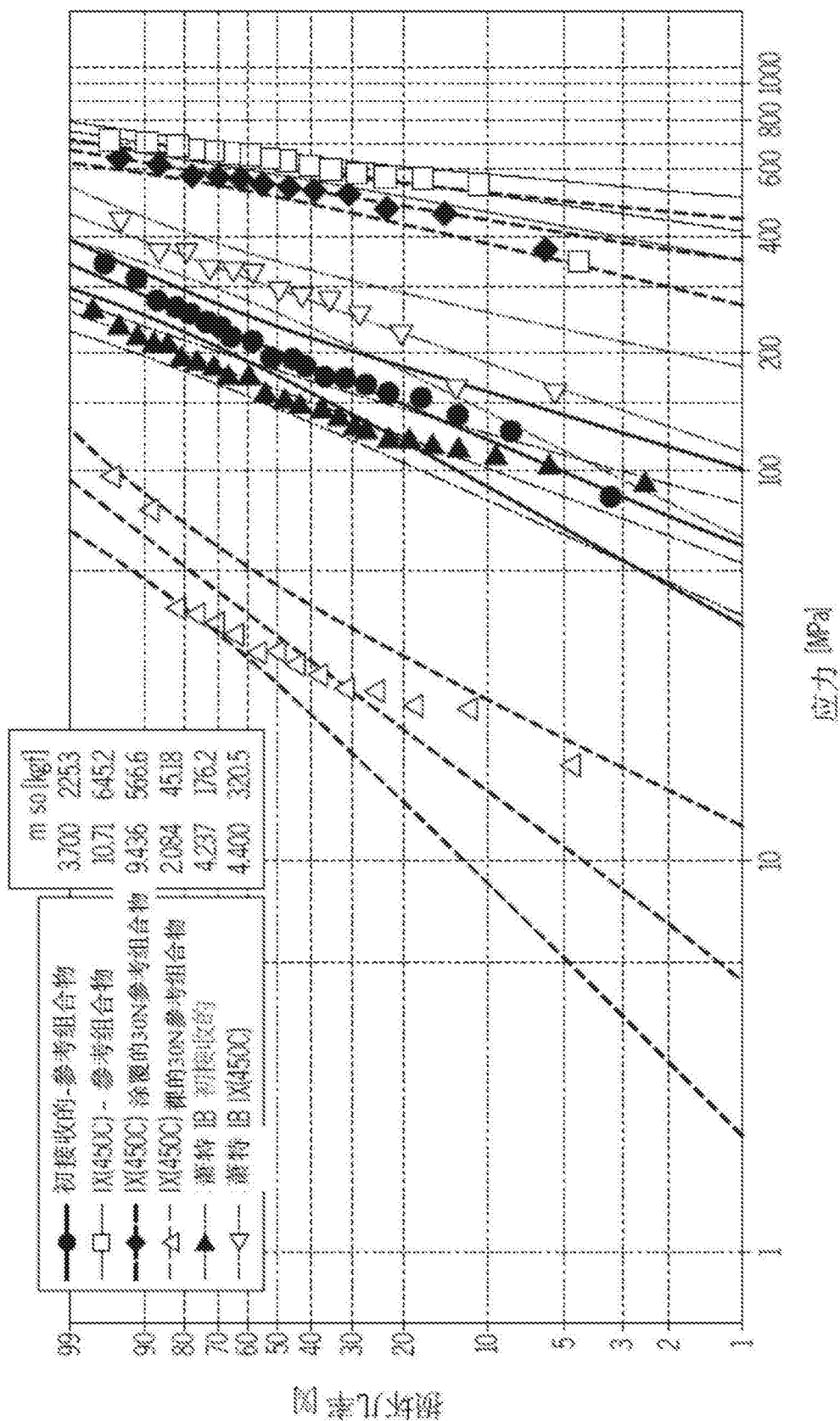


图37

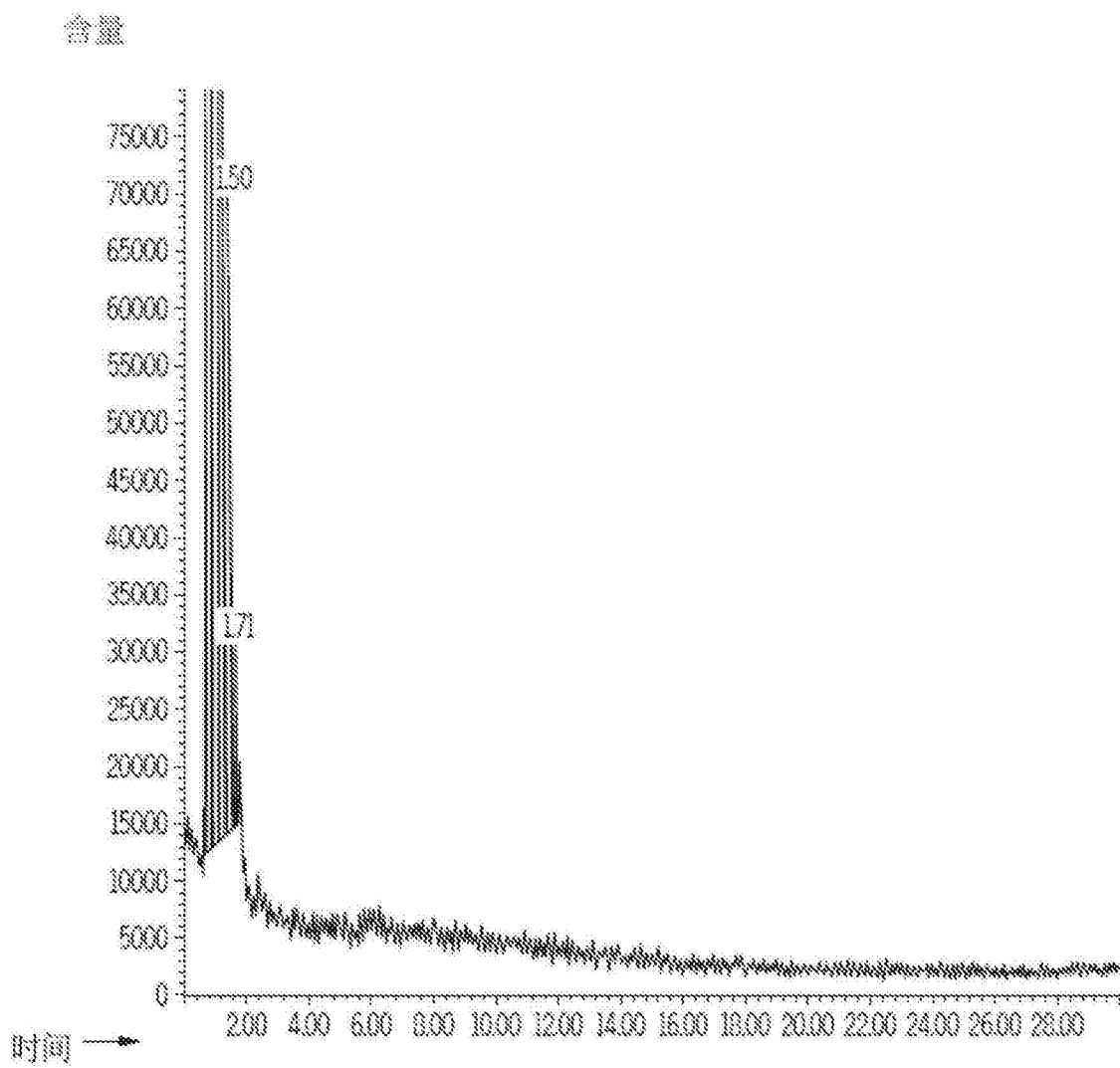


图38

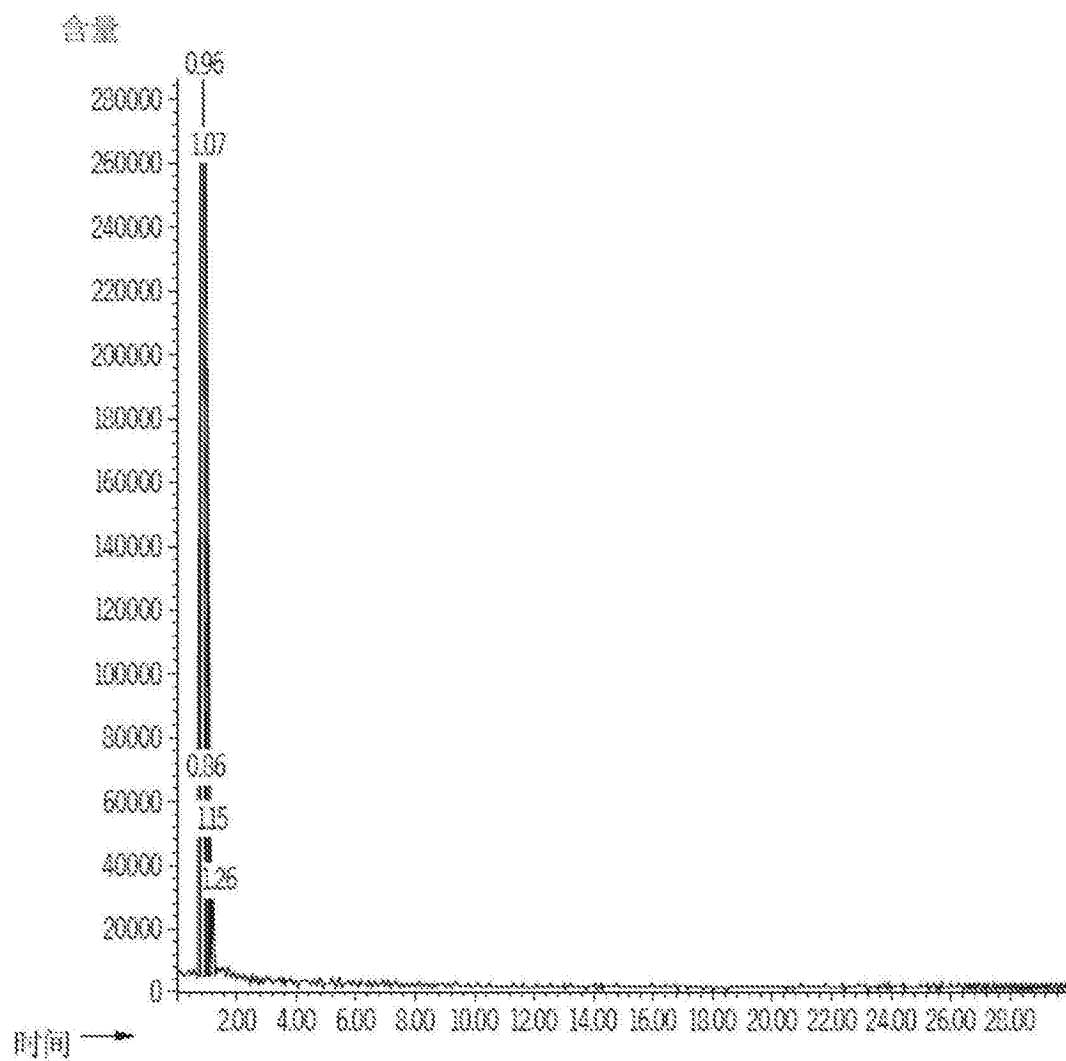


图39

配方	相对厚度	状态
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	翻滾1小时
0.1 APS 0.1 DC806A	1	翻滾1小时
0.1 APS 0.1 KAPTON	1	翻滾1小时
0.1 APS 0.5 KAPTON	5	翻滾1小时
1.0% DC255	10	翻滾0.5小时
1.0% DC255	10	翻滾1小时
1.0% DC255	10	翻滾2小时
1.0% DC255	10	照原样
1.0% KAPTON	10	填充生产线
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	翻滾6分钟
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	翻滾15分钟
1.0 GAPS/1.0 DC806A	10	翻滾6分钟
1.0 GAPS/1.0 DC806A	10	翻滾15分钟
1.0 GAPS/1.0 DC806A	10	照原样
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	照原样
类型1B裸的	0	30N (3), 50N (1)
1.0 GAPS/1.0 DC806A	10	30N 刮痕 3
1.0 GAPS/1.0 DC806A	10	50N 刮痕 1
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	30N 刮痕 3
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	50N 刮痕 1

图40

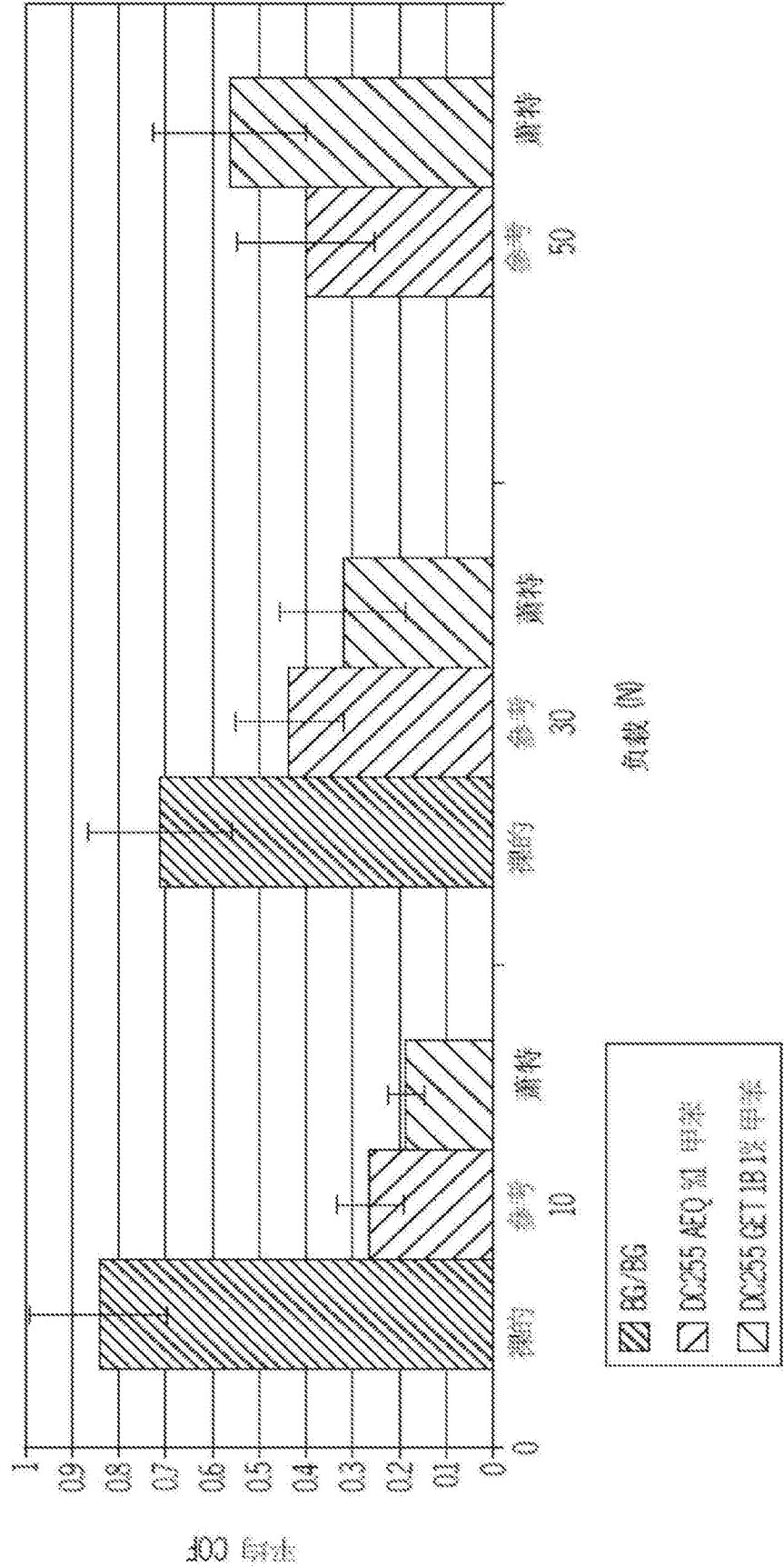


图41

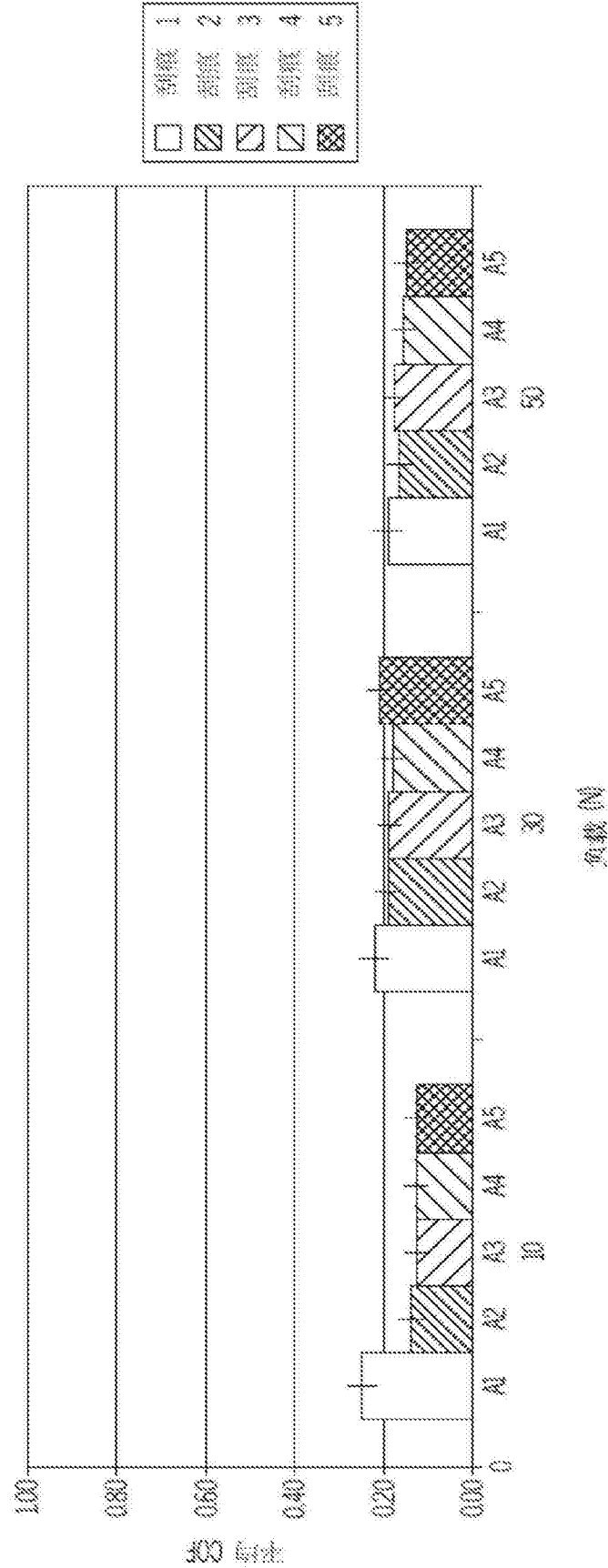


图42

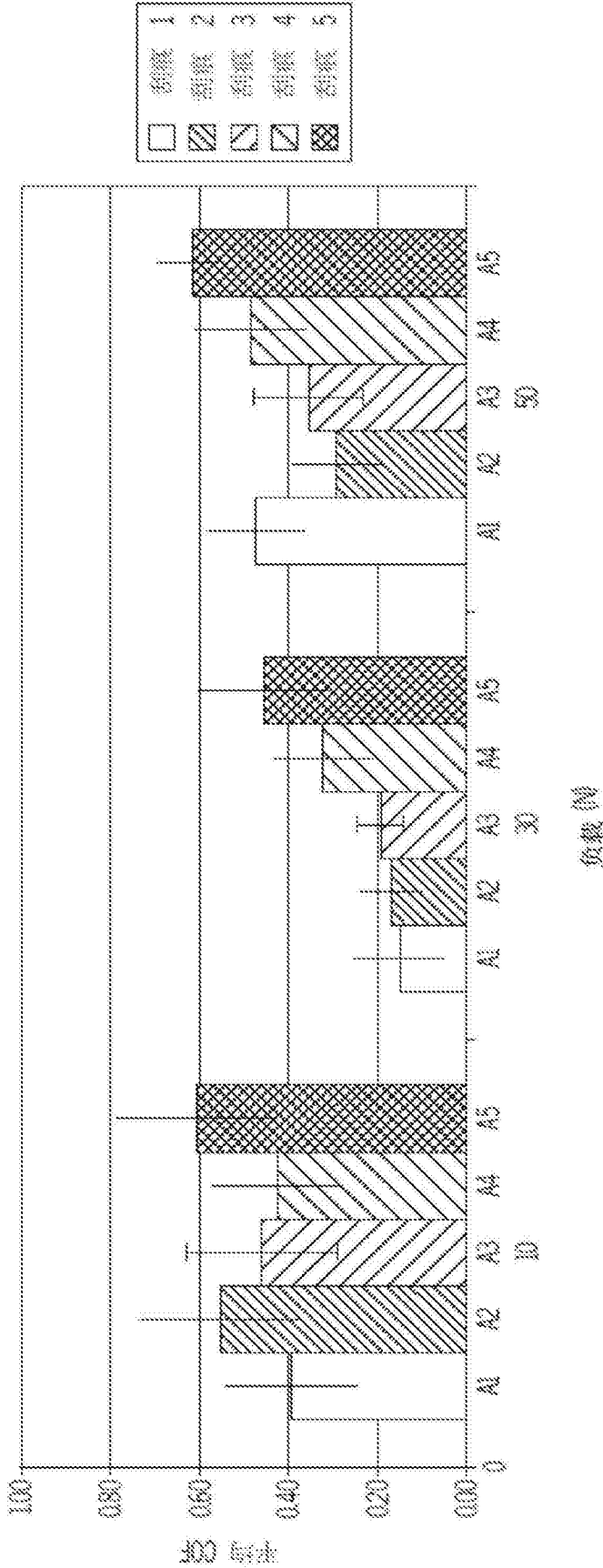


图43

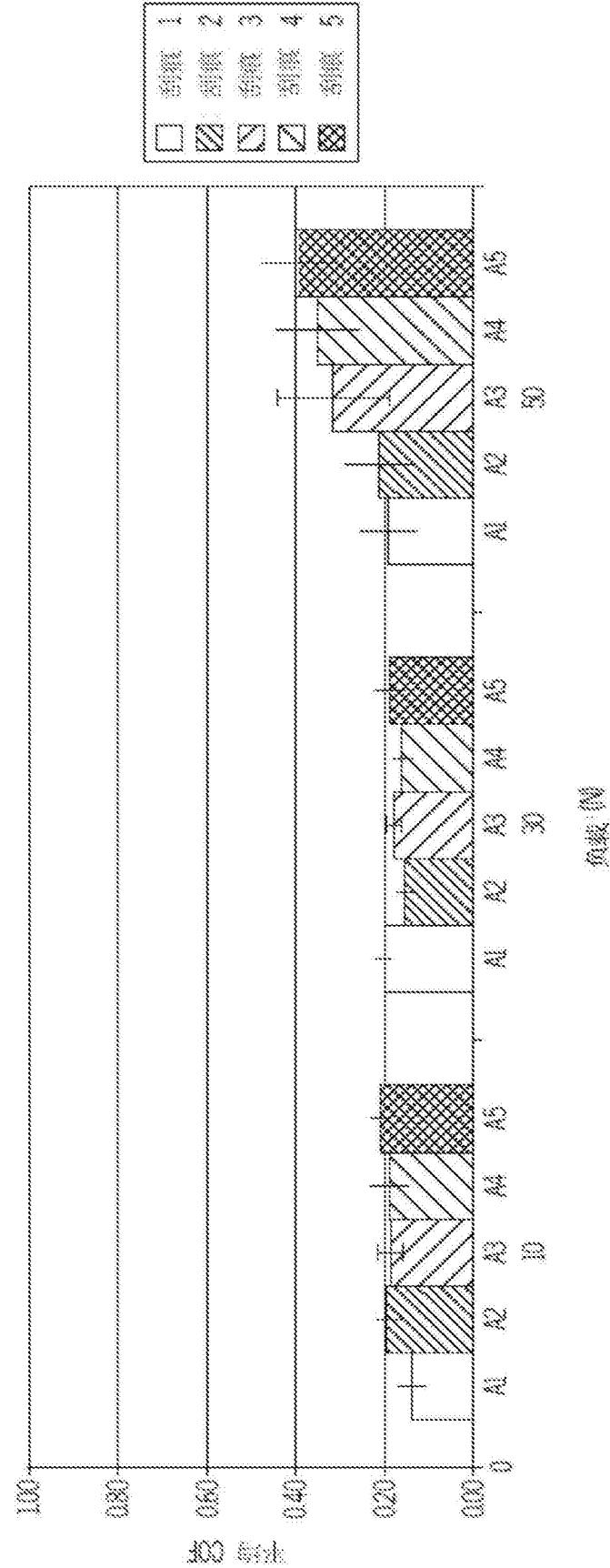


图44

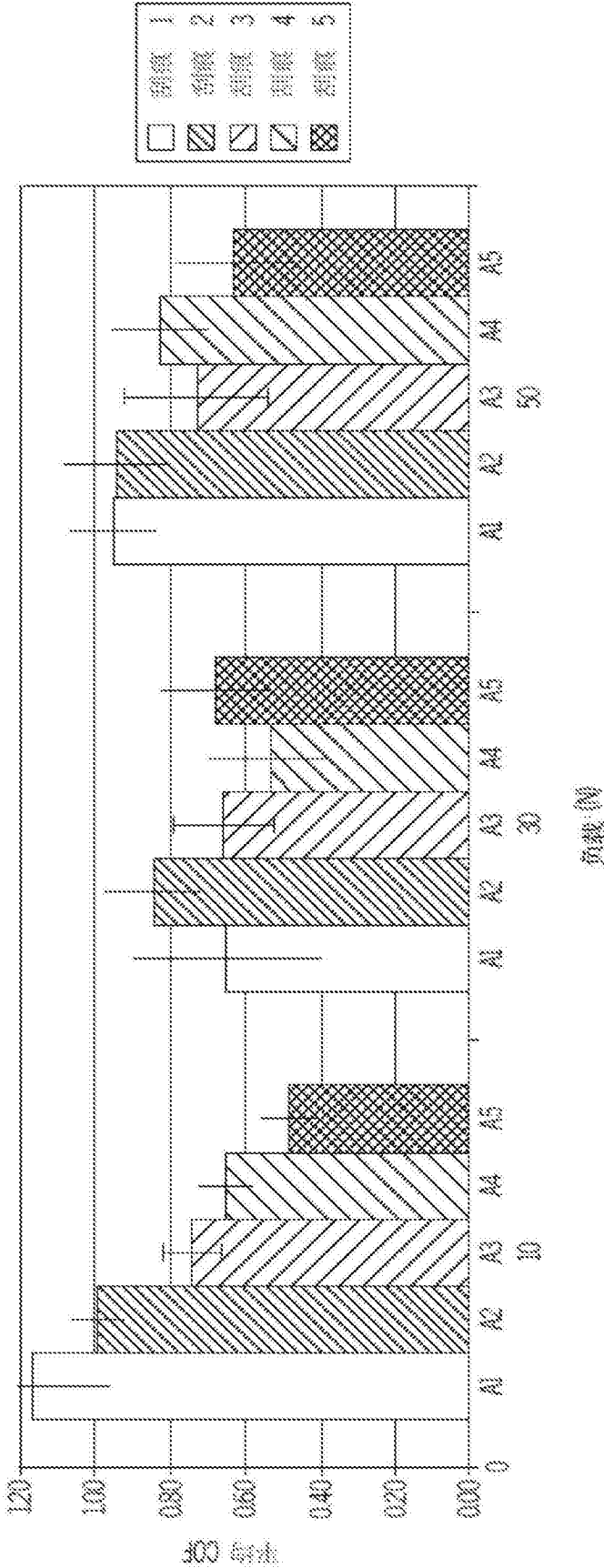


图45

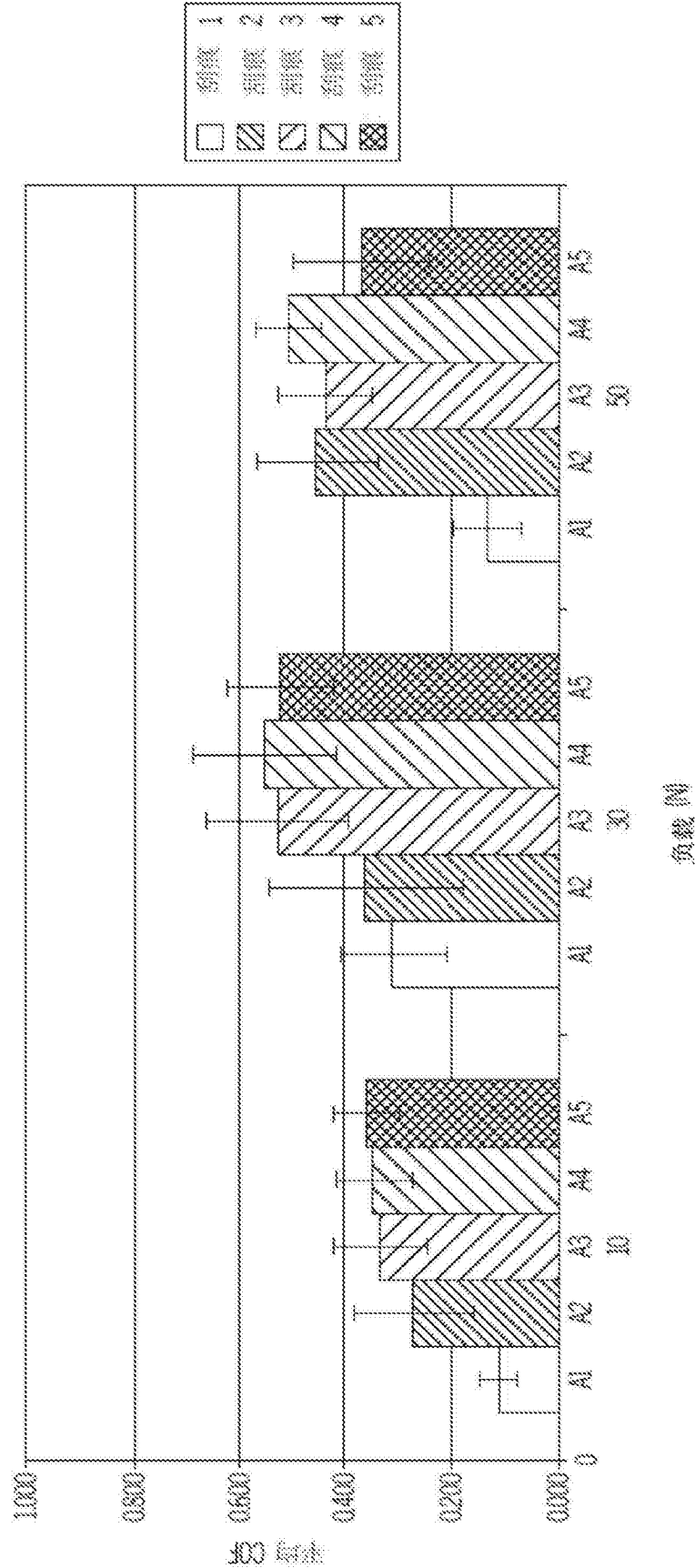


图46

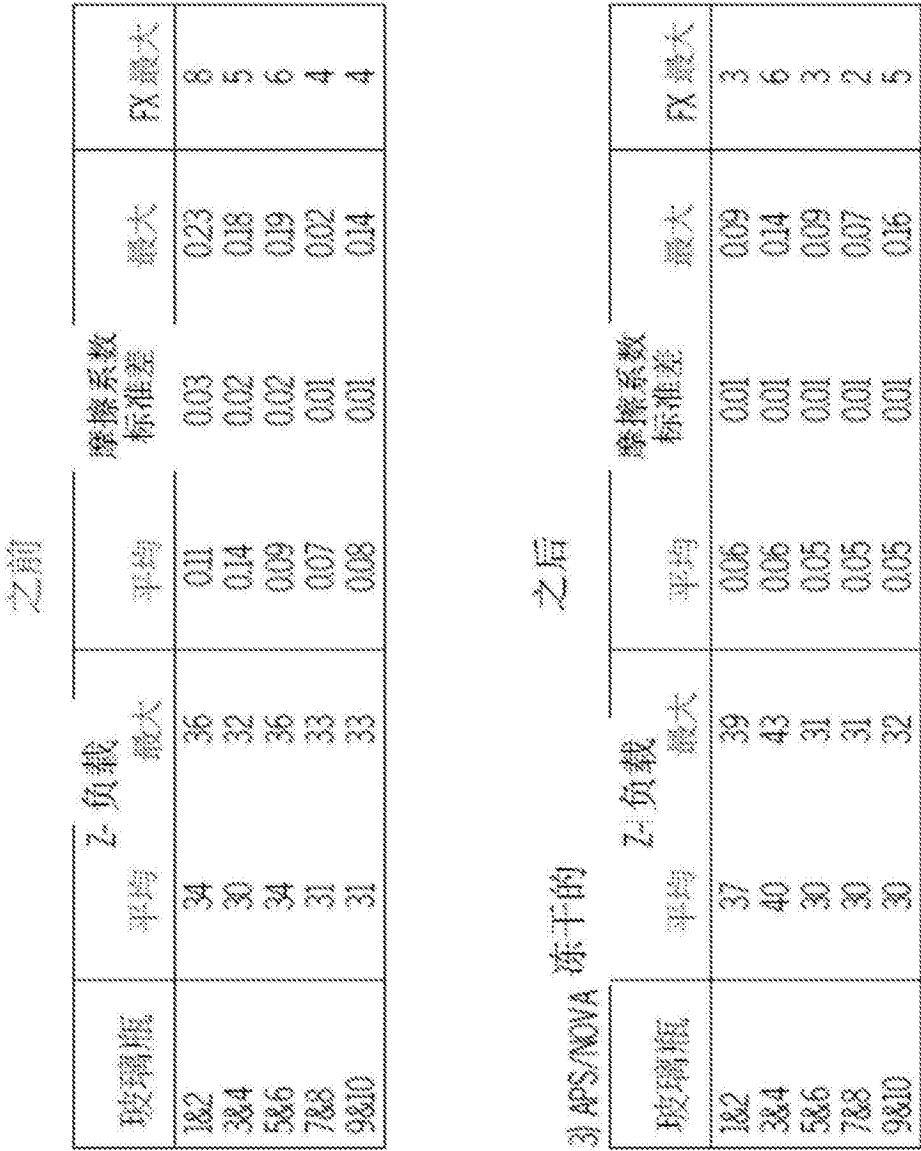


图47

玻璃瓶	Z-负载		摩擦系数		FX 最大
	平均	最大	平均	最大	
182	34	36	011	023	8
384	30	32	014	018	5
586	34	36	009	019	6
788	31	33	007	002	4
9810	31	33	008	014	4

2) APS/NOVA

高压釜处理的

玻璃瓶	Z-负载		摩擦系数		FX 最大
	平均	最大	平均	最大	
182	36	39	008	018	6
384	37	40	009	016	5
586	30	31	006	01	3
788	30	31	007	01	3
9810	30	31	007	014	4

图48

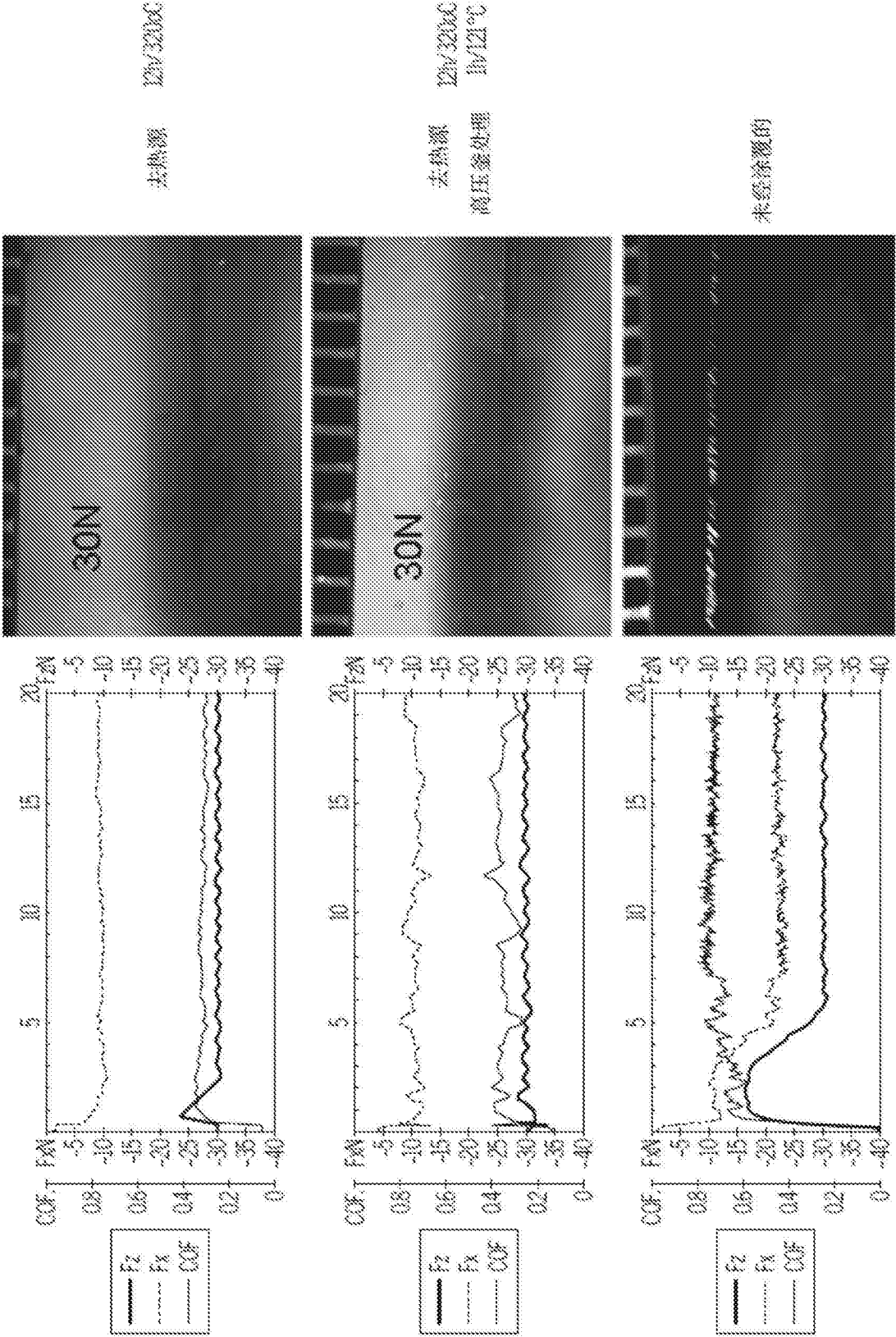


图49

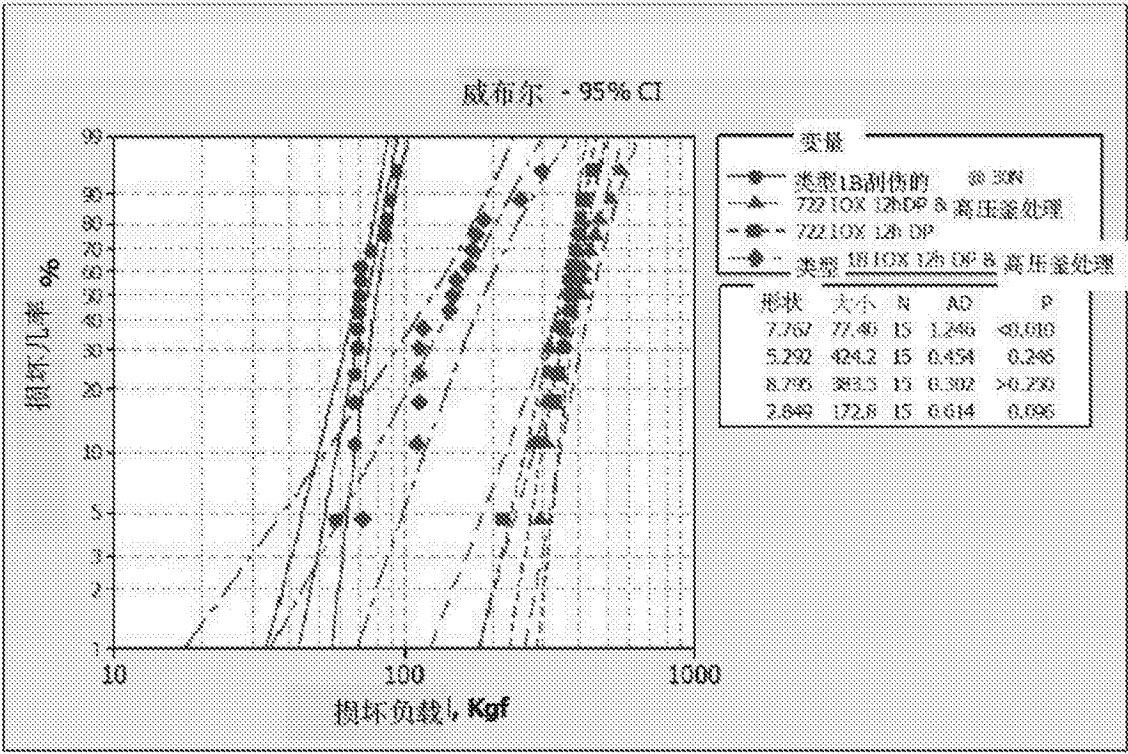


图50

12h DP 样品		硅烷比例	涂层组成	摩擦系数		Fx (N)		Fx (N) 最大
540 #1	540 #2	540 #3	1:1	1:0.5	1:0.2	平均	标准差	
			0.5 GAP/0.5	0.5 GAP/0.25	0.5 GAP/0.1	0.21	0.02	0.26
						0.21	0.04	0.41
						0.32	0.1	0.68
						0.21	0.02	0.24
						0.22	0.02	0.31
						0.29	0.1	0.61
540 目标负载	玻璃瓶组	平均	最大	Fz (N)		平均		最大
30	1	30	32					
	2	30	32					
	3	30	33					
20	1	20	22					
	2	20	21					
	3	21	23					

图51

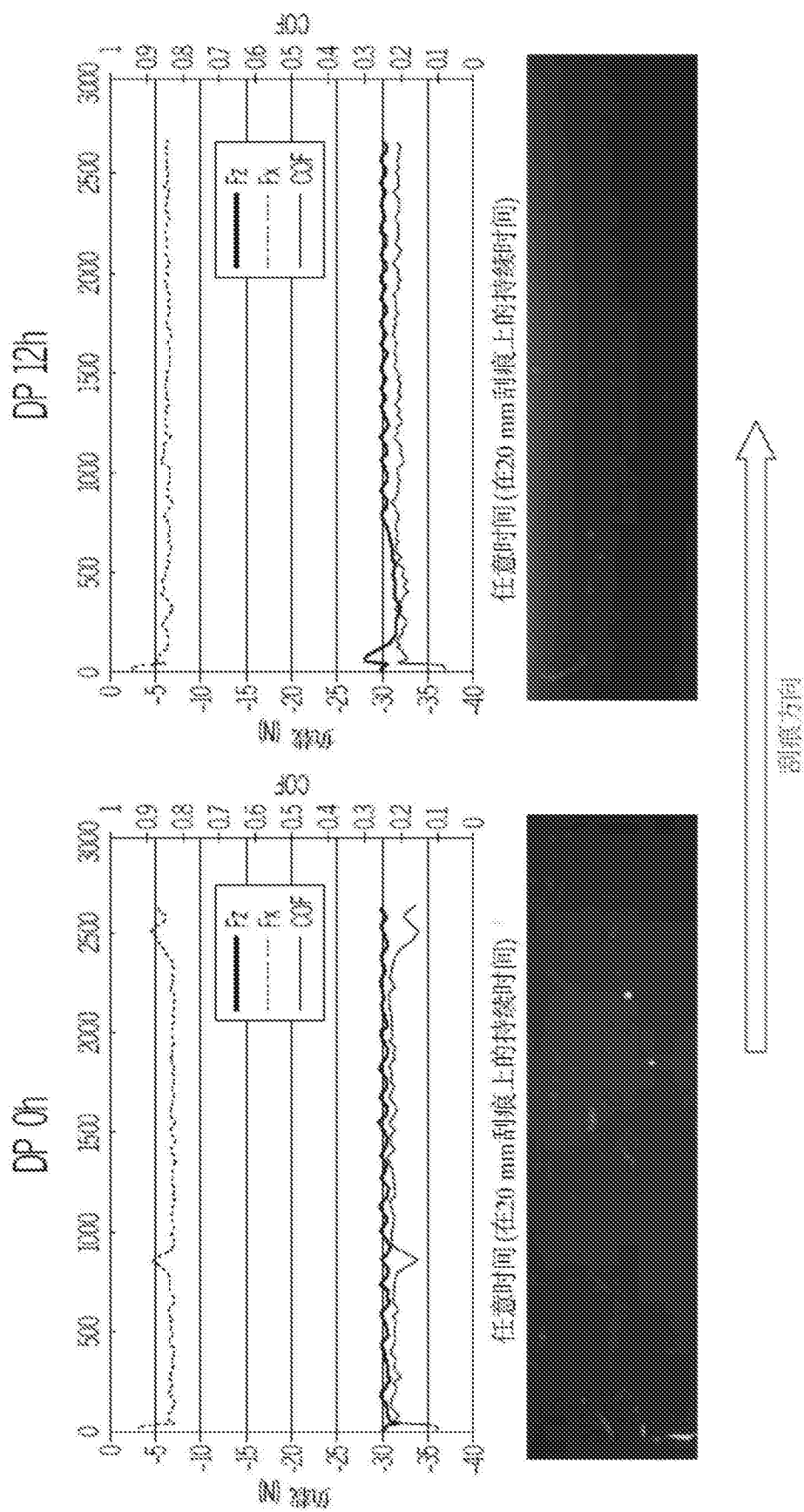


图52

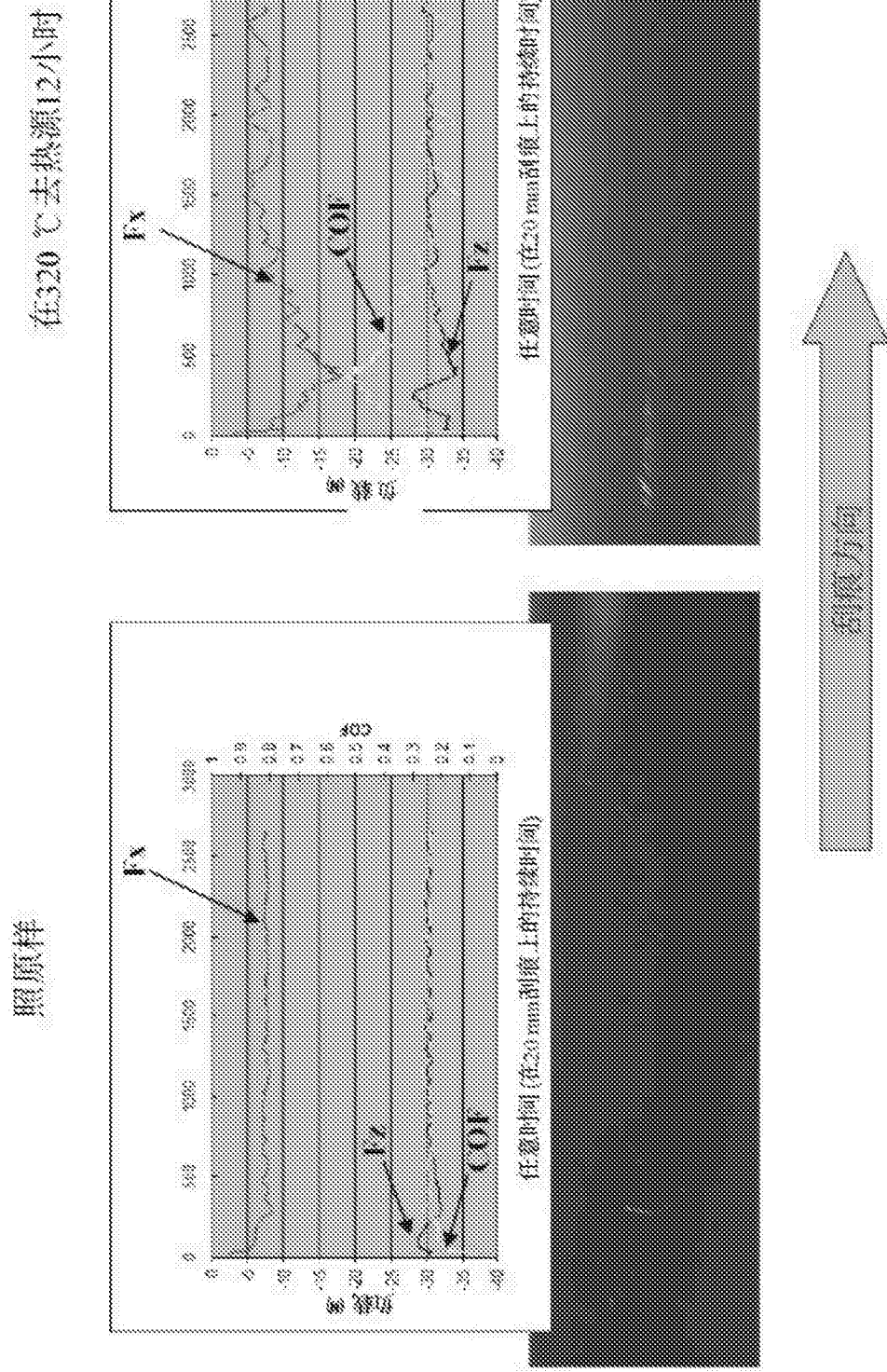


图53

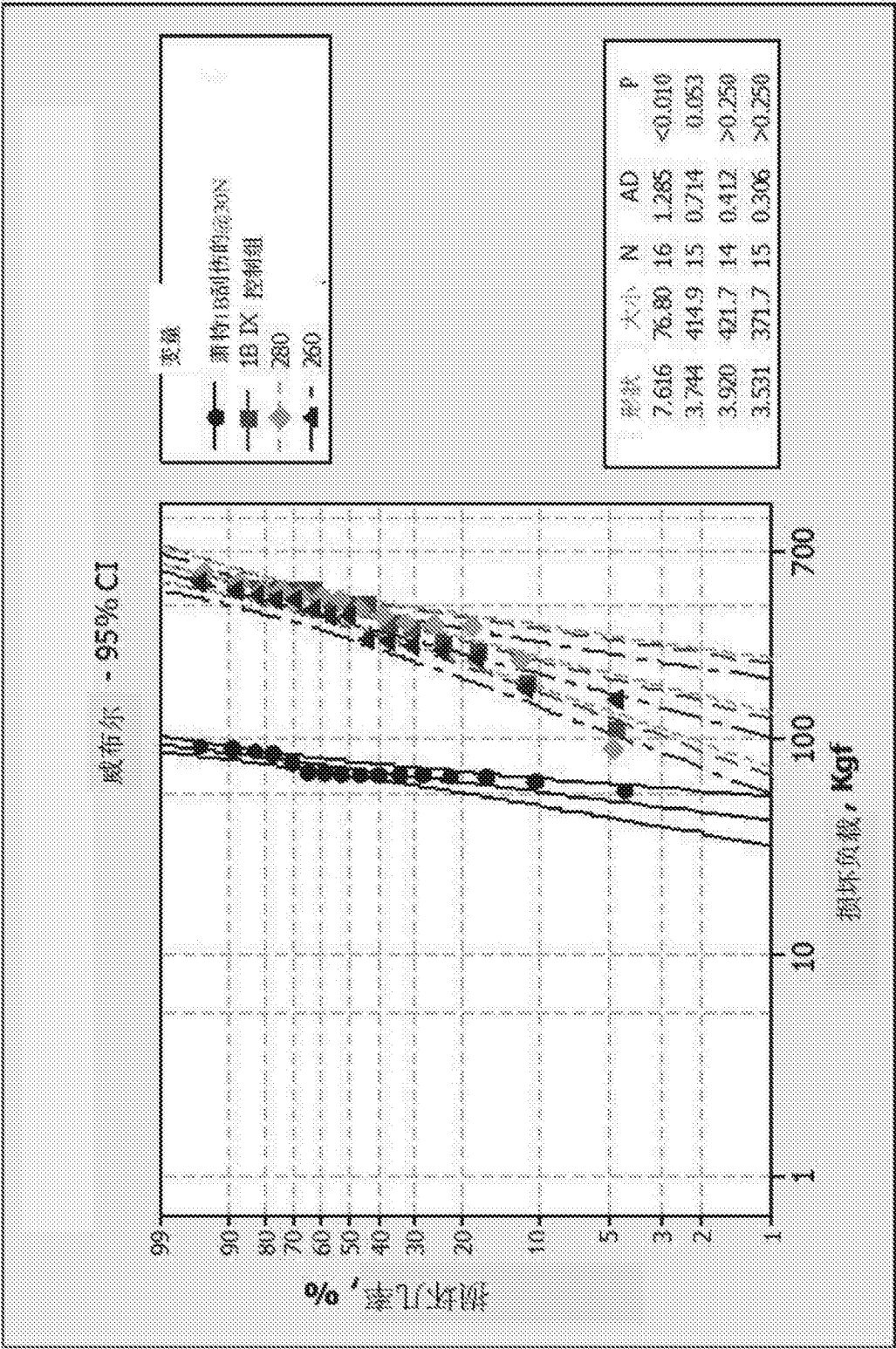


图54

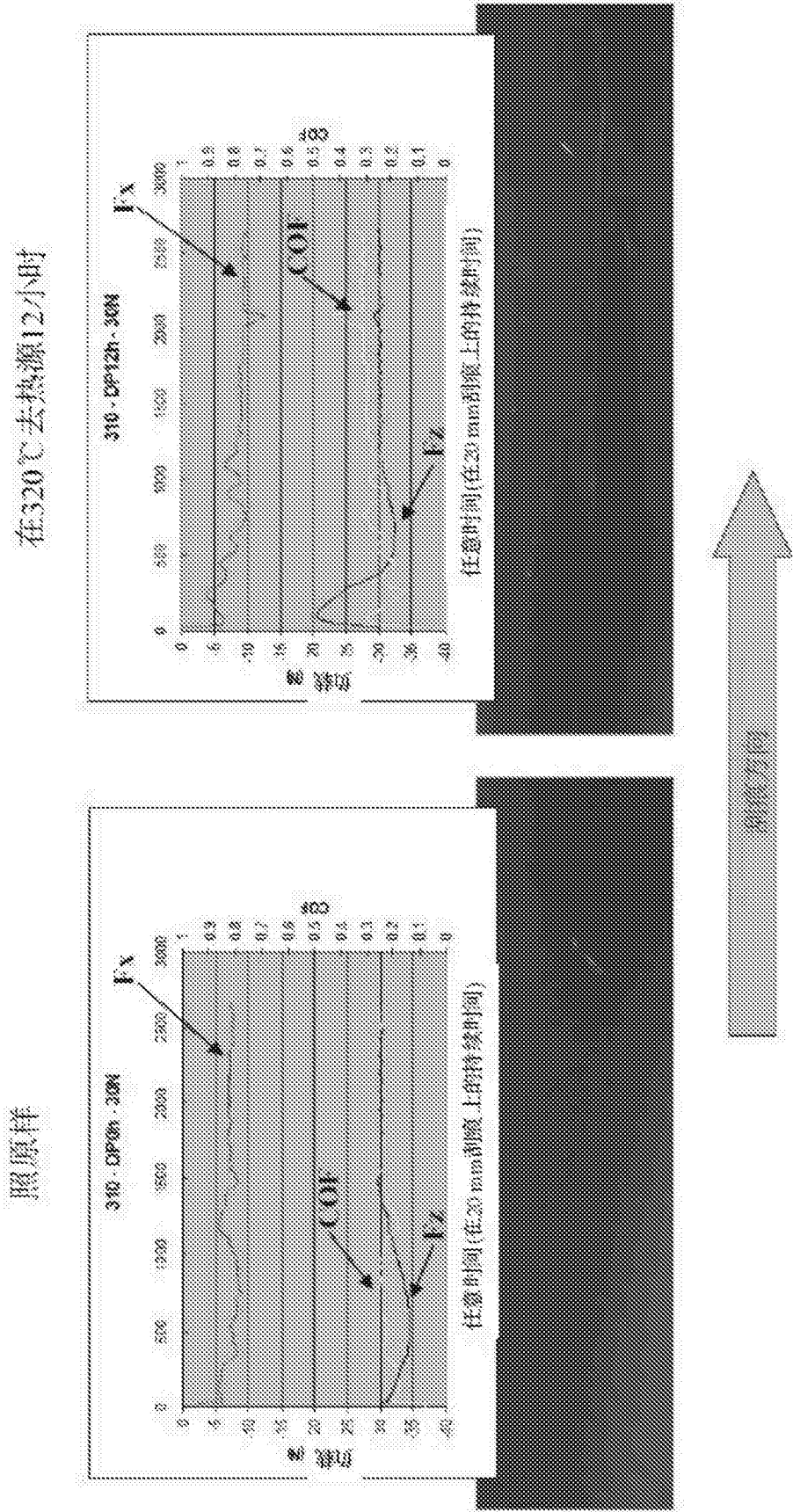


图55

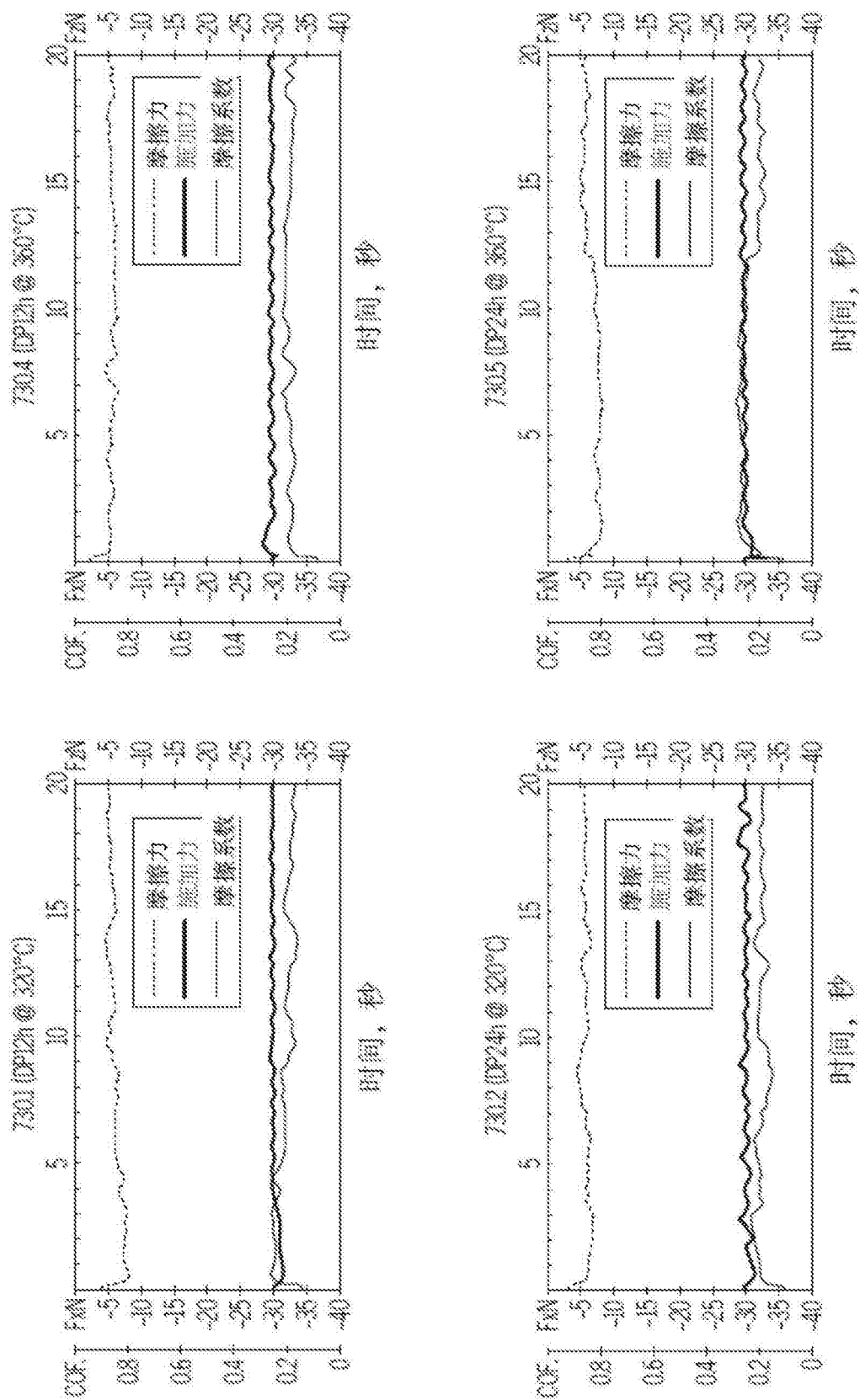


图56

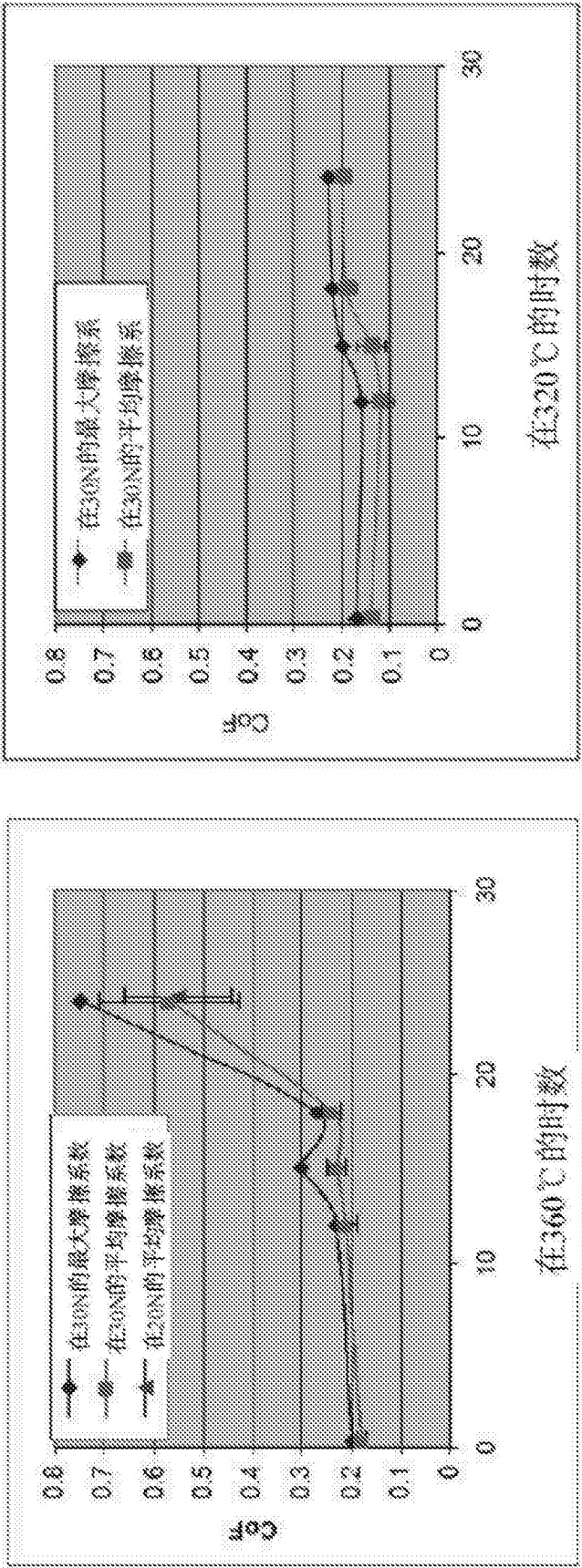


图57

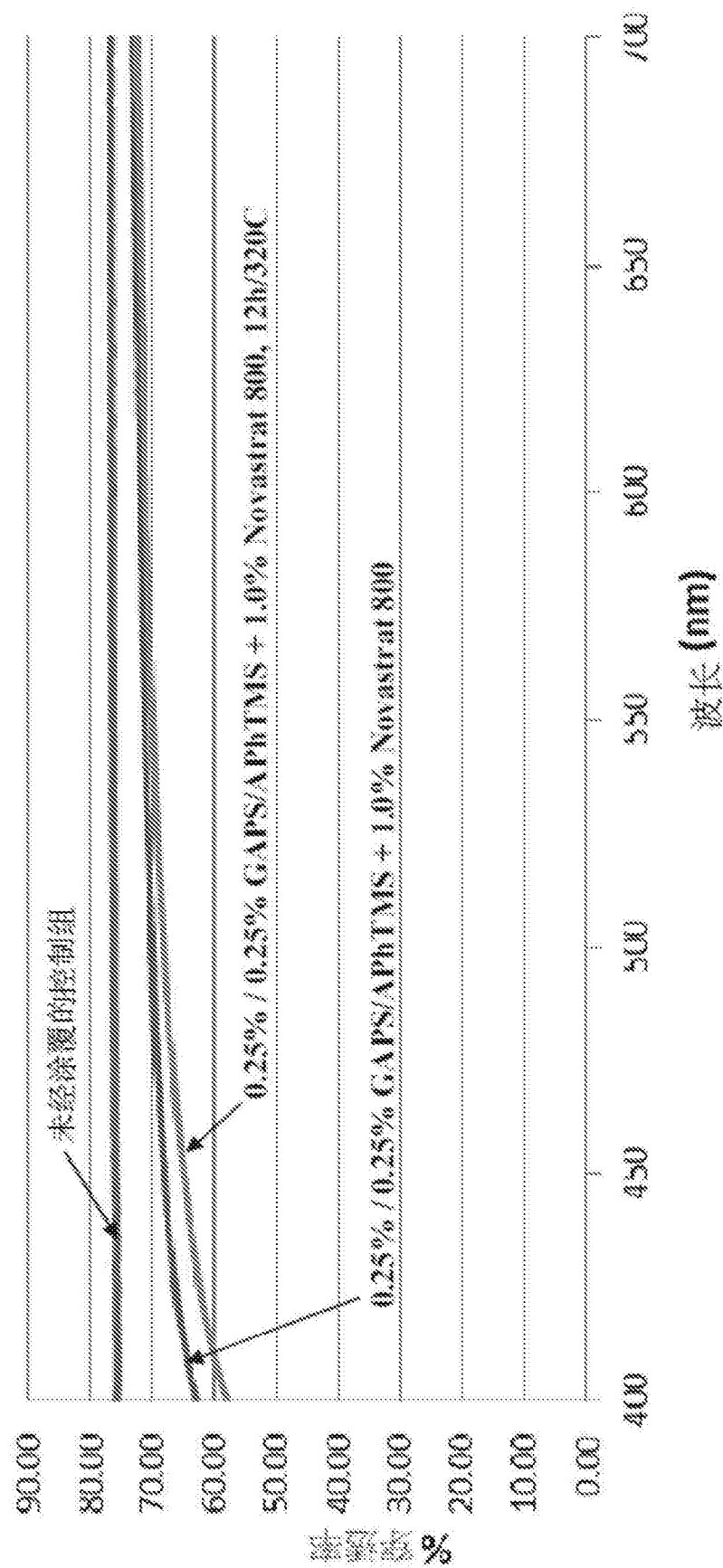


图58

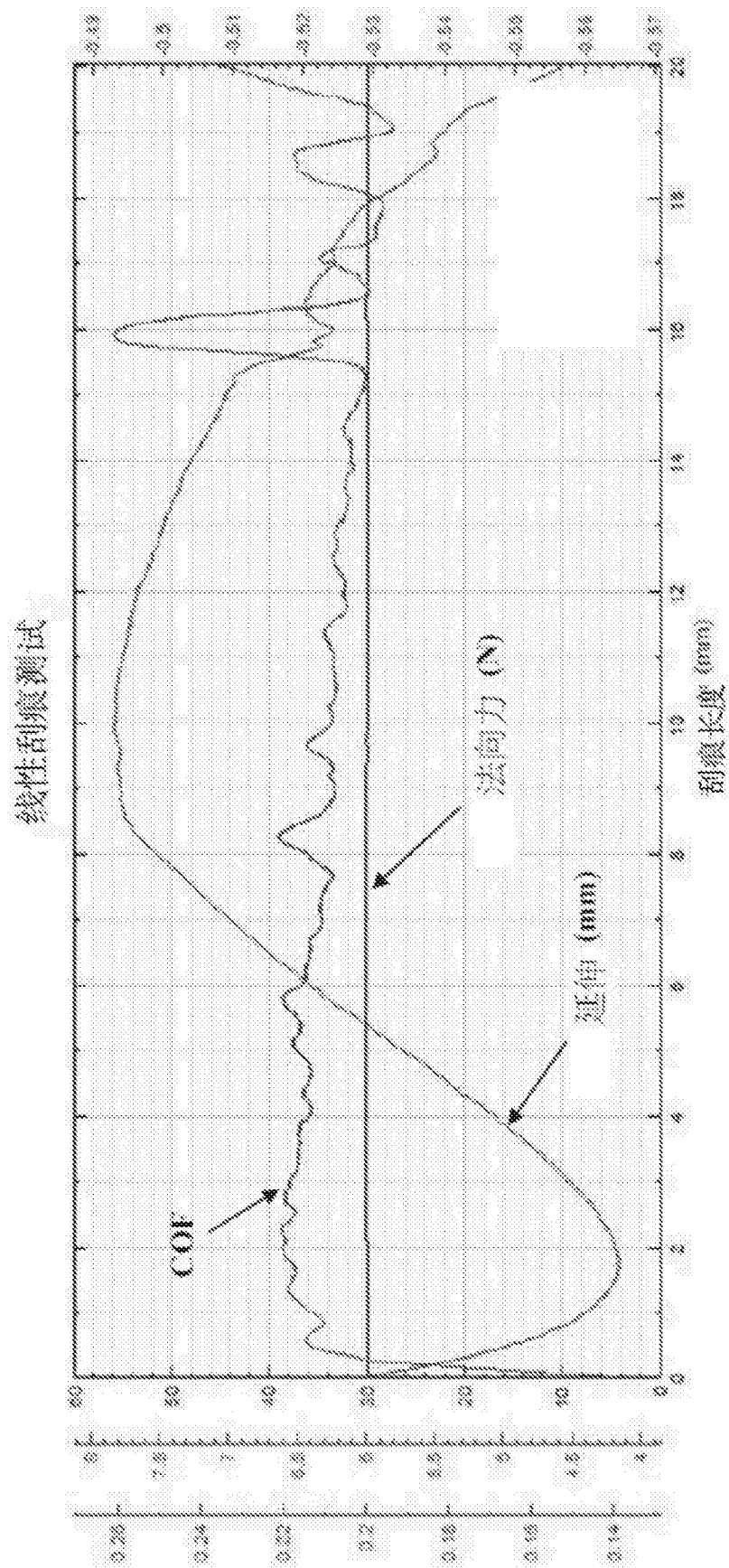


图59

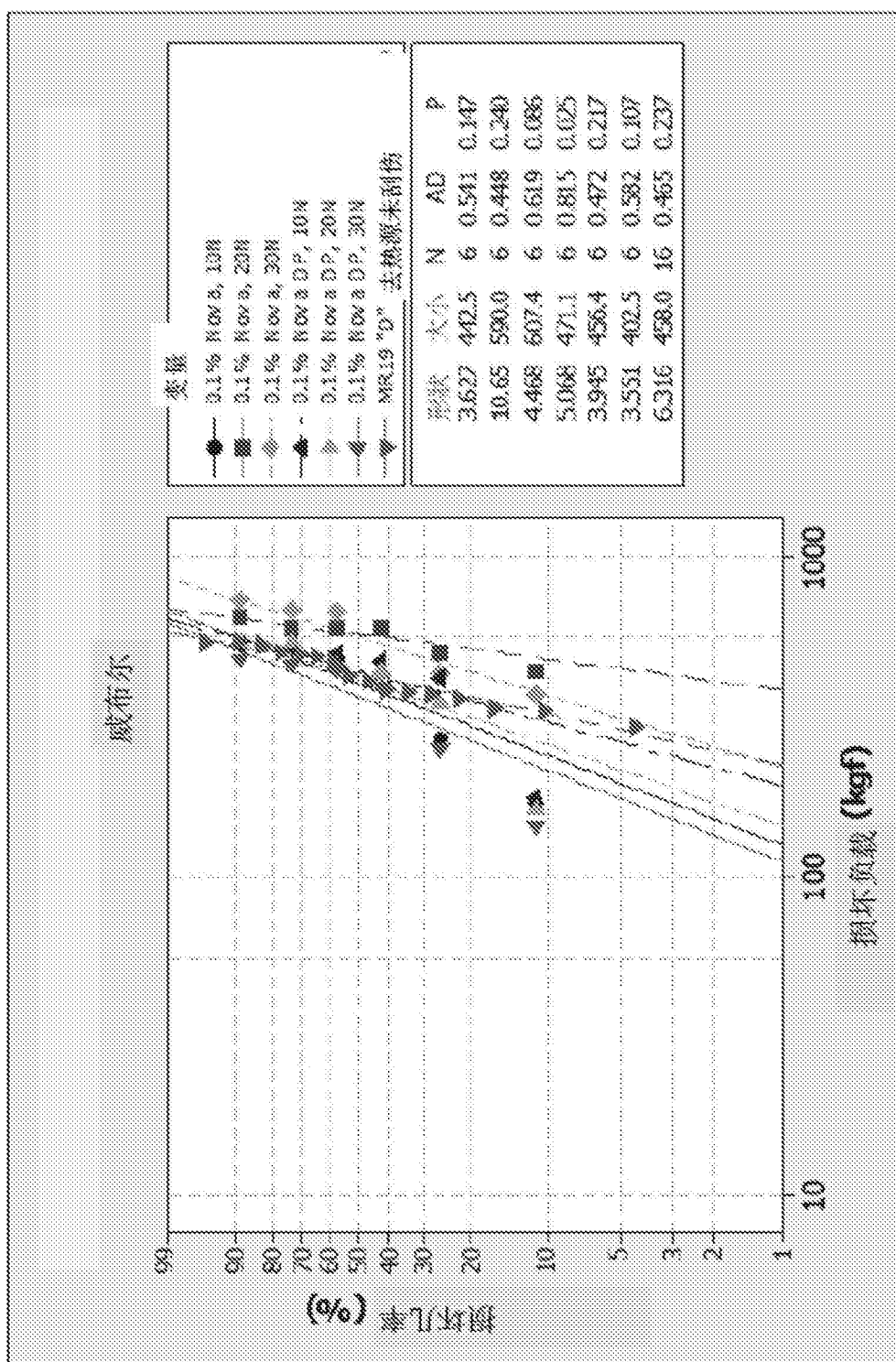


图60

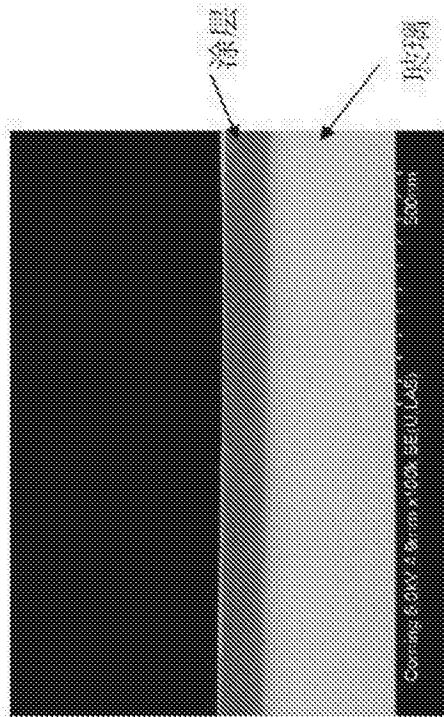


图61

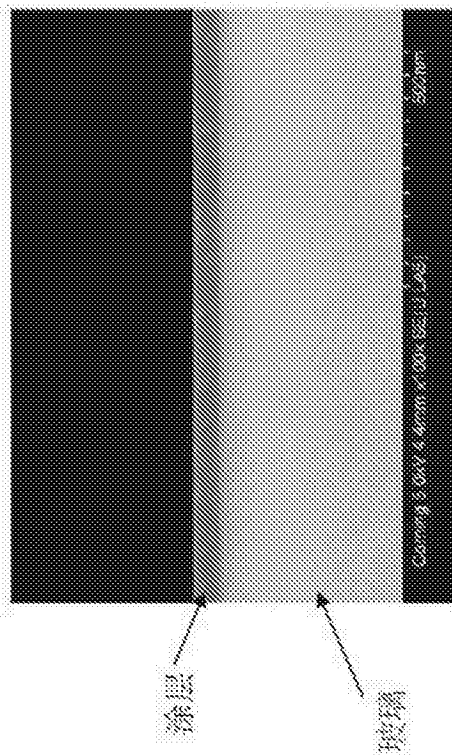


图62

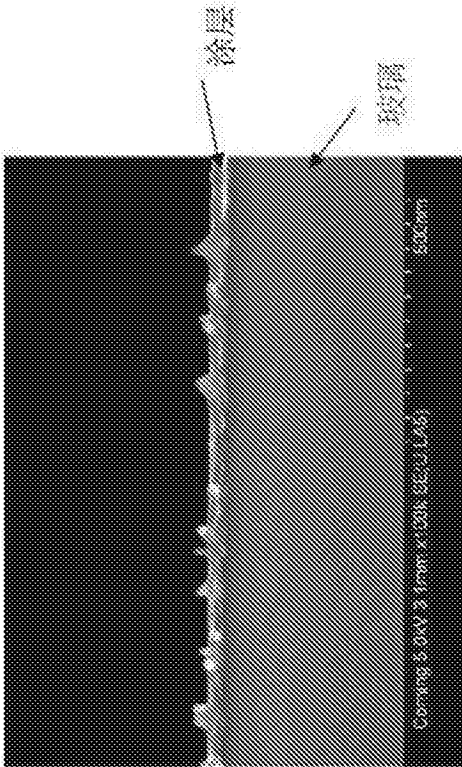


图63

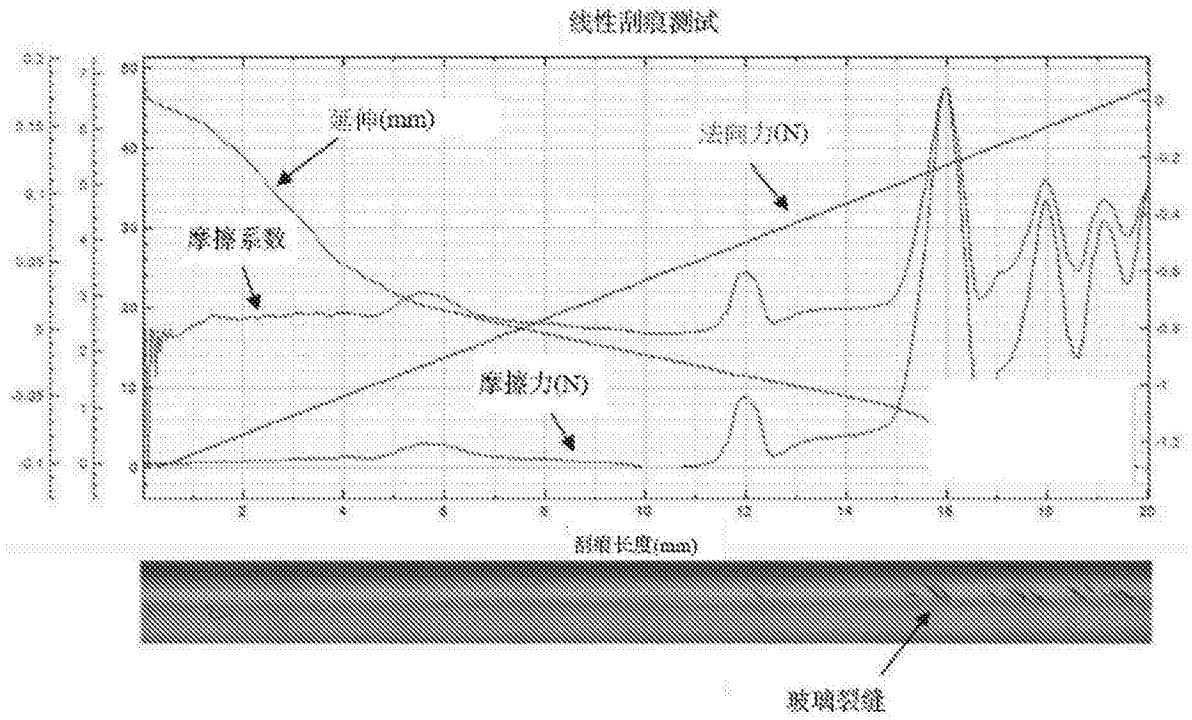


图64

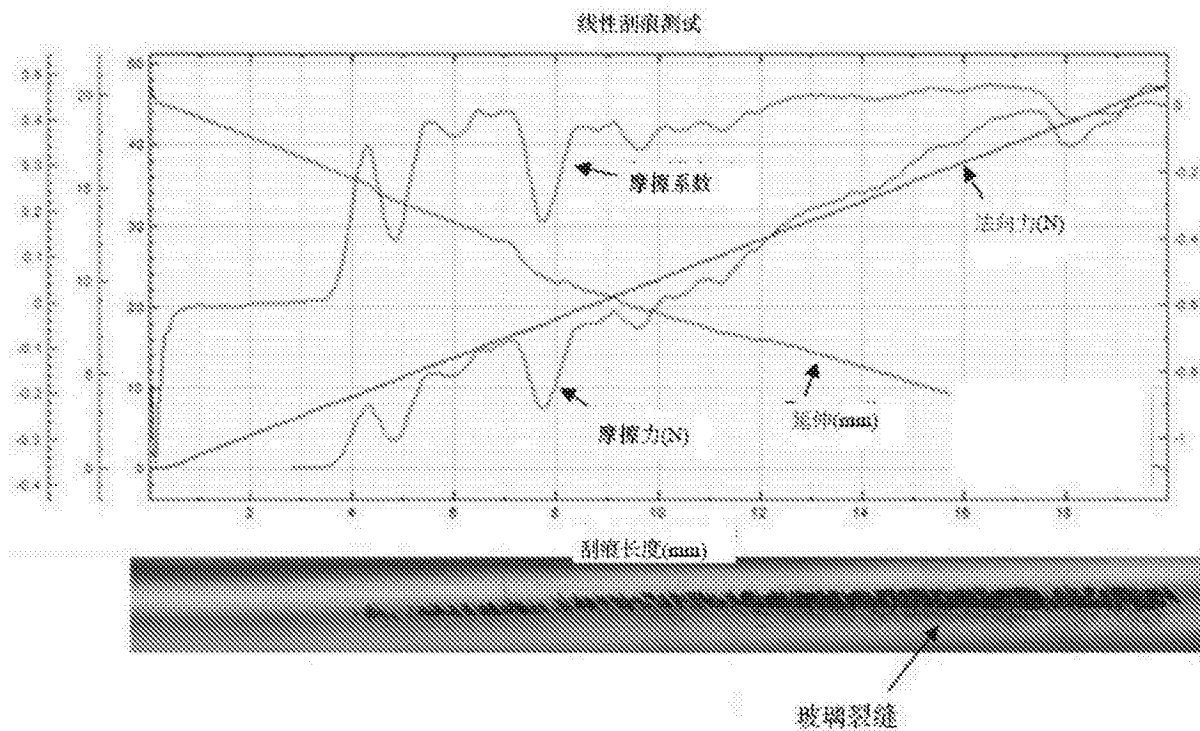


图65

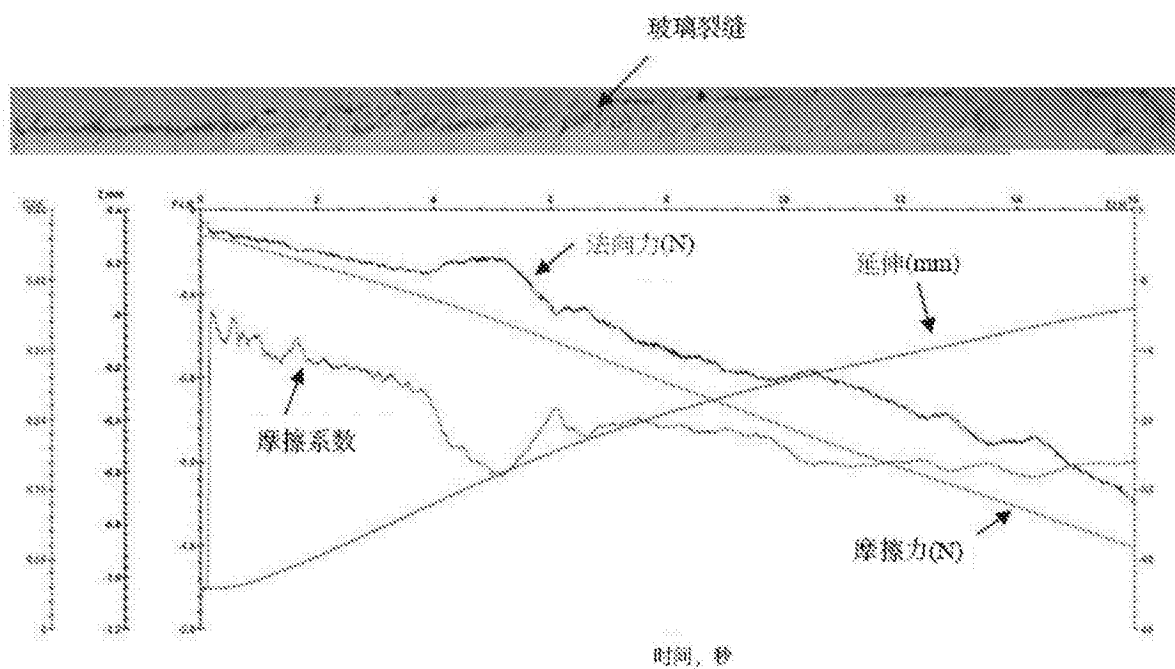


图66

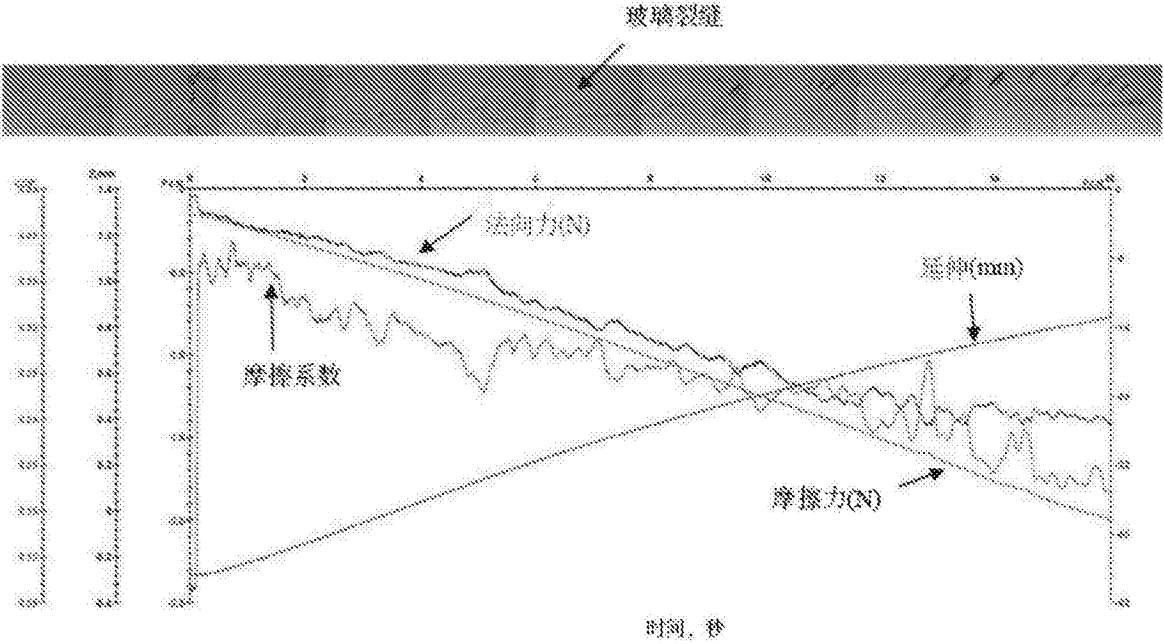


图67