



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월29일
(11) 등록번호 10-1964023
(24) 등록일자 2019년03월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B65D 25/34 (2006.01) B65D 1/40 (2006.01)
B65D 23/08 (2006.01) C03C 17/00 (2006.01)
C03C 17/30 (2006.01) C03C 17/32 (2006.01)
C03C 17/42 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B65D 25/34 (2013.01)
B65D 1/40 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7010394(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년06월28일
심사청구일자 2018년04월12일
- (85) 번역문제출일자 2018년04월12일
(65) 공개번호 10-2018-0041259
(43) 공개일자 2018년04월23일
(62) 원출원 특허 10-2015-7002301
원출원일자(국제) 2013년06월28일
심사청구일자 2016년06월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/048589
(87) 국제공개번호 WO 2014/005030
국제공개일자 2014년01월03일
- (30) 우선권주장
61/665,682 2012년06월28일 미국(US)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2003128439 A*
JP57067036 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
- (72) 발명자
파디브, 안드레이, 젠나디에비치
미국, 뉴욕 14903, 엘미라, 란셀롯 드라이브 214
창, 테레사
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 카티 레인
21
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김민석

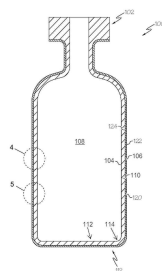
(54) 발명의 명칭 내박리성 유리 용기

(57) 요약

내열성 코팅을 갖는 내박리성 유리 용기는 개시된다. 하나의 구현 예에 있어서, 유리 용기는 내부 표면, 외부 표면 및 상기 외부 표면으로부터 내부 표면으로 확장하는 벽 두께를 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 유리체의 적어도 내부 표면은 내박리성이다. 상기 유리 용기는 상기 유리체의 외부 표면의 적어도 일부 상에 위치된

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



내열성 코팅을 더욱 포함할 수 있다. 상기 내열성 코팅은 260℃ 이상의 온도에서 30분 동안 열적으로 안정할 수 있다.

(52) CPC특허분류

B65D 23/0814 (2013.01)
C03C 17/005 (2013.01)
C03C 17/30 (2013.01)
C03C 17/32 (2013.01)
C03C 17/42 (2013.01)
C08G 73/105 (2013.01)
C08G 73/1071 (2013.01)
C03C 2217/78 (2013.01)
C03C 2218/111 (2013.01)

(30) 우선권주장

13/660,394	2012년10월25일	미국(US)
13/780,740	2013년02월28일	미국(US)
13/912,457	2013년06월07일	미국(US)

(72) 발명자

북바인더, 다나, 크라이그

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 다비스 로드 2675

팔, 산토나

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 사우스 오크
우드 드라이브 53

사하, 찬단, 쿠마

미국, 마이애미 48025, 프랭클린, 하버포드 32509

데마티노, 스티븐, 에드워드

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 벤넷 로드
10202

티몬스, 크리스토퍼, 리

미국, 뉴욕 14814, 빅 플랫츠, 다운닝 스트리트
2897

아딕, 카베

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 어퍼 텔레반 애비뉴 235

드레이크, 펠린다, 앤

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 칸톤 로드 28

다니엘슨, 폴, 스티븐

미국, 뉴욕 14837, 던디, 더치 스트리트 5347

해밀턴, 제임스, 패트릭

미국, 뉴욕 14845, 호스헤드스, 헌터스 런 34

모레나, 로버트, 미카엘

미국, 뉴욕 14858, 린드레이, 브라운타운 로드
10904

피나스키, 존, 스티븐

미국, 뉴욕 14814, 빅 플랫츠, 카운티 라인 드라이
브 2730

스캇, 로버트, 안소니

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 자클린 드라
이브 8

쉬펠베인, 수잔, 리

미국, 뉴욕 14850, 이타카, 노쓰 티오가 스트리트
808

명세서

청구범위

청구항 1

내박리성 유리 약제(pharmaceutical) 용기로서,

4 mol.% 이하의 B_2O_3 를 갖고, ISO 720:1985 시험 표준에 따라 시험될 때, 타입 HGA1 내가수분해성을 갖는 알루미노실리케이트 유리;

25 μm 를 초과하는 층의 깊이를 갖는 압축 응력 층; 및

350 MPa 이상의 표면 압축 응력을 포함하고, 여기서 상기 내박리성 유리 약제 용기는 이온 교환 강화되며, 상기 이온 교환 강화는 내박리성 유리 약제 용기를 450℃ 이하의 온도에서 5시간 이하의 시간 동안 용융염 욕조에서 처리하는 단계를 포함하는 내박리성 유리 약제 용기.

청구항 2

내박리성 유리 약제 용기로서,

하기 중 적어도 하나를 포함하며:

ISO 719:1985에 따른 타입 HGB1 내가수분해성;

ISO 695:1991에 따른 적어도 등급 A2 이상의 내염기성; 또는

DIN 12116:2001에 따른 적어도 등급 S2의 내산성; 그리고

상기 내박리성 유리 약제 용기는 25 μm 초과하는 층의 깊이를 갖는 압축 응력 층; 및 150 MPa 이상의 표면 압축 응력을 가지며,

상기 내박리성 유리 약제 용기는 4 mol.% 이하의 B_2O_3 를 포함하는 알루미노실리케이트 유리를 포함하고,

여기서 상기 내박리성 유리 약제 용기는 이온 교환 강화되며, 상기 이온 교환 강화는 내박리성 유리 약제 용기를 450℃ 이하의 온도에서 10시간 이하의 시간 동안 용융염 욕조에서 처리하는 단계를 포함하는 내박리성 유리 약제 용기.

청구항 3

내박리성 유리 약제 용기로서,

하기 중 적어도 하나를 포함하며:

ISO 719:1985에 따른 타입 HGB1 내가수분해성; 또는

ISO 720:1985에 따른 타입 HGA1 내가수분해성,

여기서 상기 내박리성 유리 약제 용기는 이온 교환 강화되며, 15 μm 초과하는 층의 깊이를 갖는 압축 응력 층 및 350 MPa 이상의 표면 압축 응력을 포함하며;

여기서 상기 이온 교환 강화는 내박리성 유리 약제 용기를 500℃ 이하의 온도에서 10시간 이하의 시간 동안 용융염 욕조에서 처리하는 단계를 포함하며; 및

여기서 상기 내박리성 유리 약제 용기는 유리 약제 용기가 박리되지 않도록 붕소 및 붕소 화합물이 없는 유리 조성물을 포함하는 내박리성 유리 약제 용기.

청구항 4

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내박리성 유리 약제 용기는 이온 교환 강화 후에 ISO 720:1985에 따른 타입 HGA1 내가수분해성을 갖는 것

을 특징으로 하는 내박리성 유리 약제 용기.

청구항 5

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내박리성 유리 약제 용기는 450℃ 이하의 온도에서 $16 \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 초과와 한계 확산율을 갖는 것을 특징으로 하는 내박리성 유리 약제 용기.

청구항 6

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내박리성 유리 약제 용기는

450℃ 이하의 온도에서 $20 \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 이상의 한계 확산율을 갖는 것을 특징으로 하는 내박리성 유리 약제 용기.

청구항 7

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 내박리성 유리 약제 용기는 붕소 및 붕소 화합물이 없는 것을 특징으로 하는 내박리성 유리 약제 용기.

청구항 8

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 내박리성 유리 약제 용기 내 B_2O_3 의 농도는 0.01 mol.% 이상인 것을 특징으로 하는 내박리성 유리 약제 용기.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 내박리성 유리 약제 용기 내 B_2O_3 의 농도는 4 mol.% 미만인 것을 특징으로 하는 내박리성 유리 약제 용기.

청구항 10

청구항 2에 있어서,

상기 표면 압축 응력은 250 MPa 이상인 것을 특징으로 하는 내박리성 유리 약제 용기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 2012년 6월 28일자로 발명의 명칭이 "Delamination Resistant Glass Containers with Heat Resistant Coatings"으로 출원된 미국 가 특허출원 제61/665,682호; 2013년 6월 7일자로 발명의 명칭이 "Delamination Resistant Glass Containers"로 출원된 미국 특허출원 제13/912,457호; 2012년 10월 25일자로 발명의 명칭이 "Glass Composition With Improved Chemical And Mechanical Durability"로 출원된 미국 특허출원 제13/660,394호; 및 2013년 2월 28일자로 발명의 명칭이 "Glass Articles With Low Friction Coatings"으로 출원된 미국 특허출원 제13/780,740호에 우선권을 주장하며, 이들의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002] 본 명세서는 일반적으로 유리 용기에 관한 것으로, 좀더 구체적으로는, 약제학적 제제 (pharmaceutical formulations)를 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 잘 상하는 제품을 저장하는데 사용하기 위한 유리 용기에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 역사적으로, 유리는 다른 물질과 비교하여 이의 기밀성 (hermeticity), 광학 선명도 (optical clarity), 및 우

수한 화학적 내구성 때문에 약제를 포장하기 위한 바람직한 물질로 사용되어 왔다. 구체적으로는, 약제 패키지에 사용된 유리는 그 내부에 함유된 약제학적 제제의 안정성에 영향을 미치지 않도록 적절한 화학적 내구성을 가져야 한다. 적절한 화학적 내구성을 갖는 유리는 화학적 내구성의 입증된 역사를 갖는 ASTM 표준 "타입 1A" 및 "타입 1B" 내에 이들 유리 조성물을 포함한다.

[0004] 비록 타입 1A 및 타입 1B 유리 조성물이 약제 패키지(pharmaceutical packages)에서 일반적으로 사용될지라도, 이들은 약제학적 용액에 노출된 후에 상기 약제 패키지의 내부 표면에서 유리 미립자를 떨어뜨리거나 또는 "박리"시키는 경향을 포함하는, 몇 가지 결함으로부터 고통받는다.

[0005] 부가적으로, 약제 패키지에 유리의 사용은 또한 유리의 기계적 성능에 의해 제한될 수 있다. 구체적으로는, 유리 약제 패키지의 제작 및 충전에 활용되는 빠른 공정 속도는 상기 포장의 공정 장비, 취급 장비, 및/또는 다른 포장들과 접촉을 일으킴에 따라, 마모와 같은, 상기 포장의 표면에 기계적 손상을 결과할 수 있다. 이러한 기계적 손상은 유리 약제 패키지의 강도를 상당하게 감소시켜, 상기 포장에 함유된 약제의 무균을 잠재적으로 위태롭게 하는, 균열이 유리에서 전개될 증가된 가능성을 결과한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 기계적 손상에 대한 개선된 내성을 갖고, 박리에 대한 감소된 성향을 나타내는 약제 패키지로서 사용하기 위한 대안적인 유리 용기에 대한 필요가 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 하나의 구현 예에 따르면, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체 (glass body)를 포함할 수 있다. 상기 유리체의 적어도 내부 표면은 10 이하의 박리 지수 (delamination factor) 및 450°C 이하의 온도에서 약 16 $\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 를 초과하는 한계 확산율 (threshold diffusivity)을 가질 수 있다. 내열성 코팅 (heat-tolerant coating)은 상기 유리체의 외부 표면의 적어도 일부에 결합될 수 있다. 상기 내열성 코팅은 적어도 260°C의 온도에서 30분 동안 열적으로 안정할 수 있다.

[0008] 또 다른 구현 예에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 유리체의 적어도 내부 표면은 10 이하의 박리 지수 및 450°C 이하의 온도에서 약 16 $\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 를 초과하는 한계 확산율을 가질 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면의 적어도 일부에 결합될 수 있다. 상기 내열성 코팅을 갖는 유리체의 외부 표면은 약 0.7 미만의 마찰계수를 가질 수 있다.

[0009] 또 다른 구현 예에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 유리체의 적어도 내부 표면은 450°C 이하의 온도에서 약 16 $\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 를 초과하는 한계 확산율을 가질 수 있다. 내부 영역은 상기 유리체의 내부 표면 및 상기 유리체의 외부 표면 사이에서 확장할 수 있다. 상기 내부 영역은 지속적인 층 균질성 (persistent layer homogeneity)을 가질 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면의 적어도 일부에 결합될 수 있다. 상기 내열성 코팅은 30분 동안 적어도 260°C의 온도에서 열적으로 안정할 수 있다.

[0010] 또 다른 구현 예에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 내부 표면은 지속적인 표면 균질성을 가질 수 있다. 상기 유리체의 적어도 내부 표면은 450°C 이하의 온도에서 약 16 $\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 를 초과하는 한계 확산율을 가질 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면의 적어도 일부에 결합될 수 있다. 상기 내열성 코팅은 적어도 260°C의 온도에서 30분 동안 열적으로 안정할 수 있다.

[0011] 또 다른 구현 예에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 유리체는 ISO 720에 따른 타입 HGA1 내 가수분해성 (hydrolytic resistance) 및 450°C 이하의 온도에서 약 16 $\mu\text{m}^2/\text{hr}$ 를 초과하는 한계 확산율을 갖는 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물로부터 형성될 수 있다. 상기 유리 조성물은 상기 유리체의 적어도 내부 표면이 10 이하의 박리 지수를 갖도록 붕소 및 붕소의 화합물이 실질적으로 없을 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면의 적어도 일부에 결합될 수 있다. 상기 내열성 코팅은 적어도 260°C의 온도에서 30분 동안 열적으로 안정할 수 있다.

[0012] 또 다른 구현 예에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 유리체는: 약 74 mol.% 내지 약 78 mol.% SiO_2 ; 약 4 mol.% 내지 약 8 mol.% 알칼리 토 산화물, 여기서 상기 알칼리

토 산화물은 MgO 및 CaO를 포함하고, $(\text{CaO (mol.\%)} / (\text{CaO (mol.\%)} + \text{MgO (mol.\%)}))$ 의 비는 0.5 이하; X mol.% Al_2O_3 , 여기서 X는 약 4 mol.% 이상 및 약 8 mol.% 이하; 및 Y mol.% 알칼리 산화물을 포함하며, 여기서 상기 알칼리 산화물은 약 9 mol.% 이상 및 약 15 mol.% 이하의 양으로 Na_2O 를 포함하고, Y:X의 비는 1을 초과하는 유리 조성물로부터 형성될 수 있다. 상기 유리체는 10 이하의 박리 지수를 가질 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면상에 위치될 수 있고, 저-마찰층 및 커플링제 층을 포함하며, 상기 저-마찰층은 중합체 화학 조성물을 포함하고, 상기 커플링제 층은 제1 실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머, 및 제2 실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머의 혼합물, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 방향족 실란 화학 조성물이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 지방족 실란 화학 조성물이며; 및 적어도 상기 제1 실란 화학 조성물 및 상기 제2 실란 화학 조성물의 올리고머화로부터 형성된 화학 조성물 중 적어도 하나를 포함한다.

[0013] 또 다른 구현 예에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 유리체는: 약 74 mol.% 내지 약 78 mol.% SiO_2 ; CaO 및 MgO 모두를 포함하는 알칼리 토 산화물, 여기서 상기 알칼리 토 산화물은 약 0.1 mol.% 이상 및 약 1.0 mol.% 이하의 양으로 CaO를 포함하고, $(\text{CaO (mol.\%)} / (\text{CaO (mol.\%)} + \text{MgO (mol.\%)}))$ 의 비는 0.5 이하; X mol.% Al_2O_3 , 여기서 X는 약 2 mol.% 이상 및 약 10 mol.% 이하; 및 Y mol.% 알칼리 산화물을 포함하고, 여기서 상기 알칼리 산화물은 약 0.01 mol.% 내지 약 1.0 mol.% K_2O 를 포함하며, Y:X의 비는 1을 초과하고, 여기서 상기 유리체는 10 이하의 박리 지수를 갖는 유리 조성물로부터 형성될 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면상에 위치될 수 있고, 저-마찰층 및 커플링제 층을 포함할 수 있다. 상기 저-마찰층은 중합체 화학 조성물을 포함할 수 있고, 상기 커플링제 층은 제1 실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머, 및 제2 실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머의 혼합물, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 방향족 실란 화학 조성물이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 지방족 실란 화학 조성물이며; 및 적어도 상기 제1 실란 화학 조성물 및 제2 실란 화학 조성물의 올리고머로부터 형성된 화학 조성물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0014] 여기에 기재된 유리 용기의 구현 예의 부가적인 특색 및 장점은 하기에 상세하게 기재되어 서술될 것이고, 부분적으로는 첨부된 도면뿐만 아니라, 청구항을 수반하는 상세한 설명을 포함하는, 여기에 기재된 구현 예를 실행하여 인지되거나 또는 설명으로부터 기술분야의 당업자에게 쉽게 명백해질 것이다.

[0015] 전술된 배경 기술 및 하기 상세한 설명 모두는 다양한 구현 예를 묘사하고, 청구된 주제의 본질 및 특징을 이해하기 위해 개요 또는 틀거리를 제공하기 위해 의도된 것으로 이해될 것이다. 수반되는 도면은 다양한 구현 예의 또 다른 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서에 혼입되며, 일부를 구성한다. 도면들은 여기에 기재된 다양한 구현 예들을 예시하고, 상세한 설명과 함께 청구된 주제의 원리 및 작동의 설명을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 단면을 개략적으로 나타내고;

도 2는 도 1의 유리 용기의 측면의 일부를 개략적으로 나타내며;

도 3은 도 1의 유리 용기의 측면의 일부를 개략적으로 나타내고;

도 4는 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 저-마찰층 및 커플링제 층을 포함하는 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 단면을 개략적으로 나타내며;

도 5는 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 저-마찰층, 커플링제 층 및 계면 층을 포함하는 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 단면을 개략적으로 나타내고;

도 6은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 디아민 모노머 화학 조성물의 예를 나타내며;

도 7은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 디아민 모노머 화학 조성물의 예를 나타내고;

도 8은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 유리 용기에 적용된 폴리이미드 코팅으로 사용될 수 있는 단량체의 화학적 구조를 나타내며;

도 9는 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 기관에 실란 결합의 반응 단계를 개략적으로 나타

내고;

도 10은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 실란에 폴리이미드 결합의 반응 단계를 개략적으로 나타내며;

도 11은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 두 표면 사이의 마찰 계수를 결정하기 위한 시험 지그 (testing jig)를 개략적으로 나타내고;

도 12는 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 유리 용기의 질량 손실을 시험하기 위한 장치를 개략적으로 나타내며;

도 13은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 400-700 nm의 가시광 스펙트럼에서 측정된 코팅 및 마이크로팅된 바이알 (vials)에 대한 광 투과율 데이터를 개략적으로 나타내고;

도 14는 알칼리 산화물 대 알루미늄의 비 (x-축) 및 본 발명 및 비교 유리 조성물의 변형점, 어닐링점, 및 연화점 (y-축) 사이의 관계를 나타낸 그래프이며;

도 15는 알칼리 산화물 대 알루미늄의 비 (x-축) 및 본 발명 및 비교 유리 조성물의 최대 압축 응력 및 응력 변화 (y-축) 사이의 관계를 나타낸 그래프이고;

도 16은 알칼리 산화물 대 알루미늄의 비 (x-축) 및 본 발명 및 비교 유리 조성물의 ISO 720 표준으로부터 결정된 대로의 내가수분해성 (y-축) 사이의 관계를 나타낸 그래프이며;

도 17은 본 발명 및 비교 유리 조성물에 대한 비 ($\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$) (x-축)의 함수에 따른 확산율 D (y-축)을 나타낸 그래프이고;

도 18은 본 발명 및 비교의 유리 조성물에 대한 비 ($\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$) (x-축)의 함수에 따른 최대 압축 응력 (y-축)을 나타낸 그래프이며;

도 19는 본 발명 및 비교 유리 조성물에 대한 비 ($\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)$) (x-축)의 함수에 따른 확산율 D (y-축)을 나타낸 그래프이고;

도 20은 본 발명 및 비교 유리 조성물에 대한 비 ($\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)$) (x-축)의 함수에 따른 ISO 720 표준으로부터 결정된 대로의 내가수분해성 (y-축)을 나타낸 그래프이며;

도 21은 화학양론적 메탄 불꽃으로 평형상태에 있는 종래의 타입 1A 보로실리케이트 유리에 대한 온도의 함수 (x-축)에 따른 유리 조성물의 다양한 종들의 분압 (y-축)을 나타낸 그래프이고;

도 22는 화학양론적 메탄 불꽃으로 평형상태에 있는 종래의 타입 1B 보로실리케이트 유리에 대한 온도의 함수 (x-축)에 따른 유리 조성물의 다양한 종들의 분압 (y-축)을 나타낸 그래프이며;

도 23은 화학양론적 메탄 불꽃으로 평형상태에 있는 유리를 함유하는 특이적 ZnO에 대한 온도의 함수 (x-축)에 따른 유리 조성물의 다양한 종들의 분압 (y-축)을 나타낸 그래프이고;

도 24는 화학양론적 메탄 불꽃으로 평형상태에 있는 대표적인 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리에 대한 온도의 함수 (x-축)에 따른 유리 조성물의 다양한 종들의 분압 (y-축)을 나타낸 그래프이며;

도 25a는 종래의 타입 1B 보로실리케이트 유리로부터 형성된 유리 바이알의 힐 (heel), 바닥 (floor) 및 측벽 부분의 내부 표면으로부터 깊이의 함수에 따른 붕소의 농도 (y-축)를 나타낸 그래프이고;

도 25b는 종래의 타입 1B 보로실리케이트 유리로부터 형성된 유리 바이알의 힐, 바닥 및 측벽 부분의 내부 표면으로부터 깊이의 함수에 따른 나트륨의 농도 (y-축)를 나타낸 그래프이며;

도 26은 대표적인 붕소-부재 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리로부터 형성된 유리 바이알의 힐, 바닥 및 측벽 부분의 내부 표면으로부터 깊이의 함수에 따른 나트륨의 농도 (y-축)를 나타낸 그래프이고;

도 27은 표면 균질성을 나타내는 대표적인 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리로부터 형성된 유리 바이알의 내부 표면에 대한 거리의 함수 (x-축)에 따른 원자 비 (y-축)를 나타낸 그래프이며;

도 28은 표면 이질성 (heterogeneity)을 나타내는 종래의 타입 1B로부터 형성된 유리 바이알의 내부 표면에 대한 거리의 함수 (x-축)에 따른 원자 비 (y-축)를 나타낸 그래프이고; 도 29는 1500°C에서 화학양론적 메탄 불꽃으로 평형상태에 있는 본 발명의 유리 조성물에 첨가된 B_2O_3 의 함수 (x-축)에 따른 가스상에서 붕소의 원소 분율

(elemental fraction) (y-축)을 나타낸 그래프이며;

도 30a는 박리하는 경향이 있는 유리 조성물로부터 형성된 유리 바이알에 대한 박리 시험 동안 발생된 플레이크(flakes)의 광학 사진이고;

도 30b는 박리에 내성이 있는 유리 조성물로부터 형성된 유리 바이알에 대한 박리 시험 동안 발생된 플레이크의 광학 사진이며;

도 31a는 박리하는 경향이 있는 유리 조성물로부터 형성된 이온 교환된 유리 바이알에 대한 박리 시험 동안 발생된 플레이크의 광학 사진이고;

도 31b는 박리에 내성이 있는 유리 조성물로부터 형성된 이온 교환된 유리 바이알에 대한 박리 시험 동안 발생된 플레이크의 광학 사진이며; 도 32는 종래의 타입 1B 유리 조성물 및 본 발명의 유리 조성물에 대한 깊이의 함수(x-축)에 따른 칼륨 이온의 농도(y-축)를 나타낸 그래프이고;

도 33은 본 발명의 유리 조성물 및 종래의 타입 1B 유리 조성물로부터 형성된 유리 튜브에 대한 파손 응력의 함수(x-축)에 따른 굽힘 응력 파손 가능성(y-축)을 나타낸 그래프이며;

도 34는 본 발명 유리 조성물 및 비교 유리 조성물로부터 형성된 코팅된 유리 용기에 대한 함수 파손 응력(x-축)에 따른 수평적 압축 파손 가능성(y-축)을 나타낸 그래프이고;

도 35는 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구현 예에 따른, 바이알에 대한 수평적 압축 시험에 적용 하중의 함수에 따른 파손 가능성을 나타낸 그래프이며;

도 36은 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구현 예에 따른, 이온 교환되고 코팅된 기준 유리 조성물로부터 형성된 바이알 및 타입 1B 유리 바이알에 대한 하중 및 측정된 마찰 계수를 보고하는 표이고;

도 37은 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구현 예에 따른, 이온 교환 조건 및 수령된 대로의 조건에서 타입 1B 유리로부터 형성된 튜브 및 수령된 대로의 조건, 이온 교환된 조건(미코팅), 이온 교환된 조건(코팅 및 마모), 이온 교환된 조건(미코팅 및 마모)에서 기준 유리 조성물로부터 형성된 튜브에 대한 4점 굽힘(four point bending)에서 적용된 응력의 함수에 따른 파손 가능성을 나타낸 그래프이며;

도 38은 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구현 예에 따른, APS/Novastrat[®] 800 코팅에 대한 가스 크로마토그래피-질량 분광계(spectrometer) 출력 데이터를 나타내고;

도 39는 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구현 예에 따른, DC806A 코팅에 대한 가스 크로마토그래피-질량 분광계 출력 데이터를 나타내며;

도 40은 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구현 예에 따른, 동결건조 조건하에서 시험된 다른 내열성 코팅 조성물을 보고하는 표이고;

도 41은 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구현 예에 따른, 바이알-온-바이알 지그에서 시험된 실리콘 수지 코팅을 갖는 바이알 및 미가공(bare) 유리 바이알에 대한 마찰 계수를 보고하는 차트이며;

도 42는 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구현 예에 따른, 바이알-온-바이알 지그에서 다른 적용 하중하에서 여러 번 마모되고, APS/Kapton 폴리이미드 코팅으로 코팅된 바이알에 대한 마찰 계수를 보고하는 차트이고;

도 43은 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구현 예에 따른, 바이알-온-바이알 지그에 다른 적용 하중하에서 여러 번 마모되고, APS 코팅으로 코팅된 바이알에 대한 마찰 계수를 보고하는 차트이며;

도 44는 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구현 예에 따른, 바이알이 12시간 동안 300℃에 노출된 후에, 바이알-온-바이알 지그에서 다른 적용 하중하에서 여러 번 마모되고, APS/Kapton 폴리이미드 코팅으로 코팅된 바이알에 대한 마찰 계수를 보고하는 차트이고;

도 45는 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구현 예에 따른, 바이알이 12시간 동안 300℃에 노출된 후에, 바이알-온-바이알 지그에 다른 적용 하중하에서 여러 번 마모되고, APS 코팅으로 코팅된 바이알에 대한 마찰 계수를 보고하는 차트이며;

도 46은 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구현 예에 따른, 바이알-온-바이알 지그에서 다른 적용 하중하에서 여러 번 마모되고, Kapton 폴리이미드 코팅으로 코팅된 타입 1B 바이알에 대한 마찰 계수를 보고하는 차트이고;

도 47은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 동결건조 전 및 후에 APS/Novastrat[®] 800 코팅된 바이알에 대한 마찰 계수를 나타내며;

도 48은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 오토클레이브 전 및 후에 APS/Novastrat[®] 800 코팅된 바이알에 대한 마찰 계수를 나타내고;

도 49는 다른 온도 조건에 노출된 코팅된 유리 용기 및 미코팅된 유리 용기에 대한 마찰 계수를 나타낸 그래프이며;

도 50은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 바이알에 대한 수평적 압축 시험에 적용 하중의 함수에 따른 파손 가능성을 나타낸 그래프이고;

도 51은 여기에 기재된 바와 같은 유리 용기에 적용된 내열성 코팅의 커플링제의 조성물에서 변화에 대한 마찰 계수의 변화를 예시하는 표이며;

도 52는 발열성 물질 제거 (depyrogenation) 전 및 후에 코팅된 유리 용기에 대한 마찰 계수, 적용된 힘 및 마찰력을 나타낸 그래프이고;

도 53은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 발열성 물질 제거 전 및 후에 코팅된 유리 용기에 대한 마찰 계수, 적용된 힘, 및 마찰력을 나타낸 그래프이며;

도 54는 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 바이알에 대한 수평적 압축 시험에서 적용 하중의 함수에 따른 파손 가능성을 나타낸 그래프이고;

도 55는 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 발열성 물질 제거 전 및 후에 코팅된 유리 용기에 대한 마찰 계수, 적용된 힘 및 마찰력을 나타낸 그래프이며;

도 56은 다른 발열성 물질 제거 조건에 대한 코팅된 유리 용기에 대한 마찰 계수, 적용된 힘, 및 마찰력을 나타낸 그래프이고;

도 57은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 변화하는 열 처리 시간 후에 마찰 계수를 나타낸 그래프이며;

도 58은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 400-700 nm의 가시광 스펙트럼에서 측정된 코팅 및 미코팅된 바이알에 대한 광 투과율 데이터를 나타낸 그래프이고;

도 59는 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 발열성 물질 제거 전 및 후에 코팅된 유리 용기에 대한 마찰 계수, 적용된 힘 및 마찰력을 나타낸 그래프이며;

도 60은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 바이알에 대한 수평적 압축 시험에서 적용 하중의 함수에 따른 파손 가능성을 나타낸 그래프이고;

도 61은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 코팅의 주사 전자 현미경 사진을 나타내며;

도 62는 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 코팅의 주사 전자 현미경 사진을 나타내고;

도 63은 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구현 예에 따른, 코팅의 주사 전자 현미경 사진을 나타내며;

도 64는 비교 예의 코팅된-대로의 바이알에 대한 적용된 스크래치의 길이의 함수 (x-축)에 따른 마찰 계수, 스크래치 침투, 적용된 수직력, 및 마찰력 (y-축)를 나타낸 그래프이고;

도 65는 비교 예의 열적 처리된 바이알에 대한 적용된 스크래치의 길이의 함수 (x-축)에 따른 마찰 계수, 스크래치 침투, 적용된 수직력, 및 마찰력 (y-축)을 나타낸 그래프이며;

도 66은 비교 예의 코팅된-대로의 바이알에 대한 적용된 스크래치의 길이의 함수 (x-축)에 따른 마찰 계수, 스크래치 침투, 적용된 수직력, 및 마찰력 (y-축)을 나타낸 그래프이고;

도 67은 비교 예의 열적으로 처리된 바이알에 대해 적용된 스크래치의 길이의 함수 (x-축)에 따른 마찰 계수, 스크래치 침투, 적용된 수직력, 및 마찰력 (y-축)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 참조는 유리 용기의 구현 예에 대해 상세하게 만들어질 것이고, 이들의 예는 수반되는 도면에 예시된다. 가능한 한, 동일한 참조 번호는 동일하거나 또는 유사한 부품에 대하여 도면들 전반적으로 사용될 것이다. 하나의 구현 예에 있어서, 유리 용기는 내부 표면, 외부 표면 및 상기 내부 표면으로부터 상기 외부 표면으로 확장하는 벽 두께를 갖는 유리체를 포함한다. 상기 유리체의 적어도 내부 표면은 박리 내성이 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면에 위치될 수 있다. 상기 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면과 직접 접촉하는 커플링층을 포함할 수 있다. 상기 커플링층은 적어도 하나의 실리콘 조성물을 포함할 수 있다. 상기 내열성 코팅은 또한 상기 커플링층과 직접 접촉한 마찰 코팅층 (frictive coating layer)을 포함할 수 있다. 상기 내열성 코팅은 260℃ 이상의 온도에서 열적으로 안정할 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅은 400℃ 이하의 온도에서 열적으로 안정할 수 있다. 상기 내열성 코팅을 갖는 상기 유리체의 외부 표면은 동일한 내열성 코팅을 갖는 제2 약제학적 용기와 비교하여 약 0.7 미만의 마찰 계수를 가질 수 있다. 상기 유리 용기는 약제학적 제제의 포장에 특히 적합하다. 상기 유리 용기 및 유리 용기의 특성은 첨부된 도면을 특별히 참조하여, 여기에서 좀더 상세하게 기재될 것이다.
- [0018] 여기에 기재된 유리 용기의 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기가 형성되는 유리 조성물의 구성성분 (예를 들어, SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 등)의 농도는, 특별한 언급이 없는 한, 산화물을 기초로 한 몰 퍼센트 (mol.%)로 명시된다.
- [0019] 용어 "실질적으로 없는"은, 유리 조성물에서 특정 구성 성분의 부재 및/또는 농도를 묘사하는데 사용된 경우, 상기 구성 성분이 유리 조성물에 의도적으로 첨가되지 않는다는 것을 의미한다. 그러나, 상기 유리 조성물은 0.05 mol.% 미만의 양으로 떠돌이 (tramp) 또는 오염원으로서 미량의 구성 성분을 함유할 수 있다.
- [0020] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "화학적 내구성"은 특별한 화학적 조건에 노출시 분해에 저항하는 유리 조성물의 능력을 의미한다. 구체적으로는, 여기에 기재된 유리 조성물의 화학적 내구성은 다음 3개의 확립된 물질 시험 표준에 따라 평가된다: DIN 12116 2001년 3월 및 명칭 "Testing of glass - Resistance to attack by a boiling aqueous solution of hydrochloric acid - Method of test and classification"; ISO 695:1991 명칭 "Glass -- Resistance to attack by a boiling aqueous solution of mixed alkali -- Method of test and classification"; ISO 720:1985 명칭 "Glass -- Hydrolytic resistance of glass grains at 121℃ -- Method of test and classification"; 및 ISO 719:1985 "Glass -- Hydrolytic resistance of glass grains at 98℃ -- Method of test and classification." 각각의 표준 및 각각의 표준 내의 분류는 여기에 더욱 상세하게 기재된다. 선택적으로, 유리 조성물의 화학적 내구성은 USP <660> 명칭 "Surface Glass Test," 및/또는 유리 표면의 내구성을 평가하는 유럽 약전 3.2.1 명칭 "Glass For Pharmaceutical Use"에 따라 평가될 수 있다.
- [0021] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "연화점"은 유리 조성물의 점도가 $1 \times 10^{7.6}$ poise인 온도를 의미한다.
- [0022] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "어닐링점"은 유리 조성물의 점도가 1×10^{13} poise인 온도를 의미한다.
- [0023] 여기에 사용된 바와 같은 용어 "변형점" 및 " $T_{\text{변형}}$ "은 유리 조성물의 점도가 3×10^{14} poise인 온도를 의미한다.
- [0024] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "CTE"는 약 실온 (RT)으로부터 약 300℃까지의 온도 범위에 걸친 유리 조성물의 열팽창계수를 의미한다.
- [0025] 약제학적 조성물을 함유하기 위한 종래의 유리 용기 또는 유리 포장은 일반적으로, 알칼리 보로실리케이트 유리와 같은, 화학적 내구성 및 낮은 열팽창을 나타내는 것으로 알려진 유리 조성물로부터 형성된다. 알칼리 보로실리케이트 유리가 우수한 화학적 내구성을 나타내지만, 용기 제작자들은 상기 유리 용기에 함유된 용액에 분산된 실리카-풍부 유리 플레이크를 관찰하였다. 이러한 현상은 박리를 의미한다. 박리는 용액이 장기간 (몇 달 내지 몇 년)동안 유리 표면과 직접 접촉하여 저장된 경우 특히 발생한다. 따라서, 우수한 화학적 내구성을 나타내는 유리는 반드시 박리에 대한 내성이 있는 것은 아닐 수 있다.
- [0026] 박리는 유리 입자가 일련의 침출 (leaching), 부식, 및/또는 풍화 반응 (weathering reactions) 후에 유리의 표면으로부터 방출되는 현상을 의미한다. 일반적으로, 상기 유리 입자는 포장 내에 함유된 용액으로 개질제 이온의 침출의 결과로서 상기 포장의 내부 표면으로부터 유래하는 유리의 실리카-풍부 플레이크이다. 이들 플레이크는 일반적으로 약 50 μm 을 초과하는 폭을 갖는 약 1 nm 내지 약 2 μm 두께일 수 있다. 이들 플레이크가 실리카로 주로 구성됨에 따라, 상기 플레이크는 일반적으로 상기 유리 표면으로부터 방출된 후 더욱 분해되지 않는다.
- [0027] 지금까지는, 상기 박리는, 유리가 용기 모양으로 상기 유리를 재형성시키기 위해 사용된 상승된 온도에 노출되

는 경우, 알칼리 보로실리케이트 유리에서 발생하는 상 분리에 기인하는 것으로 가설을 제기해 왔다.

[0028] 그러나, 지금은 상기 유리 용기의 내부 표면으로부터 실리카-풍부 플레이크의 박리가 이의 형성된-대로의 조건에서 유리 용기에서 조성적 특징에 기인하는 것으로 믿어진다. 구체적으로는, 알칼리 보로실리케이트 유리의 높은 실리카 함량은 상기 유리를 상대적으로 높은 용융 및 형성 온도를 갖게 한다. 그러나, 상기 유리 조성물에서 알칼리 및 붕산염 성분은 훨씬 더 낮은 온도에서 용융 및/또는 기화된다. 특히, 상기 유리에서 붕산염 종들은 상기 유리를 형성 및 재형성시키는데 필요한 고온에서 상기 유리의 표면으로부터 많이 휘발 및 증발된다.

[0029] 구체적으로는, 유리 스톡 (stock)은 고온 및 직화 (direct flames)에서 유리 용기로 재형성된다. 더 높은 장비 속도에 요구된 고온은 상기 유리의 표면의 부분들로부터 좀더 휘발성 붕산염 종들을 증발시킨다. 이러한 증발이 상기 유리 용기의 내부 부피 내에서 일어난 경우, 상기 휘발된 붕산염 종들은 상기 유리 용기 표면의 다른 지역에 재-증착되어, 유리 용기 표면, 구체적으로 상기 유리 용기의 내부의 근-표면 영역 (즉, 유리 용기의 내부 표면 또는 바로 인접한 영역)에 대하여, 조성적 이질성 (heterogeneity)을 유발한다. 예를 들어, 유리 튜브의 한쪽 말단이 상기 용기의 버팀 또는 바닥 (floor)을 형성하기 위해 폐쇄됨에 따라, 붕산염 종들은 상기 튜브의 버팀 부분으로부터 증발될 수 있고, 상기 튜브에 어느 곳이나 재-증착될 수 있다. 상기 용기의 힐 및 바닥 부분으로부터 물질의 증발은, 상기 용기의 이들 지역이 가장 많은 재-형성을 수행하고, 이로써, 가장 높은 온도에 노출됨에 따라 특별히 현저해진다. 결과적으로, 더 높은 온도에 노출된 용기의 지역은 실리카-풍부 표면을 가질 수 있다. 붕소 증착을 잘 받아들이는 용기의 다른 지역은 표면에서 붕소-풍부 층을 가질 수 있다. 상기 유리 조성물의 어닐링점보다 더 높은 온도이지만 가장 높은 온도 미만에서 유리가 재형성 동안에 적용되는 붕소 증착을 잘 받아들이는 지역은 상기 유리의 표면에 붕소 혼입을 유도할 수 있다. 상기 용기에서 함유된 용액은 붕소-풍부 층으로부터 붕소를 침출시킬 수 있다. 상기 붕소-풍부 층이 상기 유리로부터 침출됨에 따라, 높은 실리카 유리 네트워크 (겔)는 수화작용 동안 변형되고 팽창되며, 결국 상기 표면으로부터 쪼개진다.

[0030] 박리에 대한 하나의 종래의 해법은 SiO_2 와 같은, 무기 코팅으로 유리 용기의 몸체의 내부 표면을 코팅시키는 것이다. 이러한 코팅은 약 100 nm 내지 200 nm의 두께를 가질 수 있고, 몸체의 내부 표면과 접촉하고, 박리의 유발로부터 용기의 내용물을 보호할 수 있다. 그러나, 이러한 코팅의 적용은 어려울 수 있고, 부가적인 제작 및/또는 검사 단계를 요구하며, 이에 의해 전체적인 용기의 제작 비용을 증가시킨다. 더군다나, 만약 상기 용기의 내용물은 상기 코팅을 침투하고, 불연속성 코팅을 통하는 것과 같이, 몸체의 내부 표면과 접촉한다면, 상기 유리체의 최종 박리는 상기 몸체의 내부 표면으로부터 코팅의 일부의 분리를 유발할 수 있다.

[0031] 여기에 기재된 유리 용기는 DIN 12116 표준, ISO 695 표준, ISO 719 표준 및 ISO 720 표준에 의해 결정된 대로 분해에 대해 내성이 있고 화학적 내구성이 있는 것이다. 부가적으로, 여기에 기재된 유리 용기는 형성된-대로의 조건에서 균질한 조성적 특징을 가지며, 이로써, 어떤 부가적인 공정의 요구 없이 박리에 대한 개선된 내성을 나타낸다. 더군다나, 여기에 기재된 유리 용기는 또한 마찰 손상에 대한 유리 용기의 내성을 개선시키고, 또한 상승된 온도에서 열적으로 안정한 유리 용기의 외부 표면에 적용된 고온 코팅을 포함한다. 여기에 기재된 유리 용기는 또한 상기 유리 용기의 기계적 내구성을 더욱 향상시키는 이온 교환에 의한 강화를 잘 받아들인다.

[0032] 도 1을 참조하면, 약제학적 제제, 생물제제, 백신, 식품류 등과 같은, 상하기 쉬운 제품을 저장하기 위한 유리 용기 (100)의 단면은 개략적으로 도시된다. 상기 유리 용기 (100)는 일반적으로 유리체 (102)를 포함한다. 상기 유리체 (102)는 내부 표면 (104) 및 외부 표면 (106) 사이를 확장하고, 일반적으로 내부 부피 (100)을 감싼다. 도 1에 나타난 유리 용기 (100)의 구현 예에 있어서, 상기 유리체 (102)는 일반적으로 벽 부분 (110) 및 바닥 부분 (112)과 같은, 제2 벽 부분을 포함한다. 상기 벽 부분 (110)은, 힐 부분 (114)를 통해, 바닥 부분 (112)과 같은, 제2 벽 부분으로 변환될 수 있다. 상기 유리체 (102)는 상기 내부 표면 (104)으로부터 외부 표면 (106)까지 확장하는 벽 두께 T_w 를 갖는다. 상기 유리 용기 (100)는 또한 상기 유리체 (102)의 외부 표면에 위치된 내열성 코팅 (120)을 포함한다. 상기 내열성 코팅은 열적으로 안정하다. 문구 "열적으로 안정한"은, 유기 코팅을 묘사하기 위해 사용된 경우, 여기에서 더욱 상세하게 기재되는 바와 같이, 미리 결정된 시간 동안 상승된 온도에서 노출된 후에 이의 물리적 특성을 보유하는 코팅의 능력뿐만 아니라, 미리 결정된 시간 동안 상승된 온도에서 노출된 후에 상기 유리 용기에 부착되어 남는 코팅의 능력을 의미한다. 상기 내열성 코팅 (120)은 상기 유리체 (102)의 전체 외부 표면 (106), 또는 선택적으로, 상기 유리체 (102)의 외부 표면 (106)의 일부를 피복할 수 있다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기의 내부 표면 (104)은 코팅되지 않을 수 있다. 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "미코팅 또는 미코팅된"은, 유리 용기 (100)의 내부 부피 (108)에 저장된 내용물이 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 및 직접 접촉되도록, 표면이 무기 코팅, 유기 코팅, 또는 유기 성분 및 무기 성분의 조합을 포함하는 코팅이 없는 것을 의미한다.

- [0033] 상기 유리 용기 (100)가 특별한 모양 형태 (즉, 바이알)를 갖는 것으로 도 1에 묘사되지만, 유리 용기 (100)는 진공채혈기 (vacutainers), 카트리지 (cartridges), 주사기 (syringes), 주사기 배럴 (syringe barrels), 앰플 (ampoules), 병, 플라스크, 의료용 병 (phials), 튜브, 비이커 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 다른 모양 형태를 가질 수 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 상기 유리 용기 (100)의 유리체 (102)는 유리 용기 (100)의 적어도 내부 표면 (104)이 박리에 대해 내성이 있도록 박리에 대한 내성이 있는 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물로부터 형성된다. "박리에 대한 내성"은 상기 유리의 표면이 특정 조건에서 특정 용액에 노출시 및 친밀한 접촉시 유리 플레이크의 탈피 (shedding) 및 분해에 대해 감소된 성향을 갖는 것을 의미한다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 박리에 대한 유리 용기의 내성은, 여기에 더욱 상세하게 기재된 바와 같은, 박리 지수의 관점에서 특징으로 될 수 있다.
- [0035] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기의 전체 유리체 (102)는 박리에 대한 내성이 있는 유리 조성물로부터 형성된다. 그러나, 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리체 (102)의 내부 표면은, 유리체가 적층 구조를 갖는 경우와 같이, 박리에 대한 내성이 있는 유리 조성물로부터 형성될 수 있다. 적절한 유리 조성물의 구현 예는 2012년 10월 25일자로 발명의 명칭이 "Glass Composition With Improved Chemical And Mechanical Durability"로 출원된 미국 특허출원 제13/660,394호에 기재된 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물을 포함하며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다. 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물은 일반적으로 SiO_2 의 조합, 및 Na_2O 및/또는 K_2O 와 같은, 하나 이상의 알칼리 산화물을 포함한다. 상기 유리 조성물은 또한 Al_2O_3 및 적어도 하나의 알칼리 토 산화물을 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 붕소 및 붕소 함유 화합물이 없을 수 있다. 상기 유리 조성물은 화학적 분해에 대한 내성이 있고, 또한 이온 교환에 의해 화학적으로 강화시키는데 적절하다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은, 예를 들어, SnO_2 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , As_2O_3 등과 같은 하나 이상의 부가적인 산화물을 최소량으로 더욱 포함할 수 있다. 이들 성분들은 청징제로서 및/또는 상기 유리 조성물의 화학적 내구성을 더욱 향상시키기 위해 첨가될 수 있다.
- [0036] 여기에 기재된 유리 용기 (100)의 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기는 SiO_2 가 조성물의 가장 큰 구성분이고, 이로써, 상기 최종 유리 네트워크의 주요 구성분인 유리 조성물로부터 형성된다. SiO_2 는 유리의 화학적 내구성, 특히, 산에서 분해되는 유리 조성물의 내성 및 물에서 분해되는 유리 조성물의 내성을 향상시킨다. 따라서, 높은 SiO_2 농도는 일반적으로 바람직하다. 그러나, 만약 SiO_2 의 함량이 너무 많다면, 상기 유리의 성형성 (formability)은 SiO_2 의 더 많은 농도가 유리를 용융시키는 어려움을 증가시키고, 결과적으로, 유리의 성형성에 악영향을 줌에 따라 감소될 수 있다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 일반적으로 67 mol.% 이상 및 80 mol.% 이하 또는 78 mol.% 이하의 양으로 SiO_2 를 포함한다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물에서 SiO_2 의 양은 약 68 mol.% 초과, 약 69 mol.% 초과, 또는 약 70 mol.% 초과일 수 있다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물에서 SiO_2 의 양은 72 mol.%초과, 73 mol.% 초과, 또는 74 mol.% 초과일 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 약 68 mol.% 내지 약 80 mol.% 또는 약 78 mol.% SiO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 약 69 mol.% 내지 약 80 mol.% 또는 약 78 mol.% SiO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 약 70 mol.% 내지 약 80 mol.% 또는 약 78 mol.% SiO_2 를 포함할 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 70 mol.% 이상 및 78 mol.% 이하의 양으로 SiO_2 를 포함한다. 몇몇 구현 예에 있어서, SiO_2 는 약 72 mol.% 내지 약 78 mol.%의 양으로 유리 조성물에 존재할 수 있다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, SiO_2 는 약 73 mol.% 내지 약 78 mol.%의 양으로 유리 조성물에 존재할 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, SiO_2 는 약 74 mol.% 내지 약 78 mol.%의 양으로 유리 조성물에 존재할 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, SiO_2 는 약 70 mol.% 내지 약 76 mol.%의 양으로 유리 조성물에 존재할 수 있다.
- [0037] 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물은 Al_2O_3 을 더욱 포함한다. Na_2O 등과 같은 유리 조성물에 존재하는 알칼리 산화물과 함께, Al_2O_3 은 이온 교환 강화에 대한 유리의 민감성 (susceptibility)을 개선시킨다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 산화물이 Y mol.%에서 유리 조성물에 존재하는 반면, Al_2O_3 은 X mol.%로 유리 조성물에 존재한다. 여기에 기재된 유리 조성물에서 Y:X 비는 전술된 이온 교환 강화에 대한 민

감성을 용이하도록 약 0.9 초과 또는 약 1 이상이다. 구체적으로는, 상기 유리 조성물의 확산 계수 또는 확산율 D는 알칼리 이온이 이온 교환 동안 상기 유리 표면으로 침투하는 속도와 관련된다. 약 0.9 초과 또는 약 1 초과인 Y:X 비를 갖는 유리는 0.9 미만의 Y:X 비를 갖는 유리보다 더 큰 확산율을 갖는다. 알칼리 이온이 더 큰 확산율을 갖는 유리는 상기 알칼리 이온이 더 낮은 확산율을 갖는 유리보다 주어진 이온 교환 시간 및 이온 교환 온도 동안 더 큰 층의 깊이를 얻을 수 있다. 더군다나, Y:X의 비가 증가함에 따라, 상기 유리의 변형점, 어닐링점, 및 연화점이 감소하여, 상기 유리는 좀더 용이하게 성형가능하다. 부가적으로, 주어진 이온 교환 시간 및 이온 교환 온도에 대하여, 약 0.9 초과 및 2 이하의 Y:X 비를 갖는 유리에서 유도된 압축 응력은 Y:X의 비가 0.9 미만 또는 2 초과인 유리에서 발생된 것보다 일반적으로 크다는 것을 확인하였다. 따라서, 몇몇 구현 예에 있어서, Y:X의 비는 0.9 초과 또는 1 초과이다. 몇몇 구현 예에 있어서, Y:X의 비는 0.9 초과 또는 1 초과, 및 약 2 이하이다. 또 다른 구현 예에 있어서, Y:X의 비는 명시된 이온 교환 시간 및 명시된 이온 교환 온도에 대하여 상기 유리에서 유도된 압축 응력의 양을 최대화하기 위하여 약 1.3 이상 및 약 2.0 이하일 수 있다.

[0038] 그러나, 만약 상기 유리 조성물에서 Al_2O_3 의 양이 너무 많다면, 산 공격에 대한 유리 조성물의 내성은 줄어든다. 따라서, 여기에 기재된 유리 조성물은 일반적으로 약 2 mol.% 이상 및 약 10 mol.% 이하의 양으로 Al_2O_3 를 포함한다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물에서 Al_2O_3 의 양은 약 4 mol.% 이상 및 약 8 mol.% 이하이다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물에서 Al_2O_3 의 양은 약 5 mol.% 이상 내지 약 7 mol.% 이하이다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물에서 Al_2O_3 의 양은 약 6 mol.% 이상 내지 약 8 mol.% 이하이다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물에서 Al_2O_3 의 양은 약 5 mol.% 이상 내지 약 6 mol.% 이하이다.

[0039] 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물은 또한 Na_2O 및/또는 K_2O 와 같은 하나 이상의 알칼리 산화물을 포함한다. 상기 알칼리 산화물은 유리 조성물의 이온 교환가능성을 가능하게 하고, 이로써, 상기 유리를 화학적으로 강화시키는 것을 가능하게 한다. 상기 알칼리 산화물은 Na_2O 및 K_2O 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 알칼리 산화물은 일반적으로 Y mol.%의 총 농도로 상기 유리 조성물에 존재한다. 여기에 기재된 몇몇 구현 예에 있어서, Y는 약 2 mol.% 초과 및 약 18 mol.% 이하일 수 있다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, Y는 약 8 mol.% 초과, 약 9 mol.% 초과, 약 10 mol.% 초과 또는 약 11 mol.% 초과일 수 있다. 예를 들어, 여기에 기재된 몇몇 구현 예에 있어서, Y는 약 8 mol.% 이상 및 약 18 mol.% 이하이다. 다른 구현 예에 있어서, Y는 약 9 mol.% 이상 및 약 14 mol.% 이하일 수 있다.

[0040] 상기 유리 용기 (100)의 이온 교환가능성은 상기 유리 용기 (100)가 유리 용기의 이온 교환 강화 이전에 형성되는 유리 조성물에 초기에 존재하는 알칼리 산화물 Na_2O 의 양에 의해 유리 용기 (100)에 주로 부여된다. 따라서, 여기에 기재된 유리 용기의 구현 예에 있어서, 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물에 존재하는 상기 알칼리 산화물은 적어도 Na_2O 를 포함한다. 구체적으로는, 이온 교환 강화시 유리 용기에서 원하는 압축 강도 및 층의 깊이를 달성하기 위하여, 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물은 약 2 mol.% 내지 약 15 mol.%의 양으로 Na_2O 를 포함한다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물은 상기 유리 조성물의 분자량에 기초하여 적어도 약 8 mol.%의 Na_2O 를 포함한다. 예를 들어, Na_2O 의 농도는 9 mol.% 초과, 10 mol.% 초과 또는 11 mol.% 초과일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, Na_2O 의 농도는 9 mol.% 이상 또는 10 mol.% 이상일 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 약 9 mol.% 이상 및 약 15 mol.% 이하 또는 약 9 mol.% 이상 및 13 mol.% 이하의 양으로 Na_2O 를 포함할 수 있다.

[0041] 전술된 바와 같이, 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물에서 알칼리 산화물은 K_2O 를 더욱 포함할 수 있다. 상기 유리 조성물에 존재하는 K_2O 의 양은 또한 유리 조성물의 이온 교환가능성과 관련된다. 구체적으로는, 상기 유리 조성물에 존재하는 K_2O 의 양이 증가함에 따라, 이온 교환을 통해 얻어질 수 있는 압축 응력은 칼륨 및 나트륨 이온의 교환의 결과로서 감소한다. 따라서, 상기 유리 조성물에 존재하는 K_2O 의 양을 제한하는 것은 바람직하다. 몇몇 구현 예에 있어서, K_2O 의 양은 0 mol.% 이상 및 3 mol.% 이하이다. 몇몇 구현 예에 있어서, K_2O 의 양은 2 mol.% 이하 또는 1.0 mol.% 이하이다. 상기 유리 조성물이 K_2O 를 포함하는 구현 예에 있어서, 상기 K_2O 는 약 0.01 mol.% 이상 및 약 3.0 mol.% 이하 또는 약 0.01 mol.% 이상 및 약 2.0 mol.% 이하

의 농도로 존재할 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물에 존재하는 K_2O 의 양은 약 0.01 mol.% 이상 및 약 1.0 mol.% 이하이다. 따라서, K_2O 는 상기 유리 조성물에 존재할 필요가 없는 것으로 이해되어야 한다. 그러나, K_2O 가 상기 유리 조성물에 포함된 경우, K_2O 의 양은 일반적으로 상기 유리 조성물의 분자량에 기초하여 약 3 mol.% 미만이다.

[0042] 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 조성물에 존재하는 알칼리 토 산화물은 일반적으로 상기 유리 배치 물질의 용융가능성을 개선시키고, 상기 유리 조성물 및 유리 용기 (100)의 화학적 내구성을 증가시킨다. 여기에 기재된 유리 용기 (100)의 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물에 존재하는 알칼리 토 산화물의 총 mol.%는 일반적으로, 상기 유리 조성물의 이온 교환가능성을 개선하기 위하여, 유리 조성물에 존재하는 알칼리 산화물의 총 mol.% 미만이다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물은 일반적으로 약 3 mol.% 내지 약 13 mol.%의 알칼리 토 산화물을 포함한다. 이들 구현 예들의 몇몇에 있어서, 상기 유리 조성물에서 알칼리 토 산화물의 양은 약 4 mol.% 내지 약 8 mol.% 또는 약 4 mol.% 내지 약 7 mol.%일 수 있다.

[0043] 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물에서 알칼리 토 산화물은 MgO , CaO , SrO , BaO 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 토 산화물은 MgO , CaO 또는 이의 조합을 포함한다. 예를 들어, 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 토 산화물은 MgO 를 포함한다. MgO 는 약 3 mol.% 이상 및 약 8 mol.% 이하의 MgO 의 양으로 유리 조성물에 존재한다. 몇몇 구현 예에 있어서, MgO 는 상기 유리 조성물의 분자량의 약 3 mol.% 이상 및 약 7 mol.% 이하 또는 4 mol.% 이상 및 약 7 mol.% 이하인 양으로 유리 조성물에 존재할 수 있다.

[0044] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 알칼리 토 산화물은 CaO 를 더욱 포함할 수 있다. 이들 구현 예에 있어서, CaO 는 상기 유리 조성물의 분자량의 약 0 mol.% 내지 약 6 mol.% 이하의 양으로 유리 조성물에 존재한다. 예를 들어, 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물에 존재하는 CaO 의 양은 5 mol.% 이하, 4 mol.% 이하, 3 mol.% 이하, 또는 2 mol.% 이하일 수 있다. 이들 구현 예들 중 몇몇에 있어서, CaO 는 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물에 약 0.1 mol.% 이상 및 약 0.1 mol.% 이하인 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, CaO 는 0.2 mol.% 이상 및 약 0.7 mol.% 이하, 또는 약 0.3 mol.% 이상 및 약 0.6 mol.% 이하의 양으로 상기 유리 조성물에 존재할 수 있다.

[0045] 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물은 일반적으로 MgO 가 풍부하다 (즉, 상기 유리 조성물에서 MgO 의 농도는 CaO 를 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 유리 조성물에 다른 알칼리 토 산화물의 농도보다 더 크다). 상기 유리 조성물이 MgO -풍부인 유리 조성물로부터 유리 용기 (100)을 형성하는 것은 최종 유리의 내가수분해성을, 특히 이온 교환 강화 후에, 개선시킨다. 더군다나, MgO -풍부인 유리 조성물은 일반적으로 다른 알칼리 토 산화물이 풍부한 유리 조성물과 비교하여 개선된 이온 교환 성능을 나타낸다. 구체적으로는, MgO -풍부 유리 조성물로부터 형성된 유리는 일반적으로, CaO 와 같은, 다른 알칼리 토 산화물이 풍부한 유리 조성물보다 더 큰 확산율을 갖는다. 더 큰 확산율은 이온 교환 강화 동안 상기 유리에서 더 깊은 층의 깊이의 형성을 가능하게 한다. MgO -풍부 유리 조성물은 또한 CaO 와 같은 다른 알칼리 토 산화물이 풍부한 유리 조성물과 비교하여 상기 유리의 표면에서 달성되는 더 높은 압축 응력을 가능하게 한다. 부가적으로, 상기 이온 교환 공정이 진행되고, 알칼리 이온이 상기 유리로 좀더 깊게 침투함에 따라, 상기 유리의 표면에서 달성된 최대 압축 응력은 시간에 따라 감소할 수 있는 것으로 일반적으로 이해된다. 그러나, MgO -풍부인 유리 조성물로부터 형성된 유리는 CaO -풍부 또는 다른 알칼리 토 산화물이 풍부 (즉, MgO -결핍인 유리)인 유리 조성물로부터 형성된 유리보다 압축 응력에서 더 낮은 감소를 나타낸다. 따라서, MgO -풍부 유리 조성물은 다른 알칼리 토 산화물이 풍부한 유리보다 더 큰 층의 깊이 및 표면에서 더 높은 압축 응력을 갖는 유리를 가능하게 한다.

[0046] 여기에 기재된 유리 조성물에서 MgO 의 이점을 완전히 인지하기 위하여, mol.%로 CaO 의 농도 및 MgO 의 농도의 합에 CaO 의 농도의 비 (즉, $(CaO/(CaO+MgO))$)는 최소화되어야 하는 것으로 밝혀졌다. 구체적으로는, $(CaO/(CaO+MgO))$ 는 0.5 이하이어야 하는 것으로 밝혀졌다. 몇몇 구현 예에 있어서, $(CaO/(CaO+MgO))$ 는 0.3 이하 또는 0.2 이하이다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, $(CaO/(CaO+MgO))$ 는 0.1 이하일 수 있다.

[0047] 산화 붕소 (B_2O_3)는 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물에 첨가될 수 있는 플럭스 (flux)이어서, 제공된 온도 (예를 들어, 변형, 어닐링 및 연화 온도)에서 점도를 감소시키고, 이에 의해 유리의 성형성을 개선시킨다. 그러나, 붕소의 첨가는 유리 조성물에서 나트륨 및 칼륨 이온의 확산율을 상당히 감소시키고, 결과적으로, 최종

유리의 이온 교환 성능에 악영향을 주는 것을 확인하였다. 특히, 붕소의 첨가는 붕소가 없는 유리 조성물과 비교하여 제공된 층의 깊이를 달성하는데 요구된 시간을 상당히 증가시키는 것으로 확인되었다. 따라서, 여기에 기재된 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물에 첨가된 붕소의 양은 유리 조성물의 이온 교환 성능을 개선하기 위해 최소화된다.

[0048] 예를 들어, 유리 조성물의 이온 교환 성능에 붕소의 영향은 알칼리 산화물 (즉, R_2O , 여기서 R은 알칼리 금속) 및 알루미늄의 총 농도 사이의 차이에 대한 B_2O_3 의 농도의 비 (즉, B_2O_3 (mol.%)/(R_2O (mol.%)- Al_2O_3 (mol.%)))를 조절하여 완화될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 특히, B_2O_3 /($R_2O-Al_2O_3$)의 비가 약 0 이상 및 약 0.3 미만 또는 약 0.2 미만인 경우, 상기 유리 조성물에서 알칼리 산화물의 확산율은 줄어들지 않고, 이로써, 상기 유리 조성물의 이온 교환 성능은 유지되는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 몇몇 구현 예에 있어서, B_2O_3 /($R_2O-Al_2O_3$)의 비는 0 초과 및 0.3 이하이다. 이들 구현 예들 중 몇몇에 있어서, B_2O_3 /($R_2O-Al_2O_3$)의 비는 0 초과 및 0.2 이하이다. 몇몇 구현 예에 있어서, B_2O_3 /($R_2O-Al_2O_3$)의 비는 0 초과 및 0.15 이하 또는 0.1 이하이다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, B_2O_3 /($R_2O-Al_2O_3$)의 비는 0 초과 및 0.05 이하일 수 있다. 0.3 이하 또는 0.2 이하로 B_2O_3 /($R_2O-Al_2O_3$)의 비를 유지하는 것은 B_2O_3 의 포함을 허용하여 유리의 이온 교환 성능에 악영향을 주는 B_2O_3 가 없는 유리 조성물의 변형점, 어닐링점, 및 연화점을 낮춘다.

[0049] 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물에서 B_2O_3 의 농도는 일반적으로 약 4 mol.% 이하, 약 3 mol.% 이하, 약 2 mol.% 이하, 또는 1 mol.% 이하이다. 예를 들어, B_2O_3 가 유리 조성물에 존재하는 구현 예에 있어서, B_2O_3 의 농도는 약 0.01 mol.% 초과 및 4 mol.% 이하일 수 있다. 이들 구현 예들 중 몇몇에 있어서, B_2O_3 의 농도는 약 0.01 mol.% 초과 및 3 mol.% 이하일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 B_2O_3 는 약 0.01 mol.% 이상 및 2 mol.% 이하, 또는 1.5 mol.% 이하인 양으로 존재할 수 있다. 선택적으로, 상기 B_2O_3 는 약 1 mol.% 이상 및 4 mol.% 이하, 약 1 mol.% 이상 및 3 mol.% 이하 또는 약 1 mol.% 이상 및 2 mol.% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 이들 구현 예들 중 몇몇에 있어서, B_2O_3 의 농도는 약 0.1 mol.% 이상 및 1.0 mol.% 이하일 수 있다.

[0050] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물에서 B_2O_3 의 농도는 상기 유리의 이온 교환 성능의 손상 없이 유리의 형성 특성을 개선하기 위해 최소화되지만, 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 붕소 및 B_2O_3 과 같은 붕소의 화합물이 없다. 구체적으로는, 붕소 또는 붕소의 화합물 없는 유리 조성물을 형성시키는 것은 특정 값의 압축 응력 및/또는 층의 깊이를 달성하기 위해 요구된 공정 시간 및/또는 온도를 감소시켜 유리 조성물의 이온 교환가능성을 개선시키는 것으로 밝혀졌다.

[0051] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물은 인 및 P_2O_5 를 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 인 함유 화합물이 없다. 구체적으로는, 인 또는 인의 화합물이 없는 유리 조성물을 조성하는 것은 유리 용기의 화학적 내구성을 증가시키는 것으로 밝혀졌다.

[0052] SiO_2 , Al_2O_3 , 알칼리 산화물 및 알칼리 토 산화물에 부가적으로, 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물은, 예를 들어, SnO_2 , As_2O_3 , 및/또는 ($NaCl$ 또는 이와 유사한 것으로부터) Cl^- 와 같은, 하나 이상의 청징제를 선택적으로 더욱 포함할 수 있다. 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물에 청징제가 존재하는 경우, 상기 청징제는 약 1 mol.% 이하 또는 약 0.4 mol.% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 청징제로서 SnO_2 를 포함할 수 있다. 이들 구현 예에 있어서, SnO_2 는 약 0 mol.% 초과 및 약 1 mol.% 이하 또는 약 0.01 mol.% 이상 및 약 0.30 mol.% 이하인 양으로 유리 조성물에 존재할 수 있다.

[0053] 더군다나, 여기에 기재된 유리 조성물은 유리 조성물의 화학적 내구성을 더욱 개선하기 위해 하나 이상의 부가적인 금속 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유리 조성물은 ZnO , TiO_2 , 또는 ZrO_2 를 더욱 포함할 수 있고, 이의 각각은 화학적 공격에 대해 유리 조성물의 내성을 더욱 개선시킨다. 이들 구현 예에 있어서, 상기 부가적인 금속 산화물은 약 0 mol.% 이상 및 약 2 mol.% 이하인 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 부가적인 금속 산화물이 ZnO 인 경우, 상기 ZnO 는 1 mol.% 이상 및 약 2 mol.% 이하인 양으로 존재할 수 있다. 상기 부가

적인 금속 산화물이 ZrO_2 또는 TiO_2 인 경우, 상기 ZrO_2 또는 TiO_2 는 약 1 mol.% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 그러나, 이들 구성 성분은 선택적이고, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 이들 구성 성분 없이 형성될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 아연 및/또는 아연 함유 화합물이 실질적으로 없을 수 있다. 유사하게, 상기 유리 조성물은 티타늄 및/또는 티타늄 함유 화합물이 실질적으로 없을 수 있다. 유사하게, 상기 유리 조성물은 지르콘 및/또는 지르콘 함유 화합물이 실질적으로 없을 수 있다.

[0054] 상기 유리 조성물의 구성 성분의 다양한 농도 범위가 여기에 기재되는 반면, 각각의 농도 범위는 유리 조성물의 다양한 구현 예에 적용가능할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 하나의 대표적인 구현 예에 있어서, 유리 조성물은 약 67 mol.% 내지 약 78 mol.% SiO_2 ; 약 3 mol.% 내지 약 13 mol.% 알칼리 토 산화물, 여기서 상기 알칼리 토 산화물은 0.1 mol.% 이상 및 1.0 mol.% 이하의 양으로 CaO를 포함하고, $(CaO \text{ (mol.\%)} / (CaO \text{ (mol.\%)} + MgO \text{ (mol.\%)}))$ 의 비는 0.5 이하; X mol.%의 Al_2O_3 , 여기서 X는 2 mol.% 이상 및 약 10 mol.% 이하; 및 Y mol.%의 알칼리 산화물을 포함할 수 있고, 여기서 Y:X의 비는 1 초과이다.

[0055] 또 다른 대표적인 구현 예에 있어서, 유리 조성물은 약 72 mol.% 내지 약 78 mol.% SiO_2 ; 약 4 mol.% 내지 약 8 mol.% 알칼리 토 산화물, 여기서 상기 알칼리 토 산화물은 MgO 및 CaO를 포함하고, $(CaO \text{ (mol.\%)} / (CaO \text{ (mol.\%)} + MgO \text{ (mol.\%)}))$ 의 비는 0.5 이하; X mol.%의 Al_2O_3 , 여기서 X는 약 4 mol.% 이상 및 약 8 mol.% 이하; 및 Y mol.% 알칼리 산화물을 포함할 수 있고, 여기서 상기 알칼리 산화물은 약 9 mol.% 이상 및 약 15 mol.% 이하의 양으로 Na_2O 를 포함하며, Y:X의 비는 1 초과이다.

[0056] 또 다른 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 약 74 mol.% 내지 약 78 mol.% SiO_2 ; 약 4 mol.% 내지 약 8 mol.% 알칼리 토 산화물, 여기서 상기 알칼리 토 산화물은 MgO 및 CaO 모두를 포함하고, $(CaO \text{ (mol.\%)} / (CaO \text{ (mol.\%)} + MgO \text{ (mol.\%)}))$ 의 비는 0.5 이하; X mol.%의 Al_2O_3 , 여기서 X는 약 2 mol.% 이상 및 약 10 mol.% 이하; 및 Y mol.% 알칼리 산화물을 포함할 수 있고, 여기서 상기 알칼리 산화물은 약 9 mol.% 이상 및 약 15 mol.% 이하의 양으로 Na_2O 를 포함하며, Y:X의 비는 1 초과이고, 상기 유리 조성물은 붕소 및 붕소의 화합물이 없다.

[0057] 또 다른 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 약 74 mol.% 내지 약 78 mol.% SiO_2 ; 약 4 mol.% 내지 약 8 mol.% 알칼리 토 산화물, 여기서 알칼리 토 산화물은 MgO 및 CaO를 포함하고, $(CaO \text{ (mol.\%)} / (CaO \text{ (mol.\%)} + MgO \text{ (mol.\%)}))$ 의 비는 0.5 이하; X mol.%의 Al_2O_3 , 여기서 X는 약 4 mol.% 이상 및 약 8 mol.% 이하; 및 Y mol.% 알칼리 산화물을 포함할 수 있고, 여기서 상기 알칼리 산화물은 약 9 mol.% 이상 및 약 15 mol.% 이하의 양으로 Na_2O 를 포함하며, Y:X의 비는 1 초과이다.

[0058] 또 다른 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 약 74 mol.% 내지 약 78 mol.% SiO_2 ; CaO 및 MgO 모두를 포함하는 알칼리 토 산화물, 여기서 상기 알칼리 토 산화물은 약 0.1 mol.% 이상 및 약 1.0 mol.% 이하에서 CaO를 포함하고, $(CaO \text{ (mol.\%)} / (CaO \text{ (mol.\%)} + MgO \text{ (mol.\%)}))$ 의 비는 0.5 이하; X mol.%의 Al_2O_3 , 여기서 X는 약 2 mol.% 이상 및 약 10 mol.% 이하; 및 Y mol.% 알칼리 산화물을 포함할 수 있고, 여기서 상기 알칼리 산화물은 약 0.01 mol.% 내지 약 1.0 mol.% K_2O 를 포함하며, Y:X의 비는 1 초과이다.

[0059] 부가적으로, 유리 용기가 형성될 수 있는 유리 조성물의 구성 성분의 어떤 종들은 유리 형성 및 재형성 온도에서 휘발할 수 있어, 결과적으로, 유리 용기의 조성적 이질성 및 뒤이은 박리를 유도할 수 있다. 상기 유리 조성물의 형성 및 재형성 온도는 일반적으로 상기 유리 조성물이 약 200 poise 내지 약 20 kpoise 또는 약 1 kpoise 내지 약 10 kpoise의 범위에서 점도를 갖는 온도에 상응한다. 따라서, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기가 형성되는 유리 조성물은 약 200 poise 내지 약 50 kilopoise 범위의 점도에 상응하는 온도에서 휘발하는 종들을 형성하는 구성 성분이 없다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기가 형성되는 유리 조성물은 약 1 kilopoise 내지 약 10 kilopoise 범위의 점도에 상응하는 온도에서 휘발하는 종들을 형성하는 구성 성분이 없다.

[0060] 여기에 기재된 유리 조성물은 유리 원료 물질의 배치가 원하는 조성물을 갖도록 유리 원료 물질 (예를 들어, SiO_2 , Al_2O_3 , 알칼리 산화물, 알칼리 토 산화물 등의 분말)의 배치를 혼합시켜 형성된다. 그 후에, 유리 원료 물질의 배치는 유리 조성물을 형성하기 위해 나중에 냉각되고 고체화되는 용융 유리 조성물을 형성하도록 가열

된다. 고체화 동안 (즉, 상기 유리 조성물이 가소적으로 변형가능한 때), 상기 유리 조성물은 원하는 최종 형태로 유리 조성물을 형상화하기 위한 표준 형성 기술을 사용하여 형상화될 수 있다. 선택적으로, 상기 유리 조성물은, 시트, 튜브 등과 같은, 스톱 형태로 형상화될 수 있고, 나중에 재가열되고, 상기 유리 용기 (100)로 형성된다.

[0061] 여기에 기재된 유리 조성물은, 예를 들어, 시트, 튜브 등과 같이, 다양한 형태로 형상화될 수 있다. 그러나, 상기 유리 조성물의 화학적 내구성을 고려해 볼 때, 여기에 기재된 유리 조성물은 액체, 분말 등과 같은 약제학적 제제를 함유하기 위한 약제학적 포장의 형성에 사용하는데 특히 적절하다. 예를 들어, 여기에 기재된 유리 조성물은 바이알, 앰플, 카트리지, 주사기 몸체 및/또는 약제학적 제제를 저장하기 위한 어떤 다른 유리 용기와 같은 유리 용기를 형성하는데 사용될 수 있다. 더군다나, 이온 교환을 통해 유리 조성물을 화학적으로 강화시키는 능력은 이러한 약제학적 포장의 기계적 내구성을 개선시키는데 활용될 수 있다. 따라서, 적어도 하나의 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 약제학적 포장의 화학적 내구성 및/또는 기계적 내구성을 개선하기 위해 약제학적 포장에 혼입되는 것으로 이해되어야 한다.

[0062] 도 1을 참조하면, 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물에서 알칼리 산화물의 존재는 이온 교환에 의해 유리를 화학적으로 강화시키는 것을 용이하게 한다. 구체적으로는, 칼륨 이온, 나트륨 이온 등과 같은 알칼리 이온은 이온 교환을 용이하도록 충분한 이동성이 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 약 3 μm 이상 및 약 150 μm 까지의 층의 깊이를 갖는 압축 응력 층을 형성하도록 이온 교환가능하다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 10 μm 이상의 층의 깊이를 갖는 압축 응력 층을 형성하도록 이온 교환가능하다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 층의 깊이는 약 25 μm 이상 또는 약 50 μm 이상일 수 있다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 층의 깊이는 75 μm 이상 또는 100 μm 이상일 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 층의 깊이는 10 μm 이상 및 약 100 μm 이하일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 층의 깊이는 약 30 μm 이상 및 약 150 μm 이하일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 층의 깊이는 약 30 μm 이상 및 약 80 μm 이하일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 층의 깊이는 약 35 μm 이상 및 약 50 μm 이하일 수 있다. 상기 유리 용기의 표면 (즉, 외부 표면 (106) 및/또는 내부 표면 (104))에서 압축 응력은 약 200 MPa 이상이다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 압축 응력은 이온 교환 강화 후에 300 MPa 이상 또는 약 350 MPa 이상일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기의 표면에서 압축은 약 300 MPa 이상 및 약 750 MPa 이하일 수 있다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기의 표면에서 압축은 약 400 MPa 이상 또는 약 700 MPa 이하일 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기의 표면에서 압축은 약 500 MPa 이상 또는 약 650 MPa 이하일 수 있다.

[0063] 다양한 이온 교환 기술은 유리 용기 (100)에 원하는 압축 응력 및 층의 깊이를 달성하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기는 용융염 욕조에서 유리 용기를 함침시키고, 상기 유리의 더 작은 알칼리 이온을 염 욕조내의 더 큰 알칼리 이온으로 교환시키기 위해 미리결정된 시간 및 미리결정된 온도에서 상기 염 욕조에 유리 용기를 유지시켜 이온 교환 강화되고, 이에 의해 원하는 층의 깊이 및 압축 응력을 달성한다. 상기 염 욕조는 100% KNO_3 또는 KNO_3 및 NaNO_3 의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나의 구현 예에 있어서, 상기 용융염 욕조는 약 10%까지의 NaNO_3 를 갖는 KNO_3 를 포함할 수 있다. 상기 용융염 욕조의 온도는 350°C 이상 및 500°C 이하일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 용융염 욕조의 온도는 400°C 이상 및 500°C 이하일 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 용융염 욕조의 온도는 450°C 이상 및 475°C 이하일 수 있다. 상기 유리 용기는 원하는 층의 깊이 및 압축 응력을 달성하기 위하여 약 0.5 시간 이상 내지 약 30 시간 이하 또는 20 시간 이하로 용융염 욕조에 유지될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기는 4 시간 이상 및 약 12시간 이하 동안 용융염 욕조에서 유지될 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기는 5 시간 이상 및 약 8 시간 이하 동안 용융염 욕조에서 유지될 수 있다. 하나의 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기는 약 5 시간 이상 및 약 8 시간 이하의 기간 동안 약 400°C 이상 및 약 500°C 이하인 온도에서 100% KNO_3 를 포함하는 용융염 욕조에서 이온 교환될 수 있다.

[0064] 여기에 기재된 유리 용기는, 이온 교환 강화에 기인한 개선된 기계적 특징을 갖는 것에 부가적으로, (여기에 더욱 기재된 바와 같은) ISO 719 하에 HGB2 또는 HGB1의 내가수분해성 및/또는 ISO 720 하에 HGA2 또는 HGA1의 내가수분해성을 가질 수 있다. 여기에 기재된 몇몇 구현 예에 있어서, 유리 제품은 표면으로부터 유리 제품으로 25 μm 이상 또는 35 μm 이상의 층의 깊이로 확장하는 압축 응력 층을 가질 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 층의 깊이는 40 μm 이상 또는 50 μm 이상일 수 있다. 상기 유리 제품의 표면 압축 응력은 250 MPa 이상, 350 MPa 이상, 또는 400 MPa 이상일 수 있다. 여기에 기재된 유리 조성물은 전술된 바와 같은 유리

조성물의 향상된 알칼리 이온 확산율에 기인하여 종래의 유리 조성물보다 좀더 빠르고 및/또는 더 낮은 온도에서 전술된 층의 깊이 및 표면 압축 응력을 달성하는 것을 가능하게 한다. 예를 들어, 상기 층의 깊이 (즉, 25 μm 이상) 및 압축 응력 (즉, 250 MPa 이상)은 500°C 이하 또는 450°C 이하인 온도에서, 5 시간 이하, 또는 4.5 시간 이하의 시간 동안 100% KNO_3 (또는 KNO_3 및 NaNO_3 의 모두의 혼합 염) 용융염 욕조에 유리 제품을 이온 교환하여 달성될 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 층의 깊이 및 압축 응력을 달성하기 위한 시간은 4 시간 이하 또는 3.5 시간 이하일 수 있다. 이들 층의 깊이 및 압축 응력을 달성하기 위한 온도는 400°C 이하일 수 있다.

[0065] 이들 개선된 이온 교환 특징은 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물이 450°C 이하의 온도에서 약 16 $\mu\text{m}^3/\text{hr}$ 초과와 한계 확산율 또는 450°C 이하의 온도에서 20 $\mu\text{m}^3/\text{hr}$ 이상의 한계 확산율을 갖는 경우 달성될 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 한계 확산율은 450°C 이하의 온도에서 약 25 $\mu\text{m}^3/\text{hr}$ 이상 또는 450°C 이하인 온도에서 30 $\mu\text{m}^3/\text{hr}$ 일 수 있다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 한계 확산율은 450°C 이하의 온도에서 약 35 $\mu\text{m}^3/\text{hr}$ 이상 또는 450°C 이하의 온도에서 40 $\mu\text{m}^3/\text{hr}$ 일 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 한계 확산율은 450°C 이하의 온도에서 약 45 $\mu\text{m}^3/\text{hr}$ 이상 또는 450°C 이하의 온도에서 50 $\mu\text{m}^3/\text{hr}$ 일 수 있다.

[0066] 상기 유리 용기 (100)가 형성되는 유리 조성물은 일반적으로 약 525°C 이상 및 약 650°C 이하의 변형점을 가질 수 있다. 상기 유리는 또한 약 560°C 이상 및 약 725°C 이하의 어닐링 점 및 약 750°C 이상 및 약 960°C 이하의 연화점을 가질 수 있다.

[0067] 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 약 $70 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 미만 또는 약 $60 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 미만의 CTE를 갖는다. 이러한 더 낮은 CTE 값은 더 높은 CTE를 갖는 유리 조성물과 비교하여 열적 순환 또는 열적 응력 조건에 대한 유리의 생존가능성을 개선시킨다.

[0068] 더욱이, 상기 유리 용기 (100)가 형성될 수 있는 유리 조성물은 DIN 12116 표준, ISO 695 표준, ISO 719 표준, 및 ISO 720 표준에 의해 결정된 대로의, 분해에 대한 내성 및 화학적으로 내구성이 있다.

[0069] 상기 ISO 695 표준은 염기 용액에 위치된 경우 분해에 대한 유리의 내성의 측정이다. 간단히 말해서, 상기 ISO 695 표준은 측정되고, 그 다음 3 시간 동안 1M NaOH + 0.5M Na_2CO_3 의 비등 용액에 위치된 연마된 유리 샘플을 활용한다. 상기 샘플은 그 다음 상기 용액으로부터 제거되고, 건조되고, 다시 측정된다. 상기 염기성 용액에 노출 동안 유리 질량 손실은 더 큰 내구성을 나타내는 더 작은 수로 샘플의 염기 내구성의 측정이다. DIN 12116 표준에 따라, 상기 ISO 695 표준의 결과는 표면적 당 질량의 단위, 구체적으로 mg/dm^2 으로 보고된다. 상기 ISO 695 표준은 개별적인 부류로 나뉜다. 부류 A1은 75 mg/dm^2 까지의 중량 손실을 나타내고; 부류 A2는 75 mg/dm^2 내지 175 mg/dm^2 까지의 중량 손실을 나타내며; 및 부류 A3는 175 mg/dm^2 초과와 중량 손실을 나타낸다.

[0070] 상기 ISO 720 표준은 정제된, CO_2 -없는 물에서 분해에 대한 유리의 내성의 측정이다. 간단히 말하면, 상기 ISO 720 표준 프로토콜은 30분 동안 오토클레이브 조건 (121°C, 2 atm) 하에서 정제된, CO_2 -없는 물과 접촉하여 위치되는 으깨진 유리 알갱이를 활용한다. 상기 용액은 그 다음 희석 HCl로 중성 pH로 색측정법으로 적정된다. 중성 용액으로 적정하는데 요구된 HCl의 양은 그 다음 유리로부터 추출된 Na_2O 의 당량으로 전환되고, 더 큰 내구성을 나타내는 더 작은 값으로 유리의 중량 당 μg Na_2O 로 보고된다. 상기 ISO 720 표준은 개별적인 타입으로 나뉜다. 타입 HGA1은 시험된 유리의 그램 당 Na_2O 의 62 μg 까지의 추출된 당량을 나타내고; 타입 HGA2은 시험된 유리의 그램 당 Na_2O 의 62 μg 초과 및 527 μg 까지의 추출된 당량을 나타내며; 및 타입 HGA3은 시험된 유리의 그램 당 Na_2O 의 527 μg 초과 및 930 μg 까지의 추출된 당량을 나타낸다.

[0071] 상기 ISO 719 표준은 정제된, CO_2 -없는 물에 분해에 대한 유리의 내성의 측정이다. 간단히 말하면, 상기 ISO 719 표준 프로토콜은 30분 동안 1 기압에서 98°C의 온도에서 정제된, CO_2 -없는 물과 접촉하게 위치한 으깨진 유리 알갱이를 활용한다. 상기 용액은 그 다음 희석 HCl로 중성 pH로 색측정법으로 적정된다. 중성 용액으로 적정하는데 요구된 HCl의 양은 그 다음 유리로부터 추출된 Na_2O 의 당량으로 전환되고, 더 큰 내구성을 나타내는 더 작은 값으로 유리의 중량 당 μg Na_2O 로 보고된다. 상기 ISO 719 표준은 개별적인 타입으로 나뉜다. 타입 HGB1은 Na_2O 의 31 μg 까지의 추출된 당량을 나타내고; 타입 HGB2는 Na_2O 의 31 μg 초과 및 62 μg 까지의 추출된 당

량을 나타내며; 타입 HGB3은 Na_2O 의 62 μg 초과 및 264 μg 까지의 추출된 당량을 나타내고; 타입 HGB4는 Na_2O 의 264 μg 초과 및 620 μg 까지의 추출된 당량을 나타내며; 및 타입 HGB5는 Na_2O 의 620 μg 초과 및 1085 μg 까지의 추출된 당량을 나타낸다. 여기에 기재된 유리 조성물은 타입 HgB2의 ISO 719 내가수분해성을 갖거나, 또는 몇몇 구현 예에 있어서, 타입 HGB1 내가수분해성을 갖는다.

[0072]

여기에 기재된 유리 조성물은 이온 교환 강화 후에 적어도 부류 S2 또는 부류 S1의 내산성을 갖는 몇몇 구현 예와 함께 이온 교환 강화 전 및 후 모두에 DIN 12116에 따른 적어도 부류 S3의 내산성을 갖는다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물은 이온 교환 강화 후에 부류 S1의 내산성을 갖는 몇몇 구현 예와 함께 이온 교환 강화 전 및 후 모두에 적어도 부류 S2의 내산성을 가질 수 있다. 더욱이, 여기에 기재된 유리 조성물은 이온 교환 강화 후에 부류 A1 내염기성을 갖는 몇몇 구현 예와 함께 이온 교환 강화 전 및 후에 적어도 등급 A2의 ISO 695에 따른 내염기성을 갖는다. 여기에 기재된 유리 조성물은 또한 이온 교환 강화 전 및 후 모두에 타입 HGA1 내가수분해성을 갖는 몇몇 다른 구현 예 및 이온 교환 강화 후에 타입 HGA1 내가수분해성을 갖는 몇몇 구현 예와 함께 이온 교환 강화 전 및 후 모두에 ISO 720 타입 HgA2 내가수분해성을 갖는다. 여기에 기재된 유리 조성물은 타입 HgB2의 ISO 719 내가수분해성을 갖거나, 또는 몇몇 구현 예에 있어서 타입 HGB1 내가수분해성을 갖는다. DIN 12116, ISO 695, ISO 720 및 ISO 719에 따른 전술된 기준 분류를 참조하여, "적어도" 명시된 분류를 갖는 유리 조성물 또는 유리 제품은 상기 유리 조성물의 성능이 명시된 분류보다 우수하거나 또는 더 우수하다는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, "적어도 부류 S2"의 DIN 12116 내산성을 갖는 유리 제품은 S1 또는 S2의 DIN 12116 분류를 가질 수 있다.

[0073]

USP <660> 시험 및/또는 유럽 약전 3.2.1 시험을 참조하면, 여기에 기재된 유리 용기는 타입 1 화학적 내구성을 갖는다. 전술된 바와 같이, USP <660> 및 유럽 약전 3.2.1 시험은 으깨진 유리 알갱이 외에 온전한 유리 용기에 대해 수행되고, 이로써, USP <660> 및 유럽 약전 3.2.1 시험은 상기 유리 용기의 내부 표면의 화학적 내구성을 직접적으로 평가하는데 사용될 수 있다.

[0074]

상기 DIN 12116 표준, ISO 695 표준, ISO 719 표준 및 ISO 720 표준에 의해 결정된 대로의 분해에 대한 내성 및 화학적 내구성에 부가적으로, 여기에 기재된 유리 용기는 2013년 6월 7일자로 발명의 명칭이 "Delamination Resistant Glass Containers"로 출원된 미국 특허출원 제13/912,457호에 기재된 바와 같이, 형성된-대로의 조건에서 균질한 조성적 특징을 가지며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다. 이로써, 상기 유리 용기는 박리에 대한 개선된 내성을 나타낸다. 상기 유리 용기의 개선된 내박리성은, 인으로부터 형성된 종들과 같은, 휘발성 종들이 실질적으로 없는 유리 조성물들로부터 유리 용기를 형성시키는 것에 기인하여, 결과적으로, 상기 유리 용기의 두께를 통해 및 상기 유리 용기의 내부 표면에 걸쳐 모두 좀더 균질한 조성물 프로파일을 유도하는 것으로 믿어진다.

[0075]

도 1 및 2를 참조하면, 여기에 기재된 유리 용기는 벽, 헐 및 바닥 부분 각각에서 유리체 (102)의 두께를 통해 균질한 조성물을 갖는다. 구체적으로는, 도 2는 유리 용기 (100)의 벽 부분 (110)의 부분적인 단면을 개략적으로 나타낸다. 상기 유리 용기 (100)의 유리체 (102)는 (도 2에서 D_{LR1} 로 표시된) 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104) 약 10 nm 아래로부터 벽 부분 (110)의 두께로 상기 유리 용기의 내부 표면 (104)로부터 깊이 D_{LR2} 까지 확장하는 내부 영역 (160)을 갖는다. 상기 내부 표면 (104) 약 10 nm 아래로 확장하는 내부 영역은 실험적인 가공물에 기인하여 표면 초기 5-10 nm 아래에 조성물과 차별화된다. DSIMS 분석의 시작에서, 초기 5-10 nm는 세 가지 문제 때문에 분석에 포함되지 않는다: 우발적인 탄소의 결과로서 표면으로부터 이온의 가변적 스퍼터링 속도, 상기 가변적 스퍼터링 속도에 기인한 일부에서 정지 상태 전하의 확립, 및 정지 상태 스퍼터링 조건을 확립하는 동안 종의 혼합. 결과적으로, 상기 분석의 처음 두 데이터 포인트들은, 도 25a, 25b 및 26의 대표적인 그래프에 나타난 바와 같이, 배제된다. 따라서, 상기 내부 영역 (160)은 $D_{LR2}-D_{LR1}$ 과 동일한 두께 T_{LR} 를 갖는 것으로 이해되어야 한다. 상기 내부 영역 내에 유리 조성물은, 상기 유리 용기의 내부 부피에 함유된 용액에 장기 간 노출된 후에 상기 유리체의 박리를 방지하기 위해 충분한, 상기 내부 영역의 두께 T_{LR} 과 함께, 지속적인 층 균질성을 갖는다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 두께 T_{LR} 는 적어도 약 100 nm이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 두께 T_{LR} 는 적어도 약 150 nm이다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 두께 T_{LR} 는 적어도 약 200 nm 또는 약 250 nm이다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 두께 T_{LR} 는 적어도 약 300 nm 또는 약 350 nm이다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 두께 T_{LR} 는 적어도 약 500 nm이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내부 영역 (160)은 적어도 약 1 μm 또는 적어도 약 2 μm 의 두께 T_{LR} 로 확장될 수 있다.

- [0076] 상기 내부 영역이 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104) 10 nm 아래로부터 벽 부분 (110)의 두께로 상기 유리 용기의 내부 표면 (104)으로부터 깊이 D_{LR2} 까지 확장하는 것으로 상기에서 여기에 기재되지만, 다른 구현 예들은 가능한 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 전술된 실험적인 가공물에도 불구하고, 상기 지속적인 층 균질성을 갖는 내부 영역은 상기 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104)으로부터 벽 부분의 두께로 실제로 확장될 수 있는 것으로 가정된다. 따라서, 몇몇 구현 예에 있어서, 두께 T_{LR} 는 내부 표면으로부터 깊이 D_{LR2} 까지 확장될 수 있다. 이들 구현 예에 있어서, 상기 두께 T_{LR} 는 적어도 약 100 nm일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 두께 T_{LR} 는 적어도 약 150 nm이다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 두께 T_{LR} 는 적어도 약 200 nm 또는 약 250 nm이다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 두께 T_{LR} 는 적어도 약 300 nm 또는 약 350 nm이다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 두께 T_{LR} 는 적어도 약 500 nm이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내부 영역 (160)은 적어도 약 1 μ m 또는 적어도 약 2 μ m의 두께 T_{LR} 로 확장될 수 있다.
- [0077] 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 문구 "지속적인 층 균질성"은 상기 내부 영역에서 유리 조성물의 구성 성분 (예를 들어, SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , 등)의 농도가 상기 유리 용기 내에 함유된 용액에 장기간 노출시 상기 유리체의 박리를 결과할 수 있는 양에 의해 상기 유리체의 두께의 중간점에서 (즉, 내부 표면 (104) 및 외부 표면 (106)) 사이의 유리체를 균일하게 이등분하는 중간점 선 MP를 따른 점에서) 동일한 구성 성분의 농도를 변화시키지 않는 것을 의미한다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 유리체의 내부 영역에서 지속적인 층 균질성은 내부 영역 (160)에 유리 조성물의 구성 성분 각각의 층 농도의 극값 (extrema) (즉, 최대값 또는 최소값)이, 유리 용기 (100)가 형성된-대로의 조건인 경우, 상기 유리체의 두께의 중간점에서 동일한 구성 성분의 약 80% 이상 및 약 120% 이하인 정도이다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리체의 내부 영역에 지속적인 층 균질성은 내부 영역 (160)에 유리 조성물의 구성 성분 각각의 층 농도의 극값이 상기 유리 용기 (100)가, 형성된-대로의 조건인 경우, 상기 유리체의 두께의 중간점에 동일한 구성 성분의 약 90% 이상 및 약 110% 이하인 정도이다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 유리체의 내부 영역에서 지속적인 층 균질성은 내부 영역 (160)에 유리 조성물의 구성 성분 각각의 층 농도의 극값이 상기 유리 용기 (100)가, 형성된-대로의 조건인 경우, 상기 유리체의 두께의 중간점에 동일한 구성 성분의 약 92% 이상 및 약 108% 이하인 정도이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 지속적인 층 균질성은 약 2 mol.% 미만의 양으로 존재하는 유리 조성물의 구성 성분을 배제한다.
- [0078] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "형성된-대로의 조건"은, 상기 유리 용기가 유리 스톱으로부터 형성된 후이지만, 상기 용기가 이온 교환 강화, 코팅, 암모늄 실레이트 처리, 등과 같은, 어떤 부가적인 공정 단계에 노출되기 전에 상기 유리 용기 (100)의 조성물을 의미한다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 유리 조성물에서 구성 성분의 층 농도는 동적 이차 이온 질량 분광법 (dynamic secondary ion mass spectroscopy)을 사용하여 관심의 지역에서 유리체의 두께를 통해 조성물 샘플을 수집하여 결정된다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 조성물 프로파일은 유리체 (102)의 내부 표면 (104)의 지역으로부터 샘플링된다. 상기 샘플 지역은 1 mm의 최대 면적을 갖는다. 이러한 기술은 상기 샘플 지역에 대한 상기 유리체의 내부 표면으로부터의 깊이의 함수에 따른 유리체 종들의 조성적 프로파일을 산출한다.
- [0079] 전술된 바와 같은 지속적인 층 균질성을 갖는 유리 용기를 형성하는 것은, 일반적으로 박리에 대한 유리 용기의 내성을 개선시킨다. 구체적으로는, 조성물에서 균질한 내부 영역을 제공 (즉, 상기 내부 영역에서 구성 성분의 농도의 극값이 상기 유리체의 두께의 중간점에서 동일한 구성 성분의 $\pm 20\%$ 이내임)은, 침출에 민감할 수 있는 유리 조성물의 구성 성분의 국지화된 농도를 피하고, 결과적으로, 이들 구성 성분이 상기 유리 표면으로부터 침출되는 경우에 유리 용기의 내부 표면으로부터 유리 입자의 손실을 완화시킨다.
- [0080] 여기에 기재된 바와 같이, 형성된-대로의 조건의 용기는, 상기 유리체의 내부 표면에 적용된 무기 및/또는 유기 코팅을 포함하는, 코팅이 없다. 따라서, 상기 유리 용기의 몸체는 몸체의 내부 표면으로부터 적어도 250 nm 또는 적어도 300 nm의 깊이로 확장하는 실질적으로 일원화된 조성물로부터 형성되는 것으로 이해되어야 한다. 용어 "일원화된 조성물"은 내부 표면으로부터 몸체의 두께로 적어도 250 nm 또는 적어도 300 nm의 깊이까지 확장하는 유리의 몸체의 일부가 같거나 다른 조성물의 또 다른 물질에 적용된 코팅 물질과 비교하여 단일 조성물의 물질인 사실을 의미한다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 용기의 몸체는 단일 유리 조성물로부터 구성될 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 용기의 몸체는 몸체의 내부 표면이 내부 표면으로부터 적어도 250 nm 또는 적어도 300 nm의 깊이로 확장하는 일원화된 조성물을 갖도록 적층 유리로 구성될 수 있다. 상기 유리 용기는, 전술된 바와 같이, 내부 표면에서, 또는 내부 표면 10 nm 아래로부터, 적어도 100 nm의 깊이로 확장하는 내부 영역을 포함할 수 있다. 이러한 내부 영역은 지속적인 층 균질성을 가질 수 있다.

- [0081] 도 1 및 3을 참조하면, 여기에 기재된 유리 용기는 상기 벽, 헐, 및 바닥 부분들을 포함하는, 유리체 (102)의 내부 표면 (104)에 걸쳐 균질한 표면 조성물을 가질 수 있다. 도 3은 상기 유리 용기 (100)의 벽 부분 (110)의 부분 단면을 개략적으로 나타낸다. 상기 유리 용기 (100)는 유리 용기의 전체 내부 표면에 걸쳐 확장하는 표면 영역 (165)를 갖는다. 상기 표면 영역 (165)은 상기 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104)로부터 외부 표면으로 향하는 유리체 두께로 확장하는 깊이 D_{SR} 를 갖는다. 따라서, 상기 표면 영역 (165)은 깊이 D_{SR} 과 동일한 두께 T_{SR} 를 갖는 것으로 이해되어야 한다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 표면 영역은 상기 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104)로부터 적어도 약 10 nm의 깊이 D_{SR} 로 확장한다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 표면 영역 (165)은 적어도 약 50 nm의 깊이 D_{SR} 로 확장될 수 있다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 표면 영역 (165)은 약 10 nm 내지 약 50 nm의 깊이 D_{SR} 로 확장될 수 있다. 따라서, 상기 표면 영역 (165)은 상기 내부 영역 (160)보다 더 얇은 깊이로 확장하는 것으로 이해되어야 한다. 상기 표면 영역의 유리 조성물은, 상기 내부 영역의 깊이 D_{SR} 과 함께, 상기 유리 용기의 내부 부피에 함유된 용액에 장기간 노출 후에 유리체의 박리를 방지하기에 충분한, 지속적인 표면 균질성을 갖는다.
- [0082] 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 문구 "지속적인 표면 균질성"은 표면 영역에서 이산 점 (discrete point)에서 유리 조성물의 구성 성분 (예를 들어, SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , 등)의 농도가 상기 유리 용기 내에 함유된 용액에 장기간 노출시 유리체의 박리를 결과하는 양에 의해 상기 표면 영역에 어떤 제2 이산 점에서 동일한 구성 성분의 농도가 변화하지 않는다는 것을 의미한다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 표면 영역에서 지속적인 표면 균질성은, 상기 유리 용기의 내부 표면 (104)상에 이산 점에 대하여, 이산 점에서 표면 영역 (165)에 구성 성분 각각의 표면 농도의 극값 (즉, 최소값 또는 최대값)이, 상기 유리 용기 (100)가 형성된-대로의 조건인 경우, 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104)상에 어떤 제2 이산 점에 표면 영역 (165)에서 동일한 구성 성분의 약 70% 이상 및 약 130% 이하인 정도이다. 예를 들어, 도 3은 벽 부분 (110)의 내부 표면 (104) 상에 세 개의 이산 점 (A, B, 및 C)를 나타낸다. 각각의 점은 적어도 약 3 mm 만큼 인접점 (adjacent point)으로부터 떨어진다. 점 "A"의 표면 영역 (165)에서 구성 성분 각각의 표면 농도의 극값은 점 "B" 및 "C"의 표면 영역 (165)에서 동일한 구성 성분의 약 70% 이상 및 약 130% 이하이다. 상기 용기의 헐 부분을 참조하는 경우, 상기 이산 점은, 바이알의 반경 및 측벽의 높이 (즉, 바이알의 측벽에서 측벽이 전환되는 점)에 의해 제한된 점들 사이의 거리인, 용기의 바닥 부분에 따라 및 용기의 벽 부분에 따라 헐의 정점 (apex)으로부터 적어도 3 mm 위치된 인접점과 헐의 정점에서 대략 중심일 수 있다.
- [0083] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 표면 영역에 지속적인 표면 균질성은, 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104) 상에 어떤 이산 점에 대한 표면 영역 (165)에서 유리 조성물의 구성 성분 각각의 표면 농도의 극값이, 상기 유리 용기 (100)가 형성된-대로의 조건인 경우, 상기 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104) 상에 어떤 제2 이산 점의 표면 영역 (165)에서 동일한 구성 성분의 약 75% 이상 및 약 125% 이하인 정도이다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 표면 영역에 지속적인 표면 균질성은, 상기 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104) 상에 어떤 이산 점에 대해 표면 영역 (165)에서 유리 조성물의 구성 성분 각각의 표면 농도의 극값이, 상기 유리 용기 (100)가 형성된-대로의 조건인 경우, 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104) 상에 어떤 제2 이산 점의 표면 영역 (165)에서 동일한 구성 성분의 약 80% 이상 및 약 120% 이하인 정도이다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 표면 영역에 지속적인 표면 균질성은 상기 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104) 상에 어떤 이산 점에 대한 표면 영역 (165)에서 유리 조성물의 구성 성분 각각의 표면 농도의 극값이, 상기 유리 용기 (100)가 형성된-대로의 조건인 경우, 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104) 상에 어떤 제2 이산 점의 표면 영역 (165)에서 동일한 구성 성분의 약 85% 이상 및 약 115% 이하인 정도이다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 표면 영역에서 유리 조성물의 구성 성분의 표면 농도는 광전자 분광법 (photoelectron spectroscopy)에 의해 측정된다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 표면 영역에서 지속적인 표면 균질성은 약 2 mol.% 미만의 양으로 존재하는 유리 조성물의 구성 성분을 배제한다.
- [0084] 상기 표면 영역 (165)에서 유리 구성 성분의 표면 농도의 균질성은 일반적으로 상기 유리 용기 (100)의 내부 표면 (104)로부터 유리 입자를 박리 및 탈피시키는 유리 조성물의 성향의 지표이다. 상기 유리 조성물이 상기 표면 영역 (105)에 지속적인 표면 균질성을 갖는 경우 (즉, 내부 표면 (104) 상에 이산 점의 표면 영역 (165)에서 유리 구성 성분의 표면 농도의 극값이 내부 표면 (104) 상에 어떤 제2 이산 점의 표면 영역 (165)에서 동일한 구성 성분의 $\pm 30\%$ 이내인 경우), 상기 유리 조성물은 박리에 대한 개선된 내성을 갖는다.
- [0085] 여기에 기재된 유리 용기는 지속적인 층 균질성 및/또는 지속적인 표면 균질성을 갖고, 이의 각각은 박리에 대

한 유리 용기의 내성을 증가시키는 것으로 이해되어야 한다. 상기 지속적인 층 균질성 및/또는 지속적인 표면 균질성은 유리 용기의 측벽 부분에서 뿐만 아니라 유리 용기의 헐 및 바닥 부분에도 존재하여, 내부 부피의 경계를 나타내는 유리 용기의 표면이 박리에 대해 내성을 갖는다.

[0086]

전술된 바와 같이, 박리는 용액에 연장된 노출 후에 유리 용기 내에 함유된 용액으로 실리카-풍부 유리 플레이크의 방출을 결과할 수 있다. 따라서, 박리에 대한 내성은 특정 조건 하에서 용액에 노출 후에 유리 용기 내에 함유된 용액에 존재하는 유리 미립자의 수를 특징으로 할 수 있다. 박리에 대한 유리 용기의 장기간 내성을 평가하기 위하여, 가속화된 박리 시험은 활용된다. 상기 시험은 이온 교환 및 이온 교환되지 않은 유리 용기 모두에서 수행된다. 상기 시험은 1 분 동안 실온에서 유리 용기를 세척하는 단계 및 1 시간 동안 약 320℃에서 용기를 발열성 물질 제거시키는 단계로 이루어진다. 그 이후 물에 pH 10인 20 mM 글리신의 용액은 80-90% 채워서 유리 용기에 위치되고, 상기 유리 용기는 밀봉되며, 100 ℃로 빠르게 가열하고, 그 다음 2 기압의 압력에서 1 deg/min의 램프 속도로 100 ℃에서 121℃로 가열된다. 상기 유리 용기 및 용액은 60 분 동안 이 온도에서 유지되고, 0.5 deg./min의 속도로 실온으로 냉각되고, 상기 가열 순환 및 유지는 반복된다. 상기 유리 용기는 그 다음 50℃로 가열되고, 상승된 온도 조건 동안 10일 이상 유지된다. 가열 후, 상기 유리 용기는, 상기 유리 용기의 내부 표면에 약하게 부착된 어떤 플레이크 또는 입자를 제거하기 위해, 적층된 타일 바닥과 같은, 단단한 표면 상으로 적어도 18"의 거리로부터 낙하된다. 상기 낙하의 거리는 충격시 파단으로부터 더 큰 크기의 바이알을 방지하기에 적절하게 조정될 수 있다.

[0087]

그 이후, 상기 유리 용기에 함유된 용액은 용액의 리터 당 존재하는 유리 입자의 수를 결정하기 위해 분석된다. 구체적으로는, 상기 유리 용기로부터 용액은 5 mL에 대해 10-15 초 내에 필터를 통해 용액을 뽑아내기 위해 진공 흡입기에 부착된 Millipore Isopore Membrane 필터 (부품 #AP(100)2500 및 #M000025a0를 갖는 어셈블리에 유지된 Millipore #ATTP02500)의 중심 상에 직접 붓는다. 그 이후, 또 다른 5 mL의 물은 필터 매체로부터 버퍼 잔류물을 제거하기 위해 린스(rinse)로 사용된다. 미립자 플레이크는 그 다음 광현미경 및 디지털 사진의 편더멘탈로부터 "Differential interference contrast (DIC) microscopy and modulation contrast microscopy" from Fundamentals of light microscopy and digital imaging. New York: Wiley-Liss, pp 153-168에 기재된 바와 같은 반사 모드에서 미분 간섭 현미경 (differential interference contrast microscopy) (DIC)에 의해 계산된다. 상기 시계 (field of view)는 대략 1.5 mm X 1.5 mm으로 설정되고, 50 micron 보다 더 큰 입자는 수동으로 계산된다. 사진들 사이에 중첩이 없는 3 X 3 패턴에서 각각 필터 막의 중심에 만들어진 9 번의 이러한 측정이 있다. 만약 상기 필터 매체의 더 큰 면적이 분석된다면, 결과는 등가 면적 (즉, 20.25 mm²)에 대해 명목화될 수 있다. 상기 광학 현미경으로부터 수집된 사진들은 존재하는 유리 플레이크의 수를 계산하고, 측정하기 위해 사진 분석 프로그램 (Media Cybernetic's ImagePro Plus version 6.1)으로 조사된다. 이것은 다음과 같이 달성된다: 단순한 흑백 분할에 의해 배경 외에 어둡게 나타난 사진 내에 모든 특색은 강조되고; 25 micrometer를 초과하는 길이를 갖는 모든 강조된 특색의 길이, 폭, 면적, 및 둘레는 그 다음 측정되며; 어떤 명백한 비-유리 입자는 그 다음 상기 데이터로부터 제거되고; 상기 측정 데이터는 그 다음 스프레드시트 (spreadsheet)로 내보내진다. 그 다음, 길이가 25 micrometer를 초과하고 배경보다 더 밝은 모든 특색은 추출되고 측정되며; 25 micrometer 초과 길이를 갖는 모든 강조된 특색의 X-Y 종횡비 (aspect ratio)는 측정되고; 어떤 명백한 비-유리 입자는 데이터로부터 제거되며; 및 측정 데이터는 상기 스프레드시트로 이전에 보내진 데이터에 첨부된다. 상기 스프레드시트 내에 데이터는 그 다음 특색 길이에 의해 분류되고, 크기에 따라 저장통 (bins)으로 나뉜다. 보고된 결과는 길이가 50 micrometer를 초과하는 특색에 대한 것이다. 각각의 이들 그룹은 그 다음 계산되고, 상기 계산은 각각의 샘플에 대해 기록한다.

[0088]

용액의 최소 100 mL는 시험된다. 이로써, 복수의 작은 용기로부터 용액은 100 mL에 용액의 총 양을 가져오도록 수집될 수 있다. 10 mL 초과 부피를 갖는 용기에 대하여, 상기 시험은 동일한 공정 조건 하에서 동일한 유리 조성물로부터 형성된 10 개의 용기의 시험을 위해 반복되고, 상기 입자 계산의 결과는 평균 입자 계산을 결정하기 위해 10 개의 용기에 대해 평균을 구한다. 선택적으로, 작은 용기의 경우에 있어서, 상기 시험은 10 개의 바이알의 시험에 대해 반복되고, 이의 각각은 분석되며, 상기 입자 계산은 시험당 평균 입자 계산을 결정하기 위해 다중 시험에 걸쳐 평균을 구한다. 다중 용기에 걸친 입자 계산을 평균내는 것은 개별적 용기의 박리 거동에서 잠재적인 변화의 이유가 된다. 표 1은 시험을 위한 용기의 수 및 샘플 부피의 몇몇 비-제한 실시 예의 요약이다:

표 1

[0089]

대표적인 시험 건본의 표

명목상 바이알 용량 (mℓ)	바이알 최대 부피 (mℓ)	바이알당 최소 용액 (mℓ)	시험에서 바이알의 수	시험의 수	시험된 총 용액 (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

[0090]

전술된 시험은 용액 및 유리 사이에 반응의 결과로서 유리 용기에 담겨진 용액으로부터 침전되는 입자 또는 형성 공정으로부터 용기에 존재하는 떠돌이 입자들이 아닌 박리에 기인하여 유리 용기의 내부 벽으로부터 탈피된 입자를 확인하기 위해 사용되는 것으로 이해되어야 한다. 구체적으로는, 박리 입자는 상기 입자의 종횡비 (즉, 입자의 두께에 대한 입자의 최대 길이의 비, 또는 최대 및 최소 치수의 비)에 기초하여 떠돌이 유리 입자와 차별화될 수 있다. 박리는 불규칙한 모양인 미립자 플레이크 또는 박막층 (lamellae)을 생산하고, 통상적으로 약 50 μm 초과이지만 종종 약 200 μm 를 초과하는 최대 길이를 갖는다. 상기 플레이크의 두께는 약 100 nm 초과이고, 약 1 μm 만큼 클 수 있다. 따라서, 상기 플레이크의 최소 종횡비는 통상적으로 약 50 초과이다. 상기 종횡비는 약 100 초과일 수 있고, 가끔 약 1000 초과일 수 있다. 반대로, 떠돌이 유리 입자는 일반적으로 약 3 미만인 낮은 종횡비를 가질 것이다. 따라서, 박리로부터 결과하는 입자는 현미경으로 관찰 동안 종횡비에 기초하여 떠돌이 입자와 차별화될 수 있다. 다른 보통 비-유리 입자들은 털, 섬유, 금속 입자, 플라스틱 입자, 및 다른 오염원을 포함하고, 따라서 검사 동안 배제된다. 상기 결과의 입증은 시험된 용기의 내부 영역을 평가하여 달성될 수 있다. 관찰시, Journal of Pharmaceutical Sciences 101(4), 2012, pages 1378-1384로부터 "Nondestructive Detection of Glass Vial Inner Surface Morphology with Differential Interference Contrast Microscopy"에 기재된 바와 같은, 스킨 부식/피팅/플레이크 제거의 증거는 논의된다.

[0091]

여기에 기재된 구현 예에 있어서, 가속화된 박리 시험 후에 존재하는 입자의 수는 시험된 바이알의 세트에 대한 박리 지수를 확립하는데 활용될 수 있다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 가속화된 박리 시험 후에 시험당 약 50을 초과하는 종횡비 및 약 50 μm 의 최소 길이를 갖는 10 미만의 유리 입자를 평균으로 하는 유리 용기의 시험은 박리지수 10을 갖는 것으로 고려된다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 가속화된 박리 시험 후에 시험당 약 50 초과 종횡비 및 약 50 μm 의 최소 길이를 갖는 9 미만의 유리 입자를 평균으로 하는 유리 용기의 시험은 박리지수 9를 갖는 것으로 고려된다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 가속화된 박리 시험 후에 시험당 약 50 초과 종횡비 및 약 50 μm 의 최소 길이를 갖는 8 미만의 유리 입자를 평균으로 하는 유리 용기의 시험은 박리지수 8을 갖는 것으로 고려된다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 가속화된 박리 시험 후에 시험당 약 50 초과 종횡비 및 약 50 μm 의 최소 길이를 갖는 7 미만의 유리 입자를 평균으로 하는 유리 용기의 시험은 박리지수 7을 갖는 것으로 고려된다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 가속화된 박리 시험 후에 시험당 약 50 초과 종횡비 및 약 50 μm 의 최소 길이를 갖는 6 미만의 유리 입자를 평균으로 하는 유리 용기의 시험은 박리지수 6을 갖는 것으로 고려된다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 가속화된 박리 시험 후에 시험당 약 50 초과 종횡비 및 약 50 μm 의 최소 길이를 갖는 5 미만의 유리 입자를 평균으로 하는 유리 용기의 시험은 박리지수 5를 갖는 것으로 고려된다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 가속화된 박리 시험 후에 시험당 약 50 초과 종횡비 및 약 50 μm 의 최소 길이를 갖는 4 미만의 유리 입자를 평균으로 하는 유리 용기의 시험은 박리지수 4를 갖는 것으로 고려된다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 가속화된 박리 시험 후에 시험당 약 50 초과 종횡비 및 약 50 μm 의 최소 길이를 갖는 3 미만의 유리 입자를 평균으로 하는 유리 용기의 시험은 박리지수 3을 갖는 것으로 고려된다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 가속화된 박리 시험 후에 시험당 약 50 초과 종횡비 및 약 50 μm 의 최소 길이를 갖는 2 미만의 유리 입자를 평균으로 하는 유리 용기의 시험은 박리지수 2를 갖는 것으로 고려된다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 가속화된 박리 시험 후에 시험당 약 50 초과 종횡비 및 약 50 μm 의 최소 길이를 갖는 1 미만의 유리 입자를 평균으로 하는 유리 용기의 시험은 박리지수 1을 갖는 것으로 고려된다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 가속화된 박리 시험 후에 시험당 약 50 초과 종횡비 및 약 50 μm 의 최소 길이를 갖는 0 미만의 유리 입자를 평균으로 하는 유리 용기의 시험은 박리지수 0을 갖는 것으로 고려된다.

것으로 고려된다. 따라서, 상기 박리 지수가 낮출수록, 박리에 대한 유리 용기의 내성을 더 우수한 것으로 이해되어야 한다. 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기는 10 이하의 박리 지수 (예를 들어, 3, 2, 1, 또는 0의 박리 지수)를 갖는다.

[0092] 전술된 특징 (즉, 두께를 통하고 내부 표면에 걸쳐 균질한 조성물 뿐만 아니라 박리에 대한 내성)을 갖는 유리 용기는 상기 유리 조성물의 구성 성분이 원하는 용기 모양으로 유리 스톡으로부터 유리 용기를 재형성하는데 요구된 온도에서 상대적으로 낮은 증기압을 갖는 종들 (즉, 낮은 휘발성을 갖는 종들) 형성하는 유리 조성물로부터 유리 용기를 형성시켜 얻어진다. 이들 구성 성분이 재형성 온도에서 상대적으로 낮은 증기압을 갖는 종들을 형성하기 때문에, 상기 구성 성분은 상기 유리의 표면으로부터 휘발 및 증발할 가능성이 적고, 이에 의해 상기 유리 용기의 내부에 걸쳐 및 상기 유리 용기의 두께를 통해 조성적으로 균질한 표면을 갖는 유리 용기를 형성한다.

[0093] 상기 DIN 12116 표준, ISO 695 표준, ISO 719 표준 및 ISO 720 표준에 의해 결정된 대로의 분해에 대한 내성 및 화학적으로 내구성 및 개선된 내박리성에 부가적으로, 여기에 기재된 유리 용기는 또한 마찰 손상에 대해 유리 용기의 내성을 개선하는 내열성 코팅을 포함한다. 상기 코팅은 상승된 온도에서 열적으로 안정하고, 이로써, 충전 전에 상승된 온도 공정을 수행하는 약제학적 포장상에 사용하기에 적절하다.

[0094] 도 1 및 4를 참조하면, 상기 내열성 코팅 (120)은 상기 유리 용기 (100)의 외부 표면 (106) 상에 위치된다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)은 상기 유리 용기 (100)의 외부 표면 (106)과 직접 접촉하는 커플링체 층 (180)을 포함할 수 있고, 상기 커플링체 층 (180)과 직접 접촉한 저-마찰층 (170)을 더욱 포함할 수 있다. 그러나, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)은 커플링체 층 (180)을 포함하지 않을 수 있고, 상기 저-마찰층 (170)은 상기 유리 용기 (100)의 외부 표면 (106)과 직접 접촉될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)은 2013년 2월 28일자로, 발명의 명칭이 "Glass Articles With Low Friction Coatings"으로 출원된 미국 특허출원 제13/780,740호에 기재된 바와 같은 코팅이고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0095] 일반적으로, 내열성 코팅은 약제학적 포장로서 사용될 수 있는 용기와 같은, 유리 제품의 표면에 적용될 수 있다. 상기 내열성 코팅은 감소된 마찰 계수 및 증가된 내손상성과 같은 코팅된 유리 제품에 대한 유리한 특성을 제공할 수 있다. 상기 감소된 마찰 계수는 유리에 대한 마찰 손상을 완화시켜 유리 제품의 개선된 강도 및 내구성을 부여할 수 있다. 더욱이, 상기 내열성 코팅은, 예를 들어, 발열성 물질 제거, 오토클레이브 등과 같은, 약제 패키지에 활용된 전-포장 및 포장 동안 경험되는 것과 같은, 상승된 온도 및 다른 조건에 노출된 후에 전술된 개선된 강도 및 내구성 특징을 유지할 수 있다. 따라서, 상기 내열성 코팅 및 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 제품은 열적으로 안정하다.

[0096] 상기 내열성 코팅은 일반적으로 실란과 같은, 커플링체, 및 폴리이미드와 같은, 중합체 화학 조성물을 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 커플링체는 상기 유리 제품의 표면에 위치한 커플링체 층에 배치될 수 있고, 상기 중합체 화학 조성물은 상기 커플링체 층 상에 배치된 저-마찰 층에 배치될 수 있다. 따라서, 상기 저-마찰층은 중합체 화학 조성물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 커플링체 및 중합체 화학 조성물은 내열성 코팅을 형성하기 위해 단일 층에 혼합될 수 있다.

[0097] 도 1은 내열성 코팅 (120)을 갖는 유리 용기 (100)의 단면을 개략적으로 나타낸다. 상기 내열성 코팅 (120)은 유리체 (102)의 외부 표면 (106)의 적어도 일부에 위치된다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)은 상기 유리체 (102)의 전체 외부 표면 (106)상에 실질적으로 위치될 수 있다. 상기 내열성 코팅 (120)은 유리체 (102) 및 내열성 코팅 (120)의 계면에서 외면 (122) 및 유리체 접촉 표면 (124)을 갖는다. 상기 내열성 코팅 (120)은 외부 표면 (106)에서 유리체 (102)에 결합될 수 있다.

[0098] 도 1 및 4를 참조하면, 하나의 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)은 이중-층 구조를 포함한다. 도 4는 유리 용기 (100)의 단면을 나타내고, 여기서 상기 내열성 코팅은 저-마찰층 (170) 및 커플링체 층 (180)을 포함한다. 중합체 화학 조성물은 저-마찰층 (170)에 함유될 수 있고, 커플링체는 커플링체 층 (180)에 함유될 수 있다. 상기 커플링체 층 (180)은 상기 벽 부분 (110)의 외부 표면 (106)과 직접 접촉될 수 있다. 상기 저-마찰층 (170)은 커플링체 층 (180)과 직접 접촉될 수 있고, 내열성 코팅 (120)의 외면 (122)을 형성할 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 커플링체 층 (180)은 벽 부분 (110)에 결합되고, 상기 저-마찰층 (170)은 계면에서 커플링체 층 (180)에 결합된다. 그러나, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)은 커플링체를 포함하지 않을 수 있고, 상기 중합체 화학 조성물은 상기 벽 부분 (110)의 외부 표면 (106)과 직접 접촉하여 저-마찰층 (170)에 배치될 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 중합체 화학 조성물 및 커플링체는 실질적인

로 단일 층에 혼합될 수 있다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 저-마찰층은, 상기 저-마찰층 (170)이 상기 유리 용기 (100)의 커플링제 층 (180) 및 벽 부분 (110)와 대하여 외층에 있는 것을 의미하는, 커플링제 층에 걸쳐 배치될 수 있다. 여기에 사용된 바와 같이, 제2 층에 "걸쳐" 배치된 제1 층은 상기 제1 층이 상기 제2 층과 직접 접촉될 수 있거나, 또는 상기 제1 및 제2 층 사이에 배치된 제3 층과 같이, 상기 제2 층으로부터 분리되는 것을 의미한다.

[0099] 도 5를 참조하면, 하나의 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)은 상기 커플링제 층 (180) 및 상기 저-마찰층 (170) 사이에 배치된 계면 층 (190)을 더욱 포함할 수 있다. 상기 계면 층 (190)은 커플링제 층 (180)의 화학 조성물 중 하나 이상과 결합된 저-마찰층 (170)의 하나 이상의 화학 조성물을 포함할 수 있다. 이러한 구현 예에 있어서, 상기 커플링제 층 및 저-마찰층의 계면은 계면 층 (190)을 형성하고, 여기서 결합은 상기 중합체 화학 조성물 및 상기 커플링제 사이에서 일어난다. 그러나, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 커플링제 층 (180) 및 저-마찰층 (170)의 계면에 주목가능한 층이 없을 것이고, 여기서 상기 중합체 및 커플링제는 도 4를 참조하여 기재된 바와 같이 서로 화학적으로 결합되는 것으로 이해되어야 한다.

[0100] 상기 유리체 (102)에 적용된 내열성 코팅 (120)은 약 100 μm 미만 또는 약 1 μm 이하의 두께를 가질 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)의 두께는 약 100 nm 두께 이하일 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)은 약 90 nm 미만 두께, 약 80 nm 미만 두께, 약 70 nm 미만 두께, 약 60 nm 미만 두께, 약 50 nm 미만, 또는 약 25 nm 미만 두께일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)은 상기 유리체 (102)의 전체에 걸쳐 균질한 두께가 아닐 수 있다. 예를 들어, 상기 유리 용기 (100)는 내열성 코팅 (120)을 형성하는 하나 이상의 코팅 용액과 유리체 (102)를 접촉시키는 공정에 기인하여, 몇몇 지역에서 더 두꺼운 내열성 코팅 (120)을 가질 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)은 비-균일한 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 두께는 유리 용기 (100)의 다른 영역에 걸쳐 변화될 수 있고, 이것은 선택된 영역에서 보호를 증진할 수 있다.

[0101] 상기 저-마찰층 (170), 계면 층 (190), 및/또는 커플링제 층 (180)과 같은, 적어도 두 층을 포함하는 구현 예에 있어서, 각 층은 약 100 μm 미만 또는 약 1 μm 이하의 두께를 가질 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 각 층의 두께는 약 100 nm 이하일 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 각 층은 약 90 nm 미만 두께, 약 80 nm 미만 두께, 약 70 nm 미만 두께, 약 60 nm 미만의 두께, 약 50 nm 미만, 또는 약 25 nm 미만 두께 일 수 있다.

[0102] 여기에서 논의된 바와 같이, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)은 커플링제를 포함한다. 상기 커플링제는 상기 유리체 (102)에 중합체 화학 조성물의 결합 또는 접착을 개선할 수 있고, 일반적으로 상기 유리체 (102) 및 중합체 화학 조성물 사이에 배치되거나 또는 중합체 화학 조성물과 혼합된다. 여기에 사용된 바와 같은, 접착력은 열 처리와 같은, 유리 용기에 적용된 처리 이전 및 이후에 내열성 코팅의 결합 또는 부착의 강도를 의미한다. 열 처리는 오토클레이브, 발열성 물질 제거, 동결건조 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0103] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 적어도 하나의 실란 화학 조성물을 포함할 수 있다. 여기에 사용된 바와 같이, "실란" 화학 조성물은 수성 용액에서 실란으로부터 형성된 실라놀 뿐만 아니라, 관능적 유기실란을 포함하는, 실란 모이어티 (moiety)를 포함하는 어떤 화학 조성물이다. 상기 커플링제의 실란 화학 조성물은 방향족 또는 지방족일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 적어도 하나의 실란 화학 조성물은 1차 아민 모이어티 또는 2차 아민 모이어티와 같은, 아민 모이어티를 포함할 수 있다. 더군다나, 상기 커플링제는 하나 이상의 실란 화학 조성물로부터 형성된 하나 이상의 실세스퀴옥산 화학 조성물과 같은, 이러한 실란의 올리고머 및/또는 가수분해물을 포함할 수 있다. 상기 실세스퀴옥산 화학 조성물은 전체 케이지 구조 (full cage structure), 부분 케이지 구조, 또는 케이지 구조 없는 것을 포함할 수 있다.

[0104] 상기 커플링제는 하나의 화학 조성물, 두 개의 다른 화학 조성물, 또는 하나 이상의 단량체 화학 조성물로부터 형성된 올리고머를 포함하는 둘 이상의 다른 화학 조성물과 같은 어떤 수의 다른 화학 조성물을 포함할 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 (1) 제1 실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머, 및 (2) 적어도 제1 실란 화학 조성물 및 제2 실란 화학 조성물의 올리고머화로부터 형성된 화학 조성물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 제1 및 제2 실란을 포함한다. 여기에 사용된 바와 같은, "제1" 실란 화학 조성물 및 "제2" 실란 화학 조성물은 다른 화학 조성물을 갖는 실란이다. 상기 제1 실란 화학 조성물은 방향족 또는 지방족 화학 조성물일 수 있고, 아민 모이어티를 선택적으로 포함할 수 있으며, 선택적으로 알콕시실란일 수 있다. 유사하게, 상기 제2 실란 화학 조성물은 방향족 또는 지방족 화학 조성물일 수 있고, 선택적으로 아민 모이어티를 포함할 수 있으며, 및 선택적으로 알콕시실란일 수

있다.

[0105] 예를 들어, 하나의 구현 예에 있어서, 오직 하나의 실란 화학 조성물은 상기 커플링제로서 적용된다. 이러한 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머를 포함할 수 있다.

[0106] 또 다른 구현 예에 있어서, 다중 실란 화학 조성물은 커플링제로서 적용될 수 있다. 이러한 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 (1) 상기 제1 실란 화학 조성물 및 제2 실란 화학 조성물의 혼합물, 및 (2) 적어도 제1 실란 화학 조성물 및 제2 실란 화학 조성물의 올리고머화로부터 형성된 화학 조성물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0107] 전술된 구현 예를 참조하면, 상기 제1 실란 화학 조성물, 제2 실란 화학 조성물, 또는 모두는 방향족 화학 조성물일 수 있다. 여기에 사용된 바와 같은, 방향족 화학 조성물은 벤젠류 및 연관된 유기 모이어티의 하나 이상의 6-탄소 고리 특징을 함유한다. 상기 방향족 실란 화학 조성물은 디알콕시 실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머, 또는 트리알콕시실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머와 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 알콕시실란일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 방향족 실란은 아민 모이어티를 포함할 수 있고, 아민 모이어티를 포함하는 알콕시실란일 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 방향족 실란 화학 조성물은 방향족 알콕시 실란 화학 조성물, 방향족 아실옥시실란 화학 조성물, 방향족 할로겐 실란 화학 조성물, 또는 방향족 아미노실란 화학 조성물일 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 방향족 실란 화학 조성물은 아민노페닐, 3-(m-아미노페녹시) 프로필, N-페닐아미노프로필, 또는 (클로로메틸) 페닐 치환된 알콕시, 아실옥시, 할로겐, 또는 아미노 실란으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 방향족 알콕시실란은 아미노페닐트리메톡시 실란 (종종 "APHTMS"이라 한다), 아미노페닐디메톡시 실란, 아미노페닐트리메톡시 실란, 아미노페닐디메톡시 실란, 3-(m-아미노페녹시) 프로필트리메톡시 실란, 3-(m-아미노페녹시) 프로필디메톡시 실란, 3-(m-아미노페녹시)프로필트리메톡시 실란, 3-(m-아미노페녹시) 프로필디메톡시 실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노프로필디메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노프로필디메톡시실란, 이의 가수분해물, 또는 올리고머화된 이의 화학 조성물을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 방향족 실란 화학 조성물은 아미노페닐트리메톡시 실란일 수 있다.

[0108] 전술된 구현 예를 다시 참조하면, 상기 제1 실란 화학 조성물, 제2 실란 화학 조성물, 또는 모두는 지방족 화학 조성물일 수 있다. 여기에 사용된 바와 같은, 지방족 화학 조성물은 알칼, 알켄, 및 알킨과 같은, 그러나 제한되지 않는, 개방 사슬 구조를 갖는 화학 조성물과 같은, 비-방향족이다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 알콕시 실란인 화학 조성물을 포함할 수 있고, 디알콕시실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머, 또는 트리알콕시실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머와 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 지방족 알콕시 실란일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 지방족 실란은 아민 모이어티를 포함할 수 있고, 및 아미노알킬트리알콕시실란과 같은, 아민 모이어티를 포함하는 알콕시실란일 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 지방족 실란 화학 조성물은 3-아미노프로필, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필, 비닐, 메틸, N-페닐아미노프로필, (N-페닐아미노)메틸, N-(2-비닐벤질아미노에틸)-3-아미노프로필 치환된 알콕시, 아실옥시, 할로겐, 또는 아미노 실란, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 지방족 실란 화학 조성물은 3-아미노프로필, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필, 비닐, 메틸, N-페닐아미노프로필, (N-페닐아미노)메틸, N-(2-비닐벤질아미노에틸)-3-아미노프로필 치환된 알콕시, 아실옥시, 할로겐, 또는 아미노 실란, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 아미노알킬트리알콕시실란은, 3-아미노프로필트리메톡시 실란 (종종 "GAPS"이라 한다), 3-아미노프로필디메톡시 실란, 3-아미노프로필트리메톡시 실란, 3-아미노프로필디메톡시 실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필디메톡시실란, 이의 가수분해물, 및 올리고머화된 이의 화학 조성물을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 지방족 알콕시실란 화학 조성물은 알킬트리알콕시실란 또는 알킬비알콕시실란과 같은, 아민 모이어티를 함유하지 않는다. 이러한 알킬트리알콕시실란 또는 알킬비알콕시실란은 비닐트리메톡시 실란, 비닐디메톡시 실란, 비닐트리메톡시 실란, 비닐디메톡시 실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸디메톡시실란, 이의 가수분해물, 또는 올리고머화된 이의 화학 조성물을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 지방족 실란 화학 조성물은 3-아미노프로필트리메톡시 실란이다.

[0109] 다른 화학 조성물의 조합, 특히 실란 화학 조성물의 조합으로부터 커플링제를 형성하는 것은 내열성 코팅 (12

0)의 열안정성을 개선할 수 있는 것으로 확인되었다. 예를 들어, 전술된 것과 같은, 방향족 실란 및 지방족 실란의 조합은 내열성 코팅의 열안정성을 개선하고, 이에 의해 상승된 온도에서 열 처리 후에 마찰 계수 및 접착 성능과 같은, 이의 기계적 특징을 보유하는 코팅을 생산하는 것으로 확인되었다. 따라서, 하나의 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 방향족 및 지방족 실란의 조합을 포함한다. 이들 구현 예에 있어서, 지방족 실란 대 방향족 실란의 비 (지방족:방향족)은 약 1:3 내지 약 1:0.2일 수 있다. 만약 상기 커플링제가 적어도 지방족 실란 및 방향족 실란과 같은, 둘 이상의 화학 조성물을 포함한다면, 두 개의 화학 조성물의 중량비는 약 0.1:1 내지 약 10:1의 제1 실란 화학 조성물 대 제2 실란 조성물 (제1 실란 : 제2 실란)의 중량비와 같은, 어떤 비일 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 비는 2:1, 1:1, 0.5:1과 같은, 0.5:1 내지 약 2:1일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는, 유기 또는 무기 필터와 함께 또는 없이 하나 또는 다중 단계로 상기 유리 용기에 적용될 수 있는, 다중 지방족 실란 및/또는 다중 방향족 실란의 조합을 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 지방족 및 방향족 실란 모두로부터 형성된, 실세스퀴녹산과 같은, 올리고머를 포함한다.

[0110] 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 제1 실란 화학 조성물은 방향족 실란 화학 조성물이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 지방족 실란 화학 조성물이다. 하나의 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 제1 실란 화학 조성물은 적어도 하나의 아민 모이머를 포함하는 방향족 알콕시실란 화학 조성물이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 적어도 하나의 아민 모이머를 포함하는 지방족 알콕시실란 화학 조성물이다. 또 다른 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 하나 이상의 실란 화학 조성물의 올리고머를 포함하고, 여기서 상기 올리고머는 실세스퀴녹산 화학 조성물이고, 상기 실란 화학 조성물 중 적어도 하나는 적어도 하나의 방향족 모이머 및 적어도 하나의 아민 모이머를 포함한다. 하나의 특정 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 제1 실란 화학 조성물은 아미노페닐 트리메톡시 실란이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 3-아미노프로필트리메톡시 실란이다. 상기 방향족 실란 대 지방족 실란의 비는 약 1:1일 수 있다. 또 다른 특별한 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 아미노페닐트리메톡시 및 3-아미노프로필트리메톡시로부터 형성된 올리고머를 포함한다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 아미노페닐트리메톡시 및 3-아미노프로필트리메톡시의 혼합물 및 둘로부터 형성된 올리고머 모두를 포함할 수 있다.

[0111] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 아미노알킬실세스퀴녹산인 화학 조성물을 포함할 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 (Gelest로부터 수성 용액으로 상업적으로 이용가능한) 아미노프로필실세스퀴녹산 (APS) 올리고머를 포함한다.

[0112] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 방향족 실란 화학 조성물은 클로로실란 화학 조성물이다.

[0113] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 (3-아미노프로필)실란트리올, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필-실란트리올 및/또는 이의 혼합물과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 아미노알콕시실란의 가수분해된 유사체인 화학 조성물을 포함할 수 있다.

[0114] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 금속 및/또는 세라믹 필름과 같은, 무기 물질일 수 있다. 상기 커플링제로 사용된 적절한 무기 물질의 비-제한적 예로는 티타네이트, 지르코네이트, 주석, 티타늄, 및/또는 이의 산화물을 포함한다.

[0115] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 침침 (submersion) 공정에 의해 희석된 커플링제와 접촉시켜 상기 유리체 (102)의 외부 표면 (106)에 적용된다. 상기 커플링제는 상기 유리체 (102)에 적용된 경우 용매에 혼합될 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 분무 또는 다른 적절한 수단에 의해 상기 유리체 (102)에 적용될 수 있다. 상기 커플링제를 갖는 유리체 (102)는 그 다음 상기 벽 부분 (110)의 외부 표면 (106)상에 존재하는 물 및/또는 다른 유기 용매를 적절하게 자유롭게 하기에 충분한 온도 및 어떤 시간, 또는 약 15분 동안 120℃ 주변에서 건조될 수 있다.

[0116] 도 4를 참조하면, 하나의 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 커플리제 층 (180)으로 유리 용기상에 위치되고, 물 및 메탄올과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 유기 용매 중 적어도 하나와 혼합된 약 0.5 wt%의 제1 실란 및 약 0.5 wt%의 제2 실란 (총 1 wt% 실란)을 포함하는 용액으로서 적용된다. 그러나, 상기 용액에 총 실란 농도는 약 0.1 wt% 내지 약 10 wt%, 약 0.3 wt% 내지 약 5.0 wt%, 또는 약 0.5 wt% 내지 약 2.0 wt%와 같은, 약 1 wt% 이상 또는 이하일 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 하나의 구현 예에 있어서, 유기 용매 대 물의 중량비 (유기용매:물)는 약 90:10 내지 약 10:90일 수 있고, 및 하나의 구현 예에 있어서, 약 75:25일 수 있다. 상기 실란 대 용매의 중량비는 상기 커플리제 층의 두께에 영향을 미칠 수 있고, 여기서 상기 커플리제 용액에 실란 화학 조성물의 증가된 퍼센트는 상기 커플리제 층 (180)의 두께를 증가시킬 수 있다. 그러나, 다

른 변수는 옥조로부터 인출 속도와 같은, 딥 코팅 공정의 세부사항과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 커플링제 층 (180)의 두께에 영향을 미칠 수 있다고 이해되어야 한다. 예를 들어, 더 빠른 인출속도는 더 얇은 커플링제 층 (180)을 형성할 수 있다.

[0117] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 커플링제 층 (180)은 0.1 vol.%의 상업적으로 이용가능한 아미노프로필실세스퀴녹산 올리고머를 포함하는 용액으로 적용될 수 있다. 다른 농도의 커플링제 층 용액은 0.01-10.0 vol.%의 아미노프로필실세스퀴녹산올리고머 용액을 포함하여, 그러나 이에 제한되지 않고, 사용될 수 있다.

[0118] 여기에 논의된 바와 같이, 상기 내열성 코팅의 저-마찰층은 중합체 화학 조성물을 포함한다. 상기 중합체 화학 조성물은 유기 또는 무기 필러와 함께 및 없이 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리설폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아미드, 폴리페닐, 폴리벤조티아졸, 폴리벤조옥사졸, 폴리비스티아졸, 및 폴리방향족 이종환형 중합체와 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 열적으로 안정한 중합체 또는 중합체의 혼합물일 수 있다. 상기 중합체 화학 조성물은 250℃, 300℃, 및 350℃를 포함하는, 200℃ 내지 400℃의 온도 범위에서 분해되지 않는 중합체와 같은, 다른 열적으로 안정한 중합체로부터 형성될 수 있다. 이들 중합체는 커플링제와 함께 또는 없이 적용될 수 있다.

[0119] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 중합체 화학 조성물은 폴리이미드 화학 조성물이다. 상기 폴리이미드 조성물은, 단량체의 중합에 의해 용액에서 형성된, 폴리아믹산 (polyamic acid)으로부터 유도될 수 있다. 이러한 폴리아믹산은 (NeXolve사로부터 상업적으로 이용가능한) Novastrat[®] 800이다. 경화 단계는 상기 폴리이미드를 형성하기 위해 폴리아믹산을 이미드화시킨다. 상기 폴리아믹산은 디아민과 같은, 디아민 단량체, 및 이무수물 (dianhydride)과 같은, 무수물 단량체의 반응으로부터 형성될 수 있다. 여기에 사용된 바와 같은, 폴리이미드 단량체는 디아민 단량체 및 이무수물 단량체로서 서술된다. 그러나, 디아민 단량체가 두 개의 아민 모이어티를 포함하지만, 이하 설명에서, 적어도 둘의 아민 모이어티를 포함하는 어떤 단량체는 디아민 단량체로서 적절할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 유사하게, 이무수물 단량체가 둘의 무수물 모이어티를 포함하지만, 하기 설명에서, 적어도 둘의 무수물 모이어티를 포함하는 어떤 단량체는 이무수물 단량체로서 적절할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 무수물 단량체의 무수물 모이어티 및 디아민 단량체의 아민 모이어티 사이의 반응은 폴리아믹산을 형성한다. 따라서, 여기에 사용된 바와 같이, 명시된 단량체의 중합으로부터 형성된 폴리이미드 화학 조성물은 이들 명시된 단량체로부터 형성된 폴리아믹산의 이미드화 후에 형성된 폴리이미드를 의미한다. 일반적으로, 상기 총 무수물 단량체 및 디아민 단량체의 몰 비는 약 1:1일 수 있다. 상기 폴리이미드는 두 개의 개별적 화학 조성물 (하나의 무수물 단량체 및 하나의 디아민 단량체)로부터 형성될 수 있는 반면, 상기 폴리이미드를 형성하기 위해 적어도 하나의 무수물 단량체는 중합될 수 있고, 및 적어도 하나의 디아민 단량체는 중합화될 수 있다. 예를 들어, 하나의 무수물 단량체는 두 개의 다른 디아민 단량체와 중합될 수 있다. 어떤 수의 단량체 중 조합은 사용될 수 있다. 더군다나, 하나의 무수물 단량체 대 다른 무수물 단량체의 비, 또는 하나 이상의 디아민 단량체 대 다른 디아민 단량체의 비는 약 1:0.1 내지 0.1:1 사이와 같은, 약 1:9, 1:4, 3:7, 2:3, 1:1, 3:2, 7:3, 4:1 또는 1:9와 같은, 어떤 비일 수 있다.

[0120] 상기 디아민 단량체와 함께, 상기 폴리이미드가 형성되는 상기 무수물 단량체는 어떤 무수물 단량체를 포함할 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 무수물 단량체는 벤조페논 구조를 포함한다. 대표적인 구현 예에 있어서, 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카복실 이무수물은 폴리이미드가 형성되는 상기 무수물 단량체 중 적어도 하나일 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 디아민 단량체는 전술된 이무수물의 치환된 형태를 포함하는, 안트라센 (anthracene) 구조, 페난트렌 (phenanthrene) 구조, 피렌 구조 또는 펜타센 구조를 가질 수 있다.

[0121] 상기 무수물 단량체와 함께, 상기 폴리이미드가 형성되는 상기 디아민 단량체는 어떤 디아민 단량체를 포함할 수 있다. 단량체는 적어도 하나의 방향족 고리 모이어티를 포함한다. 도 6 및 7은 하나 이상의 선택된 무수물 단량체와 함께, 상기 중합체 화학 조성물을 포함하는 폴리이미드를 형성할 수 있는, 디아민 단량체의 예들을 보여준다. 상기 디아민 단량체는, 도 7에서 나타난 바와 같이, 두 개의 방향족 고리 모이어티를 함께 연결하는 하나 이상의 탄소 분자를 가질 수 있고, 여기서, 도 7의 R은 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 알킬 모이어티에 상응한다. 선택적으로, 상기 디아민 단량체는, 도 6에서 나타난 바와 같이, 직접 연결되고 및 적어도 하나의 탄소 분자에 의해 분리되지 않는 두 개의 방향족 고리 모이어티를 가질 수 있다. 상기 디아민 단량체는, 도 6 및 7에서 R' 및 R"로 나타난 바와 같이, 하나 이상의 알킬 모이어티를 가질 수 있다. 예를 들어, 도 6 및 7에서, R' 및 R"는 하나 이상의 방향족 고리 모이어티에 연결된, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸 모이어티와 같은 알킬 모이어티를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 디아민 단량체는 두 개의 방향족 고리 모이어티를 가질 수 있고, 여기서 각 방향족 고리 모이어티는 상기 방향족 고리 모이어티에 연결된 아민 모이어티에 인접하고 이

에 연결된 알킬 모이어티를 갖는다. 도 6 및 7 모두에서, R' 및 R"는 동일한 화학 모이어티일 수 있거나 또는 다른 화학 모이어티일 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 선택적으로, 도 6 및 7 모두에서, R' 및/또는 R"는 전혀 원자 없이 나타낼 수 있다.

[0122] 디아민 단량체의 두 개의 다른 화학 조성물은 폴리이미드를 형성할 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 제1 디아민 단량체는 직접 연결되고, 연결 탄소 분자에 의해 분리되지 않는 두 개의 방향족 고리 모이어티를 포함하고, 제2 디아민 단량체는 두 개의 방향족 고리 모이어티를 연결하는 적어도 하나의 탄소 분자와 연결된 두 개의 방향족 고리 모이어티를 포함한다. 하나의 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 제1 디아민 단량체, 상기 제2 디아민 단량체, 및 무수물 단량체는 약 0.465:0.035:0.5의 몰비 (제1 디아민 단량체:제2 디아민 단량체:무수물 단량체)를 갖는다. 그러나, 상기 제1 디아민 단량체 및 상기 제2 디아민 단량체는 약 0.01:0.49 내지 약 0.40:0.10의 범위에서 변할 수 있고, 상기 무수물 단량체 비는 약 0.5로 유지된다.

[0123] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 폴리이미드 조성물은 적어도 제1 디아민 단량체, 제2 디아민 단량체, 및 무수물 단량체의 중합으로부터 형성되고, 여기서 상기 제1 및 제2 디아민 단량체는 다른 화학 조성물이다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 무수물 단량체는 벤조페논이고, 상기 제1 디아민 단량체는 함께 직접 결합된 두 개의 방향족 고리를 포함하고, 및 상기 제2 디아민 단량체는 상기 제1 및 제2 방향족 고리를 연결하는 적어도 하나의 탄소 분자와 함께 결합된 두 개의 방향족 고리를 포함한다. 상기 제1 디아민 단량체, 제2 디아민 단량체, 및 상기 무수물 단량체는 약 0.465:0.035:0.5의 몰비 (제1 디아민단량체:제2 디아민단량체:무수물 단량체)를 가질 수 있다.

[0124] 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 제1 디아민 단량체는 오르토-톨리딘 (ortho-Tolidine)이고, 상기 제2 디아민 단량체는 4,4'-메틸렌-비스(2-메틸아닐린)이며, 상기 무수물 단량체는 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실 이무수물이다. 상기 제1 디아민 단량체, 제2 디아민 단량체, 및 무수물 단량체는 약 0.465:0.035:0.5의 몰비 (제1 디아민 단량체:제2 디아민 단량체:무수물 단량체)를 가질 수 있다.

[0125] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 폴리이미드는: 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3,5,6-테트라카르복실 이무수물, 시클로헵탄-1,2,3,4-테트라카르복실 1,2;3,4-이무수물, 비시클로[2.2.2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실 이무수물, 4arH,8acH)-데카하이드로-1t,4t:5c,8c-디메타노나프탈렌 (dimethanonaphthalene)-2t,3t,6c,7c-테트라카르복실 2,3;6,7-이무수물, 2c,3c,6c,7c-테트라카르복실 2,3;6,7-이무수물, 5-엔도-카르복시메틸비시클로[2.2.1]-헵탄-2-엑소,3-엑소,5-엑소-트리카르복실 산 2,3;5,5-이무수물, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로-3-푸라닐)-3-메틸-3-시클로헵센-1,2-디카르복실 무수물, 비스(아미노메틸)비시클로[2.2.1]헵탄의 이성질체 (isomers), 또는 4,4'-메틸렌비스(2-메틸시클로헥실아민), 피로멜리트 (Pyromellitic) 이무수물 (PMDA) 3,3',4,4'-비페닐 이무수물 (4,4'-BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논 이무수물 (4,4'-BTDA), 3,3',4,4'-옥시디프탈린 (Oxydiphthalic) 무수물 (4,4'-ODPA), 1,4-비스(3,4-디카르복실-페녹시)벤젠 이무수물 (4,4'-HQDPA), 1,3-비스(2,3-디카르복실 (디카르복실)-페녹시)벤젠 이무수물 (3,3'-HQDPA), 4,4'-비스(3,4-디카르복실 페녹시페닐)-이소프로필이텐 이무수물 (4,4' -BPADA), 4,4'-(2,2,2-트리플루오로 (Trifluoro)-1-펜타플루오로페닐에틸이텐) 디프탈린 (diphthalic) 이무수물 (3FDA), 4,4'-옥시디아닐린 (Oxydianiline) (ODA), m-페닐렌디아민 (MPD), p-페닐렌디아민 (PPD), m-톨루엔디아민 (TDA), 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 (1,4,4-APB), 3,3'-(m-페닐렌비스(옥소))디아닐린 (APB), 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디페닐메탄 (DMMDA), 2,2'-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판 (BAPP), 1,4-시클로헥산디아민 (Cyclohexanediamine) 2,2'-비스[4-(4-아미노-페녹시) 페닐] 헥사플루오로이소프로필이텐 (4-BDAF), 6-아미노-1-(4'-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸이단 (DAPI), 말레이 무수물 (MA), 시트라코틴(Citraconic) 무수물 (CA), 나딘 (Nadic) 무수물 (NA), 4-(페닐에틸닐)-1,2-벤젠디카르복실 산 무수물 (PEPA), 4,4'-디아미노벤즈아닐리데 (benzanilide) (DABA), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필이텐)디-프탈린무수물 (6-FDA), 피로멜리트 이무수물, 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실 이무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필이텐)디프탈린 무수물, 페릴렌 (perylene)-3,4,9,10-테트라카르복실 이무수물, 4,4'-옥시디프탈린 (oxydiphthalic) 무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필이텐)diphthalic 무수물, 4,4'-(4,4'-이소프로필이텐디페녹시)비스(프탈린 무수물), 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실 이무수물뿐만 아니라, 미국특허 제7,619,042호, 미국특허 제8,053,492호, 미국특허 제4,880,895호, 미국특허 제6,232,428호, 미국특허 제4,595,548호, 국제공개특허 제2007/016516호, 미국 공개특허 제2008/0214777호, 미국특허 제6,444,783호, 미국특허 제6,277,950호, 및 미국특허 제4,680,373호에 기재된 물질 중 하나 이상의 중합으로부터 형성될 수 있다. 도 8은 상기 유리체 (102)에 적용된 폴리이미드 코팅을 형성하기 위해 사용될 수 있는 몇몇 적절한 단량체의 화학적 구조를 나타낸다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 폴리이미드가 형성되는 폴리아믹산 용액은 (Aldrich사로부터 상업적으로 이용가능한) 폴리(피로멜리트 이무수물-코-

4,4'-옥시디아닐린) 아믹산을 포함할 수 있다.

[0126] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 중합체 화학 조성물은 불소 중합체를 포함할 수 있다. 상기 불소 중합체는 공 중합체일 수 있고, 여기서 단량체 모두는 많이 불소화된다. 상기 불소 중합체의 몇몇 단량체는 플루오로에틸렌 일 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 중합체 화학 조성물은 (듀폰사로부터 상업적으로 이용가능한) Teflon AF과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 비정질 불소 중합체를 포함한다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 중합체 화학 조성물은 (듀폰사로부터 상업적으로 이용가능한) Teflon PFA TE-7224과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 퍼플루오로알콕시 (perfluoroalkoxy) (PFA)를 포함한다.

[0127] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 중합체 화학 조성물은 실리콘 수지를 포함할 수 있다. 상기 실리콘 수지는 $R_nSi(X)_mO_y$ 의 화학식을 갖는, 분지형, 케이지-유사 올리고실록산에 의해 형성된 고 분지형 3-차 중합체일 수 있고, 여기서 R은 통상 메틸 또는 페닐인, 비반응성 치환기이고, X는 OH 또는 H이다. 이론에 제한받는 것을 원하는 않지만, 상기 수지의 경화는 Si-O-Si 결합 형성과 Si-OH 모이어티의 축합 반응 (condensation reaction)을 통해 발생하는 것으로 믿어진다. 상기 실리콘 수지는, M-수지, D-수지, T-수지, 및 Q-수지를 포함하는, 네 개의 가능한 관능기 실록산 단량체 유닛 중 적어도 하나를 가질 수 있고, 여기서, M-수지는 화학식 R_3SiO 를 갖는 수지를 의미하고, D-수지는 화학식 R_2SiO_2 을 갖는 수지를 의미하며, T-수지는 화학식 $RSiO_3$ 를 갖는 수지를 의미하고, Q-수지는 화학식 SiO_4 (용융 석영)를 갖는 수지를 의미한다. 몇몇 구현 예에 있어서, 수지는 D 및 T 유닛 (DT 수지)으로 또는 M 및 Q 유닛 (MQ 수지)로 만들어진다. 다른 구현 예에 있어서, 다른 조합 (MDT, MTQ, QDT)은 또한 사용된다.

[0128] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 중합체 화학 조성물은 메틸 또는 페닐 실리콘 수지와 비교하여 이들의 더 높은 열적 안정성에 기인하여 페닐메틸 실리콘 수지를 포함한다. 상기 실리콘 수지에서 페닐 대 메틸 모이어티의 비는 상기 중합체 화학 조성물에서 변화될 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 페닐 대 메틸의 비는 약 1.2이다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 페닐 대 메틸의 비는 약 0.84이다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 페닐 대 메틸 모이어티의 비는 약 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.3, 1.4, 또는 1.5일 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 실리콘 수지는 (Dow Corning사로부터 상업적으로 이용가능한) DC 255이다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 실리콘 수지는 (Dow Corning 사로부터 상업적으로 이용가능한) DC806A이다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 중합체 화학 조성물은 (Dow Corning 사로부터 상업적으로 이용가능한) DC 시리즈 수지, 및/또는 (Gelest사로부터 상업적으로 이용가능한) Hardsil Series AP 및 AR 수지 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 실리콘 수지는 커플링제 없이 또는 커플링제dkh 함께 사용될 수 있다.

[0129] 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 중합체 화학 조성물은 (Honeywell 사로부터 상업적으로 이용가능한) T-214, (Gelest사로부터 상업적으로 이용가능한) SST-3M01, (Hybrid Plastics 사로부터 상업적으로 이용가능한) POSS Imiclear, 및 (Dow Corning 사로부터 상업적으로 이용가능한) FOX-25와 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 실세스퀴녹산-계 중합체를 포함할 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 중합체 화학 조성물은 실라놀 모이어티를 포함할 수 있다.

[0130] 도 1 및 4를 참조하면, 상기 내열성 코팅 (120)은 다중 단계 공정에 적용될 수 있고, 여기서 상기 유리체 (102)는 (전술된 바와 같이) 커플링제 층 (180)을 형성하기 위해 커플링제 용액과 접촉하며, 건조되고, 그 다음 중합체 또는 중합체 전구 용액과 같은, 중합체 화학 조성물 용액과, 함침 공정에 의해 접촉되거나, 또는 선택적으로, 상기 중합체 화학 조성물 층 (170)은 분무 또는 다른 적절한 수단에 의해 적용될 수 있고, 건조되며, 그 다음 고온에서 경화된다. 선택적으로, 만약 커플링제 층 (180)이 사용되지 않는다면, 상기 저-마찰층 (170)의 중합체 화학 조성물은 상기 유리체 (102)의 외부 표면 (106)에 직접 적용될 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 중합체 화학 조성물 및 커플링제는 상기 내열성 코팅 (120)에서 혼합될 수 있고, 상기 중합체 화학 조성물을 포함하는 용액 및 상기 커플링제는 단일 접촉 단계에서 유리체 (102)에 적용될 수 있다.

[0131] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 중합체 화학 조성물은 폴리이미드를 포함하고, 여기서 폴리아믹산 용액은 상기 커플링제 층 (180)에 걸쳐 적용된다. 다른 구현 예에 있어서, 폴리아믹산 유도체는, 예를 들어, 폴리아믹산염, 폴리아믹산 에스테르 등과 같이, 사용될 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 폴리아믹산 용액은 1 vol.% 폴리아믹산 및 99 vol.% 유기 용매의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 유리 용매는 톨루엔과 N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc), N,N-디메틸포름아미드 (DMF), 및 1-메틸-2-피롤리디논 (pyrrolidinone) (NMP) 또는 이의 혼합물 중 적어도 하나의 혼합물을 포함할 수 있다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 유기 용매 용액은 약 85 vol.%의 DMAc, DMF, 및 NMP 중 적어도 하나, 및 약 15 vol.%의 톨루엔을 포함한다. 그러나, 다른 적절한 유기 용매

는 사용될 수 있다. 상기 유리 용기 (100)는 그 다음 약 20분 동안 150℃ 주변, 또는 상기 내열성 코팅 (120)에 존재하는 유기 용매를 적절하게 자유롭게 하기에 충분한 온도 및 어떤 시간에서 건조될 수 있다.

[0132] 적층된 내열성 코팅 구현 예에 있어서, 상기 유리체 (102)가 저-마찰층 (170)을 형성하기 위해 폴리아믹산 용액, 및 커플링제층 (180)을 형성하기 위해 커플링제와 접촉한 후, 상기 유리 용기 (100)는 고온에서 경화될 수 있다. 상기 유리 용기 (100)는 300℃에서 약 30분 이하 동안 경화될 수 있거나, 또는 적어도 320℃, 340℃, 360℃, 380℃, 또는 400℃와 같이, 300℃를 초과하는 온도에서 더 짧은 시간 동안 경화될 수 있다. 이론에 제한되는 것은 아니지만, 상기 경화 단계는 폴리이미드를 포함하는 저-마찰층 (170)을 생성하기 위해 카르복실산 모이어티 및 아미드 모이어티의 반응에 의해 상기 저-마찰층 (170)에서 폴리아믹산을 이미드시킨다. 상기 경화는 또한 폴리이미드 및 커플링제 사이에 결합을 증진할 수 있다. 유리 용기 (100)은 그 다음 실온으로 냉각된다.

[0133] 더군다나, 제한되지 않고, 상기 커플링제, 중합체 화학 조성물, 또는 모두의 경화는, 물 및 다른 유기 분자와 같이, 휘발성 물질을 떠나게 하는 것으로 믿어진다. 이로써, 경화 동안 자유롭게 되는 이들 휘발성 물질은, 만약 용기로서 사용된다면, 상기 제품이 (발열성 물질 제거를 위한 것과 같이) 열적으로 처리되거나 또는 이것이 약제와 같은 것의, 포장인 물질에 의해 접촉되는 경우 존재하지 않는다. 여기에 기재된 경화 공정은, 여기에 기재된 바와 같은, 열안정성을 한정하는데 사용된 열 처리 또는 발열성 물질 제거와 같은, 약제학적 포장 산업에서 공정과 유사 또는 동일한 열 처리와 같이, 여기에 기재된 다른 열 처리보다 분리된 열 처리인 것으로 이해되어야 한다.

[0134] 하나의 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는, 상기 유리체에 중합체 화학 조성물의 접착력을 개선할 수 있는, 알콕시실란과 같은, 실란 화학 조성물을 포함한다. 이론에 제한되지는 않지만, 알콕시실란 분자는 물에서 빠르게 가수분해되어 분리된 단량체, 환형 올리고머, 및 더 큰 분자내 환형을 형성하는 것으로 믿어진다. 다양한 구현 예에 있어서, 종들이 우위를 차지하는 조절은 실란 타입, 농도, pH, 온도, 저장 조건, 및 시간에 의해 결정될 수 있다. 예를 들어, 수성 용액에 낮은 농도에서, 아미노프로필트리알콕시실란 (APS)는 안정할 수 있고, 트리실라놀 단량체 및 매우 낮은 분자량 올리고머 환형을 형성할 수 있다.

[0135] 이론에 제한되지 않고, 상기 유리체에 하나 이상의 실란 화학 조성물의 반응이 몇 가지 단계를 포함할 수 있는 것으로 믿어진다. 도 9에서 나타낸 바와 같이, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 실란 화학 조성물의 가수분해 후에, 반응 실라놀 모이어티는 형성될 수 있고, 이것은, 예를 들어, 유리체와 같은, 기관의 표면에 갇힌, 다른 실라놀 모이어티와 축합될 수 있다. 상기 제1 및 제2 가수분해가능한 모이어티가 가수분해된 후에, 축합 반응은 개시될 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 자가 축합에 대한 경향은 신선한 용액, 알코올성 용매, 희석을 사용하여, 및 pH 범위의 조심스러운 선택에 의해 조절될 수 있다. 예를 들어, 실란트리올은 pH 3-6에서 가장 안정하지만, pH 7-9.3에서 빠르게 축합되며, 및 실라놀 단량체의 부분 축합은 실세스퀴논산을 생산할 수 있다. 도 9에서 나타낸 바와 같이, 상기 형성된 종들의 실라놀 모이어티는 기관상에 실라놀 모이어티와 수소 결합을 형성될 수 있고, 건조 또는 경화 동안 공유 결합은 물의 제거로 기관에 형성될 수 있다. 예를 들어, 온화한 경화 사이클 (15분 동안 110℃)은 자유 형태로 남아있는 실라놀 모이어티를 남길 수 있고, 어떤 실란 유기관능성과 함께, 나중에 상도 (topcoat)와 결합될 수 있어, 개선된 접착력을 제공한다.

[0136] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 커플링제의 하나 이상의 실란 화학 조성물은 아민 모이어티를 포함할 수 있다. 이론에 제한되지 않고, 이러한 아민 모이어티는 가수분해 및 공-축합 중합반응에서 염기 촉매 (base catalyst)로서 작용할 수 있고, 유리 표면에 아민 모이어티를 갖는 실란의 흡착율 (adsorption rate)을 향상시키는 것으로 믿어진다. 이것은 또한 상기 유리 표면에 영향을 미치고, 표면 실라놀 모이어티의 밀도를 증가시키는 수성 용액에서 높은 pH (9.0-10.0)을 생성할 수 있다. 물 및 프로톤 용매와 강한 상호작용은, APS와 같은, 아민 모이어티 화학 조성물을 갖는 실란의 용해도 및 안정성을 유지시킨다.

[0137] 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 유리체는 이온-교환된 유리를 포함할 수 있고, 상기 커플링제는 실란일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 이온-교환된 유리체에 대한 내열성 코팅의 접착력은 비-이온-교환된 유리체에 대한 내열성 코팅의 접착력보다 더 강할 수 있다. 이론에 제한 없이, 이온-교환된 유리의 몇 가지 관점 중 어느 하나는 비-이온-교환된 유리와 비교하여, 결합 및/또는 접착력을 증진할 수 있는 것으로 믿어진다. 첫번째, 이온-교환된 유리는 상기 커플링제의 안정성 및/또는 유리 표면에 이의 접착력에 영향을 미칠 수 있는 향상된 화학적/가수분해 안정성을 가질 수 있다. 비-이온-교환된 유리는 통상적으로 습한 및/또는 상승된 온도 조건 하에서, 열악한 가수분해 안정성을 갖고, 알칼리 금속은 유리 표면 및 커플링제 층 (만약 존재한다면)의 계면으로 유리체의 밖으로 이주할 수 있거나, 또는 만약 존재한다면, 커플링제 층으로 이주할 수 있다. 전술된 바와 같

이, 만약 알칼리 금속이 이주하고, pH에서 변화가 있다면, 상기 유리/커플링제 층 계면에서 또는 커플링제 층 자체에서 Si-O-Si 결합의 가수분해는 커플링제 기계적 특성 또는 상기 유리에 대한 이의 접착력을 약화시킬 수 있다. 둘째, 이온 교환된 유리가 400℃ 내지 450℃와 같이, 상승된 온도에서, 질산 칼륨 욕조와 같은, 강 산화제 욕조에 노출되고, 제거된 경우, 상기 유리의 표면에 유기 화학 조성물이 제거되어, 또 다른 세정단계 없이 실란 커플링제에 대해 특히 적절하게 만든다. 예를 들어, 비-이온-교환된 유리는 부가적인 표면 세정 처리에 노출될 수 있어, 상기 공정에 시간 및 비용을 부가한다.

[0138] 하나의 대표적인 구현 예에 있어서, 상기 커플링제는 아민 모이어티를 포함하는 적어도 하나의 실란을 포함할 수 있고, 상기 중합체 화학 조성물은 폴리이미드 화학 조성물을 포함할 수 있다. 이론에 제한 없이, 도 10을 참조하면, 이러한 아민 모이어티 및 폴리이미드의 폴리아믹산 전구체 사이의 상호작용은 단계식 공정이 따르는 것으로 믿어진다. 도 10에서 나타낸 바와 같이, 상기 제1 단계는 폴리아믹산 및 아민 모이어티의 카르복실 모이어티 사이의 폴리아믹산염의 형성이다. 상기 제2 단계는 아마이드 모이어티로 염의 열적 전환이다. 제3 단계는 상기 중합체 아마이드 결합의 분할로 이미드 모이어티로 아마이드 잔기의 추가 전환이다. 그 결과는, 도 10에서 나타낸 바와 같이, 커플링제의 아민 모이어티에 더 짧은 중합체 사슬 (폴리이미드 사슬)의 공유 이미드 부착이다.

[0139] 상기 유리 용기의 다양한 특성 (즉, 마찰 계수, 수평 압축 강도, 4-점 굽힘 강도)은 유리 용기가 코팅된-대로의 조건 (즉, 부가적인 처리 없이 코팅의 적용 이후) 또는 세척, 동결건조, 발열성 물질 제거, 오토클레이브 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 약제학적 충전 라인 상에서 수행된 처리와 유사하거나 또는 동일한 것과 같은, 하나 이상의 공정 처리 후에, 측정될 수 있다.

[0140] 발열성 물질 제거 반응은 물질로부터 발열원을 제거되는 공정이다. 약제학적 포장과 같은, 유리 제품의 발열성 물질 제거는 샘플에 적용된 열 처리에 의해 수행될 수 있고, 여기서 상기 샘플은 소정의 시간 동안 상승된 온도로 가열된다. 예를 들어, 발열성 물질 제거는 20 분, 30 분 40 분, 1 시간, 2 시간, 4 시간, 8 시간, 12 시간, 24 시간, 48 시간, 및 72 시간을 포함하지만, 이에 제한 없이, 약 30 초 내지 약 72시간 동안 약 250℃ 및 약 380℃ 사이의 온도에서 유리 용기를 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 열 처리 후, 상기 유리 용기는 실 온으로 냉각된다. 약제학적 산업에 통상 사용된 하나의 종래의 발열성 물질 제거 조건은 약 30 분 동안 약 250℃의 온도에서 열 처리이다. 그러나, 열 처리의 시간은, 만약 더 높은 온도가 활용된다면, 감소될 수 있는 것으로 고려된다. 여기에 기재된 바와 같은, 상기 유리 용기는 소정의 시간 동안 상승된 온도까지 노출될 수 있다. 여기에 기재된 가열 시간 및 상승된 온도는 유리 용기에서 발열성 물질 제거하기에 충분할 수 있거나 또는 충분하지 않을 수 있다. 그러나, 여기에 기재된 몇몇의 가열 시간 및 온도는 여기에 기재된 유리 용기와 같은, 유리 용기를 발열성 물질 제거하기에 충분한 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재된 바와 같은, 상기 유리 용기는 30분 동안, 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃ 또는 약 400℃의 온도에 노출될 수 있다.

[0141] 여기에 사용된 바와 같은, 동결건조 조건 (즉, 냉동 건조)은 샘플이 단백질을 함유하는 액체로 채워지고, 그 다음 -100℃에서 냉동되며, 진공하에서 -15℃에서 20시간 동안 물 승화 (water sublimation)를 수반하는 공정을 의미한다.

[0142] 여기에 사용된 바와 같은, 오토클레이브 조건은 100℃에서 10분 동안 샘플에 스팀 퍼지하고, 20분 팽창 기간이 뒤따르며, 여기서 상기 샘플은 121℃에서 30분 동안 열처리를 수반하는, 121℃ 환경에 노출시키는 것을 의미한다.

[0143] 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수 (μ)는 동일한 유리 조성물로부터 형성된 미코팅된 유리 용기의 표면보다 더 낮은 마찰 계수를 가질 수 있다. 마찰 계수 (μ)는 두 표면 사이의 마찰의 정량적 측정이고, 온도 및 습도와 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 환경적 조건뿐만 아니라, 표면 조도를 포함하는, 상기 제1 및 제2 표면의 기계적 및 화학적 특성의 함수이다. 여기에 사용된 바와 같은, 유리 용기 (100)에 대한 마찰 계수 측정은 (약 16.00 mm 및 약 17.00 mm 사이의 외부 직경을 갖는) 제1 유리 용기의 외부 표면 및 상기 제1 유리 용기와 동일한 제2 유리 용기의 외부 표면 사이의 마찰 계수로서 보고되고, 여기서 상기 제1 및 제2 유리 용기는 동일한 유리체 및 동일한 코팅 조성물 (적용된 경우)를 갖고, 제작 전, 제작 동안, 및 제작 후 동일한 환경에 노출된다. 여기서 별도로 의미하지 않는 한, 상기 마찰 계수는, 여기에 기재된 바와 같이, 바이알-온-바이알 시험 지그상에 측정된 30 N의 수직 하중으로 측정된 최대 마찰 계수를 의미한다. 그러나, 특별히 적용 하중에서 최대 마찰 계수를 나타내는 유리 용기는 또한 더 작은 하중에서 동일한 또는 더 우수한 (즉 더 낮

은) 최대 마찰 계수를 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 만약 유리 용기가 50 N의 적용 하중하에서 0.5 이하의 최대 마찰 계수를 나타낸다면, 상기 유리 용기는 25 N의 적용 하중하에서 0.5 이하의 최대 마찰 계수를 또한 나타낼 것이다.

[0144] 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 유리 용기의 마찰 계수 (코팅 및 미코팅)는 바이알-온-바이알 시험 지그로 측정된다. 상기 시험 지그 (200)는 도 11에서 개략적으로 도시된다. 상기 동일한 장치는 또한 상기 지그에 위치한 두 개의 유리 용기 사이에 마찰력을 측정하는데 사용될 수 있다. 상기 바이알-온-바이알 시험 지그 (200)는 교차 구조로 배열된 제1 클램프 (212) 및 제2 클램프 (222)를 포함한다. 상기 제1 클램프 (212)는 제1 베이스 (216)에 부착된 제1 안정 암 (securing arm) (214)을 포함한다. 상기 제1 안정 암 (214)은 상기 제1 유리 용기 (210)에 부착되고, 상기 제1 클램프 (212)에 대하여 제1 유리 용기 (210) 정지상을 유지한다. 유사하게, 상기 제2 클램프 (222)는 제2 베이스 (226)에 부착된 제2 안정 암 (224)을 포함한다. 상기 제2 안정 암 (224)은 상기 제2 유리 용기 (220)에 부착되고, 상기 제2 클램프 (222)에 대하여 정지상을 유지한다. 상기 제1 유리 용기 (210)는 제1 클램프 (212) 상에 위치되고, 상기 제2 유리 용기 (220)는, 제1 유리 용기 (210)의 장축 및 제2 유리 용기 (200)의 장축이 x-y 축에 의해 한정된 수평적 평면상에 및 서로에 대하여 약 90° 각으로 위치되도록, 상기 제2 클램프 (222)에 위치된다.

[0145] 제1 유리용기 (210)는 접촉점 (230)에 제2 유리 용기 (220)와 접촉하여 위치된다. 수직력 (normal force)은 x-y 축에 의해 한정된 수평적 평면에 직각 방향 (direction orthogonal)에서 적용된다. 상기 수직력은 정지상 제1 클램프 (212)상에 상기 제2 클램프 (222)에 적용된 고정 중량 (static weight) 또는 다른 힘에 의해 적용될 수 있다. 예를 들어, 중량은 상기 제2 베이스 (226)상에 위치될 수 있고, 상기 제1 베이스 (216)는 안정한 표면상에 놓일 수 있으며, 따라서, 접촉점 (230)에서 제1 유리 용기 (210) 및 제2 유리 용기 (220) 사이의 측정이 가능한 힘을 유도한다. 선택적으로, 상기 힘은 UMT (유니버설 기계 시험기) 기계와 같은, 기계적 장치로 적용될 수 있다.

[0146] 상기 제1 클램프 (212) 또는 제2 클램프 (222)는 제1 유리 용기 (210) 및 제2 유리 용기 (220)의 장축과 45° 각도의 방향에서 다른 것에 대하여 이동될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 클램프 (212)는 정지상을 유지될 수 있고, 상기 제2 클램프 (222)는 제2 유리 용기 (220)가 x-축의 방향으로 제1 유리 용기 (210)를 가로질러 이동하도록 이동될 수 있다. 유사한 설정은 The Journal of Adhesion, 78: 113-127, 2002에서 "Scratch Resistant Polyimide Coatings for Alumino Silicate Glass surfaces"에 R. L. De Rosa et al.에 의해 기재된다. 상기 마찰 계수를 측정하기 위하여, 제2 클램프 (222)를 이동시키기 위해 요구된 힘 및 제1 및 제2 유리 용기 (210, 220)에 적용된 수직력은 하중 셀 (load cells)로 측정되고, 상기 마찰 계수는 마찰력 및 수직력의 몫으로서 계산된다. 상기 지그는 50% 상대 습도 및 25°C의 환경에서 작동된다.

[0147] 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부는, 전술된 바이알-온-바이알 지그로 결정된 바와 같은, 같은-코팅된 유리 용기에 대하여 약 0.7 이하의 마찰 계수를 갖는다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 마찰 계수는 약 0.6 이하 또는 약 0.5 이하일 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부는 약 0.4 이하 또는 약 0.3 이하의 마찰 계수를 갖는다. 약 0.7 이하의 마찰 계수를 갖는 유리 용기는 일반적으로 마찰 손상에 대한 개선된 내성을 나타내고, 결과적으로, 개선된 기계적 특성을 갖는다. 예를 들어, (내열성 코팅이 없는) 종래의 유리 용기는 0.7 초과 마찰 계수를 가질 수 있다.

[0148] 여기에 기재된 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수는 동일한 유리 조성물로부터 형성된 미코팅된 유리 용기의 표면의 마찰 계수의 적어도 20% 미만이다. 예를 들어, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수는 동일한 유리 조성물로부터 형성된 미코팅된 유리 용기의 표면의 마찰 계수의 적어도 20% 미만, 적어도 25% 미만, 적어도 30% 미만, 적어도 40% 미만, 또는 적어도 50% 미만일 수 있다.

[0149] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부는 30분 동안 약 260°C, 약 270°C, 약 280°C, 약 290°C, 약 300°C, 약 310°C, 약 320°C, 약 330°C, 약 340°C, 약 350°C, 약 360°C, 약 370°C, 약 380°C, 약 390°C, 또는 약 400°C의 온도에 노출된 후 약 0.7 이하의 마찰 계수를 가질 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부는 30분 동안, 약 260°C, 약 270°C, 약 280°C, 약 290°C, 약 300°C, 약 310°C, 약 320°C, 약 330°C, 약 340°C, 약 350°C, 약 360°C, 약 370°C, 약 380°C, 약 390°C, 또는 약 400°C의 온도에 노출된 후 약 0.7 이하 (즉, 약 0.6 이하, 약 0.5 이하, 약 0.4 이하, 또는 약 0.3 이하)의 마찰 계수를 가질 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수는 30분 동안 약 260°C의 온도에 노출된 후 약 30% 초과 만큼 증가되지 않을 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상

기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수는 30분 동안 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃, 또는 약 400℃의 온도에 노출된 후 약 30% 초과 (즉, 약 25%, 약 20%, 약 15%, 또는 약 10%) 만큼 증가되지 않을 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수는 30분 동안 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃, 또는 약 400℃의 온도에 노출된 후 약 0.5 초과 (즉, 약 0.45, 약 .04, 약 0.35, 약 0.3, 약 0.25, 약 0.2, 약 0.15, 약 0.1, 또는 약 0.5) 만큼 증가되지 않을 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수는 30분 동안 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃, 또는 약 400℃의 온도에 노출된 후 전혀 증가되지 않을 수 있다.

[0150] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부는 10 분 동안 약 70℃의 온도에서 수 욕조에 침지된 후 약 0.7 이하의 마찰 계수를 가질 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부는 5 분, 10 분, 20 분, 30 분, 40 분, 50 분, 또는 1 시간 동안 약 70℃의 온도에서 수 욕조에 침지된 후 약 0.7 이하 (즉, 약 0.6 이하, 약 0.5 이하, 약 0.4 이하, 또는 약 0.3 이하)의 마찰 계수를 가질 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수는 10분 동안 약 70℃의 온도에서 수 욕조에 침지된 후 약 30% 초과 만큼 증가되지 않을 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수는 5 분, 10 분, 20 분, 30 분, 40 분, 50 분, 또는 1 시간 동안 약 70℃의 온도에서 수 욕조에 침지된 후 약 30% (즉, 약 25%, 약 20%, 약 15%, 또는 약 10%) 만큼 증가되지 않을 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수는 5 분, 10 분, 20 분, 30 분, 40 분, 50 분, 또는 1 시간 동안 약 70℃의 온도에서 수 욕조에 침지된 후 전혀 증가되지 않을 수 있다.

[0151] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부는 동결 건조 조건에 노출된 후 약 0.7 이하의 마찰 계수를 가질 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부는 동결 건조 조건에 노출된 후 약 0.7 이하 (즉, 약 0.6 이하, 약 0.5 이하, 약 0.4 이하 또는 약 0.3 이하)의 마찰 계수를 가질 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수는 동결 건조 조건에 노출된 후 약 30% 초과 만큼 증가되지 않을 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수는 동결 건조 조건에 노출된 후 약 30% 초과 (즉, 약 25%, 약 20%, 약 15%, 또는 약 10%) 만큼 증가되지 않을 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부의 마찰 계수는 동결 건조 조건에 노출된 후 전혀 증가되지 않을 수 있다.

[0152] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부는 오토클레이브 조건에 노출된 후에 약 0.7 이하의 마찰 계수를 가질 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 일부는 오토클레이브 조건에 노출된 후에 약 0.7 이하 (즉, 약 0.6 이하, 약 0.5 이하, 약 0.4 이하 또는 약 0.3 이하)의 마찰 계수를 가질 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 부분의 마찰 계수는 오토클레이브 조건에 노출된 후에 약 30% 초과 만큼 증가하지 않을 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 유리 용기의 부분의 마찰 계수는 오토클레이브 조건에 노출된 후에 약 30%를 초과만큼 증가하지 않을 수 있다 (즉, 약 25%, 약 20%, 약 15%, 또는 약 10%). 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅을 갖는 코팅된 유리 용기의 부분의 마찰 계수는 오토클레이브 조건에 노출된 후에 전혀 증가하지 않을 수 있다.

[0153] 여기에 기재된 유리 용기는 수평적 압축 강도를 갖는다. 도 1을 참조하면, 여기에 기재된 바와 같은, 수평적 압축 강도는, 상기 유리 용기의 장 축에 평행하게 배향된, 두 개의 평행한 압반 (platens) 사이에 수평적으로 유리 용기 (100)을 위치하여 측정된다. 기계적 하중은 그 다음 상기 유리 용기의 장축에 수직 방향의 압반으로 유리 용기(100)에 적용된다. 바이알 압축에 대한 하중 속도는 0.5 in/min이고, 이는 압반이 0.5 in/min의 속도에서 서로 쪽으로 이동하는 것을 의미한다. 상기 수평적 압축 강도는 50% 상대 습도 및 25℃에서 측정된다. 수평적 압축 강도의 측정은 선택된 수직 압축 하중에서 파손 가능성으로 제공될 수 있다. 여기에 사용된 바와 같은, 파손은 상기 유리 용기가 샘플의 적어도 50%에서 수평적 압축 하에 파열된 경우 일어난다. 몇몇 구현 예에 있어서, 코팅된 유리 용기는 미코팅된 바이알보다 적어도 10%, 20%, 또는 30%를 초과하는 수평적 압축 강도를 가질 수 있다.

[0154] 도 1 및 11을 참조하면, 상기 수평적 압축 강도 측정은 또한 마모된 유리 용기 상에 수행될 수 있다. 구체적으로는, 시험 지그 (200)의 작동은 코팅된 유리 용기 (100)의 강도를 약화시키는 표면 스크래치 또는 마모와 같은, 코팅된 유리 용기의 외면 (122) 상에 손상을 생성할 수 있다. 상기 유리 용기는 그 다음 전술된 수평적

압축 절차에 적용되고, 여기서, 상기 용기는 상기 압반에 외부쪽으로 평행한 스크래치점으로 두 개의 압반 사이에 위치된다. 상기 스크래치는 바이알-온-바이알 지그에 의해 적용된 선택된 수직 압력 및 스크래치 길이를 특징으로 할 수 있다. 특별한 언급이 없는 한, 상기 수평적 압축 절차에 대한 마모된 유리 용기의 스크래치는 30 N의 수직 하중에 의해 생성된 20 mm의 스크래치 길이를 특징으로 한다.

[0155] 상기 코팅된 유리 용기는 열 처리 후에 수평적 압축 강도에 대해 평가될 수 있다. 상기 열 처리는 30분 동안, 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃, 또는 약 400℃의 온도에 노출될 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기의 수평적 압축 강도는, 전술된 바와 같이, 열 처리에 노출되고, 그 다음, 전술된 바와 같이, 마모된 후에 약 20%, 30%, 또는 40% 초과 만큼 감소되지 않는다. 하나의 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기의 수평적 압축 강도는 30분 동안 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃, 또는 약 400℃의 열 온도에 노출되고, 그 다음 마모된 후에 약 20% 초과 만큼 감소되지 않는다.

[0156] 여기에 기재된 코팅된 유리 용기는 30분 동안 적어도 260℃의 온도에 가열한 후에, 열적으로 안정할 수 있다. 여기에 사용된 바와 같은, 문구 "열적으로 안정한"은 상기 유리 용기에 적용된 내열성 코팅이 상승된 온도에 노출된 후에 유리 용기의 표면 상에 실질적으로 온전하게 남아, 노출 후, 상기 코팅된 유리 용기의 기계적 특성, 구체적으로 마찰 계수 및 수평적 압축 강도가 가능한 한 최소한으로 영향받는 것을 의미한다. 이것은 상기 내열성 코팅이 상승된 온도에 노출된 후에 유리의 표면에 부착되어 남고, 마모, 충격 등과 같은 기계적 손상으로 부터 유리 용기의 보호를 계속하는 것을 나타낸다.

[0157] 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 코팅된 유리 용기는, 만약 상기 코팅된 유리 제품이 명시된 온도로 가열하고, 명시된 시간 동안 그 온도를 유지한 후에 마찰 계수 표준 및 수평적 압축 강도 표준 모두를 충족시킨다면, 열적으로 안정한 것으로 고려된다. 만약 마찰 계수 표준이 충족되는 것을 결정하기 위하여, 제1 코팅된 유리 용기의 마찰 계수는 도 11에 나타난 시험 지그 및 30 N 적용 하중을 사용하여 수평-대로의 조건 (즉, 어떤 열적 노출 전)에서 결정된다. 제2 코팅된 유리 용기 (즉, 상기 제1 코팅된 유리 용기와 같은 동일한 코팅 조성물 및 동일한 유리 조성물을 갖는 유리 용기)는 미리규정된 조건 하에서 열적으로 노출되고, 실온으로 냉각된다. 그 이후, 상기 제2 유리 용기의 마찰 계수는 대략 20 mm의 길이를 갖는 마모된 지역 (즉, "스크래치")을 결과하는 30N 적용 하중으로 코팅된 유리 용기를 마모하기 위해 도 11에 나타난 시험 지그를 사용하여 결정된다. 만약 상기 제2 코팅된 유리 용기의 마찰 계수가 0.7 미만이고, 마모된 지역에서 제2 유리 용기의 유리의 표면이 어떤 관찰가능한 손상이 없다면, 그 다음 상기 마찰 계수 표준은 내열성 코팅의 열안정성을 결정하는 목적에 충족된다. 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "관찰가능한 손상"은 상기 유리 용기의 마모된 지역에 유리의 표면이 LED 또는 할로젠 광원을 갖는 (100)X의 등급에서 미분 간섭 (differential interference contrast) (DIC) 분광계 현미경 또는 Nomarski로 관찰된 경우 마모된 지역의 0.5 cm 길이당 6 미만의 유리 체크 (glass check)를 함유하는 것을 의미한다. 유리 체크 또는 유리 체크의 표준 정의는 G. D. Quinn, "NIST Recommended Practice Guide: Fractography of Ceramics and Glasses," NIST special publication 960-17 (2006)에 기재된다.

[0158] 만약 수평적 압축 강도 표준이 충족되는 것을 결정하기 위해, 제1 코팅된 유리 용기는 20 mm 스크래치를 형성하기 위해 30 N 하중하에서 도 11에 나타난 시험 지그에서 마모된다. 상기 제1 코팅된 유리 용기는 그 다음, 여기에 기재된 바와 같은, 수평적 압축 시험에 적용되고, 상기 제1 코팅된 유리 용기의 보유 강도는 결정된다. 제2 코팅된 유리 용기 (즉, 상기 제1 코팅된 유리 용기로서 동일한 코팅 조성물 및 동일한 유리 조성물을 갖는 유리 용기)는 미리기재된 조건 하에서 열적으로 노출되고, 실온으로 냉각된다. 그 이후, 상기 제2 코팅된 유리 용기는 30 N 하중하에서 도 11에 나타난 시험 지그에서 마모된다. 상기 제2 코팅된 유리 용기는 그 다음, 여기에 기재된 바와 같이, 수평적 압축 시험에 적용되고, 상기 제2 코팅된 유리 용기의 보유 강도는 결정된다. 만약 제2 코팅된 유리 용기의 보유 강도는 제1 코팅된 유리 용기와 비교하여 약 20% 초과 만큼 감소하지 않으며, 그 다음 수평적 압축 강도 표준은 상기 내열성 코팅의 열안정성을 결정하는 목적에 충족된다.

[0159] 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는, 만약 상기 마찰 계수 표준 및 수평적 압축 강도 표준이 약 30분 동안 적어도 약 260℃의 온도에 코팅된 유리 용기를 노출한 후 충족된다면 (즉, 상기 코팅된 유리 용기는 약 30분 동안 적어도 약 260℃의 온도에서 열적으로 안정하다), 열적으로 안정한 것으로 고려된다. 상기 열안정성은 또한 약 260℃ 내지 약 400℃의 온도에서 평가될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는, 만약 표준이 약 30분 동안 적어도 약 270℃ 또는 약 280℃의 온도에서 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는, 만약 상기 표준이 약 30 분 동안 적어도 약 290℃ 또는 약 300℃의 온도에서 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이

다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는, 만약 표준이 약 30분 동안 적어도 약 310℃ 또는 약 320℃의 온도에서 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는, 만약 표준이 약 30분 동안 적어도 약 330℃ 또는 약 340℃의 온도에서 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는, 만약 표준이 약 30분 동안 적어도 약 350℃ 또는 약 360℃의 온도에서 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는, 만약 표준이 약 30분 동안 적어도 약 370℃ 또는 약 380℃의 온도에서 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는, 만약 표준이 약 30분 동안 적어도 약 390℃ 또는 약 400℃의 온도에서 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다.

[0160] 여기에 개시된 코팅된 유리 용기는 또한 온도의 범위에 걸쳐 열적으로 안정할 수 있고, 이는 코팅된 유리 용기가 각각의 온도의 범위에서 마찰 계수 표준 및 수평적 압축 강도 표준을 충족시켜 열적으로 안정하다는 것을 의미한다. 예를 들어, 여기에 기재된 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는 적어도 약 260℃로부터 약 400℃ 이하의 온도까지 열적으로 안정할 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는 적어도 약 260℃로부터 약 350℃까지 범위에서 열적으로 안정할 수 있다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는 적어도 약 280℃에서 약 350℃ 이하의 온도까지 열적으로 안정할 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는 적어도 약 290℃에서 약 340℃까지 열적으로 안정할 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는 약 300℃ 내지 약 380℃ 온도의 범위에서 열적으로 안정할 수 있다. 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기는 약 320℃에서 약 360℃까지의 온도 범위에서 열적으로 안정할 수 있다.

[0161] 여기에 기재된 코팅된 유리 용기는 4 점 굽힘 강도 시험을 갖는다. 유리 용기의 4점 굽힘 강도를 측정하기 위하여, 상기 코팅된 유리 용기 (100)에 대한 전구체인 유리 튜브는 측정을 위해 활용된다. 상기 유리 튜브는 상기 유리 용기와 동일한 직경을 갖지만 유리 용기 기저 (base) 또는 유리 용기 마우스 (mouth) (즉, 유리 용기로 튜브를 형성하기 전)를 포함하지 않는다. 상기 유리 튜브는 그 다음 기계적 파손을 유도하기 위해 4점 굽힘 응력 시험에 적용된다. 상기 시험은 10 mm/min의 하중 속도의 3" 만큼 이격된 내부 접촉 부재 및 9" 만큼 이격된 외부 접촉 부재로 50% 상대 습도에서 수행된다.

[0162] 4점 굽힘 응력 측정은 또한 코팅된 및 마모된 튜브 상에 수행될 수 있다. 시험 지그 (200)의 작동은, 마모된 바이알의 수평 압축 강도의 측정에 기재된 바와 같은, 튜브의 강도를 약화시키는 표면 스크래치와 같은 튜브 표면에 마모를 생성할 수 있다. 상기 유리 튜브는 그 다음 기계적 파손을 유도하기 위해 4점 굽힘 응력 시험에 적용된다. 상기 시험은 10 mm/min의 하중 속도에서 3" 만큼 이격된 내부 접촉 부재 및 9" 만큼 이격된 외부 프로브를 사용하여 25℃ 및 50% 상대 습도에서 수행되면서, 상기 튜브는 스크래치가 시험 동안 장력 하에 놓이도록 배치된다.

[0163] 몇몇 구현 예에 있어서, 마모 후 내열성 코팅을 갖는 유리 튜브의 4점 굽힘 강도는 동일한 조건 하에서 마모된 미코팅된 유리 튜브보다 평균적으로 적어도 10%, 20%, 또는 50% 이상의 기계적 강도를 나타낸다.

[0164] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기 (100)가 30 N 수직력을 갖는 동일한 유리 용기에 의해 마모된 후, 상기 코팅된 유리 용기 (100)의 마모된 지역의 마찰 계수는 동일한 곳에서 30 N 수직력을 갖는 동일한 유리 용기에 의해 또 다른 마모 후에 약 20% 초과만큼 증가되지 않거나 또는 전혀 증가되지 않는다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기 (100)가 30 N 수직력으로 동일한 유리 용기에 의해 마모된 후, 상기 코팅된 유리 용기 (100)의 마모된 지역의 마찰 계수는 동일한 곳에서 30 N 수직력을 갖는 동일한 유리 용기에 의해 또 다른 마모 후에 약 15% 또는 10% 초과만큼 증가되지 않거나 또는 전혀 증가되지 않는다. 그러나, 상기 코팅된 유리 용기 (100)의 모든 구현 예가 이러한 특성을 나타내는 것이 필수적인 것은 아니다.

[0165] 질량 손실은, 코팅된 유리용기가 선택된 시간 동안 선택된 상승된 온도에 노출된 경우, 상기 코팅된 유리 용기 (100)로부터 자유롭게 되는 휘발물질의 양에 관련된, 코팅된 유리 용기 (100)의 측정가능한 특성을 의미한다. 질량 손실은 일반적으로 열적 노출에 기인한 코팅의 기계적 열화를 가리키는 것이다. 상기 코팅된 유리 용기의 유리체가 보고된 온도에서 측정가능한 질량 손실을 나타내지 않기 때문에, 여기에 상세하게 기재된 바와 같은, 질량 손실 시험은, 상기 유리 용기에 적용된 오직 내열성 코팅에 대한 질량 손실 데이터를 산출한다. 다중 인자는 질량 손실에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅으로부터 제거될 수 있는 유기 물질의 양은 질량 손실에 영향을 미칠 수 있다. 중합체에서 측쇄 및 탄소 백본의 분해는 상기 코팅의 이론적으로 100% 제거를 결과할 것이다. 유기 금속 중합체 물질은 통상적으로 이들의 전체 유기 성분을 잃지만, 무기 성분은 남는다. 따

라서, 질량 손실 결과는 얼마나 많은 코팅이 완전한 이론적인 산화 시 유기 및 무기 (예를 들어, 코팅의 % 실리콘)인지에 기초하여 명목화된다.

[0166] 상기 질량 손실을 결정하기 위해, 코팅된 유리 바이알과 같은, 코팅된 샘플은 150℃로 초기에 가열되고, 상기 코팅을 건조하기 위해 30분 동안 이 온도에서 유지하여, 상기 코팅으로부터 H₂O를 효과적으로 제거한다. 상기 샘플은 그 다음 공기와 같은, 산화 환경에서 10℃/min의 램프 속도에서 150℃로부터 350℃까지 가열된다. 질량 손실 결정의 목적을 위하여, 150℃로부터 350℃까지 수집된 데이터만이 고려된다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅은 150℃로부터 350℃까지 약 10℃/분의 램프 속도로 가열된 경우 이의 질량의 약 5% 미만의 질량 손실을 갖는다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅은 150℃로부터 350℃까지의 온도로 약 10℃/분의 램프 속도로 가열된 경우 약 2% 미만 또는 약 3% 미만의 질량 손실을 갖는다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅은 150℃로부터 350℃까지의 온도로 약 10℃/분의 램프 속도로 가열된 경우 약 1.5% 미만의 질량 손실을 갖는다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅은 150℃로부터 350℃까지의 온도로 약 10℃/분의 램프 속도로 가열된 경우 이의 질량 손실이 실질적으로 없다.

[0167] 질량 손실 결과는 코팅된 유리 용기의 중량이, 여기에 기재된 바와 같이, 150℃로부터 350℃까지 10℃/분의 램프 온도와 같은, 열 처리 전 및 후와 비교되는 절차에 기초한다. 전-가열 처리 및 후-가열 처리 바이알 사이의 중량의 차이는 상기 코팅의 중량 손실이고, 이것은 상기 코팅의 전-가열 처리 중량 (용기의 유리체를 포함하지 않고 예비 가열 단계 후의 중량)은 전-처리 코팅된 유리 용기를 갖는 미코팅된 유리 용기에 대한 중량과 비교하여 알아지도록 상기 코팅의 퍼센트 중량 손실로서 표준화될 수 있다. 선택적으로, 코팅의 총 질량은 총 유기 탄소 시험 또는 다른 유사한 수단에 의해 결정될 수 있다.

[0168] 탈가스는, 코팅된 유리 용기가 선택된 시간 동안 선택된 상승된 온도에 노출된 경우, 상기 코팅된 유리 용기 (100)로부터 자유롭게 되는 휘발물질의 양에 관련된, 코팅된 유리 용기 (100)의 측정가능한 특성을 의미한다. 탈가스 측정은 소정의 시간 동안 상승된 온도에 노출되는 동안 상기 코팅이 갖는 유리 용기의 표면적 당 자유롭게 되는 휘발물질의 중량으로 여기서 보고된다. 상기 코팅된 유리 용기의 유리체가 탈가스에 대해 보고된 온도에서 측정가능한 탈가스를 나타내지 않기 때문에, 상기에서 상세하게 기재된 바와 같은, 탈가스 시험은, 상기 유리 용기에 적용된 실질적으로 오직 저-마찰 코팅에 대한 탈가스 데이터를 산출한다. 탈가스 결과는 코팅된 유리 용기 (100)가 도 12에 도시된 장치 (400)의 유리 샘플 챔버 (402)에 놓이는 절차에 기초한다. 빈 샘플 챔버의 대조구 샘플은 각 샘플을 작동하기 전에 수집된다. 상기 샘플 챔버는 로타미터 (rotometer) (406)에 의해 측정된 바와 같은 일정한 100 mL/min 공기 퍼지 하에 유지되는 동안, 상기 가열로 (404)는 350℃로 가열되고, 상기 챔버 대조구 샘플을 수집하기 위해 1 시간 동안 그 온도에서 유지된다. 그 이후, 상기 코팅된 유리 용기 (100)는 샘플 챔버 (402)에서 위치되고, 상기 샘플 챔버는 일정한 100 mL/min 공기 퍼지 하에 유지되고 상승된 온도로 가열되며, 코팅된 유리 용기 (100)로부터 샘플을 수집하기 위해 소정의 시간 동안 그 온도에서 유지된다. 상기 유리 샘플 챔버 (402)는 분석의 최대 온도를 600℃로 제한하는, Pyrex로 구성된다. Carbotrap 300 흡착 떠돌이 (408)은 휘발성 종들이 상기 샘플로부터 방출됨에 따라 최종 휘발성 종들을 흡착하기 위해 상기 샘플 챔버의 배기부상에 조립되고, 공기 퍼지 가스 (410)에 의해 흡착 수지에 걸쳐 퍼지고, 여기서 상기 휘발성 종들은 흡착된다. 상기 흡착 수지는 그 다음 Hewlett Packard 5890 Series II 가스크로마토그래피/Hewlett Packard 5989 MS 엔진에 직접적으로 연결된 Gerstel Thermal Desorption 유닛에 직접적으로 놓인다. 탈가스 종들은 흡착 수지로부터 350℃에서 열적으로 탈착되고, 비-극성 가스 크로마토그래피 컬럼 (DB-5MS)의 헤드에서 극저온으로 맞춘다. 가스 크로마토그래피 내에 온도는 휘발성 및 반-휘발성 유기 종들의 분리 및 정제를 제공하기 위하여, 325℃의 최종 온도로 10℃/min의 속도로 증가된다. 분리의 메커니즘은 필수적으로, 비등점 또는 증류 크로마토그램을 결과하는 다른 유기 종들의 기화열에 기초하여 입증되었다. 분리 후, 정제된 종들은 전통적인 전자 충격 이온화 질량 분석법 프로토콜 (electron impact ionization mass spectrometric protocols)에 의해 분석된다. 표준화된 조건하에서 작동에 의해, 최종 질량 스펙트럼은 현존하는 질량 스펙트럼 라이브러리와 비교될 수 있다.

[0169] 몇몇 구현 예에 있어서, 여기에 기재된 코팅된 유리 용기는 약 15 분, 약 30 분, 약 45 분, 또는 약 1시간 동안 약 250℃, 약 275℃, 약 300℃, 약 320℃, 약 360℃, 또는 약 400℃의 상승된 온도에 노출되는 동안, 약 54.6 ng/cm² 이하, 약 27.3 ng/cm² 이하, 또는 약 5.5 ng/cm² 이하의 탈가스를 나타낸다. 더군다나, 상기 코팅된 유리 용기는, 명시된 범위 내에 매 온도에서, 전술된 바와 같이, 어떤 탈가스를 나타내는 코팅된 용기를 의미하는, 명시된 온도 범위에서 열적으로 안정할 수 있다. 탈가스 측정 전에, 상기 코팅된 유리 용기는 상기 코팅된-대로의 조건 (즉, 내열성 코팅의 적용 후 즉시)에 있을 수 있거나, 또는 발열성 물질 제거, 동결 건조, 또는 오토 클레이브 중 어느 하나를 따를 수 있다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기 (100)는 탈가스가 실

질적으로 없이 나타날 수 있다.

- [0170] 몇몇 구현 예에 있어서, 탈가스 데이터는 상기 내열성 코팅의 질량 손실을 결정하는데 사용될 수 있다. 전-가열 처리 코팅 질량은 (SEM 사진 또는 다른 방식에 의해 결정된) 상기 코팅의 두께, 내열성 코팅의 밀도, 및 코팅의 표면적에 의해 결정될 수 있다. 그 이후, 상기 코팅된 유리 용기는 탈가스 절차에 적용될 수 있고, 질량 손실은 전-가열 처리 질량에 탈가스로 배출된 질량의 비를 확인하여 결정될 수 있다.
- [0171] 도 13을 참조하면, 상기 코팅된 용기의 투명도 및 색상은 분광광도계 (spectrophotometer)를 사용하여 400-700 nm 사이의 파장 범위 내에서 용기의 광 투과율 (light transmission)을 측정하여 평가될 수 있다. 상기 측정들은 광 빔이 용기 벽에 수직 방향이 되도록 수행되어 상기 빔이 먼저 용기에 유입되는 때 및 그 다음 이를 떠나는 때, 두 번의 내열성 코팅을 통해 통과한다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기를 통한 광 투과율은 약 400 nm 내지 약 700 nm의 파장에 대해 미코팅된 유리 용기를 통한 광 투과율의 약 55% 이상일 수 있다. 여기에 기재된 바와 같은, 광 투과율은 여기에 기재된 열 처리와 같은, 열 처리 전 및 열 처리 후에 측정될 수 있다. 예를 들어, 약 400 nm로부터 약 700 nm까지의 각각 파장에 대해, 상기 광 투과율은 미코팅된 유리 용기를 통한 광 투과율의 약 55% 이상일 수 있다. 다른 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기를 통한 광 투과율은 약 400 nm로부터 약 700 nm까지의 파장에 대해 미코팅된 유리 용기를 통한 광 투과율의 약 55%, 약 60%, 약 65%, 약 70%, 약 75%, 약 80%, 또는 약 90% 이상이다.
- [0172] 여기에 기재된 바와 같은, 광 투과율은, 여기에 기재된 열 처리와 같은, 환경적 처리 전, 또는 환경적 처리 후에 측정될 수 있다. 예를 들어, 30분 동안, 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃, 또는 약 400℃의 열 처리 후, 또는 동결 건조 조건에 노출된 후, 또는 오토클레이브 조건에 노출된 후, 상기 코팅된 유리 용기를 통한 광 투과율은 약 400 nm로부터 약 700 nm까지의 파장에 대해 미코팅된 유리 용기를 통한 광 투과율의 약 55%, 약 60%, 약 65%, 약 70%, 약 75%, 약 80%, 또는 약 90% 이상이다.
- [0173] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기 (100)는 어떤 각에서 볼 경우 사람의 눈에 투명 및 무색으로 감지될 수 있다. 몇몇 다른 구현 예에 있어서, 상기 내열성 코팅 (120)은 내열성 코팅 (120)이 Aldrich사로부터 상업적으로 이용가능한 폴리(피로멜리트 이무수물-코-4,4'-옥시디아닐린)아믹산으로부터 형성된 폴리이미드를 포함하는 경우와 같이, 감지가 가능한 색조를 가질 수 있다.
- [0174] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 코팅된 유리 용기 (100)는 접착 라벨을 수용할 수 있는 내열성 코팅 (120)을 가질 수 있다. 즉, 상기 코팅된 유리 용기 (100)는 상기 접착 라벨이 안전하게 부착되도록 코팅된 표면에 접착 라벨을 수용할 수 있다. 그러나, 접착 라벨의 부착의 능력은 여기에 기재된 코팅된 유리 용기 (100)의 모든 구현 예에 대한 요구조건은 아니다.
- [0175] 실시 예
- [0176] 여기에 기재된 유리 용기의 구현 예는 하기 실시 예에 의해 더욱 명확해질 것이다.
- [0177] 실시 예 1
- [0178] 여섯 개의 대표적인 발명의 유리 조성물 (조성물 A-F)는 제조된다. 각각의 대표적인 유리 조성물의 특정 조성물은 하기 표 2에 보고된다. 각각의 대표적인 유리 조성물의 다중 샘플은 생산된다. 각 조성물의 한 세트의 샘플은 상기 샘플의 표면에 압축 층을 유도하기 위해 적어도 5 시간 동안 450 ℃의 온도에서 100% KNO₃의 용융염 욕조에서 이온 교환된다. 상기 압축 층은 적어도 500 MPa의 표면 압축 응력 및 적어도 45 μm의 층의 깊이를 갖는다.
- [0179] 각 대표적인 유리 조성물의 화학적 내구성은 그 다음 전술된 DIN 12116 표준, ISO 695 표준, 및 ISO 720 표준을 활용하여 결정된다. 구체적으로는, 각 대표적인 유리 조성물의 비-이온 교환된 시험 샘플은 상기 시험 샘플의 내산성, 내염기성 또는 내가수분해성을 결정하기 위해 DIN 12116 표준, ISO 695 표준, 또는 ISO 720 표준 중 하나에 따른 시험에 적용된다. 각 대표적인 조성물의 이온 교환된 샘플의 내가수분해성은 ISO 720 표준에 따라 결정된다. 상기 이온 교환된 샘플의 내가수분해성을 결정하기 위하여, 상기 유리는 ISO 720 표준에서 요구된 알갱이 크기로 분쇄하고, 유리의 개별 알갱이에 압축 응력 층을 유도하기 위해 적어도 5시간 동안 450 ℃의 온도에서 100% KNO₃의 용융염 욕조에서 이온 교환되며, 그 다음 ISO 720 표준에 따라 시험된다. 시험된 모든 샘플의 평균 결과는 하기 표 2에 보고된다.
- [0180] 표 2에서 나타난 바와 같이, 대표적인 유리 조성물 A-F는 1.2 mg/dm²에서 가장 낮은 유리 질량 손실을 갖는 대

표적인 유리 조성물 E와 함께 DIN 12116 표준에 따라 시험한 후에 1 mg/dm² 초과 및 5 mg/dm² 미만의 유리 질량 손실을 모두 입증한다. 따라서, 각 대표적인 유리 조성물은 부류 S2에 분류된 대표적인 유리 조성물 E와 함께, DIN 12116 표준의 적어도 부류 S3에 분류된다. 이들 시험 결과에 기초하여, 상기 유리 샘플의 내산성은 증가된 SiO₂ 함량에 따라 개선되는 것으로 믿어진다.

[0181] 또한, 대표적인 유리 조성물 A-F는 60 mg/dm²에서 가장 낮은 유리 질량 손실을 갖는 대표적인 유리 조성물 A와 함께 ISO 695 표준에 따른 시험 후 80 mg/dm² 미만의 유리 질량 손실을 모두 입증한다. 따라서, 각 대표적인 유리 조성물은 부류 A1에 분류된 대표적인 유리 조성물 A, B, D 및 F와 함께, ISO 695 표준의 적어도 등급 A2에 분류된다. 일반적으로, 더 높은 실리카 함량을 갖는 조성물은 더 낮은 내염기성을 나타내고, 더 높은 알칼리/알칼리 토 함량을 갖는 조성물은 더 높은 내염기성을 나타낸다.

[0182] 표 2는 또한 대표적인 유리 조성물 A-F의 비-이온 교환된 시험 샘플이 타입 HGA1의 내가수분해성을 갖는 대표적인 유리 조성물 C-F와 함께 ISO 720에 따라 시험한 후에 적어도 타입 HGA2의 내가수분해성을 모두 입증하는 것을 보여준다. 대표적인 유리 조성물 C-F의 내가수분해성은 대표적인 유리 조성물 A 및 B와 비교하여 상기 유리 조성물에서 많은 양의 SiO₂ 및 적은 양의 Na₂O에 기인하는 것으로 믿어진다.

[0183] 더군다나, 대표적인 유리 조성물 B-F의 이온 교환된 시험 샘플은 ISO 720 표준에 따라 시험한 후에 동일한 대표적인 유리 조성물의 비-이온 교환된 시험 샘플보다 유리의 그램당 추출된 Na₂O의 더 낮은 양이 입증된다.

표 2

[0184] 대표적인 유리 조성물의 조성물 및 특성

	조성물 (mole %)					
	A	B	C	D	E	F
SiO ₂	70.8	72.8	74.8	76.8	76.8	77.4
Al ₂ O ₃	7.5	7	6.5	6	6	7
Na ₂ O	13.7	12.7	11.7	10.7	11.6	10
K ₂ O	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
SnO ₂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
DIN 12116 (mg/dm ²)	3.2	2.0	1.7	1.6	1.2	1.7
분류	S3	S3	S3	S3	S2	S3
ISO 695 (mg/dm ²)	60.7	65.4	77.9	71.5	76.5	62.4
분류	A1	A1	A2	A1	A2	A1
ISO 720 (μ g Na ₂ O/g 유리)	(100).7	87.0	54.8	57.5	50.7	37.7
classification	HGA2	HGA2	HGA1	HGA1	HGA1	HGA1
(IX와 함께) ISO 720 (μ g Na ₂ O/g 유리)	60.3	51.9	39.0	30.1	32.9	23.3
분류	HGA1	HGA1	HGA1	HGA1	HGA1	HGA1

[0185] 실시 예 2 세 개의 대표적인 발명의 유리 조성물 (조성물 G-I) 및 세 개의 비교 유리 조성물 (조성물 1-3)은 제조된다. 알칼리 산화물 대 알루미나의 비 (즉, Y:X)는 최종 유리 용융물 및 유리의 다양한 특성에 대한 이러한 비의 효과를 평가하기 위하여 각각의 조성물에서 변화된다. 각 대표적인 발명의 유리 조성물 및 비교 유리 조성물의 특정 조성물은 표 3에 보고된다. 각각의 유리 조성물로부터 형성된 용융물의 변형점, 어닐점, 및 연화점은 결정되고, 표 3에 보고된다. 부가적으로, 최종 유리의 열팽창계수 (CTE), 밀도, 및 응력 광학 계수 (stress optic coefficient) (SOC)는 또한 결정되고, 표 3에 보고된다. 각 대표적인 발명의 유리 조성물 및 각각 비교 유리 조성물로부터 형성된 유리 샘플의 내가수분해성은 5 시간 동안 450°C에서 100% KNO₃ 용융염 욕조에서 이온 교환 전 및 이온 교환 후 모두에서 ISO 720 표준에 따라 결정된다. 이온 교환된 이들 샘플에 대하여, 상기 압축 응력은 측정된 응력 광학 계수 (SOC)에 기초한 압축 응력 값과 함께, 기초 응력 미터 (FSM) 기구

로 결정된다. FSM 기구는 복굴절 (birefringent) 유리 표면으로 및 밖으로의 광과 연결된다. 측정된 복굴절은 그 다음 물질 상수를 통한 응력과 관련되고, 상기 응력-광학 또는 광탄성 (photoelastic) 계수 (SOC 또는 PEC) 및 두 개의 파라미터는 얻어진다: 최대 표면 압축 응력 (CS) 및 교환된 층의 깊이 (DOL). 상기 유리에서 알칼리 이온의 확산을 및 시간 제곱근당 응력에서 변화는 또한 결정된다. 상기 유리의 확산율 (D)은 하기 수학 식에 따라 이온 교환 시간 (t) 및 측정된 층의 깊이 (DOL)로부터 계산된다: $DOL = \sim 1.4 * \sqrt{4 * D * t}$. 확산율은 Arrhenius 수학 식에 따라 온도와 함께 증가하고, 이로써, 특정 온도에서 보고된다.

표 3

[0186]

알칼리 대 알루미늄 비의 함수에 따른 유리 특성

조성물 Mole%						
	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
변형점 (°C)	578	616	654	683	548	518
어닐링점 (°C)	633	674	716	745	600	567
연화점 (°C)	892	946	(100)3	1042	846	798
팽창 (10 ⁻⁷ K ⁻¹)	67.3	64.3	59.3	55.1	71.8	74.6
밀도 (g/cm ³)	2.388	2.384	2.381	2.382	2.392	2.396
SOC (nm/mm/Mpa)	3.127	3.181	3.195	3.232	3.066	3.038
ISO720 (비-IX)	88.4	60.9	47.3	38.4	117.1	208.1
ISO720 (IX 450°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
t=0에서 CS (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

[0187]

표 3에서 데이터는 알칼리 대 알루미늄의 비 Y:X가 용융 거동, 내가수분해성, 및 이온 교환 강화를 통해 얻어질 수 있는 압축 응력에 영향을 줄 수 있다는 것을 나타낸다. 특히, 도 14는 표 3의 유리 조성물에 대한 Y:X 비의 함수에 따른 변형점, 어닐점, 및 연화점을 그래프로 나타낸다. 도 14는 Y:X의 비가 0.9 아래로 감소함에 따라, 상기 유리의 변형점, 어닐점, 및 연화점이 빠르게 증가하는 것을 입증한다. 따라서, 쉽게 용융가능하고 성형가능한 유리를 얻기 위하여, 상기 Y:X 비는 0.9 이상 또는 1 이상이어야 한다.

[0188]

더욱이, 표 3에 데이터는 상기 유리 조성물의 확산율이 일반적으로 Y:X의 비에 따라 감소하는 것을 나타낸다. 따라서, 공정 시간 (및 비용)을 감소시키기 위하여 빠르게 이온 교환될 수 있는 유리를 달성하기 위해, Y:X의 비는 0.9 이상 또는 1 이상이어야 한다.

[0189]

게다가, 도 15는 제공된 이온 교환 시간 및 이온 교환 온도에 대하여, 최대 압축 응력이, 상기 Y:X의 비가 약 0.9 이상, 또는 약 1 이상, 및 약 2 이하, 구체적으로 약 1.3 이상 및 약 2.0 이하인 경우 얻어진다는 것을 나타낸다. 따라서, 상기 유리의 하중 베어링 강도 (bearing strength)에서 최대 개선은 Y:X의 비가 약 1 초과 및 약 2 이하인 경우 얻어질 수 있다. 이온 교환에 의해 달성가능한 최대 응력은 응력 변화율 (즉, 이온 교환 시간의 제곱근에 의해 나뉜 측정된 압축 응력)에 의해 나타난 바와 같이 증가하는 이온-교환 지속시간에 따라 쇠퇴할 것으로 일반적으로 이해된다. 도 15는 일반적으로 상기 응력 변화율이 비 Y:X 감소에 따라 감소하는 것을

보여준다.

[0190] 도 16은 비 Y:X (x-축)의 함수에 따른 내가수분해성 (y-축)을 그래프로 나타낸다. 도 16에 나타난 바와 같이, 상기 유리의 내가수분해성은 일반적으로 비 Y:X가 감소에 따라 일반적으로 개선된다.

[0191] 전술한 것에 기초하여, 우수한 용융 거동, 우수한 이온 교환 성능, 및 우수한 내가수분해성을 갖는 유리는 유리에서 Y"X의 비를 약 0.9 이상, 또는 약 1 이상, 및 약 2 이하로 유지하여 달성될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0192] 실시 예 3

[0193] 세 개의 대표적인 발명의 유리 조성물 (조성물 J-L) 및 세 개의 비교 조성물 (조성물 4-6)은 제조된다. 상기 유리 조성물에서 MgO 및 CaO의 농도는 MgO-풍부 조성물 (즉, 조성물 J-L 및 4) 및 CaO-풍부 조성물 (즉, 조성물 5-6) 모두를 생산하기 위해 변화된다. MgO 및 CaO의 상대적인 양은 또한 상기 유리 조성물이 비 (CaO/(CaO+MgO))에 대해 다른 값을 갖도록 변화된다. 각각의 대표적인 발명의 유리 조성물 및 비교 유리 조성물의 특정 조성물은 하기 표 4에 보고된다. 각각 조성물의 특성은 실시 예 2와 관련하여 전술된 바와 같이 결정된다.

표 4

[0194] CaO 함량의 함수에 따른 유리 특성

조성물 Mole%						
	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
변형점 (°C)	585	579	568	562	566	561
어닐링점 (°C)	641	634	620	612	611	610
연화점 (°C)	902	895	872	859	847	834
팽창 (10 ⁻⁷ K ⁻¹)	67.9	67.1	68.1	68.8	69.4	70.1
밀도 (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
ISO720 (비-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
CaO로서 RO의 분율	0.014	0.086	0.277	0.465	0.654	0.982
t=0에서 CS (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

[0195] 도 17은 비 (CaO/(CaO+MgO))의 함수에 따른 표 4에 열거된 조성물의 확산율 D를 그래프로 나타낸다. 구체적으로는, 도 17은 비 (CaO/(CaO+MgO))가 증가함에 따라, 상기 최종 유리에서 알칼리 이온의 확산율은 감소하고, 이에 의해 상기 유리의 이온 교환 성능이 약해지는 것을 나타낸다. 이러한 추세는 표 4 및 도 18에서 데이터에 의해 뒷받침된다. 도 18은 비 (CaO/(CaO+MgO))의 함수에 따른 최대 압축 응력 및 응력 변화율 (y-축)을 그래프로 나타낸다. 도 18은 비 (CaO/(CaO+MgO))가 증가함에 따라, 최대 얻을 수 있는 압축 응력은 제공된 이온 교환 온도 및 이온 교환 시간 동안 감소하는 것을 나타낸다. 도 18은 또한 비 (CaO/(CaO+MgO))가 증가함에 따라, 상기 응력 변화율은 증가하는 것을 나타낸다 (즉, 좀더 부정적이고 덜 바람직함).

[0196] 따라서, 표 4 및 도 17 및 18에서의 데이터에 기초하여, 더 높은 확산율을 갖는 유리가 비 (CaO/(CaO+MgO))를 최소화하여 생산될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 적절한 확산율을 갖는 유리는 (CaO/(CaO+MgO)) 비가 약 0.5 미만인 경우 생산될 수 있는 것으로 결정된다. 상기 (CaO/(CaO+MgO)) 비가 약 0.5 미만인 경우 상기 유리의 확산율 값은 제공된 압축 응력 및 층의 깊이를 달성하기 위해 필요한 이온 교환 공정 시간을 감소시킨다. 선택적으로, 상기 비 (CaO/(CaO+MgO))에 기인한 더 높은 확산율을 갖는 유리는 제공된 이온 교환 온도 및 이온 교환 시간을 대해 더 높은 압축 응력 및 층의 깊이를 달성하기 위해 사용될 수 있다.

[0197] 더군다나, 표 4에서 데이터는 또한 MgO 농도를 증가시켜 비 (CaO/(CaO+MgO))를 감소시키는 것이 일반적으로 ISO 720 표준에 의해 측정된 바와 같은 가수분해성 분해에 대해 유리의 내성을 개선시키는 것으로 나타난다.

[0198] 실시 예 4

[0199] 세 개의 대표적인 발명의 유리 조성물 (조성물 M-0) 및 세 개의 비교 유리 조성물 (조성물 7-9)는 제조된다. 상기 유리 조성물에서 B₂O₃의 농도는 최종 유리가 비 B₂O₃/(R₂O-Al₂O₃)에 대해 다른 값을 갖도록 0 mol.% 내지 약 4.6 mol.%까지 변화된다. 각각의 대표적인 발명의 유리 조성물의 특정 조성물 및 비교 유리 조성물은 하기 표 5에 보고된다. 각각 유리 조성물의 특성은 실시 예 2 및 3에 관하여 전술된 바와 같이 결정된다.

표 5

[0200] B₂O₃ 함량의 함수에 따른 유리 특성

조성물 Mole%						
	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
변형점 (°C)	579	575	572	560	552	548
어닐닐점 (°C)	632	626	622	606	597	590
연화점 (°C)	889	880	873	836	816	801
팽창 (10 ⁻⁷ K ⁻¹)	68.3	67.4	67.4	65.8	64.1	67.3
밀도 (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 (비)-IX)	86.3	78.8	68.5	64.4	52.7	54.1
ISO720 (IX 450°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
t=0에서 CS (MPa)	703	714	722	701	686	734
CS/√t (MPa/hr ^{1/2})	-38	-38	-38	-33	-32	-39
D (μm ² /hr)	51.7	43.8	38.6	22.9	16.6	15.6

[0201] 도 19는 표 5의 유리 조성물에 대한 비 B₂O₃/(R₂O-Al₂O₃)의 함수 (x-축)에 따른 표 5에서 유리 조성물의 확산율 D (Y-축)을 그래프로 나타낸다. 도 19에서 나타낸 바와 같이, 상기 유리에서 알칼리 이온의 확산율은 일반적으로 비 B₂O₃/(R₂O-Al₂O₃)가 증가함에 따라 감소한다. 도 20은 표 5의 유리 조성물에 대한 비 B₂O₃/(R₂O-Al₂O₃)의 함수 (x-축)에 따라 ISO 720 표준에 따른 내가수분해성 (y-축)을 그래프로 나타낸다. 도 20에 나타낸 바와 같

이, 상기 유리 조성물의 내가수분해성은 일반적으로 비 $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$ 가 증가함에 따라 개선된다.

[0202] 도 19 및 20에 기초하여, 비 $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$ 를 최소화하는 것은 상기 유리에서 알칼리 이온의 확산율을 개선시키고, 이에 의해 상기 유리의 이온 교환 특징을 개선시키는 것으로 이해되어야 한다. 더욱이, 비 $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$ 를 증가시키는 것은 또한 일반적으로 가수분해성 분해에 대한 유리의 내성을 개선시킨다. 부가적으로, (DIN 12116 표준에 의해 측정된 바와 같은) 산성 용액에서 분해에 대한 유리의 내성은 일반적으로 B_2O_3 의 농도를 감소시켜 개선되는 것으로 확인된다. 따라서, 약 0.3 이하로 비 $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$ 를 유지하는 것은 개선된 이온 교환 특징을 제공할 뿐만 아니라 개선된 가수분해성 및 내산성을 갖는 유리를 제공하는 것으로 결정된다.

[0203] 비교 예 1

[0204] 종래의 타입 1A 보로실리케이트 유리 조성물에 붕소 및 나트륨의 휘발성을 예시하기 위하여, 열화학 계산은 산소 대 메탄 비가 2인 화학양론적 화염에서 평형화된 타입 1A 유리에 대해 수행된다. 모델 타입 1A 유리 조성물은 83.4 mol.% SiO_2 , 1.5 mol.% Al_2O_3 , 11.2 mol.% B_2O_3 ; 및 3.8 mol.% Na_2O 를 포함한다. 화학양론 메탄 화염에서 유리와 평형상태에 있는 가스상의 조성물은 온도의 함수에 따라 FACTSage 소프트웨어를 사용하여 화학적 열역학적으로 계산된다. 도 21은 온도의 함수 (x-축)에 따른 주요 가스상 종들의 분압 (y-축)을 그래프로 나타낸다. 도 21에 나타난 바와 같이, 붕소 및 나트륨 종들 모두는 1000℃ 내지 1600℃의 온도 범위에서 상대적으로 높은 분압을 갖는다. 이러한 온도 범위는 일반적으로 유리 스톱을 유리 용기로 재형성하는데 활용된 온도에 상응한다. 따라서, 상기 타입 1A 유리에서 붕소 및 나트륨 종들 모두는 상기 유리가 재형성되면서 상기 유리의 가열된 내부 표면으로부터 휘발 및 증발될 것이고, 그 이후 상기 유리의 내부 표면의 더 차가운 부분에 응축되는 것으로 믿어진다. 이러한 거동은 박리를 유도할 수 있는 유리의 표면 조성물에 이질성 (heterogeneities)을 유발한다.

[0205] 비교 예 2

[0206] 종래의 타입 1B 붕소실리케이트 유리 조성물에 붕소 및 나트륨의 휘발성을 예시하기 위하여, 열화학 계산은 산소 대 메탄의 비가 2인 화학양론적 화염에서 평형화된 타입 1B 유리에 대해 수행된다. 이러한 모델의 유리 조성물은 76.2 mol.% SiO_2 , 4.2 mol.% Al_2O_3 , 10.5 mol.% B_2O_3 , 8.2 mol.% Na_2O , 0.4 mol.% MgO 및 0.5 mol.% CaO 를 포함한다. 화학양론적 메탄 화염에 유리와 평형상태에 있는 가스상의 조성물은 온도의 함수에 따라 FACTSage 소프트웨어를 사용하여 화학적 열역학으로부터 계산된다. 도 22는 온도의 함수 (x-축)에 따른 주요 가스상 종들의 분압 (y-축)을 그래프로 나타낸다. 비교 예 1과 마찬가지로, 비교 예 2에 붕소 및 나트륨 종들 모두는 1000℃ 내지 1600℃의 온도 범위에서 상대적으로 높은 분압을 갖는다. 이러한 온도 범위는 일반적으로 유리 스톱을 유리 용기로 재형성하는데 활용된 온도에 상응한다. 따라서, 타입 1B로부터 붕소 및 나트륨 종들 모두는 상기 유리가 재형성됨에 따라 상기 유리의 가열된 내부 표면으로부터 휘발 및 증발될 것이고, 그 이후 상기 유리의 더 차가운 부분에 응축되는 것으로 믿어진다. 이러한 거동은 박리를 유도할 수 있는 유리의 조성물에 이질성을 유발한다.

[0207] 비교 예 3

[0208] *ZnO를 포함하는 유리 조성물에서 아연의 휘발성을 예시하기 위하여, 열화학 계산은 산소 대 메탄 비가 2인 화학양론적 화염에 평형화된 ZnO-함유 유리에 대해 수행된다. 상기 유리 조성물은 74.3 mol.% SiO_2 , 7.4 mol.% Al_2O_3 , 5.1 mol.% Na_2O , 5.0 mol.% MgO , 5.1 mol.% CaO , 및 3.1 mol.% ZnO 를 포함한다. 화학양론적 메탄 화염에 유리와 평형상태에 있는 가스상의 조성물은 온도의 함수에 따라 FACTSage 소프트웨어를 사용하여 화학적 열역학으로부터 계산된다. 도 23은 온도의 함수 (x-축)에 따라 주요 가스상의 분압 (y-축)을 그래프로 나타낸다. 비교 예 3에서 아연 종들은 1000℃ 내지 1600℃의 온도 범위에 상대적으로 높은 분압을 갖는다. 이러한 온도 범위는 일반적으로 유리 스톱을 유리 용기로 재형성하기 위해 활용된 온도에 상응한다. 따라서, 이러한 유리 조성물에서 아연 종들은 상기 유리가 재형성됨에 따라 상기 유리의 가열된 내부 표면으로부터 휘발 및 증발될 것이고, 그 이후 상기 유리의 더 차가운 부분에 응축되는 것으로 믿어진다. 화염에 노출된 경우 이러한 유리로부터 아연의 휘발은 실험적으로 관찰된다. 이러한 거동은 박리를 유도할 수 있는 유리의 조성물에 이질성을 유발한다.

[0209] 실시 예 5

[0210] 대표적인 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 조성물의 상대적으로 낮은 휘발성을 예시하기 위하여, 열화학적 계산은 산소 대 메탄 비가 2인 화학양론적 화염에 평형화된 이러한 유리에 대해 수행된다. 이러한 유리 조성물은 76.8 mol.% SiO_2 , 6.0 mol.% Al_2O_3 , 11.7 mol.% Na_2O , 0.5 mol.% CaO , 및 4.8 mol.% MgO 를 포함한다. 화학양론적 메탄 화염에서 유리와 평형상태에 있는 가스상의 조성물은 온도의 함수에 따라 FACTSage 소프트웨어를 사용하여 화학적 열역학으로부터 계산된다. 도 24는 온도의 함수 (x-축)에 따라 주요 가스상 종들의 분압 (y-축)을 그래프로 나타낸다. 도 24에 나타낸 바와 같이, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리에서 나트륨, 마그네슘, 및 칼슘 종들의 분압은 타입 1A (비교 예 1) 및 타입 1B (비교 예 2) 유리의 붕소 및 나트륨 종들과 비교하여 1000°C 내지 1600°C의 온도 범위에 걸쳐 상대적으로 낮다. 이것은 나트륨, 마그네슘, 및 칼슘 종들이 재형성 온도에서 휘발할 가능성이 더 적고, 이로써, 상기 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리로부터 형성된 유리 용기가 상기 표면에서 및 상기 유리 용기의 두께를 통해 균질한 조성물을 가질 가능성이 좀더 많다는 것을 나타낸다.

[0211] 비교 예 4

[0212] 형성된-대로의 조건에서 종래의 타입 1B 보로실리케이트 유리 조성물로부터 형성된 유리 바이알의 조성적 특징은 평가된다. 상기 유리 바이알은 대략 17 mm의 외부 직경 및 대략 1.1 mm의 벽 두께를 갖는 타입 1B 보로실리케이트 유리 튜빙 (tubing)으로부터 형성된다. 종래의 튜브-에서-바이알 전환 공정은 직화 및 표준 전환 장비를 사용하여 표준 3-4 ml 바이알로 유리 튜빙을 형성하는데 사용된다. 상기 바이알의 샘플은 상기 바이알의 바닥 부분으로부터 대략 1.5 mm 위치에서 바이알의 측벽 및 바닥 부분 사이의 힐 영역의 내부 표면으로부터 수집된다. 상기 바이알의 제2 샘플은 상기 바닥 부분의 중심 근처에서 바이알의 바닥 부분의 내부 표면으로부터 수집된다. 제3 샘플은 상기 바닥 부분으로부터 15 mm 위의 측벽으로부터 수집된다. 각각 샘플은 동력학 2차 이온 질량 분광기 (dynamic secondary ion mass spectroscopy) (D-SIMS)에 의해 분석된다. D-SIMS는 사극자 질량 분석기 (quadrupole mass spectrometer)를 구비한 PHI Adept-1010 기구로 수행된다. 유리가 전기적으로 절연 물질이기 때문에, 상기 표면은 에너지 이온 빔에 의해 확장된 충격 (bombardment) 동안 전하가 쌓이는 경향이 있다. 결과적으로, 이러한 전하 효과는 유리 표면 매트릭스를 통해 이동성 나트륨 이온의 이동을 방지하기 위하여, 2차 이온 건 또는 전자 빔의 사용에 의해 적절하게 중화되어야 한다. 이러한 연구에 있어서, 나트륨 이동을 최소화하기 위해 기구 조건은, 상기 실시 예 5에 기재된 유리 조성물과 같이, 벌크 유리 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 조성물로부터 및 비교 타입 1B 벌크 유리로부터 제조되는 유리 막대의 새로운 파단 표면 (fracture surfaces)을 프로파일하여 도달된다. 적절한 조건은 양의 극성의 이온을 사용하여 가장 바깥쪽 유리 표면으로부터 일정한 (평평한) Na 프로파일을 얻는 것이 보장된다. 각 유리 원소 (Si, Al, B, Na, K, Ca, Mg)의 양자화 (quantization)에 대한 상대적인 감도 인자 (sensitivity factor)는 또한 산업적으로 연결된 플라즈마 질량 분석기 (ICP-MS)에 의해 측정된 바와 같이 벌크 유리 조성물에 대해 보정하고, 유리 막대 파단 표면의 분석으로부터 얻어진다. 상기 바이알 표면의 매트릭스 및 표면 전자 특성이 파단 표면에 동일하지 않기 때문에, 예상된 상대 오차는 약 10%이다. 깊이 스케일은, NIST 추적가능한 보정을 갖는 스틸러스 프로파일메트리 (profilometry)에 의해 측정되는 바와 같이, 유리에서 분석적인 큰 구멍 (craters)의 깊이로부터 계산된 스퍼터링 속도 (sputter rates)에 기초를 둔다. 깊이 보정의 하나의 시그마 정확도는 $\pm 1-10\%$ (즉, $\pm 0.01-0.1 \times [\text{깊이}]$) 내에 있다. 도 25a는 표면으로부터 깊이의 함수 (x-축)에 따라 바닥, 힐, 및 측벽 영역으로부터 샘플의 붕소 농도 (y-축)를 나타내는 반면, 도 25b는 표면으로부터 깊이의 함수 (x-축)에 따라, 바닥, 힐, 및 측벽 영역으로부터 샘플의 나트륨 농도 (y-축)를 나타낸다. 상기 힐 영역에서 샘플의 조성은 붕소-풍부 및 나트륨-풍부 층이 100 nm 깊이로 힐 영역의 내부 표면에 존재하는 것을 나타낸다. 그러나, 붕소 및 나트륨 모두의 농도는 100 nm 초과 깊이에서 상당히 낮고, 이는 부가적인 붕소 및 나트륨이 형성 동안 바이알의 힐 부분에 풍부하다는 것을 나타내는 것이다. 도 25a 및 25b는 상기 바이알의 바닥 부분에서 붕소 및 나트륨의 농도가 깊이에 따라 증가하는 것을 보여주고, 이는 붕소 및 나트륨이 형성 동안 바닥 부분으로부터 휘발되는 것을 나타내는 것이다. 따라서, 도 25a 및 25b는 상기 보로실리케이트 유리 바이알이 상기 유리 바이알의 표면 영역에 걸칠 뿐만 아니라 유리 바이알의 두께를 통해 조성적 이질성을 갖는 것을 나타낸다.

[0213] 실시 예 6

[0214] 형성된-대로의 조건에서 붕소-없는 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 조성물로부터 형성된 유리 바이알의 조성적 특징은 평가된다. 상기 유리 바이알은 대략 17 mm의 외부 직경 및 대략 1.1 mm의 벽 두께를 갖는 붕소-없는 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 튜빙 (즉, 실시 예 5의 유리와 같은 동일한 조성물을 갖는 유리 튜빙)으로부터 형성된다. 종래의 튜브-에서-바이알 전환 공정은 직화 및 표준 전환 장비를 사용하여 유리 튜빙을 표준 3-4 ml 바이알로 형성하는데 사용된다. 상기 바이알의 샘플은 바닥, 힐 (바닥 부분으로부터 대략 1.5 mm 위치에서 바이알의 측벽 및 바닥 부분 사이), 및 측벽 영역들의 내부 표면으로부터 수집된다. 각 샘플은, 전술된 바와 같

은, 동력학 2차 이온 질량 분광기에 의해 분석된다. 도 26은 표면으로부터 깊이의 함수 (x-축)에 따라 바닥, 힐, 및 측벽 영역으로부터 샘플의 나트륨 농도 (y-축)를 나타낸다. 도 26은 바닥, 힐, 및 측벽 영역으로부터 샘플의 조성물이 상기 바이알의 내부 표면으로부터 적어도 500 nm의 깊이로 균일하고 균질한 것이고, 일반적으로 적어도 2 μ m의 깊이로 확장한다. 따라서, 도 26은 붕소-없는 알칼리 알루미늄실리케이트 유리로부터 형성된 바이알의 조성물이 상기 유리 바이알의 표면 영역뿐만 아니라 유리 바이알의 두께를 통해 실질적으로 균질하다는 것을 나타낸다. 이러한 조성적 균질성은 붕소-없는 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 바이알에서 관찰된 감소된 박리와 직접 연관되는 것으로 믿어진다.

[0215] 실시 예 7

[0216] 유리 바이알은 76.8 mol.% SiO_2 , 6.0 mol.% Al_2O_3 , 11.6 mol.% Na_2O , 0.1 mol.% K_2O , 0.5 mol.% CaO , 4.8 mol.% MgO , 및 0.2 mol.% SnO_2 를 포함하는, 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물로부터 형성된다. 상기 유리 바이알은 대략 17 mm의 외부 직경 및 대략 1.1 mm의 벽 두께를 갖는 유리 튜빙으로부터 형성된다. 종래의 튜브-에서-바이알 전환 공정은 직화 및 표준 전환 장비를 사용하여 표준 3-4 ml 바이알로 유리 튜빙을 형성하는데 사용된다. 상기 유리 조성물에서 구성 성분의 표면 농도는 x-선 광전자 분광기에 의해 바이알의 힐로부터 거리의 함수에 따라 유리 조성물의 내부 표면으로부터 10 nm의 깊이로 확장하는 표면 영역 내에 이산 점에서 측정된다. 2 mol.% 미만의 농도를 갖는 유리 조성물에서 이들 원소의 표면 농도는 분석되지 않는다. x-선 광전자 분광계 (XPS)를 사용하여 유리 조성물의 표면 농도를 정확하게 정량화를 위하여, 사용된 상대 감도 인자는 표준 대조 물질로부터 유도된다. 상기 측정에 대한 분석 부피는 분석 지역 (스팟 크기 또는 개구 크기)의 생산 및 깊이의 정보이다. 광전자는 x-선 침투 깊이 (통상적으로 몇 마이크로) 내에 발생하지만, 상기 표면을 탈출하기 위한 충분한 운동에너지 (대략 광전자 탈출 깊이의 대략 3배)를 갖는 광전자만이 감지된다. 탈출 깊이 (Escape depth)는 대략 50-100 Å의 분석 깊이를 유도하는 약 15-35 Å 상에 있다. 통상적으로, 신호의 95%는 이러한 깊이 내로부터 기원한다. 전자 에너지 분석기 및 검출기는 유리 표면으로부터 방출된 광전자를 수집 및 이들의 운동 에너지를 측정하는데 사용된다. 각각 방출된 광전자의 특정 운동에너지는 이것이 기원하는 원소 및 코어 전자 수준의 유일한 특징이다. 방출된 광전자의 수는 광전자 스펙트럼을 생성하기 위해 운동 에너지의 함수에 따라 계산되고 (신호 강도), 플롯된다. 상기 스펙트럼에서 피크는 개별적 원소의 코어 전자 수준에 대해 유일 무이하다. 각 피크 하에 면적은 통합되고, 그 다음 유리 표면에 각 구성분의 원자 분율을 정량화하기 위하여, (표준 대조 물질로부터 유도된) 적절한 상대 감도 인자에 의해 나누어진다. XPS에 의한 데이터를 분석하는 경우, 각 원소와 연관된 다중 선들이 있다. 낮은 벨크 농도를 갖는 원소에 대하여, 가장 높은 신호 대 소음 비를 갖는 선은 사용되어야 한다. 예를 들어, Mg (2p) 선에 걸쳐 Mg KLL 선은, 비록 후자가 다른 원소와 함께 쉽게 포함될 수 있기 때문에 좀더 통상적으로 사용될지라도, 사용되어야 한다. 상기 샘플은 5 원자% 미만 탄소 함량으로 측정된다. 상기 샘플의 표면은 UV/오존, 알코올 또는 다른 비-수성 측정에 의해 세정될 수 있다. XPS로부터 결정된 바와 같은 원소 조성물 (원자%)은 Si에 대해 비율화된다. 이러한 원자 비는 그 다음, 도 27에 나타낸 바와 같이, mm로 힐로부터 거리의 함수에 따라 플롯된다. 도 27에서 나타낸 바와 같이, 상기 표면 영역에 유리 용기의 조성물은 평균으로부터 25% 미만까지 변화한다.

[0217] 비교 예 5

[0218] 유리 바이알은 대략 17 mm의 외부 직경 및 대략 1.1 mm의 벽 두께를 갖는 타입 1B 보로실리케이트 유리 튜빙으로부터 형성된다. 종래의 튜브-에서-바이알 전환 공정은 직화 및 표준 전환 장비를 사용하여 표준 3-4 ml 바이알로 유리 튜빙을 형성하는데 사용된다. 상기 유리 조성물에서 구성 성분의 표면 농도는, 전술된 바와 같이, XPS에 의해 바이알의 힐로부터 거리의 함수에 따라 유리 조성물의 내부 표면으로부터 10 nm의 깊이로 확장하는 표면 영역 내에 이산 점에서 측정된다. 2 mol.% 미만의 농도를 갖는 유리 조성물에 이들 원소의 표면 농도는 분석되지 않는다. XPS로부터 결정된 바와 같은 원소 조성물 (원자%)은 Si에 대해 비율화된다. 이러한 원자 비는 그 다음, 도 28에 나타낸 바와 같이, mm로 힐로부터 거리의 함수에 따라 플롯된다. 도 28에서 나타낸 바와 같이, 상기 표면 영역에서 유리 용기의 조성은 붕소 및 나트륨 종들에 대해 30% 초과만큼 변화한다.

[0219] 실시 예 8

[0220] 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물에 붕소의 임계 휘발성을 예시하기 위하여, 열화학 계산은 1500°C의 온도에서 산소 대 메탄 비가 2인 화학양론적 화염에 평형화된 이러한 유리에 대해 수행된다. 모델화된 유리 조성물은 76.8 mol.% SiO_2 , 6.0 mol.% Al_2O_3 , 11.7 mol.% Na_2O , 0.5 mol.% CaO , 및 4.8 mol.% MgO 를 포함한다. 화학양론 메탄 화염에서 유리와 평형상태에 있는 가스상의 조성물은 첨가된 B_2O_3 의 함수에 따라 FACTSage 소프트웨어

어를 사용하여 화학적 열역학으로부터 계산된다. 상기 조성물의 외에 첨가된 B_2O_3 의 양은 약 0.001 mol.% 내지 약 10 mol.%로 변화된다. 이러한 실시 예에 있어서, 평형된 가스상의 조성물은 원소 분율로서 표현된다. 실제로 특정 종들 (예를 들어, HBO_2 , $NaBO_2$, 등) 대신에, 상기 가스상은 원소 (예를 들어, H, B, Na, O, 등)로 구성된 것으로 보여진다. 상기 가스상에서 모든 종들은 이들의 구성 원소 (예를 들어, 1 mol HBO_2 는 1 mol H + 1 mol B + 2 mol O가 된다)로 분해되고, 그 다음 농도는 원소 기초로 표현된다. 예로서, (도 21에서 나타낸) 화학양론 화염에서 비교 예 1로부터의 유리가 고려된다. 상기 평형상태인 가스에서 Na의 몰 수는:

$$nNa = nNaBO_2 + nNa + nNaOH + nNaO + nNaH + 2nNa_2 \text{ 이고,}$$

및 Na의 원소 분율은:

$$nNa / (nNa + nB + nSi + nAl + nO + nH + nC) \text{이며,}$$

여기서 n은 몰 수를 나타낸다. 본 실시 예의 평형상태 기체에서 붕소의 원소 분율은 동일한 방식으로 계산된다.

도 29는 상기 유리 조성물 외에 첨가된 B_2O_3 의 함수에 따라 가스상에서 붕소의 원소 분율을 그래프로 나타낸다. 도 29는 또한 이러한 특정 유리 조성물에 대한 Na의 원소 분율 뿐만 아니라 종래의 타입 1B 보로실리케이트 유리에 대한 붕소의 원소 분율을 나타낸다. B_2O_3 의 첨가 없이, 나트륨은 상기 유리 조성물에서 가장 많은 휘발성 성분이다. 그러나, B_2O_3 가 상기 조성물에 첨가됨에 따라, 붕소는 대략 0.01 mol.%의 농도에서 나트륨을 초과하여, 유리에서 가장 많은 휘발성 성분이 된다. 이러한 모델 데이터를 활용하여, 약간의 농도의 B_2O_3 는 박리에 대한 성향에 상당한 증가 없이 유리 조성물로 도입될 수 있다. 전술된 바와 같이, 여기에 기재된 구현 예에 있어서, B_2O_3 첨가에 대한 임계값은 1.0 mol.% 이하이다.

실시 예 9

박리되는 경향이 있는 바이알은 보로실리케이트 유리 조성물 (조성물 A) 및 알루미늄실리케이트 유리 조성물 (조성물 B)를 튜브로 형성시키는 단계, 상기 튜브를 바이알로 전환시키는 단계 및 가속화된 박리 시험에 바이알을 적용시키는 단계에 의해 박리되는 경향이 없는 바이알과 비교된다. 조성물 A는 75.9 mol.% SiO_2 , 4.1 mol.% Al_2O_3 , 10.5 mol.% B_2O_3 , 6.6 mol.% Na_2O , 1.6 mol.% K_2O , 0.5 mol.% MgO , 0.6 mol.% CaO , 및 0.1 mol.% Cl를 포함한다. 조성물 B는 76.8 mol.% SiO_2 , 6.0 mol.% Al_2O_3 , 11.6 mol.% Na_2O , 0.1 mol.% K_2O , 4.8 mol.% MgO , 0.5 mol.% CaO , 및 0.2 mol.% SnO_2 를 포함한다. 용융된 조성물은 상기 용융물로부터 직접 튜브로 형성되고, 그 다음 AMBEG 기계와 같은 산업 표준 전환 장비를 사용하여 대략 3 mL 크기의 바이알로 나중에 전환된다. 상기 유리 튜빙은 대략 17 mm의 외부 직경 및 대략 1.1 mm의 벽 두께를 갖는다. 상기 튜브의 전환은, 고품질의 바이알을 형성하기 위한 능력을 유지하면서, 파잉의 가열 조건을 사용하여 수행된다. 상기 바이알은 그 다음 여기에 기재된 가속화된 박리 시험에 적용된다. 각 타입의 30 개의 바이알은 썬크대에서 부스러기를 세척하고, 1시간 동안 320℃에서 발열성 물질이 제거되며, NaOH로 pH=10으로 하여 20 mM 글리신 용액으로 채워진다. 상기 바이알은 마개를 하고 캡핑된다. 상기 바이알은 121℃에서 2시간 동안 오토클레이브되고, 그 다음 10일 동안 50℃의 대류 오븐에 놓인다. 플레이크는 여기서 사전에 기재된 방식으로 계산된다. 그 시험의 결과는 하기 표 6에 나타낸다.

표 6

조성물 A 및 조성물 B로부터 형성된 바이알의 박리 시험 결과

바이알 타입	시험 번호	50 μ m 초과 플레이크의 수	박리 지수
조성물 A	1	137	71
	2	116	
	3	128	
조성물 B	1	1*	1
	2	0	
	3	1*	

[0229] 상기 결과는 조성물 B는 시험 조건하에서 박리되지 않지만, 조성물 A는 박리되는 것을 나타낸다. 더군다나, 조성물 B에서, (표 6에서 *에 의해 나타낸) 검출된 입자는 길이가 겨우 50 μm 이다. 만약 검출된 입자가 플레이크 또는 떠돌이 입자라면 광학 현미경에 의해 명백히 확인될 수 없다. 따라서, 상기 입자는 플레이크로 계산된다. 유사한 의견은 조성물 A로부터 하나 이상의 입자에 대해 만들어질 수 있다. 그러나, 조성물 A로부터 형성된 바이알로부터 일관적으로 관찰된 다수의 플레이크는 상기 플레이크가 박리로부터 우선적으로 기원하고, 떠돌이 입자가 아닌 것으로 나타난다. 각 조성물에 대해 관찰된 플레이크의 예들은 도 30a (조성물 A) 및 30b (조성물 B)에서 나타난다. 도 30a에 있어서, 빛나는 표면을 가진 플레이크 및 거친 표면을 갖는 블랙 플레이크는 있고, 이들 모두는 얼룩진 회색 배경 상에 디스플레이된다. 상기 플레이크의 빛나는 표면은 상기 바이알의 내부 표면을 나타내는 반면, 상기 블랙 플레이크의 거친 표면은 아마도 빛나는 플레이크의 하부인 것으로 믿어진다. 도 30b에 있어서, 사진은 조성물 B로부터 형성된 바이알의 표면으로부터 떨어진 플레이크의 부족에 기인하여, 본질적으로 사용된 필터 매체의 표면이다.

[0230] 실시 예 10

[0231] 박리되는 경향이 있는 이온 교환된 (IOX) 바이알은, 보로실리케이트 유리 조성물 (조성물 A) 및 알루미늄실리케이트 유리 조성물 (조성물 B)을 튜브로 형성시키는 단계, 상기 튜브를 바이알로 전환시키는 단계, 상기 바이알을 이온 교환시키는 단계, 및 가속화된 박리 시험에 상기 바이알을 적용시키는 단계에 의해 박리되는 경향이 없는 이온 교환된 바이알과 비교된다. 조성물 A는 이온 교환 전에 75.9 mol.% SiO_2 , 4.1 mol.% Al_2O_3 , 10.5 mol.% B_2O_3 , 6.6 mol.% Na_2O , 1.6 mol.% K_2O , 0.5 mol.% MgO , 0.6 mol.% CaO , 및 0.1 mol.% Cl 을 포함한다. 조성물 B는 이온 교환하기 전에 76.8 mol.% SiO_2 , 6.0 mol.% Al_2O_3 , 11.6 mol.% Na_2O , 0.1 mol.% K_2O , 4.8 mol.% MgO , 0.5 mol.% CaO , 및 0.2 mol.% SnO_2 를 포함한다. 용융된 조성물은 상기 용융물로부터 직접 튜브로 형성되고, 그 다음 AMBEG 기계와 같이 산업 표준 전환 장비를 사용하여 대략 3 mL 크기의 바이알에 나중에 전환된다. 상기 유리 튜브는 대략 17 mm의 외부 직경 및 대략 1.1 mm의 벽 두께를 갖는다. 상기 튜브의 전환은, 고품질 바이알을 형성하기 위한 능력을 유지하면서, 과장된 가열 조건을 사용하여 수행된다. 조성물 A 및 조성물 B로부터 형성된 바이알은 400-500°C의 온도에서 3-10 시간 동안 100% KNO_3 염 욕조에서 이온 교환된다. 상기 바이알은 그 다음 여기에 기재된 가속화된 박리 시험에 적용된다. 각 타입의 30개의 바이알은 썩크대에서 부스러기를 세척하고, 1시간 동안 320°C에서 발열성 물질 제거되며, NaOH로 pH=10으로 하여 20 mM 글리신 용액으로 채워진다. 상기 바이알은 마개를 하고 캡핑된다. 상기 바이알은 121°C에서 2시간 동안 오토클레이브되고, 그 다음 10시간 동안 50°C의 대류 오븐에 놓인다. 플레이크는 이전에 기재된 방식으로 계산된다. 상기 시험의 결과는 하기 표 7에 나타낸다.

표 7

[0232] 조성물 A 및 조성물 B로부터 형성된 이온 교환된 바이알의 박리 시험 결과

바이알 타입	시험 #	50 μm 초과 플레이크의 수	박리 인자
조성물 A, IOX	1	125	94
	2	226	
	3	151	
조성물 B, IOX	1	1*	1
	2	1*	
	3	0	

[0233] 그 결과는 조성물 B로부터 형성된 이온 교환된 바이알이 시험 조건하에서 박리되지 않는 반면, 조성물 A로부터 형성된 이온 교환 바이알은 박리되는 것을 나타낸다. 더군다나, 조성물 B로부터 형성된 이온 교환된 바이알에 대하여, (표 7에서 *에 의해 나타낸) 상기 검출된 입자는 겨우 50 μm 길이이다. 이들 검출된 입자가 플레이크 또는 떠돌이 입자인지의 여부는 광학 현미경에 의해 명백하게 확인될 수 없다. 따라서, 이들 입자는 플레이크로 계산된다. 유사한 의견은 조성물 A로부터 형성된 이온 교환된 바이알로부터 하나 이상의 입자에 대해 만들어질 수 있다. 그러나, 조성물 A로부터 형성된 이온 교환된 바이알로부터 일관적으로 관찰된 다수의 플레이크는 플레이크가 박리로부터 주로 기원하고, 떠돌이 입자가 아닌 것으로 나타난다. 각 조성물에 대해 관찰된 플레이크의 예는 도 31a (조성물 A) 및 31b (조성물 B)에서 나타난다. 도 31a에 있어서, 매끄러운 빛나는 표면을 갖는 플레이크 및 거칠 표면을 갖는 블랙 플레이크는 있고, 이들 모두는 얼룩진 회색 배경 상에

디스플레이된다. 상기 플레이크의 빛나는 표면은 상기 바이알의 내부 표면을 나타내는 반면, 상기 블랙 플레이크의 거친 표면은 아마도 빛나는 플레이크의 하부인 것으로 믿어진다. 도 31b에 있어서, 사진은 조성물 B로부터 형성된 이온 교환된 바이알의 표면으로부터 떨어진 플레이크의 부족에 기인하여, 본질적으로 사용된 필터 매체의 표면이다.

[0234] 실시 예 11

[0235] 여기에 기재된 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물로부터 형성된 유리는 형성되고 이온 교환된다. 상기 유리는 76.8 mol.% SiO_2 , 6.0 mol.% Al_2O_3 , 11.6 mol.% Na_2O , 0.1 mol.% K_2O , 0.5 mol.% CaO , 4.8 mol.% MgO , 및 0.2 mol.% SnO_2 가 포함된 조성물을 갖는다. 상기 유리는 5시간 동안 450°C에서 100% KNO_3 염 욕조에서 이온 교환된다. 칼륨 이온의 농도 (mol.%)는 유리의 표면으로부터 깊이의 함수에 따라 측정된다. 그 결과는 y-축 상에 칼륨 이온의 농도 및 x-축 상에 마이크론의 깊이로, 도 32에 그래프로 나타낸다. 상기 유리 표면에 발생된 압축 응력은 일반적으로 표면에서 칼륨 이온의 농도와 비례한다.

[0236] 비교의 목적을 위하여, 종래의 타입 1B 유리는 형성되고 이온 교환된다. 상기 유리 조성물은 74.6 mol.% SiO_2 , 5.56 mol.% Al_2O_3 , 6.93 mol.% Na_2O , 10.9 mol.% B_2O_3 , 및 1.47 mol.% CaO 를 포함한다. 상기 타입 1B 유리는 전술된 알칼리 알루미늄실리케이트 유리와 같은 유사한 조건하에서 이온 교환된다. 구체적으로는, 타입 1B 유리는 6시간 동안 475°C에서 100% KNO_3 염 욕조에서 이온 교환된다. 상기 칼륨 이온의 농도 (mol.%)는 유리의 표면으로부터 깊이의 함수에 따라 측정된다. 그 결과는 y-축 상에 칼륨 이온의 농도 및 x-축 상에 마이크론의 깊이로, 도 32에 그래프로 나타낸다. 도 32에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물은 타입 1B 유리보다 유리 표면에서 칼륨 이온의 더 높은 농도를 갖는데, 이는 본 발명의 알칼리 알루미늄실리케이트 유리가 유사한 조건하에서 가공된 경우 더 높은 압축 응력을 가질 것을 일반적으로 나타내는 것이다. 도 32는 또한 유사한 조건하에서 가공된 타입 1B 유리와 비교하여 더 깊은 깊이로 더 큰 압축 응력을 또한 생산하는 것을 나타낸다. 따라서, 여기에 기재된 본 발명의 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물로 생산된 유리 용기는 동일한 조건하에서 가공된 타입 1B 유리에 비하여 내손상성 및 개선된 기계적 특성을 가질 것으로 예측된다.

[0237] 실시 예 12

[0238] 유리 튜빙은 여기에 기재된 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물로부터 형성된다. 본 발명의 유리 튜빙은 76.8 mol.% SiO_2 , 6.0 mol.% Al_2O_3 , 11.6 mol.% Na_2O , 0.1 mol.% K_2O , 0.5 mol.% CaO , 4.8 mol.% 및 0.2 mol.% SnO_2 를 포함하는 조성물을 갖는다. 상기 유리 튜빙의 몇몇 예는 8시간 동안 450°C에서 100% KNO_3 염 욕조에서 이온 교환된다. 상기 유리 튜빙의 다른 샘플들은 (비-이온 교환된) 수령된-대로의 조건으로 유지된다. 비교의 목적을 위하여, 유리 튜빙은 또한 타입 1B 유리 조성물로부터 형성된다. 비교 유리 튜빙은 74.6 mol.% SiO_2 , 5.56 mol.% Al_2O_3 , 6.93 mol.% Na_2O , 10.9 mol.% B_2O_3 , 및 1.47 mol.% CaO 를 포함하는 조성물을 갖는다. 비교 유리 튜빙의 몇몇 예는 8시간 동안 450°C에서 100% KNO_3 염 욕조에서 이온 교환된다. 상기 유리 튜빙의 다른 샘플들은 (비-이온 교환된) 수령된-대로의 조건으로 남는다.

[0239] 모든 샘플은 개별적인 튜빙의 굽힘 강도를 결정하기 위해 4 점 굽힘 시험으로 시험된다. 상기 4 점 굽힘 시험은, 도 33에서 나타낸 바와 같은, 3 인치 하중 스패 (load span) 및 9 인치 지지 스패를 갖는다. 도 33은 파손 응력의 함수 (x-축)에 따른 파단 가능성 (y-축)의 웨이블 플롯 (Weibull plot)을 포함한다. 도 33에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 튜빙은 수령된 대로의 타입 1B 유리 튜빙과 비교하여 수령된 대로의 조건에서 다소 우수한 굽힘 강도를 갖는다. 그러나, 이온 교환강화 후, 본 발명의 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 튜빙은 상기 타입 1B 유리 튜빙보다 상당히 더 큰 굽힘 강도를 갖는데, 이는 본 발명의 유리 튜빙으로부터 형성된 유리 용기가 타입 1B 유리 튜빙으로부터 형성된 유리 용기와 비교하여 개선된 기계적 특성을 갖는 것을 나타내는 것이다.

[0240] 실시 예 13

[0241] 도 34를 참조하면, 상기 바이알의 보유 강도에 대한 고온 코팅의 영향은 수평적 압력 시험에서 측정된다. 구체적으로는, 74.6 mol.% SiO_2 , 5.56 mol.% Al_2O_3 , 6.93 mol.% Na_2O , 10.9 mol.% B_2O_3 , 및 1.47 mol.% CaO 의 조성물을 갖는 마이크로팅된 타입 1B 보로실리케이트 바이알 및 76.8 mol.% SiO_2 , 6.0 mol.% Al_2O_3 , 11.6 mol.% Na_2O , 0.1

mol.% K₂O, 0.5 mol.% CaO, 4.8 mol.% MgO, 및 0.2 mol.% SnO₂를 포함하는 본 발명의 유리 조성물로부터 형성된 코팅된 바이알은 스크래치 및 스크래치되지 않는 조건에서 시험된다. 스크래치 손상은 30 N의 적용 하중하에서 바이알-온-바이알 마찰 시험을 통해 바이알에 도입된다. 도 34에 나타난 바와 같이, 상기 코팅된 바이알은 타입 1B 보로실리케이트 유리 조성물로부터 형성된 미코팅된 바이알보다 마찰 손상 후에 더 큰 보유 강도를 갖는다.

[0242] 실시 예 14

[0243] 유리 바이알은 표 2의 "실시 예 E"로 확인된 유리 조성물 (이하 "참조 유리 조성물") 및 스킷 타입 1B 유리로부터 형성된다. 상기 바이알은 탈이온수로 세척되고, 질소로 블로우 (blown) 건조되며, 및 APS (아미노프로필실세스퀴녹산)의 0.1% 용액으로 딥 코팅된다. 상기 APS 용액은 15분 동안 대류 오븐에서 100 °C로 건조된다. 상기 바이알은 그 다음 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에서 0.1% 내지 1%의 폴리(피로멜리트 이무수물-코-4,4'-옥시디아닐린)아믹산 용액 (Kapton 전구체)에서 또는 15/85 톨루엔/DMF 용액에 0.1% Novastrat[®] 800 폴리아믹산의 용액으로 딥핑된다. 상기 코팅된 바이알은 150°C로 가열되고, 상기 용매를 증발시키기 위해 20분 동안 유지된다. 그 이후, 상기 코팅은 30분 동안 300°C에서 예열된 가열로에 코팅된 바이알에 놓아 경화된다. 경화 후, 0.1% Novastrat[®] 800의 용액으로 코팅된 바이알은 가시적인 색상이 없다. 그러나, 폴리(피로멜리트 이무수물-코-4,4'-옥시디아닐린)의 용액으로 코팅된 바이알은 색상에서 가시적인 노란색이다. 코팅 모두는 바이알-대-바이알 접촉 시험에서 낮은 마찰 계수를 나타낸다.

[0244] 실시 예 15

[0245] (수령되고/미코팅된 대로의) Schott 타입 1B 유리 바이알로부터 형성된 유리 바이알 및 내열성 코팅으로 코팅된 바이알은 마모에 기인한 기계적 강도의 손실을 평가하기 위해 비교된다. 상기 코팅된 바이알은 참조 유리 조성물로부터 생산된 유리 바이알을 제1 이온 교환 강화시켜 생산된다. 상기 이온 교환 강화는 8시간 동안 450°C에서 100% KNO₃ 욕조에서 수행된다. 그 이후, 상기 바이알은 탈이온수로 세척되고, 질소로 블로우 건조되며, 1%의 APS (아미노프로필실세스퀴녹산)의 용액으로 딥 코팅된다. 상기 APS 코팅은 15분 동안 대류 오븐에서 100 °C로 건조된다. 상기 바이알은 그 다음 15/85 톨루엔/DMN 용액에서 1%의 Novastrat[®] 800 폴리아믹산의 용액으로 딥핑된다. 상기 코팅된 바이알은 150°C에서 가열되고, 상기 용매를 증발시키기 위해 20분 동안 유지된다. 그 이후, 상기 코팅은 30분 동안 300°C에서 예열된 가열로에 코팅된 바이알을 놓아 경화된다. 상기 코팅된 바이알은 그 다음 실제 공정 조건을 모의실험하기 위해 1 시간 동안 70°C 탈이온 수에 침지되고, 2시간 동안 320 °C로 공기에서 가열된다.

[0246] Schott 타입 1B 유리로부터 형성된 마모되지 않은 바이알 및 이온-교환 강화되고 코팅된 참조 유리 조성물로부터 형성된 마모되지 않은 바이알은 수평적 압축 시험에서 파손에 대해 시험된다 (즉, 플레이트는 상기 바이알의 상부에 걸쳐 놓이고, 플레이트는 상기 바이알의 버텀 아래에 놓이며, 상기 플레이트들은 서로 압축되고, 파괴시 적용 하중은 하중 셀로 결정된다). 도 35는 참조 유리 조성물로부터 형성된 바이알, 코팅 및 마모된 조건에서 참조 유리 조성물로부터 형성된 바이알, Schott 타입 1B로부터 형성된 바이알, 및 마모된 조건에서 Schott 타입 1B 유리로부터 형성된 바이알에 대한 수평적 압축 시험에서 적용 하중의 함수에 따라 파손 가능성을 그래프적으로 나타낸다. 마모되지 않은 바이알의 파손 하중은 웨이블 플롯에서 그래프적으로 나타낸다. Schott 타입 1B 유리로부터 형성된 샘플 바이알 및 이온-교환 강화 및 코팅된 유리로부터 형성된 마모되지 않은 바이알은 그 다음 상기 바이알을 마모시키기 위해 도 11의 바이알-온-바이알 지그에 놓이고, 이들이 0.3 mm 직경을 갖는 접촉 지역에 걸쳐 서로 마찰됨으로서 바이알들 사이에서 마찰 계수를 결정한다. 상기 시험 동안 바이알 상에 하중은 UMT 기계로 적용되고, 24 N 및 44 N 사이에서 변화된다. 상기 적용 하중 및 상응하는 최대 마찰 계수는 도 36에 함유된 표에 보고된다. 미코팅된 바이알에 대하여, 최대 마찰 계수는 (바이알 샘플 "3&4" 및 "7&8"으로도 36에서 각각 나타난) 0.54로부터 0.71로 변화하고, 반면 상기 코팅된 바이알에 대하여 최대 마찰 계수는 (바이알 샘플 "15&16" 및 "12&14"로서 도 36에 각각 나타난) 0.19로부터 0.41로 변화한다. 그 이후, 상기 스크래치된 바이알은 마모되지 않은 바이알과 비교하여 기계적 강도의 손실을 평가하기 위해 수평적 압축 시험에서 시험된다. 상기 마모되지 않은 바이알에 적용된 파손 하중은 도 35의 웨이블 플롯에 그래프로 나타낸다.

[0247] 도 35에서 나타난 바와 같이, 상기 미코팅된 바이알은 마모 후 강도에서 상당한 감소를 갖는 반면, 상기 코팅된 바이알은 마모 후 강도에서 상대적으로 최소 감소를 갖는다. 이러한 결과에 기초하여, 상기 바이알들 사이에서 마찰 계수는 바이알-온-바이알 마모 후에 강도의 손실을 완화하기 위하여 0.7 또는 0.5 미만이어야 하는 것으로

떨어진다.

[0248] 실시 예 16

[0249] 본 실시 예에 있어서, 다중 세트의 유리 튜브는 이들의 각각 강도를 평가하기 위해 4점 굽힘으로 시험된다. 참조 유리 조성물로부터 형성된 제1 세트의 튜브는 (미코팅된, 비-이온 교환 강화된) 수령된 대로의 조건으로 4점 굽힘으로 시험된다. 참조 유리 조성물로부터 형성된 제2 세트의 튜브는 8시간 동안 450℃에서 100% KNO₃ 욕조에 이온 교환 강화된 후 4점 굽힘으로 시험된다. 참조 유리 조성물로부터 형성된 제3 세트의 튜브는 실시 예 15에 기재된 바와 같이 0.1% APS/0.1% Novastrat[®] 800으로 코팅되고, 8시간 동안 450℃로 100% KNO₃ 욕조에 이온 교환 강화된 후에 4점 굽힘으로 시험된다. 상기 코팅된 튜브는 실제 공정 조건을 모의실험하기 위해 1시간 동안 70℃ 탈이온수에 함침되고, 2시간 동안 320℃에서 공기에서 가열된다. 이들 코팅된 튜브는 또한 굽힘 시험 전에 30 N 하중하에서 도 11에 나타난 바이알-온-바이알 지그에서 마모된다. 상기 참조 유리 조성물로부터 형성된 제4 세트의 튜브는 1시간 동안 450℃에서 100% KNO₃ 욕소에서 이온 교환 강화된 후 4점 굽힘으로 시험된다. 이들 미코팅된, 이온 교환 강화된 튜브는 또한 굽힘 시험 전에 30N 하중하에서 도 11에 나타난 바이알-온-바이알 지그에서 마모된다. Schott 타입 1B 유리로부터 형성된 제5 세트의 튜브는 (미코팅된, 비-이온 교환 강화된) 수령된 대로의 조건에서 4점 굽힘으로 시험된다. Schott 타입 1B 유리로부터 형성된 제6 세트의 튜브는 1시간 동안 450℃에서 100% KNO₃ 욕소에 이온 교환 강화된 후 4점 굽힘으로 시험된다. 시험의 결과는 도 37에 보여주는 웨이블 플롯에서 그래프로 나타낸다.

[0250] 도 37을 참조하면, 참조 유리 조성물로부터 형성되고 마모되지 않고 및 이온 교환 강화된 제2 세트의 튜브는 파쇄 전에 가장 높은 응력을 견딘다. 마모 전에 0.1% APS/0.1% Novastrat[®] 800으로 코팅된 제3 세트의 튜브는 이들의 미코팅된, 마모되지 않은 등가물 (즉, 제2 세트의 튜브)과 비교하여 강도에서 다소 감소를 나타낸다. 그러나, 강도에서 감소는 코팅 후 마모에 적용됨에도 불구하고 상대적으로 최소이다.

[0251] 실시 예 17

[0252] 두 세트의 바이알은 제조되고, 약제학적 충전 라인을 통해 실행된다. (FujiFilm으로부터 상업적으로 이용가능한) 감압 테이프는 상기 바이알들 사이 및 상기 바이알과 장비 사이에 접촉/충격력을 측정하기 위해 바이알들 사이에 삽입된다. 제1 세트의 바이알은 참조 유리 조성물로부터 형성되고, 미코팅된다. 제2 세트의 바이알은 참조 유리 조성물로부터 형성되고, 전술된 바와 같이, 약 0.25의 마찰 계수를 갖는 저-마찰 폴리이미드계 코팅으로 코팅된다. 상기 감압 테이프는 상기 바이알이 약제학적 충전 라인을 통해 실행된 후에 분석되고, 제2 세트의 코팅된 바이알은 상기 제1 세트의 미-코팅된 바이알과 비교하여 응력에서 2-3배 감소를 나타내는 것으로 입증된다.

[0253] 실시 예 18

[0254] 네 개의 바이알의 세 세트 각각은 제조된다. 모든 바이알은 참조 유리 조성물로부터 형성된다. 제1 세트의 바이알은 실시 예 15에 기재된 바와 같은 APS/Novastrat[®] 800 코팅으로 코팅된다. 상기 제2 세트의 바이알은 톨루엔에 0.1% DC806A로 딥 코팅된다. 상기 용매는 50℃에서 증발되고, 상기 코팅은 30분 동안 300℃에서 경화된다. 각 바이알의 세트는 튜브에 놓이고, 랩 (lab) 환경에서 바이알로 마모된 미량의 오염물질을 제거하기 위해 공기 퍼지 하에서 2.5 시간 동안 320℃에서 가열된다. 각 세트의 샘플은 그 다음 또 다른 30분 동안 튜브에서 가열되고, 상기 탈가스된 휘발물질은 활성탄소 흡수 트랩 (trap)상에 포획된다. 상기 트랩은 가스 크로마토그래피-질량 분광기로 주입된 어떤 포획된 물질을 탈착시키기 위해 30분에 걸쳐 350℃로 가열된다. 도 38은 APS/Novastrat[®] 800 코팅에 대한 가스 크로마토그래피-질량 분광기 출력 데이터를 나타낸다. 도 39는 DC806A 코팅에 대한 가스 크로마토그래피-질량 분광기 출력 데이터를 나타낸다. 0.1% APS/0.1% Novastrat[®] 800 코팅 또는 DC806A 코팅으로부터 검출된 탈가스는 없다.

[0255] 네 바이알의 한 세트는 메탄올/물 혼합물에서 0.5%/0.5% GAPS/APhTMS 용액을 사용하여 타이-층 (tie-layer)으로 코팅된다. 각각 바이알은 약 18.3 cm²의 코팅된 표면적을 갖는다. 용매는 코팅된 바이알로부터 15분 동안 120℃에서 증발하도록 방치된다. 그 다음 디메틸아세트아미드에서 0.5% Novastrat[®] 800 용액은 상기 샘플 상에 적용된다. 상기 용매는 20분 동안 150℃에서 증발된다. 이들 미경화된 바이알은 전술된 탈가스 시험에 적용된다. 상기 바이알은 스팀 공기 (100 mL/분)로 320℃로 가열되고, 320℃에 도달시 탈가스된 휘발물질은 15

분마다 활성탄소 흡수 트랩상에 포획된다. 상기 트랩은 그 다음 가스 크로마토그래피-질량 분광기로 주입되는 어떤 포획된 물질을 탈착시키기 위해 50분에 걸쳐 350℃로 가열된다. 표 8은 상기 샘플이 320℃에 유지되는 시간의 부분에 대한 포획된 물질의 양을 나타낸다. 시간 0은 상기 샘플이 320℃의 온도에 처음 도달된 시간에 상응한다. 표 8에서 알 수 있는 바와 같이, 가열 30분 후, 휘발물질의 양은 100 ng의 기구 검출 제한 아래로 감소한다. 표 8은 또한 코팅된 표면의 제곱 cm당 휘발 손실을 보고하고 있다.

표 8

[0256] 바이알당 몇 면적당 휘발량

320℃에서 시간	양, ng/바이알	양, ng/cm ²
25℃ 내지 320℃ 램프 (t=0)	60404	3301
t = 0 내지 15 min	9371	512
t = 15 내지 30 min	321	18
t = 30 내지 45 min	< (100)	< 5
t = 45 내지 60 min	< (100)	< 5
t = 60 내지 90 min	< (100)	< 5

[0257] 실시 예 19

[0258] 다수의 바이알이 커플링제 없이 및 커플링제와 함께 폴리이미드 또는 실리콘 수지에 기초하여 다양한 코팅으로 제조된다. 커플링제가 사용된 경우, 상기 커플링제는 APS 및 APS에 대한 전구체인 GAPS (3-아미노프로필트리아알콕시실란)을 포함한다. 외부 코팅층은 Novastrat[®] 800, 전술된 폴리(피로멜리트 이무수물-코-4,4'-옥시디아닐린), 또는 DC806A 및 DC255과 같은, 실리콘 수지로부터 제조된다. 상기 APS/Kapton 코팅은 APS (아미노프로필실세스퀴옥산)의 0.1% 용액 및 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에서 폴리(피로멜리트 이무수물-코-4,4'-옥시디아닐린)아믹산 (Kapton 전구체)의 0.1% 용액, 0.5% 용액 또는 1.0% 용액을 사용하여 제조된다. Kapton 코팅은 또한 NMP에서 1.0% 용액의 폴리(피로멜리트 이무수물-코-4,4'-옥시디아닐린)을 사용하여 커플링제 없이 적용된다. 상기 APS/Novastrat[®] 800 코팅은 15/85 톨루엔/DMF 용액에서 0.1% 용액의 Novastrat[®] 800 폴리아믹산 및 0.1% 용액의 APS (아미노프로필실세스퀴옥산)를 사용하여 제조된다. 상기 DC255 용액은 톨루엔에서 1.0% 용액의 DC255를 사용하여 커플링제 없이 유리에 직접적으로 적용된다. 상기 APS/DC806A 코팅은 물에서 0.1% 용액의 APS를 먼저 적용시키고, 그 다음 톨루엔에서 0.1% 용액 또는 0.5% 용액의 DC806A로 제조된다. 상기 GAPS/DC806A 코팅은 커플링제로서 물내의 95 wt.% 에탄올에서 1.0% 용액의 DAPS를 사용하고, 그 다음 톨루엔에서 1.0% 용액의 DC806A를 사용하여 적용된다. 상기 커플링제 및 코팅은 적용 후 열 처리될 커플링제로 여기에 기재된 바와 같은 딥 코팅 방법 및 적용 후 건조되고 경화되는 실리콘 수지 및 폴리이미드 코팅을 사용하여 적용된다. 상기 코팅 두께는 사용된 용액의 농도에 기초하여 추정된다. 도 40에 함유된 표는 다양한 코팅 조성물, 추정된 코팅 두께 및 시험 조건을 열거한다.

[0259] 그 이후, 몇몇 바이알은 코팅 손상을 모의실험하기 위해 분리되고, 다른 것들은 도 11에 나타난 바이알-온-바이알 지그에서 30 N 및 50 N 하중하에서 마모에 적용된다. 그 이후, 모든 바이알은 동결 건조 (냉동 건조 공정)에 적용되고, 여기서 상기 바이알은 0.5 mL의 염화나트륨 용액으로 채워지고, 그 다음 -100 ℃에서 냉동된다. 동결 건조는 그 다음 진공 하에서 -15℃로 20시간 동안 수행된다. 상기 바이알은 광학 품질 보증 장비 및 현미경으로 검사된다. 동결 건조에 기인하여 관찰된 코팅에 대한 손상은 없다.

[0260] 실시 예 20

[0261] 6 바이알의 3 세트는 미코팅된 바이알 및 Dow Corning DC 255 실리콘 수지로 코팅된 바이알에 대한 마찰 계수에서 증가하는 하중의 영향을 평가하기 위해 제조된다. 제1 세트의 바이알은 타입 1B 유리로부터 형성되고, 미코팅으로 유지된다. 제2 세트의 바이알은 참조 유리 조성물로부터 형성되고, 톨루엔에 DC255의 1% 용액으로 코팅되고, 30분 동안 300℃로 경화된다. 제3 세트의 바이알은 Schott 타입 1B 유리로부터 형성되고, 톨루엔에 DC255의 1% 용액으로 코팅된다. 각각 세트의 바이알은 도 11에 예시된 바이알-온-바이알 지그에 놓이고, 유사 코팅된 바이알과 비교한 마찰 계수는 10 N, 30 N, 및 50 N의 정지 하중하에서 마모동안 측정된다. 결과는 도 41에 그래프로 보고된다. 도 41에서 나타난 바와 같이, 코팅된 바이알은 유리 조성물과 관계없이 동일한 조건 하에서 마모된 경우 미코팅된 바이알과 비교하여 더 낮은 마찰 계수를 인지할 수 있게 나타낸다.

- [0262] 실시 예 21
- [0263] 두 유리 바이알의 3 세트는 APS/Kapton 코팅으로 제조된다. 먼저, 각각의 바이알은 0.1% 용액의 APS (아미노프로필실세스퀴녹산)에서 딥코팅된다. 상기 APS 코팅은 15분 동안 대류 오븐에서 100 °C로 건조된다. 상기 바이알은 그 다음 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에서 0.1% 폴리(피로멜리트 이무수물-코-4,4'-옥시디아닐린) 아믹산 용액 (Kapton 전구체)으로 딥핑된다. 그 이후, 상기 코팅은 30분 동안 300°C에서 예열된 가열로에 코팅된 바이알을 놓아 경화된다.
- [0264] 두 바이알은 도 11에 나타난 바이알-온-바이알 지그에 놓이고, 10N 하중하에서 마모된다. 상기 마모 절차는 동일한 지역에 걸쳐 4 번 이상 반복되고, 마찰 계수는 각각 마모에 대해 결정된다. 상기 바이알은 마모 사이에서 닦아지고, 각 마모의 출발점은 이전에 마모되지 않은 지역상에 위치된다. 그러나, 각각 마모는 동일한 "트랙 (Track)"에 걸쳐 이동한다. 동일한 절차는 30N 및 50N의 하중에 대해 반복된다. 각각 마모의 마찰 계수 (즉, A1-A5)는 각 하중에 대해 도 42에서 그래프로 나타낸다. 도 42에서 나타난 바와 같이, 상기 APS/Kapton 코팅된 바이알의 마찰 계수는 일반적으로 모든 하중에서 모든 마모에 대해 0.30 미만이다. 상기 실시 예들은 커플링제로 처리된 유리 표면에 대해 적용된 경우 폴리이미드 코팅에 대한 개선된 내마모성을 입증한다.
- [0265] 실시 예 22
- [0266] 두 유리 바이알의 3 세트는 APS 코팅으로 제조된다. 각각의 바이알은 0.1% 용액의 APS (아미노프로필실세스퀴녹산)으로 딥 코팅되고, 15분 동안 대류 오븐에서 100 °C로 가열된다. 두 바이알은 도 11에 나타난 바이알-온-바이알 지그에 놓이고, 10N 하중하에서 마모된다. 상기 마모 절차는 동일한 지역에 걸쳐 4번 이상 반복되고, 상기 마찰 계수는 각 마모에 대해 결정된다. 상기 바이알은 마모 사이에서 닦아지고, 각 마모의 출발점은 이전에 마모되지 않은 지역상에 위치된다. 그러나, 각 마모는 동일한 "트랙 (Track)"에 걸쳐 이동한다. 동일한 절차는 30N 및 50N의 하중에 대해 반복된다. 각 마모의 마찰 계수 (즉, A1-A5)는 각 하중에 대해 도 43에 그래프로 나타낸다. 도 43에서 나타난 바와 같이, 상기 APS로 오직 코팅된 바이알의 마찰 계수는 일반적으로 0.3 초과이고, 종종 0.6 이상 도달한다.
- [0267] 실시 예 23
- [0268] 두 개의 유리 바이알의 3 세트는 APS/Kapton 코팅으로 제조된다. 각각의 바이알은 0.1% 용액의 APS (아미노프로필실세스퀴녹산)으로 딥 코팅된다. 상기 APS 코팅은 15분 동안 대류 오븐에서 100 °C로 가열된다. 상기 바이알은 그 다음 메틸-2-피롤리돈 (NMP)에서 0.1% 폴리(피로멜리트 이무수물-코-4,4'-옥시디아닐린)으로 딥핑된다. 그 이후, 상기 코팅은 30분 동안 300°C에서 예열된 가열로에 코팅된 바이알을 놓아 경화된다. 상기 코팅된 바이알은 12시간 동안 300°C에서 발열성 물질 제거 (가열)된다.
- [0269] 두 바이알은 도 11에 나타난 바이알-온-바이알 지그에 놓이고, 10N 하중하에서 마모된다. 상기 마모 절차는 동일한 지역에 걸쳐 4 번 이상을 반복되고, 상기 마찰 계수는 각 마모에 대한 결정된다. 상기 바이알은 마모 사이에서 닦아지고, 각 마모의 출발점은 이전에 마모된 지역상에 위치되며, 각 마모는 동일한 "트랙 (Track)"에 걸쳐 수행된다. 동일한 절차는 30N 및 50N의 하중에 대해 반복된다. 각각 마모의 마찰 계수 (즉, A1-A5)는 각 하중에 대해 도 44에 그래프로 나타낸다. 도 44에서 나타난 바와 같이, APS/Kapton 코팅된 바이알의 마찰 계수는 일반적으로 10N 및 30N의 하중에서 도입된 마모에 대해 대략 0.02 미만이고 균일하다. 그러나, 상기 적용 하중이 50N으로 증가된 경우, 상기 마찰 계수는, 0.40 미만의 마찰 계수를 갖는 제5 마찰과 함께, 각 연속적인 마모에 대해 증가한다.
- [0270] 실시 예 24
- [0271] 두 유리 바이알의 3 세트는 APS (아미노프로필실세스퀴녹산) 코팅으로 제조된다. 각각의 바이알은 0.1% 용액의 APS에 딥 코팅되고, 15분 동안 대류 오븐에서 100 °C로 가열된다. 상기 코팅된 바이알은 그 다음 12시간 동안 300°C로 발열성 물질 제거 (가열)된다. 두 바이알은 도 11에 나타난 바이알-온-바이알 지그에 놓이고, 10N 하중하에서 마모된다. 상기 마모 절차는 동일한 지역에 걸쳐 4번 이상 반복되고, 상기 마찰 계수는 각 마모에 대해 결정된다. 상기 바이알은 마모 사이에서 닦아지고, 각 마모의 출발점은 이전에 마모된 지역상에 위치되고, 각 마모는 동일한 "트랙"에 걸쳐 이동한다. 동일한 절차는 30N 및 50N의 하중에 대해 반복된다. 각 마모의 마찰 계수 (즉, A1-A5)은 각 하중에 대해 도 45에 그래프로 나타낸다. 도 45에 나타난 바와 같이, 12시간 동안 발열성 물질 제거된 APS 코팅된 바이알의 마찰 계수는 도 43에 나타난 APS 코팅된 바이알보다 상당히 더 높고, 미코팅된 유리 바이알에 의해 나타난 마찰 계수와 유사한데, 이는 상기 바이알이 마모에 기인한 기계적 강도의 상당한 손실이 있을 수 있다는 것을 나타내는 것이다.

- [0272] 실시 예 25
- [0273] Schott 타입 1B 유리로부터 형성된 두 개의 유리 바이알의 3 세트는 Kapton 코팅으로 제조된다. 상기 바이알은 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에서 0.1% 폴리(피로멜리트 이무수물-코-4,4'-옥시디아닐린) 아믹산 용액 (Kapton 전구체)으로 딥핑된다. 그 이후, 상기 코팅은 20분 동안 150℃에서 건조되고, 그 다음 30분 동안 300℃로 예열된 가열로에 코팅된 바이알을 놓아 경화된다.
- [0274] 두 바이알은 도 11에 나타난 바이알-온-바이알 지그에 놓이고, 10N 하중하에서 마모된다. 마모 절차는 동일한 지역에 걸쳐 4번 이상 반복되고, 상기 마찰 계수는 각 마모동안 결정된다. 상기 바이알은 마모 사이에서 닦아지고, 각 마모의 출발점은 이전에 마모되지 않은 지역상에 위치된다. 그러나, 각 마모는 동일한 "트랙"에 걸쳐 이동한다. 동일한 절차는 30N 및 50N의 하중에 대해 반복된다. 각 마모의 마찰 계수 (즉, A1-A5)은 각 하중에 대해 도 46에서 그래프로 나타낸다. 도 46에 나타난 바와 같이, Kapton 코팅된 바이알의 마찰 계수는 일반적으로 제1 마모 후 증가하고, 이는 커플링제 없는 유리 상에 적용된 폴리이미드 코팅의 열악한 내마모성을 입증하는 것이다.
- [0275] 실시 예 26
- [0276] 실시 예 19의 APS/Novastrat[®] 800 코팅된 바이알은 30N 하중으로, 도 11에 나타난 바이알-온-바이알 지그를 사용하여 동결 건조 후에 이들의 마찰 계수에 대해 시험된다. 동결 건조 후에 검출된 마찰 계수에서 증가는 없다. 도 47은 동결 건조 전 및 후에 APS/Novastrat[®] 800 코팅된 바이알에 대한 마찰 계수를 나타내는 표를 포함한다.
- [0277] 실시 예 27
- [0278] 참조 유리 조성물 바이알은 이온 교환되고, 실시 예 15에서 기재된 바와 같이 코팅된다. 상기 코팅된 바이알은 다음의 프로토콜을 사용하여 오토클레이브된다: 20분 머무름 기간 (dwelling period)을 수반하는, 100℃에 10분 스팀 퍼지, 여기서 상기 코팅된 유리 용기 (100)는 121℃에 처리의 30분을 수반하는, 121℃ 환경에 노출된다. 오토클레이브된 및 오토클레이브되지 않은 바이알에 대한 마찰 계수는 30N 하중으로, 도 11에 나타난 바이알-온-바이알 지그를 사용하여 측정된다. 도 48은 오토클레이브 전 및 후에 APS/Novastrat[®] 800 코팅된 바이알에 대한 마찰 계수를 나타낸다. 오토클레이브 후에 검출된 마찰 계수에서 증가는 없다.
- [0279] 실시 예 28
- [0280] 3 세트의 바이알은 상기 바이알에 대한 손상을 완화시키는 코팅의 효율을 평가하기 위해 제조된다. 제1 세트의 바이알은 중간 커플링제 층을 갖는 폴리이미드 외부 코팅층으로 코팅된다. 상기 외부층은, 디메틸아세트아미드에 폴리아믹산의 용액으로 적용되고, 300℃에 가열하여 이미드화된, Novastrat[®] 800 폴리이미드로 이루어진다. 상기 커플링제 층은 1:8 비의 APS 및 아미노페닐트리메톡시실란 (APhTMS)으로 이루어진다. 이들 바이알은 320℃에서 12시간 동안 발열성 물질 제거된다. 제1 세트의 바이알과 마찬가지로, 상기 제2 세트의 바이알은 중간 커플링제 층을 갖는 폴리이미드 외부 코팅층으로 코팅된다. 상기 제2 세트의 바이알은 320℃에 12시간 동안 발열성 물질 제거되고, 그 다음 121℃에 1시간 동안 오토클레이브된다. 제3 세트의 바이알은 미코팅으로 유지된다. 각 세트의 바이알은 그 다음 30N 하중하에서 바이알-온-바이알 마찰 시험에 적용된다. 각 세트의 바이알에 대한 마찰 계수는 도 49에 보고된다. 각 바이알에 의해 경험된 손상 (또는 손상의 결핍)을 나타내는 바이알 표면의 사진은 또한 도 49에 나타낸다. 도 49에서 나타난 바와 같이, 상기 미코팅된 바이알은 일반적으로 약 0.7 초과의 마찰 계수를 갖는다. 상기 미코팅된 바이알은 또한 시험의 결과로서 가시적으로 인지가능한 손상을 발생한다. 그러나, 상기 코팅된 바이알은 어떤 가시적으로 인지가능한 표면 손상이 없이 0.45 미만의 마찰 계수를 갖는다.
- [0281] 상기 코팅된 바이알은 또한, 전술된 바와 같은, 발열성 물질 제거, 오토클레이브 조건, 또는 모두에 적용된다. 도 50은 바이알에 대한 수평적 압축 시험에서 적용 하중의 함수에 따른 파손 가능성을 그래프로 나타낸다. 발열성 물질 제거된 바이알과 발열성 물질 제거 및 오토클레이브된 바이알 사이에서 통계적 차이는 없다.
- [0282] 실시 예 29
- [0283] 도 51을 참조하면, 바이알은 적용된 코팅의 마찰 계수에 대한 실란의 다른 비의 효과를 평가하기 위해 세 개의 다른 코팅 조성물로 제조된다. 제1 코팅 조성물은 1.0% Novastrat[®] 800 폴리이미드로 이루어진 외부 코팅층 및

1:1의 GAPS 대 아미노페닐트리메틸옥시실란 비를 갖는 커플링제 층을 포함한다. 제2 코팅 조성물은 1.0% Novastrat[®] 800 폴리이미드로 이루어진 외부 코팅층 및 1:0.5의 GAPS 대 아미노페닐트리메틸옥시실란 비를 갖는 커플링제 층을 포함한다. 제3 코팅 조성물은 1.0% Novastrat[®] 800 폴리이미드로 이루어진 외부 코팅층 및 1:0.2의 GAPS 대 아미노페닐트리메틸옥시실란 비를 갖는 커플링제 층을 포함한다. 모든 바이알은 320℃에서 12 시간 동안 발열성 물질 제거된다. 그 이후, 상기 바이알은 20 N 및 30 N의 하중하에서 바이알-온-바이알 마찰 시험에 적용된다. 각 바이알에 대한 평균 적용된 수직력, 마찰 계수, 및 최대 마찰력 (Fx)은 도 51에 보고된다. 도 51에서 나타낸 바와 같이, 방향족 실란 (즉, 아미노페닐트리메틸옥시실란)의 양을 감소시키는 것은 바이알들 사이에서 마찰 계수뿐만 아니라 상기 바이알에 의해 경험된 마찰력을 증가시킨다.

[0284] 실시 예 30

[0285] 타입 1B 이온 교환된 유리로부터 형성된 바이알은 실란의 변화하는 비를 갖는 내열성 코팅으로 제조된다.

[0286] 샘플은 1:8의 비를 갖는, 0.125% APS 및 1.0% 아미노페닐트리메틸옥시실란 (APhTMS)으로부터 형성된 커플링제 층 및 0.1% Novastrat[®] 800 폴리이미드로부터 형성된 외부 코팅층을 포함하는 조성물로 제조된다. 적용된 코팅의 열안정성은 발열성 물질 제거 전 및 후에 바이알의 마찰력 및 마찰 계수를 결정하여 평가된다. 구체적으로는, 코팅된 바이알은 30 N의 하중하에서 바이알-온-바이알 마찰 시험에 적용된다. 상기 마찰 계수 및 마찰력은 측정되고, 시간의 함수에 따라 도 52에 플롯된다. 제2 세트의 바이알은 320℃에서 12시간 동안 발열성 물질 제거되고, 30N 하중하에 동일한 바이알-온-바이알 마찰 시험에 적용된다. 상기 마찰 계수는 발열성 물질 제거 전 및 후 모두에 동일하게 유지되며, 이는 코팅이 열적으로 안정하다는 것을 나타내는 것이다. 상기 유리의 접촉 지역의 사진은 또한 나타낸다.

[0287] 샘플은 1:8의 비를 갖는, 0.0625% APS 및 0.5% 아미노페닐트리메틸옥시실란 (APhTMS)으로부터 형성된 커플링제 층 및 0.05% Novastrat[®] 800 폴리이미드로부터 형성된 외부 코팅층을 포함하는 조성물로 제조된다. 상기 적용된 코팅의 열안정성은 발열성 물질 제거 전 및 후에 바이알의 마찰력 및 마찰 계수를 결정하여 평가된다. 구체적으로는, 코팅된 바이알은 30N 하중하에서 바이알-온-바이알 마찰 시험에 적용된다. 상기 마찰 계수 및 마찰력은 측정되고, 시간의 함수에 따라 도 53에 플롯된다. 제2 세트의 바이알은 320℃에서 12시간 동안 발열성 물질 제거되고, 30N의 하중하에서 동일한 바이알-온-바이알 마찰 시험에 적용된다. 상기 마찰 계수는 발열성 물질 제거 전 및 후 모두에 동일하게 유지되고, 이는 코팅이 열적으로 안정하다는 것을 나타내는 것이다. 상기 유리의 접촉 지역의 사진은 또한 나타낸다.

[0288] 도 54는 1:8의 비를 갖는, 0.125% APS 및 1.0% 아미노페닐트리메틸옥시실란 (APhTMS)으로부터 형성되고, 0.1% Novastrat[®] 800 폴리이미드로부터 형성된 외부 코팅층 (도 54상에 "260"로 나타냄), 및 1:8의 비를 갖는 0.0625% APS 및 0.5% 아미노페닐트리메틸옥시실란 (APhTMS)으로부터 형성되고, 0.05% Novastrat[®] 800 폴리이미드로부터 형성된 외부 코팅층 (도 54 상에 "280"으로 나타냄)으로 형성된 내열성 코팅을 갖는 상기 바이알에 대한 수평적 압축 시험에서 적용 하중의 함수에 따른 파손 가능성을 그래프로 나타낸다. 유리의 접촉 지역의 사진은 또한 나타낸다. 상기 데이터는 코팅에 의한 손상으로부터 유리 보호를 입증하는 코팅되고, 발열성 물질 제거되며, 및 스크래치된 샘플에 비해 파손 하중이 미코팅되고, 스크래치되지 않은 샘플로부터 변화없이 유지되는 것을 보여준다.

[0289] 바이알은 실란의 변화하는 비를 갖는 내열성 코팅으로 제조된다. 샘플은 1:1의 비를 갖는, 0.5% Dynasylan[®] Hydrosil 1151 및 0.5% 아미노페닐트리메틸옥시실란 (APhTMS)으로부터 형성된 커플링제 층, 및 0.05% Novastrat[®] 800 폴리이미드로부터 형성된 외부 코팅층을 포함하는 조성물로 제조된다. 적용된 코팅의 열적 안정성은 발열성 물질 제거 전 및 후에 마찰 계수 및 마찰력을 결정하여 평가된다. 구체적으로는, 코팅된 바이알은 30N의 하중하에서 바이알-온-바이알 마찰 시험에 적용된다. 상기 마찰 계수 및 마찰력은 측정되고, 시간의 함수에 따라 도 55에 플롯된다. 제2 세트의 바이알은 320℃에서 12시간 동안 발열성 물질 제거되고, 30N의 하중하에서 동일한 바이알-온-바이알 마찰 시험에 적용된다. 상기 마찰 계수는 발열성 물질 제거 전 및 후 모두 동일하게 유지하며, 이는 상기 코팅이 열적으로 안정하다는 것을 나타내는 것이다. 상기 유리의 접촉 지역의 사진은 또한 나타낸다. 이것은 아미노실세스퀴옥산과 같은, 아미노실란의 가수분해물이 코팅 제제에서 역시 유용하다는 것을 제시한다.

[0290] 상기 적용된 코팅의 열적 안정성은 또한 일련의 발열성 물질 제거 조건에 대해 평가된다. 구체적으로는, 타입

1B 이온 교환된 유리 바이알은 1:1 비의 GAPS (0.5%) 대 아미노페닐트리메틸옥시실란 (0.5%)를 갖는 커플링제 층 및 0.5% Novastrat[®] 800 폴리이미드로 이루어진 외부 코팅층을 포함하는 조성물로 제조된다. 샘플 바이알은 320℃에서 12 시간; 320℃에서 24 시간; 360℃에서 12 시간; 또는 360℃에서 24 시간인, 발열성 물질 제거 사이클 중 하나에 적용된다. 마찰 계수 및 마찰력은 그 다음 바이알-온-바이알 마찰 시험을 사용하여 측정되고, 도 56에 나타난 바와 같이, 각 발열성 물질 제거 조건에 대해 시간의 함수에 따라 플롯된다. 도 56에 나타난 바와 같이, 상기 바이알의 마찰 계수는 상기 코팅이 열적으로 안정하다는 것을 나타내는 발열성 물질 제거 조건으로 변화되지 않는다. 도 57은 360℃ 및 320℃에서 변화하는 열 처리 시간 후에 마찰 계수를 그래프로 나타낸다.

[0291] 실시 예 31

[0292] 바이알은 APS/Novastrat[®] 800 코팅으로 실시 예 15에서 기재된 바와 같이 코팅된다. 미코팅된 바이알뿐만 아니라, 코팅된 바이알의 광 투과율은 분광기를 사용하여 400-700 nm 사이의 파장 범위 내에서 측정된다. 상기 측정들은 광 빔이 용기 벽에 수직 방향이 되도록 수행되어, 상기 빔이 먼저 상기 용기에 들어온 때, 및 그 다음 이를 떠나는 때, 두 번 상기 내열성 코팅을 통하여 통과한다. 도 13은 400-700 nm로부터 가시광 스펙트럼에서 측정된 코팅 및 미코팅된 바이알에 대한 광 투과율 데이터를 그래프로 나타낸다. 선 (440)은 미코팅된 유리 용기를 나타내고, 선 (442)는 코팅된 유리 용기를 나타낸다.

[0293] 실시 예 32

[0294] 바이알은 0.25% GAPS / 0.25% APhTMS 커플링제 및 1.0% Novastrat[®] 800 폴리이미드로 코팅되고, 12시간 동안 320℃에서 발열성 물질 제거 전 및 후에 광 투과율에 대해 시험된다. 미코팅된 바이알은 또한 시험된다. 결과는 도 58에 나타낸다.

[0295] 실시 예 33

[0296] 폴리이미드 코팅 균일도를 개선하기 위하여, Novastrat[®] 800 폴리아믹산은, 1L의 메탄올에 4 g의 트리에틸아민을 첨가하고, 그 다음 0.1% 용액을 형성하기 위해 Novastrat[®] 800 폴리아믹산을 첨가하여, 디메틸아세트아미드와 비교하여 상당히 더 빠르게 증발하는 용매인, 메탄올에 용해되며, 폴리아믹산염으로 전환된다.

[0297] 타입 1B 이온 교환된 바이알은 메탄올/물 혼합물에서 1.0% GAPS/1.0% APhTMS 및 메탄올에서 0.1% Novastrat[®] 800 폴리아믹산염으로 코팅된다. 상기 코팅된 바이알은 360℃에서 12시간 동안 발열성 물질 제거되고, 발열성 물질 제거되지 않은 샘플 및 발열성 물질 제거된 샘플은 10, 20 및 30 N 수직 하중에서 바이알-온-바이알 지그에서 스크래치된다. 10 N, 20 N 및 30 N의 수직력에서 관찰된 유리 손상은 없다. 도 59는 360℃에서 12시간 동안 열 처리 후에 상기 샘플에 대한 마찰 계수, 적용된 힘, 및 마찰력을 나타낸다. 도 60은 상기 샘플에 대한 수평적 압축 시험에서 적용 하중의 함수에 따른 파손 가능성을 그래프로 나타낸다. 통계상으로, 10 N, 20N, 및 30 N에서 상기 샘플 시리즈는 서로 구분이 어렵다. 낮은 하중 파손 샘플은 스크래치로부터 떨어져 위치한 기원으로부터 파괴된다.

[0298] 상기 코팅층의 두께는 도 61-63에서 각각 나타낸, 편광해석법 (ellipsometry) 및 주사 전자 현미경 (scanning electron microscopy) (SEM)을 사용하여 평가된다. 코팅 두께 측정을 위한 샘플은 실리콘 웨이퍼 (편광해석법) 및 유리 슬라이드 (SEM)을 사용하여 생산된다. 상기 방법들은 Novastrat[®] 800 폴리아믹산염에 대한 35 nm 및 실세스퀴녹산 타이-층에 대한 55로부터 180 nm로 변화하는 두께를 나타낸다.

[0299] 실시 예 34

[0300] 플라즈마 세정된 Si 웨이퍼 조각은 75/25 메탄올/물 vol/vol 혼합물에 0.5% GAPS, 0.5% APhTMS 용액을 사용하여 딥 코팅된다. 상기 코팅은 15분 동안 120℃에 노출된다. 상기 코팅 두께는 편광해석법을 사용하여 결정된다. 세 개의 샘플은 제조되고, 30.6 nm의 표준 편차로, 각각, 92.1nm, 151.7nm, 및 110.2nm의 두께를 갖는다.

[0301] 유리 슬라이드는 딥 코팅되고, 주사 전자 현미경으로 조사된다. 도 61은 15분 동안 150℃에서 경화된 후에 8 mm/s 당김 속도로 1.0% GAPS, 1.0% APhTMS 및 0.3% NMP의 코팅 용액에 딥핑된 SEM 사진 유리 슬라이드를 보여준다. 상기 코팅은 약 93 nm 두께로 나타난다. 도 62는 15분 동안 150℃에서 경화한 후에 4 mm/s 당김 속도로 1.0% GAPS, 1.0% APhTMS, 및 0.3% NMP의 코팅 용액에 딥핑된 SEM 사진 유리 슬라이드를 보여준다. 상기 코팅은 약 55 nm 두께로 나타난다. 도 63은 30분 동안 320℃에서 가열 및 15분 동안 150℃에서 경화한 후에 2 mm/s

당김 속도로 0.5 Novastrat[®] 800 용액의 코팅 용액에 딥핑된 SEM 사진 유리 슬라이드를 보여준다. 상기 코팅은 약 35 nm 두께로 나타낸다.

[0302] 비교 예 6

[0303] 타입 1B로부터 형성된 유리 바이알은 약 1-2%의 고체 함량을 갖는 Baysilone M의 Bayer Silicone 수성 에멀전의 희석된 코팅으로 코팅된다. 상기 바이알은 표면으로부터 물을 제거하기 위해 2시간 동안 150℃에서 처리되어 유리의 외부 표면에 폴리디메틸실록산 코팅을 남긴다. 상기 코팅의 정상 두께는 약 200 nm이다. 제1 세트의 바이알은 미처리된 조건 (즉, "코팅된-대로의 바이알")로 유지된다. 제2 세트의 바이알은 30분 동안 280℃에서 처리된다 (즉, "처리된 바이알"). 각각 세트로부터 몇몇 바이알은 먼저 UMT-2 마찰계 (tribometer)를 사용하여 대략 20 mm의 길이 및 0-48N의 선형 증가 하중으로 스크래치를 적용하여 기계적으로 시험된다. 상기 스크래치는 만약 스크래칭 절차가 유리를 손상하는지, 또는 만약 상기 코팅이 스크래치에 기인한 손상으로부터 유리를 보호하는지를 결정하기 위한 모폴로지 및 마찰 계수에 대해 평가된다.

[0304] 도 64는 코팅된-대로의 바이알에 대해 적용된 스크래치의 길이의 함수 (x-축)에 따른 마찰 계수, 스크래치 침투, 적용된 수직력, 및 마찰력 (y-축)을 나타내는 그래프이다. 도 64에 그래프로 도시된 바와 같이, 코팅된-대로의 바이알은 약 30N의 하중까지 대략 0.03의 마찰 계수 내지를 나타낸다. 상기 데이터는 대략 30N 아래에서 상기 COF가 항상 0.1 아래인 것을 보여준다. 그러나, 30 N 초과 수직력에서, 상기 코팅은 스크래치의 길이에 따라 검사한 유리에 의해 나타난 바와 같이, 파손하기 시작한다. 유리 검사는 유리 표면 손상 및 상기 손상의 결과로서 파손에 대한 유리의 증가된 성향을 나타낸다.

[0305] 도 65는 처리된 바이알에 대한 적용된 스크래치의 길이의 함수 (x-축)에 따라, 마찰 계수, 스크래치 침투, 적용된 수직력, 및 마찰력 (y-축)을 나타내는 그래프이다. 처리된 바이알에 대하여, 상기 마찰 계수는 대략 5N의 값에 도달된 적용 하중까지 낮게 유지한다. 그 점에서, 상기 코팅은 파손하기 시작하고, 상기 유리 표면은 증가하는 하중으로 발생하는 유리 검사의 증가된 양으로부터 명백한 바와 같이 심각하게 손상된다. 상기 처리된 바이알의 마찰 계수는 약 0.5로 증가한다. 그러나, 상기 코팅은 열적 노출 후에 30N의 하중에서 유리의 표면을 보호하는데 실패하고, 이는 상기 코팅이 열적으로 안정하지 않다는 것을 나타내는 것이다.

[0306] 상기 바이알은 그 다음 20 mm 스크래치의 전체 길이에 가로질러 30 N 정지 하중을 적용하여 시험된다. 10개 샘플의 코팅된-대로의 바이알 및 10개 샘플의 처리된 바이알은 20 mm 스크래치의 전체 길이를 가로질러 30N 정지 하중을 적용하여 수평적으로 압축에 시험된다. 코팅된-대로의 샘플은 스크래치에서 파손이 없지만, 10 개의 처리된 바이알 중 6개는 스크래치에서 파손되고, 이는 상기 처리된 바이알이 더 낮은 보유 강도를 나타내는 것이다.

[0307] 비교 예 7

[0308] Wacker Silres MP50 (part #60078465 lot #EB21192)의 용액은 2%로 희석되고, 참조 유리 조성물로부터 형성된 바이알에 적용된다. 상기 바이알은 먼저 코팅 전에 10초 동안 플라즈마를 적용하여 세정된다. 상기 바이알은 상기 코팅으로부터 물을 제거하기 위해 15분 동안 315℃에서 건조된다. 제1 세트의 바이알은 "코팅된-대로의" 조건으로 유지된다. 제2 세트의 바이알은 250℃ 내지 320℃의 온도 범위에서 30분 동안 처리된다 (즉, "처리된 바이알"). 각 세트로부터 몇몇 바이알은 먼저 UMT-2 마찰계를 사용하여 대략 20 mm의 길이 및 0-48N의 선형 증가 하중으로 스크래치를 적용하여 기계적으로 시험된다. 상기 스크래치는 스크래치 절차가 상기 유리를 손상하는지, 또는 상기 코팅이 스크래치에 기인한 손상으로부터 유리를 보호하는지를 결정하기 위해 모폴로지 및 마찰 계수에 대해 평가된다.

[0309] 도 66은 코팅된-대로의 바이알에 대해 적용된 스크래치의 길이의 함수 (x-축)에 따라 마찰 계수, 스크래치 침투, 적용된 수직력, 및 마찰력 (y-축)을 나타내는 그래프이다. 상기 코팅된-대로의 바이알은 코팅에서 손상을 나타내지만, 상기 유리에서 손상이 없다.

[0310] 도 67은 280℃에서 처리된 바이알에 대해 적용된 스크래치의 길이의 함수 (x-축)에 따라 마찰 계수, 스크래치 침투, 적용된 수직력, 및 마찰력 (y-축)을 나타내는 그래프이다. 상기 처리된 바이알은 약 20N 초과의 적용 하중에서 상당한 유리 표면 손상을 나타낸다. 유리 손상에 대한 하중 임계값은 열적 노출 온도의 증가에 따라 감소하는 것으로 또한 결정되며, 이는 상기 코팅이 온도의 증가에 따라 열화되는 것을 나타내는 것이다 (즉, 코팅은 열적으로 안정하지 않다). 280℃ 미만의 온도에서 처리된 샘플은 30N 이상의 하중에서 유리 손상을 나타낸다.

- [0311] 비교 예 8
- [0312] 참조 유리 조성물로부터 형성된 바이알은 물에서 2% 고체로 희석된 Evonik Silikophen P 40/W로 처리된다. 상기 샘플은 그 다음 15분 동안 150℃에서 건조되고, 뒤이어 15분 동안 315℃에서 경화된다. 제1 세트의 바이알은 "코팅된-대로의" 조건으로 유지된다. 제2 세트의 바이알은 260℃의 온도에서 30분 동안 처리된다 (즉, "260℃ 처리된 바이알"). 제3 세트의 바이알은 280℃에서 30분 동안 처리된다 (즉, "280℃ 처리된 바이알"). 상기 바이알은 도 11에 나타난 시험 지그를 사용하여 30N의 정지 하중으로 스크래치된다. 상기 바이알은 그 다음 수평적 압축에서 시험된다. 260℃ 처리된 바이알 및 280℃ 처리된 바이알은 압축에서 파손되는 반면, 코팅된-대로의 바이알의 16 중 2는 스크래치에서 파손된다. 이것은 상기 코팅이 상승된 온도에 노출시 열화되고, 결과적으로, 상기 코팅은 30N 하중으로부터 표면을 적절하게 보호하지 못한다는 것을 나타낸다.
- [0313] 여기에 기재된 내열성 코팅을 갖는 유리 용기는 이온 교환 후 화학 내구성, 박리에 대한 내성, 및 증가된 기계적 강도를 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 여기에 기재된 내열성 코팅을 갖는 유리 용기는 내열성 코팅의 적용의 결과로서 기계적 손상에 대한 개선된 내성을 나타내고, 이로써, 상기 유리 용기가 향상된 기계적 내구성을 갖는 것으로 또한 이해되어야 한다. 이들 특성은 약제학적 제제를 저장하기 위한 약제 패키지를 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 다양한 적용에서 사용하는데 매우 적합한 유리 용기를 만든다.
- [0314] 여기에 기재된 유리 용기는 다수의 다른 관점들을 구체화할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 제1 관점에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 유리체의 적어도 내부 표면은 10 이하의 박리 지수 및 450℃ 이하의 온도에서 약 $16 \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 를 초과하는 한계 확산율을 가질 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면의 적어도 일부에 결합될 수 있다. 상기 내열성 코팅은 적어도 260℃의 온도에서 30분 동안 열적으로 안정할 수 있다.
- [0315] 제2 관점에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 유리체의 적어도 내부 표면은 10 이하의 박리 지수 및 450℃ 이하의 온도에서 약 $16 \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 를 초과하는 한계 확산율을 가질 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면의 적어도 일부에 결합될 수 있다. 상기 내열성 코팅을 갖는 상기 유리체의 외부 표면은 약 0.7 미만의 마찰 계수를 가질 수 있다.
- [0316] 제3 관점에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 유리체의 적어도 내부 표면은 450℃ 이하의 온도에서 약 $16 \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 를 초과하는 한계 확산율을 가질 수 있다. 내부 영역은 상기 유리체의 내부 표면 및 상기 유리체의 외부 표면 사이에서 확장할 수 있다. 상기 내부 영역은 지속적인 층 균질성을 가질 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면의 적어도 일부에 결합될 수 있다. 상기 내열성 코팅은 적어도 260℃의 온도에서 30분 동안 열적으로 안정할 수 있다.
- [0317] 제4 관점에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 내부 표면은 지속적인 층 균질성을 가질 수 있다. 상기 유리체의 적어도 내부 표면은 450℃ 이하의 온도에서 약 $16 \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 를 초과하는 한계 확산율을 가질 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면의 적어도 일부에 결합될 수 있다. 상기 내열성 코팅은 적어도 260℃의 온도에서 30분 동안 열적으로 안정할 수 있다.
- [0318] 제5 관점에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 유리체는 450℃ 이하의 온도에서 약 $16 \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 를 초과하는 한계 확산율 및 ISO 720에 따른 타입 HGA1 내가수분해성을 갖는 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물로부터 형성될 수 있다. 상기 유리 조성물은 붕소 및 붕소 함유 화합물이 실질적으로 없을 수 있어, 적어도 상기 유리체의 내부 표면이 10 이하의 박리 지수를 가질 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면의 적어도 일부에 결합될 수 있다. 상기 내열성 코팅은 적어도 260℃의 온도에서 30분 동안 열적으로 안정할 수 있다.
- [0319] 제6 관점에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 유리체는 하기를 포함하는 유리 조성물로부터 형성될 수 있다: 약 74 mol.% 내지 약 78 mol.% SiO_2 ; 약 4 mol.% 내지 약 8 mol.% 알칼리 토 산화물, 여기서 상기 알칼리 토 산화물은 MgO 및 CaO 를 포함하고, 비 $(\text{CaO (mol.\%)} / (\text{CaO (mol.\%)} + \text{MgO (mol.\%)}))$ 는 0.5 이하이며; X mol.% Al_2O_3 , 여기서 X는 약 4 mol.% 이상 및 약 8 mol.% 이하이며; 및 Y mol.% 알칼리 산화물, 여기서 상기 알칼리 산화물은 약 9 mol.% 이상 및 약 15 mol.% 이하의 양으로 Na_2O 를 포함하고, Y:X의 비는 1보다 크다. 상기 유리체는 10 이하의 박리 지수를 가질 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면상에 위치될 수 있고, 저-마찰층 및 커플링제 층을 포함할 수 있으며, 상기 저-마찰층은 중합체 화학 조성물을 포함하고, 상기 커플링제 층은: 제1 실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리

고머, 및 제2 실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머의 혼합물, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 방향족 실란 화학 조성물이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 지방족 실란 화학 조성물이며; 및 적어도 상기 제1 실란 화학 조성물 및 제2 실란 화학 조성물의 올리고머화로부터 형성된 화학 조성물 중 적어도 하나를 포함한다.

- [0320] 제7 관점에 있어서, 유리 용기는 내부 표면 및 외부 표면을 갖는 유리체를 포함할 수 있다. 상기 유리체는 약 74 mol.% 내지 약 78 mol.% SiO_2 ; CaO 및 MgO 모두를 포함하는 알칼리 토 산화물, 여기서 상기 알칼리 토 산화물은 약 0.1 mol.% 이상 및 약 1.0 mol.% 이하의 양으로 CaO를 포함하고, 비 $(\text{CaO (mol.\%)} / (\text{CaO (mol.\%)} + \text{MgO (mol.\%)}))$ 는 0.5 이하이며; X mol.% Al_2O_3 , 여기서 X는 약 2 mol.% 이상 및 약 10 mol.% 이하; 및 Y mol.% 알칼리 산화물을 포함하며, 여기서 상기 알칼리 산화물은 약 0.01 mol.% 내지 약 1.0 mol.% K_2O 를 포함하고, Y:X의 비는 1보다 크며, 여기서 상기 유리체는 10 이하의 박리 지수를 갖는 유리 조성물로부터 형성될 수 있다. 내열성 코팅은 상기 유리체의 외부 표면상에 위치될 수 있고, 저-마찰층 및 커플링제 층을 포함할 수 있다. 상기 저-마찰층은 중합체 화학 조성물을 포함할 수 있고, 상기 커플링제 층은 제1 실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머, 및 제2 실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머의 혼합물, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 방향족 실란 화학 조성물이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 지방족 실란 화학 조성물이며; 및 적어도 상기 제1 실란 화학 조성물 및 제2 실란 화학 조성물의 올리고머화로부터 형성된 화학 조성물 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0321] 제8 관점은 제1 및 제3 내지 제7 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 내열성 코팅을 갖는 유리체의 외부 표면은 약 0.7 미만의 마찰 계수를 갖는다.
- [0322] 제9 관점은 제1 내지 제8 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 내열성 코팅은 150℃의 온도로부터 350℃까지 약 10℃/분의 램프 속도로 가열된 경우 이의 질량의 약 5% 미만의 질량 손실을 갖는다.
- [0323] 제10 관점은 제1 내지 제2 및 제4 내지 제7 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체는 상기 유리체의 내부 표면 및 상기 유리체의 외부 표면 사이에서 확장하는 내부 영역을 가지며, 상기 내부 영역은 지속적인 층 균질성을 갖는다.
- [0324] 제11 관점은 제3 및 제10 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 내부 영역은 적어도 약 100 nm의 두께 T_{LR} 를 갖는다.
- [0325] 제12 관점은 제3 및 제10 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 내부 영역은 상기 유리체의 내부 표면 10 nm 아래로부터 확장하며, 적어도 약 100 nm의 두께 T_{LR} 를 갖는다.
- [0326] 제13 관점은 제1 내지 제3 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체의 내부 표면은 지속적인 표면 균질성을 갖는다.
- [0327] 제14 관점은 제4 또는 제13 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 지속적인 표면 균질성은 상기 유리체의 내부 표면으로부터 약 10 nm 내지 약 50 nm를 포함하는 약 50 nm 이하의 깊이로 상기 유리체의 벽 두께로 확장한다.
- [0328] 제15 관점은 제1 내지 제14 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체는 상기 유리체의 내부 표면으로부터 상기 유리체의 벽 두께로 확장하는 표면 영역을 가지며, 상기 표면 영역은 지속적인 표면 균질성을 갖는다.
- [0329] 제16 관점은 제14 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 표면 영역은 상기 유리체의 내부 표면으로부터 적어도 10 nm의 깊이로 상기 유리체의 벽 두께로 확장한다.
- [0330] 제17 관점은 제1 내지 제16 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 내열성 코팅은 커플링제 층을 포함한다.
- [0331] 제18 관점은 제17 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 커플링제 층은 적어도 하나의 실란 화학 조성물을 포함한다.
- [0332] 제19 관점은 제17 또는 제18 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 내열성 코팅은 상기 커플링제 층을 접촉하는 저-마찰층을 포함한다.
- [0333] 제20 관점은 제19 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 내열성 코팅은 중합체 화학 조성물을 포함하는 저

-마찰층을 포함한다.

- [0334] 제21 관점은 제1 내지 제20 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리 용기의 코팅 부분을 통한 광 투과율은 약 400 nm 내지 약 700 nm 파장에 대하여 마이크로팅 유리 제품을 통한 광 투과율의 약 55% 이상이다.
- [0335] 제22 관점은 제1 내지 제21 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체는 적어도 DIN 12116에 따른 등급 S3 내산성을 갖는다.
- [0336] 제23 관점은 제1 내지 제22 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체는 적어도 ISO 695에 따른 등급 A2 내염기성을 갖는다.
- [0337] 제24 관점은 제1 내지 제23 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체는 적어도 ISO 719에 따른 타입 HgB2 내가수분해성을 갖는다.
- [0338] 제25 관점은 제1 내지 제24 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체는 has 적어도 ISO 720에 따른 타입 HgA2 내가수분해성을 갖는다.
- [0339] 제26 관점은 제1 내지 제25 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리 용기는 약제 패키지이다.
- [0340] 제27 관점은 제1 내지 제26 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체는 적어도 상기 유리체의 외부 표면에서 300 MPa 이상의 압축 응력 및 적어도 30 μ m의 층의 깊이를 갖는다.
- [0341] 제28 관점은 제2 및 제6 내지 제7 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 내열성 코팅은 적어도 260℃의 온도에서 30분 동안 열적으로 안정하다.
- [0342] 제29 관점은 제1 내지 제27 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 내열성 코팅은 적어도 320℃의 온도에서 30분 동안 열적으로 안정하다.
- [0343] 제30 관점은 제1 내지 제29 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체는 알칼리 알루미늄 실리케이트 유리 조성물을 포함한다.
- [0344] 제31 관점은 제30 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체는 붕소 및 붕소 함유 화합물이 실질적으로 없다.
- [0345] 제32 관점은 제4 또는 제13 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 지속적인 표면 균질성은 상기 유리체의 내부 표면으로부터 적어도 10 nm의 깊이로 상기 유리체의 벽 두께로 확장한다.
- [0346] 제33 관점은 제32 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 지속적인 표면 균질성의 깊이는 50 nm 이하이다.
- [0347] 제34 관점은 제33 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체는 상기 유리체의 내부 표면으로부터 깊이 D_{SR} 로 상기 유리체의 벽 두께로 확장하는 표면 영역을 가지며, 상기 지속적인 표면 균질성은 상기 표면 영역 전체적으로 상기 표면 영역의 깊이 D_{SR} 로 확장한다.
- [0348] 제35 관점은 제34 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 표면 영역의 깊이 D_{SR} 은 상기 유리체의 내부 표면으로부터 적어도 10 nm이다.
- [0349] 제36 관점은 제30 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 알칼리 알루미늄 실리케이트 유리 조성물은 인 및 인 함유 화합물이 실질적으로 없다.
- [0350] 제37 관점은 제1 내지 제5 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리 용기는, 약 74 mol.% 내지 약 78 mol.% SiO_2 ; 약 4 mol.% 내지 약 8 mol.% 알칼리 토 산화물, 여기서 상기 알칼리 토 산화물은 MgO 및 CaO 모두를 포함하고, 비 $(CaO (mol. \%) / (CaO (mol. \%) + MgO (mol. \%)))$ 는 0.5 이하이며; X mol.% Al_2O_3 , 여기서 X는 약 2 mol.% 이상 및 약 10 mol.% 이하이며; 및 Y mol.% 알칼리 산화물, 여기서 상기 알칼리 산화물은 약 9 mol.% 이상 및 약 15 mol.% 이하의 양으로 Na_2O 를 포함하고, Y:X의 비는 1보다 크며, 상기 유리 조성물은 붕소 및 붕소 화합물이 없는, 알칼리 알루미늄 실리케이트 유리 조성물로부터 형성된다.
- [0351] 제38 관점은 제37 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 X는 약 4 mol.% 내지 약 8 mol.%이다.

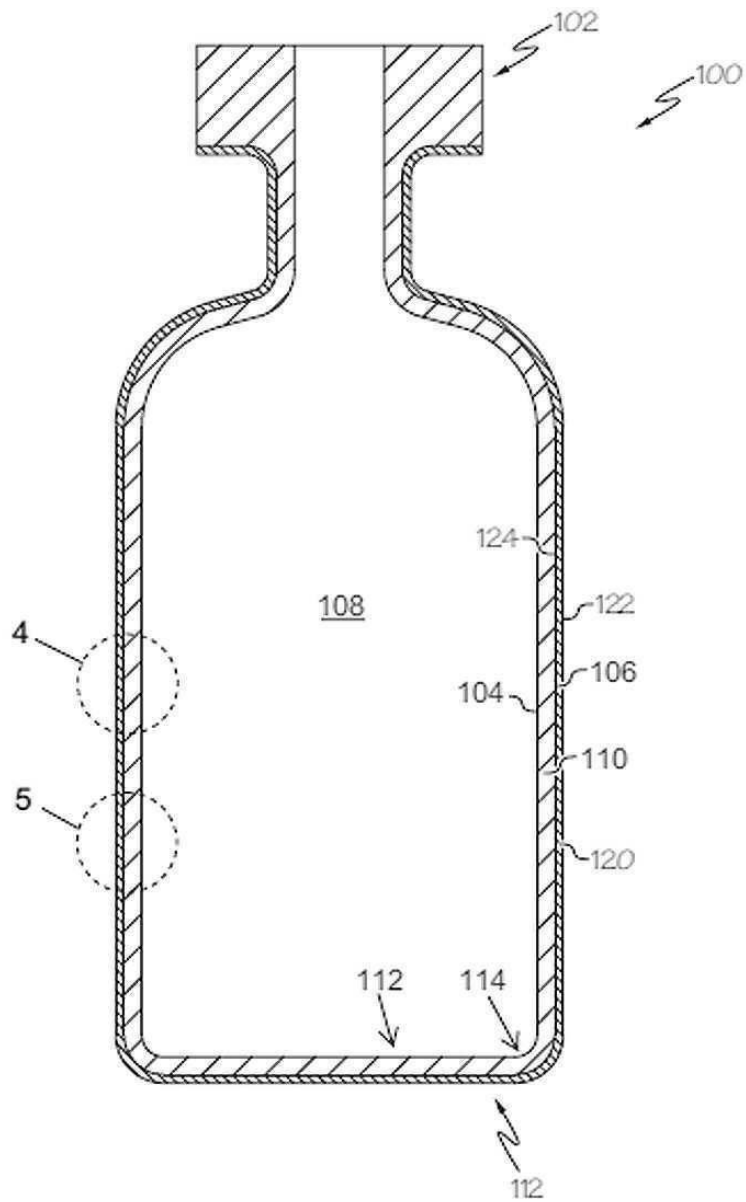
- [0352] 제39 관점은 제37 내지 제38 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 알칼리 토 산화물은 약 0.1 mol.% 이상 및 약 1.0 mol.% 이하의 양으로 CaO를 포함한다.
- [0353] 제40 관점은 제37 내지 제38 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 알칼리 토 산화물은 약 3 mol.% 내지 약 7 mol.% MgO를 포함한다.
- [0354] 제41 관점은 제37 내지 제40 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 알칼리 산화물은 0.01 mol.% 이상 및 1.0 mol.% 이하의 양으로 K₂O를 더욱 포함한다.
- [0355] 제42 관점은 제1 내지 제41 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체는 이온-교환 강화된다.
- [0356] 제43 관점은 제42 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리체는 적어도 상기 유리체의 외부 표면에서 300 MPa 이상의 압축 응력 및 적어도 30 μ m의 층의 깊이를 갖는다.
- [0357] 제44 관점은 제1 내지 제43 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 내열성 코팅은: 제1 실란 화학 조성물, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머; 및 적어도 상기 제1 실란 화학 조성물 및 제2 실란 화학 조성물의 올리고머화로부터 형성되고, 상기 제1 실란 화학 조성물 및 제2 실란 화학 조성물은 다른 화학 조성물인 화학 조성물 중 적어도 하나를 포함하는 커플링제 층을 포함한다.
- [0358] 제45 관점은 제44 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 방향족 실란 화학 조성물이다.
- [0359] 제46 관점은 제45 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 적어도 하나의 아민 모이어티를 포함한다.
- [0360] 제47 관점은 제46 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 방향족 알콕시실란 화학 조성물, 방향족 아실옥시실란 화학 조성물, 방향족 할로젠 실란 화학 조성물, 또는 방향족 아미노실란 화학 조성물이다.
- [0361] 제48 관점은 제45 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 커플링제는: 제1 실란 화학 조성물 및 지방족 실란 화학 조성물인 제2 실란 화학 조성물의 혼합물; 및 적어도 상기 제1 실란 화학 조성물 및 제2 실란 화학 조성물의 올리고머로부터 형성된 화학 조성물 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0362] 제49 관점은 제48 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 적어도 하나의 아민 모이어티를 포함하는 방향족 알콕시실란 화학 조성물이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 적어도 하나의 아민 모이어티를 포함하는 지방족 알콕시실란 화학 조성물이다.
- [0363] 제50 관점은 제48 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 아미노페닐, 3-(m-아미노페녹시) 프로필, N-페닐아미노프로필, 또는 (클로로메틸) 페닐 치환된 알콕시, 아실옥시, 할로젠, 또는 아미노실란, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 3-아미노프로필, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필, 비닐, 메틸, N-페닐아미노프로필, (N-페닐아미노)메틸, N-(2-비닐벤질아미노에틸)-3-아미노프로필 치환된 알콕시, 아실옥시, 할로젠, 또는 아미노 실란, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0364] 제51 관점은 제48 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 아미노페닐트리메톡시 실란이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 3-아미노프로필트리메톡시 실란이다.
- [0365] 제52 관점은 제44 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 내열성 코팅은 중합체 화학 조성물을 포함하는 저-마찰층을 더욱 포함한다.
- [0366] 제53 관점은 제52 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 중합체 화학 조성물은 폴리이미드 화학 조성물이다.
- [0367] 제54 관점은 제53 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 폴리이미드 화학 조성물은: 적어도 둘의 아민 모이어티를 포함하는 적어도 하나의 모노머 화학 조성물; 및 적어도 둘의 무수물 모이어티를 포함하고, 벤조페논 구조를 갖는 적어도 하나의 모노머 화학 조성물의 중합반응으로부터 형성된다.
- [0368] 제55 관점은 제6 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리 조성물은 붕소 및 붕소의 화합물이 없다.

- [0369] 제56 관점은 제6 및 제55 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리 조성물은 B_2O_3 를 포함하고, 여기서 비 $(B_2O_3 \text{ (mol.\%)} / (Y \text{ mol.\%} - X \text{ mol.\%}))$ 은 0 초과 및 0.3 미만이다.
- [0370] 제57 관점은 제6 및 제56 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리 조성물은 인 및 인 함 유 화합물이 실질적으로 없다.
- [0371] 제58 관점은 제6 및 제55 내지 제57 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 CaO는 상기 유리 조성물에서 0.1 mol.% 이상 및 1.0 mol.% 이하의 양으로 존재한다.
- [0372] 제59 관점은 제6 및 제55 내지 제58 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 MgO는 상기 유리 조성물에서 약 3 mol.% 내지 약 7 mol.%의 양으로 존재한다.
- [0373] 제60 관점은 제6 및 제55 내지 제59 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리 조성물에서 알칼리 산화물은 0.01 mol.% 이상 및 1.0 mol.% 이하의 양으로 K_2O 를 더욱 포함한다.
- [0374] 제61 관점은 제6 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 적어도 하나의 아민 모이어티를 포함하는 방향족 알콕시실란 화학 조성물이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 적어도 하나의 아민 모이어티를 포함하는 지방족 알콕시실란 화학 조성물이다.
- [0375] 제62 관점은 제6 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 아미노페닐, 3-(m-아미노페녹시) 프로필, N-페닐아미노프로필, 또는 (클로로메틸) 페닐 치환된 알콕시, 아실옥시, 할로젠, 또는 아미노 실란, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 3-아미노프로필, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필, 비닐, 메틸, N-페닐아미노프로필, (N-페닐아미노)메틸, N-(2-비닐벤질아미노에틸)-3-아미노프로필 치환된 알콕시, 아실옥시, 할로젠, 또는 아미노 실란, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0376] 제63 관점은 제6 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 아미노페닐트리메톡시 실란이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 3-아미노프로필트리메톡시 실란이다.
- [0377] 제64 관점은 제6 또는 제7 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 중합체 화학 조성물은 폴리이미드 화학 조성물이다.
- [0378] 제65 관점은 제64 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 폴리이미드 화학 조성물은: 적어도 둘의 아민 모이어티를 포함하는 적어도 하나의 모노머 화학 조성물; 및 적어도 둘의 무수물 모이어티를 포함하고, 벤조페논 구조를 갖는 적어도 하나의 모노머 화학 조성물의 중합반응으로부터 형성된다.
- [0379] 제66 관점은 제7 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 유리 조성물은 B_2O_3 를 포함하고, 여기서 비 $(B_2O_3 \text{ (mol.\%)} / (Y \text{ mol.\%} - X \text{ mol.\%}))$ 는 0 초과 및 0.3 미만이다.
- [0380] 제67 관점은 제7 및 제66 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 알칼리 산화물은 9 mol.% 이상의 Na_2O 및 15 mol.% 이하의 Na_2O 를 포함한다.
- [0381] 제68 관점은 제7 및 제65 내지 제67 관점 중 어느 하나의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 적어도 하나의 아민 모이어티를 포함하는 방향족 알콕시실란 화학 조성물이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 적어도 하나의 아민 모이어티를 포함하는 지방족 알콕시실란 화학 조성물이다.
- [0382] 제69 관점은 제7 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 아미노페닐, 3-(m-아미노페녹시) 프로필, N-페닐아미노프로필, 또는 (클로로메틸) 페닐 치환된 알콕시, 아실옥시, 할로젠, 또는 아미노 실란, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 3-아미노프로필, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필, 비닐, 메틸, N-페닐아미노프로필, (N-페닐아미노)메틸, N-(2-비닐벤질아미노에틸)-3-아미노프로필 치환된 알콕시, 아실옥시, 할로젠, 또는 아미노 실란, 이의 가수분해물, 또는 이의 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0383] 제70 관점은 제7 관점의 유리 용기를 포함하고, 여기서 상기 제1 실란 화학 조성물은 아미노페닐트리메톡시 실란이고, 상기 제2 실란 화학 조성물은 3-아미노프로필트리메톡시 실란이다.
- [0384] 다양한 변형 및 변화가 청구된 주제의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 여기에 기재된 구현 예들에 대하여 만들어질 수 있는 것은 당업자에게 명백할 것이다. 따라서 본 명세서는 여기에 기재된 다양한 구현 예들의 변형 및

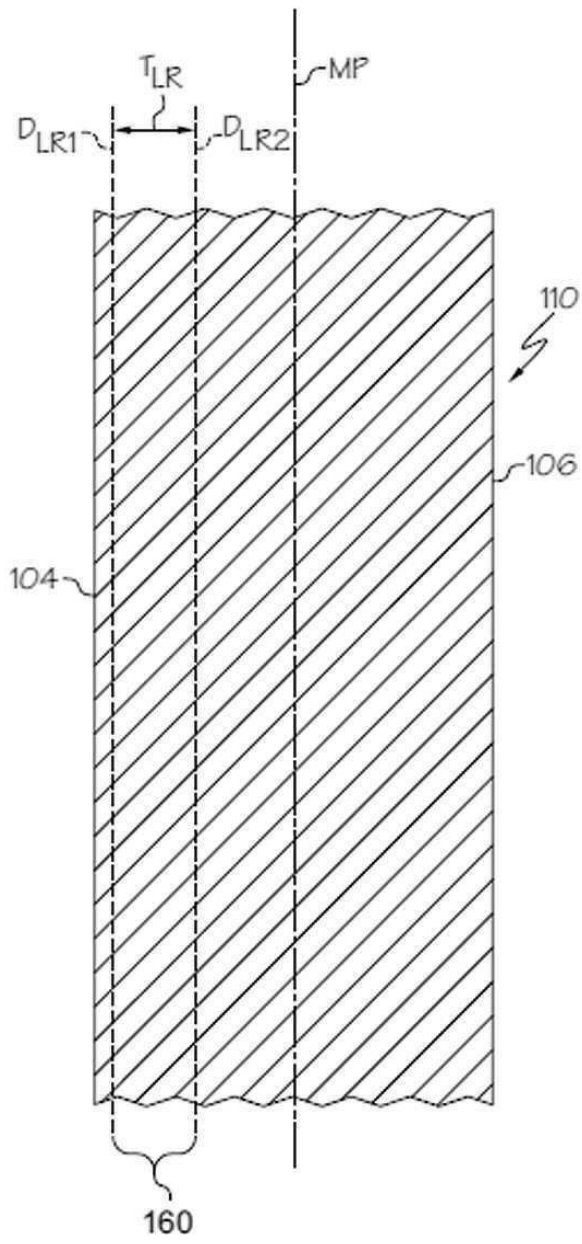
변화가 첨부된 청구항 및 이들의 균등물의 범주 내에 속한다면 이러한 변형 및 변화를 커버하는 것으로 의도된다.

도면

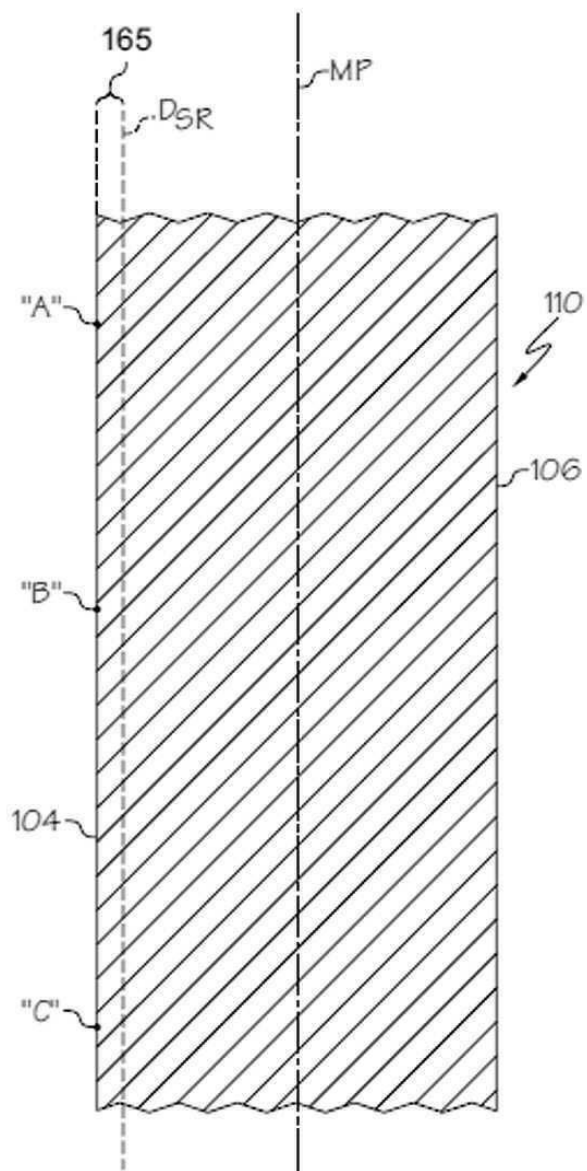
도면1



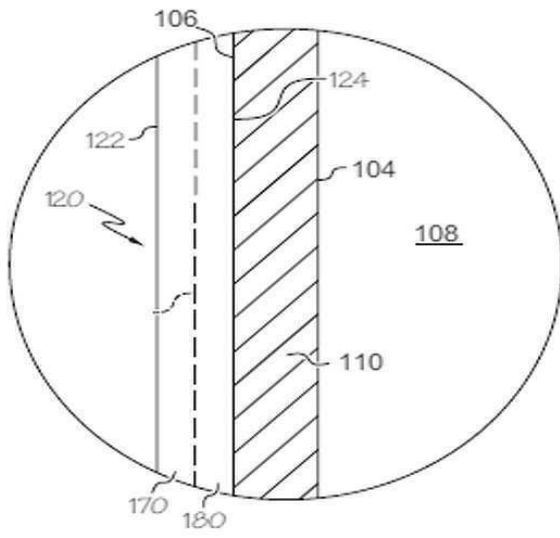
도면2



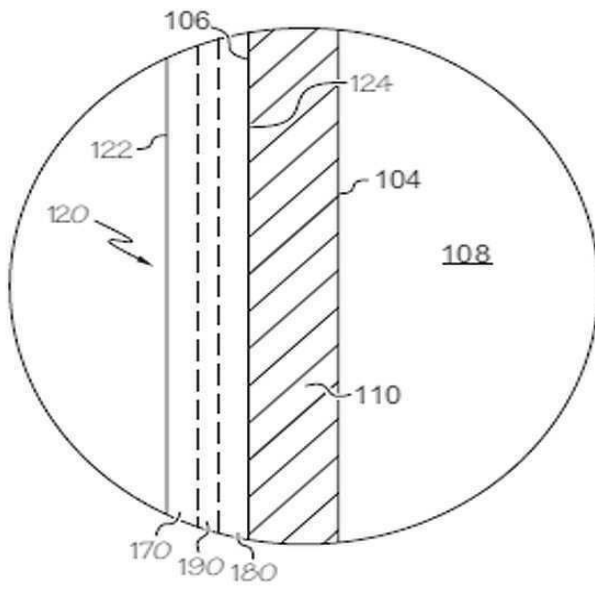
도면3



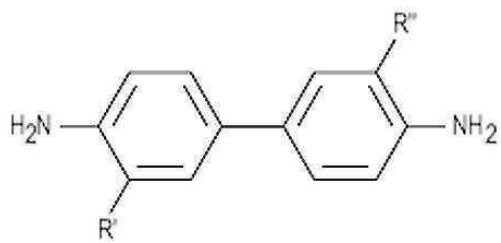
도면4



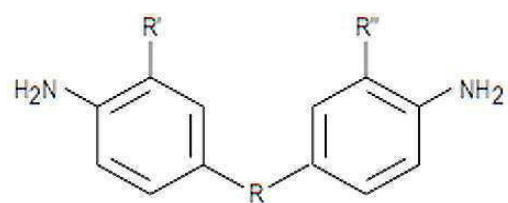
도면5



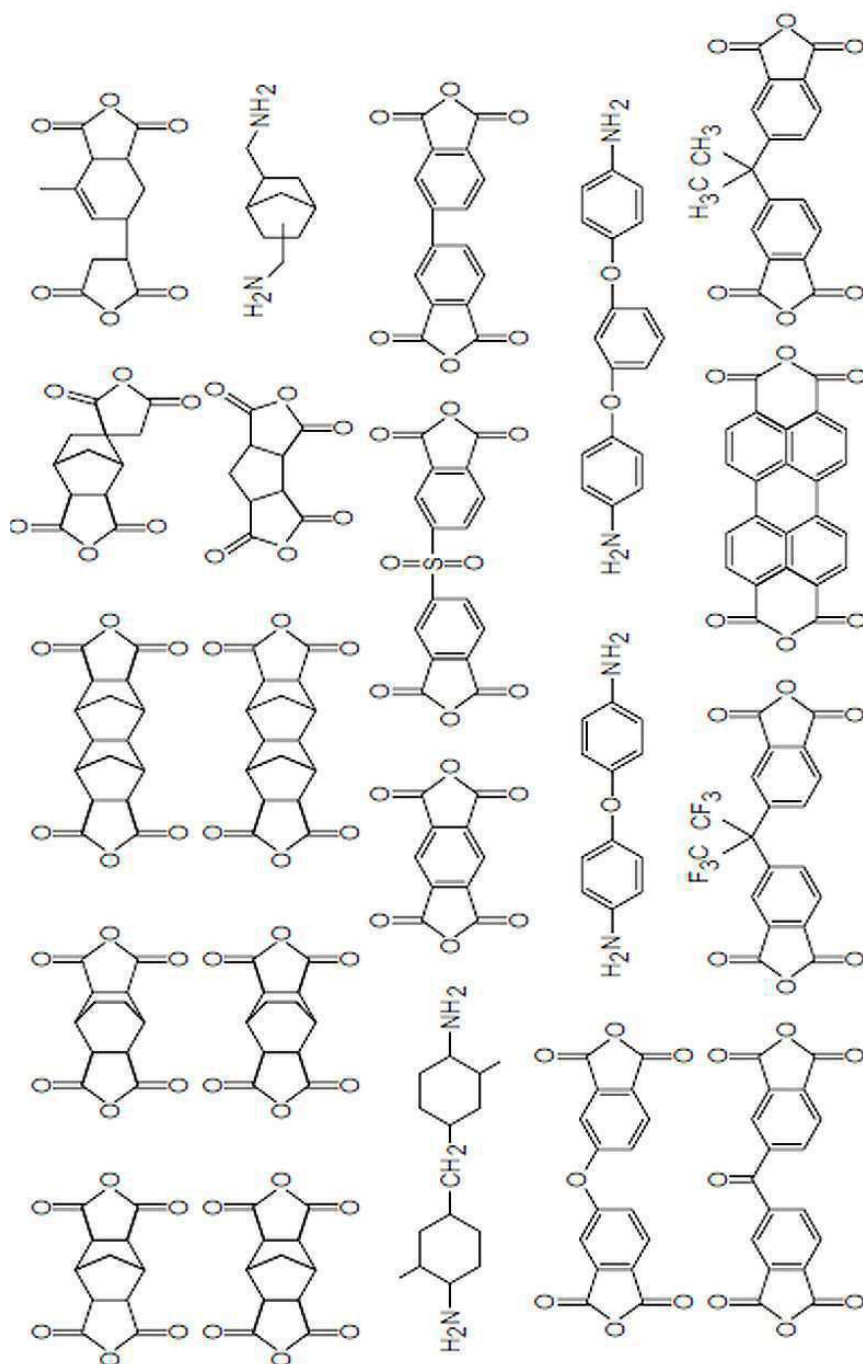
도면6



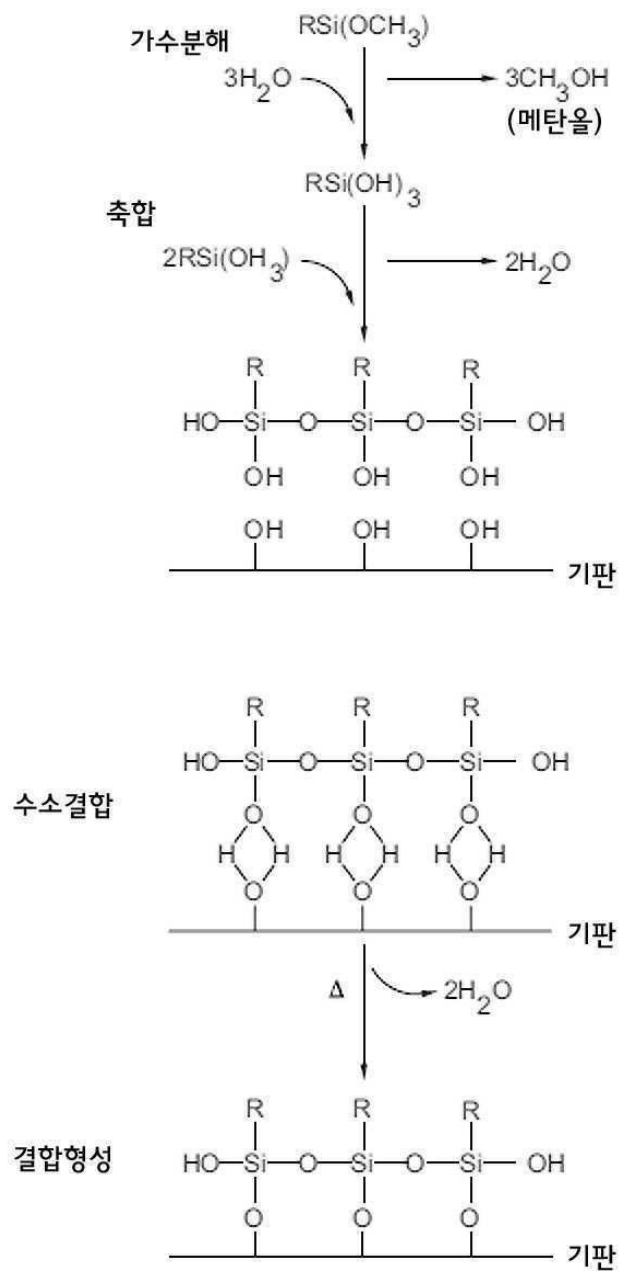
도면7



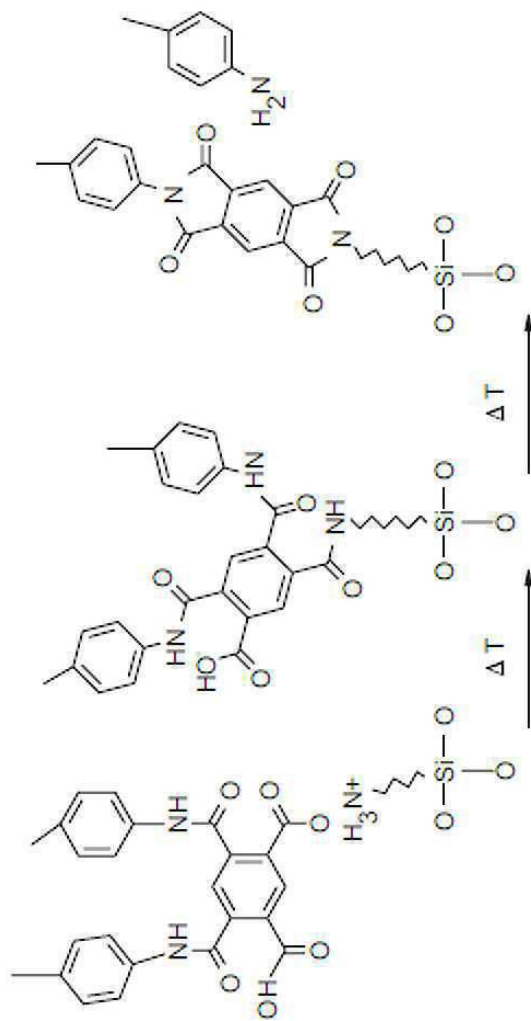
도면8



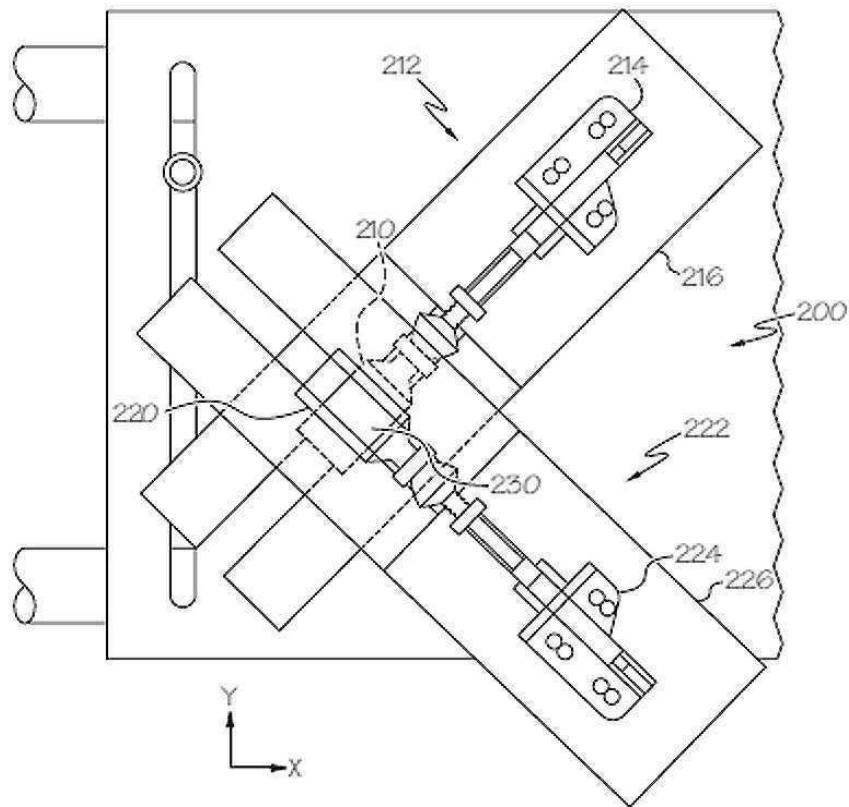
도면9



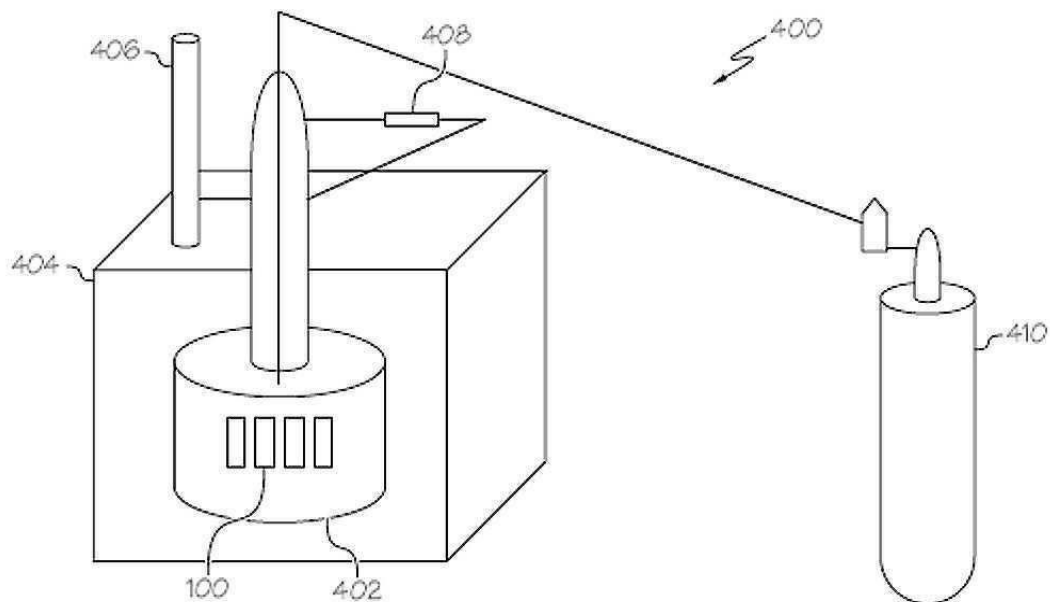
도면10



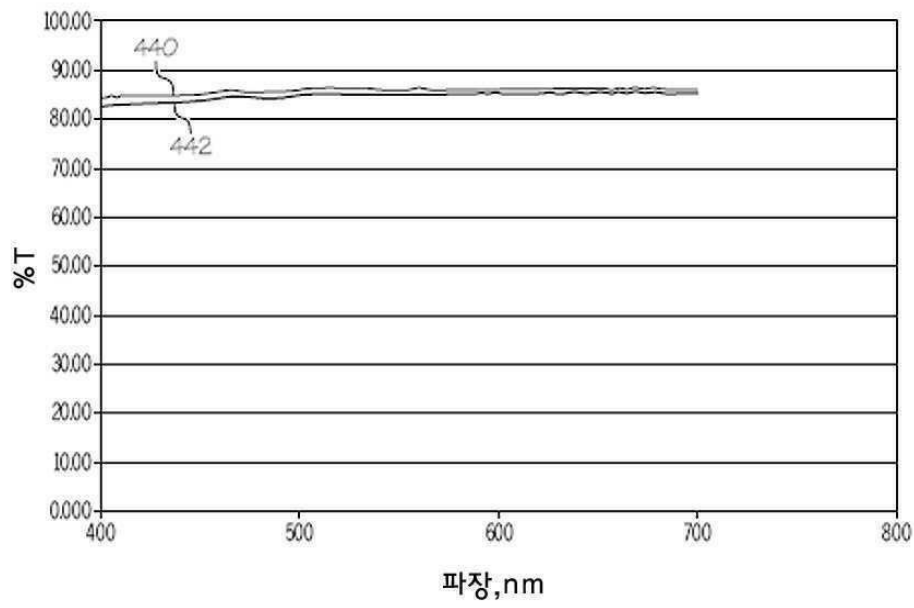
도면11



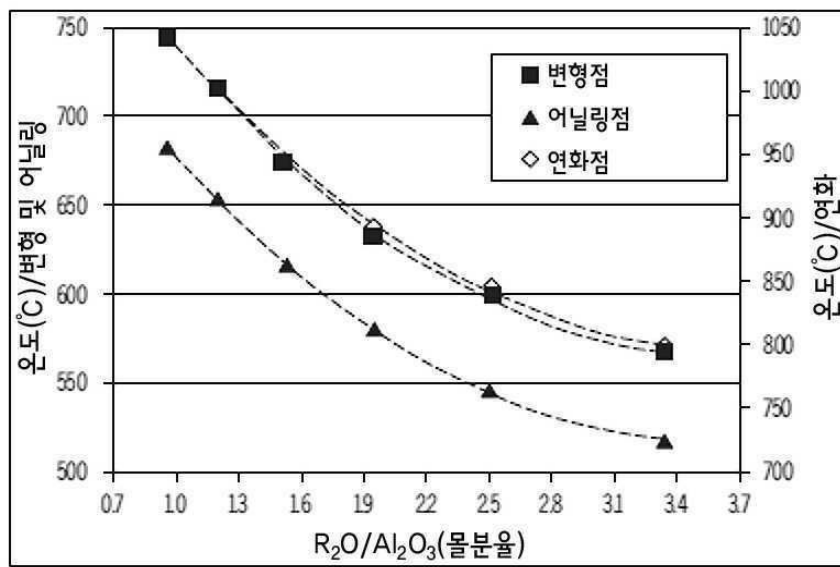
도면12



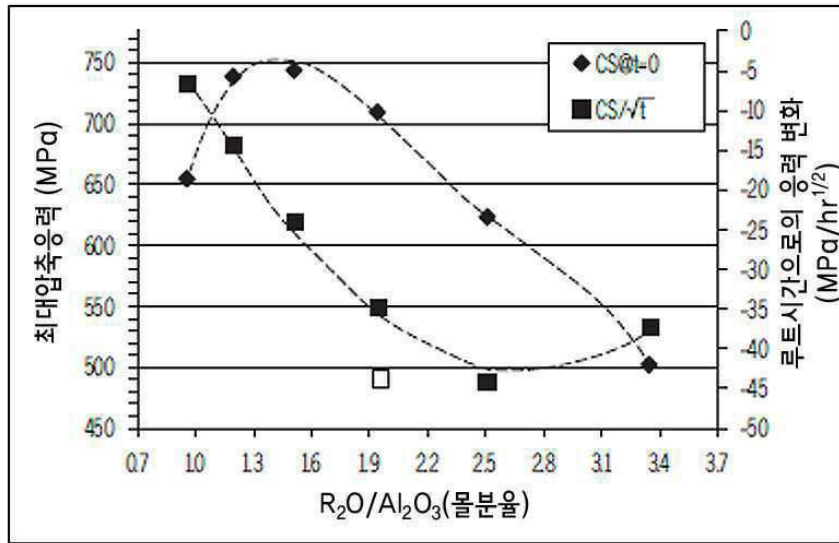
도면13



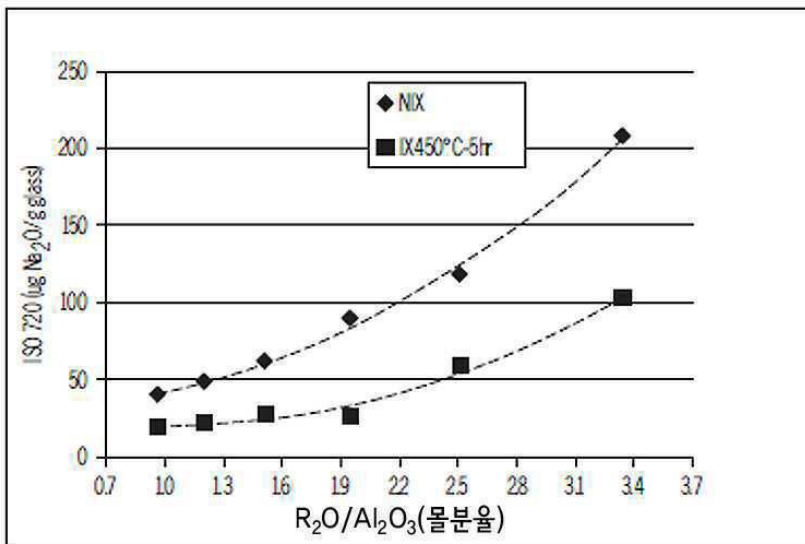
도면14



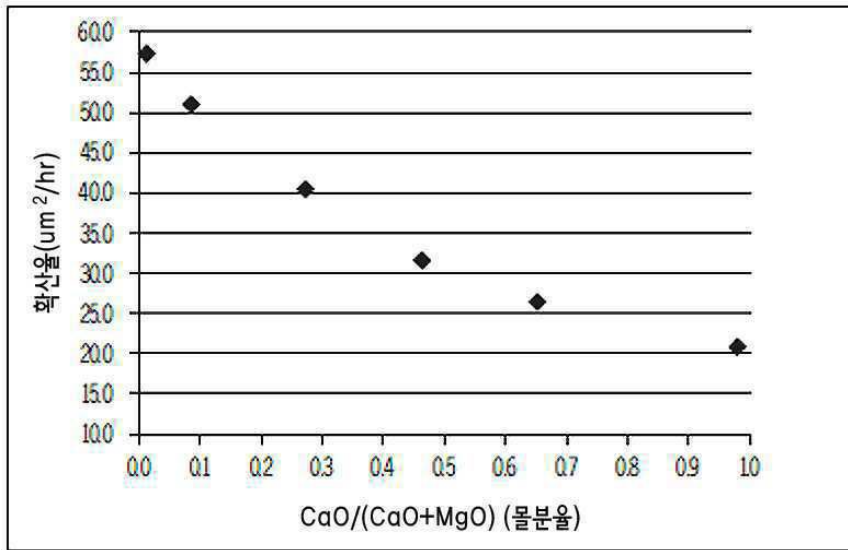
도면15



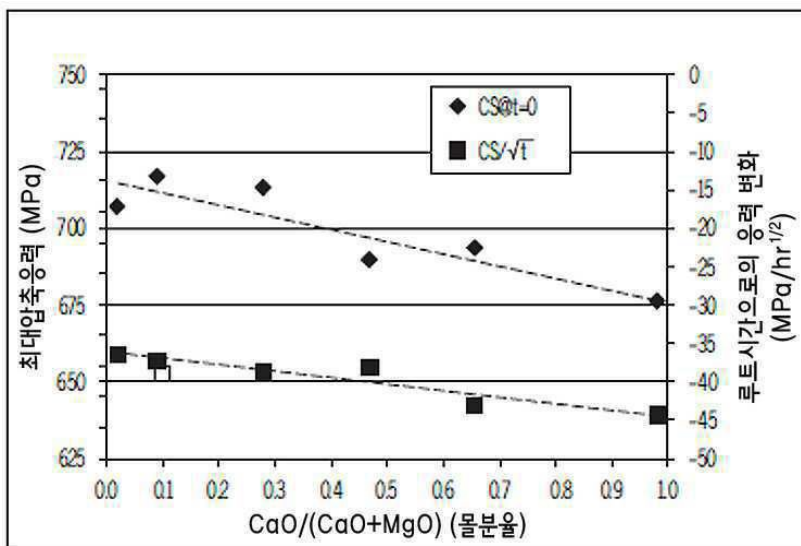
도면16



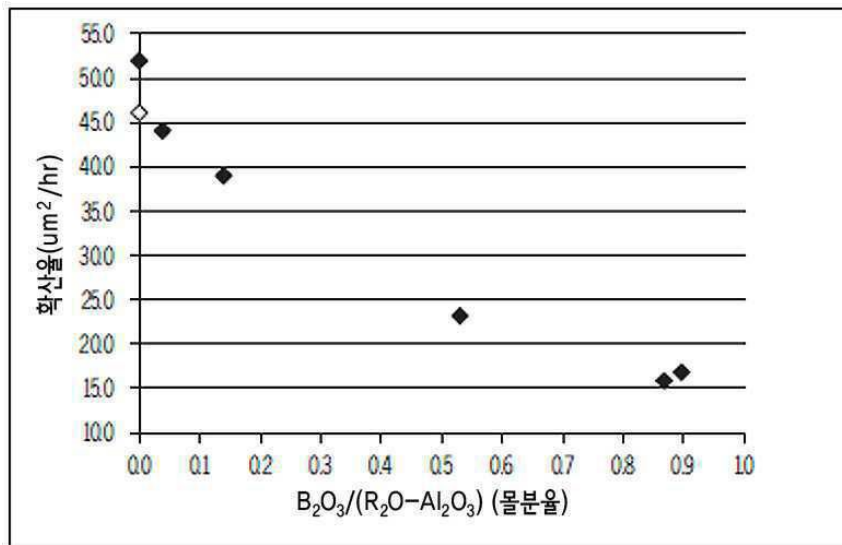
도면17



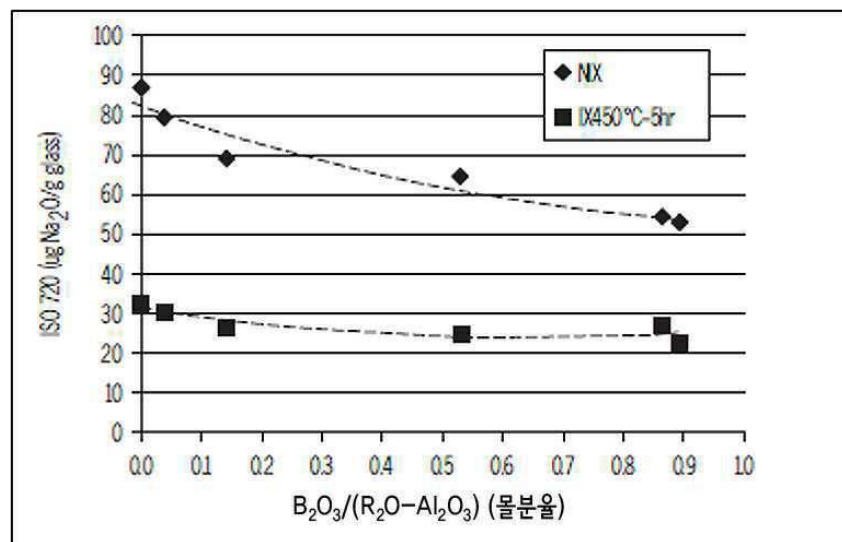
도면18



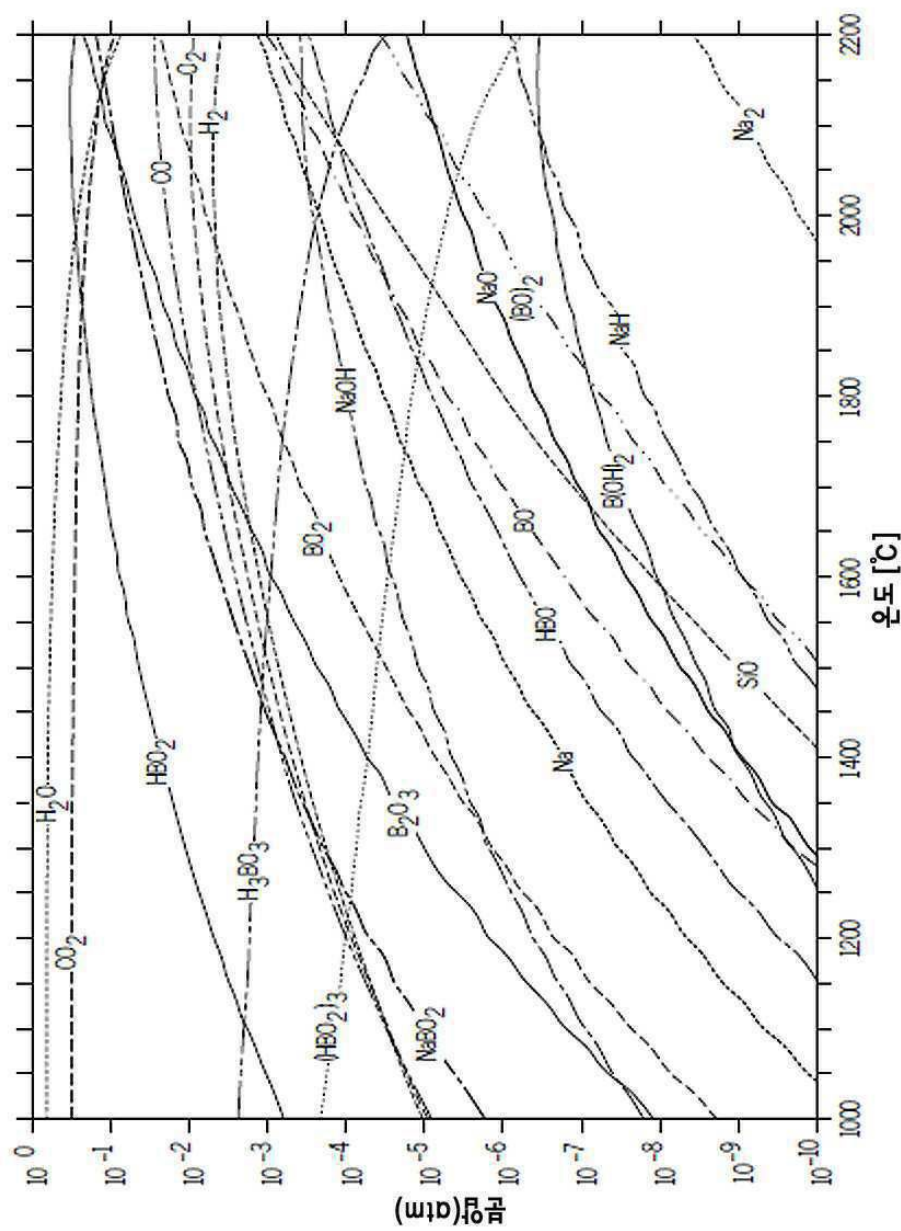
도면19



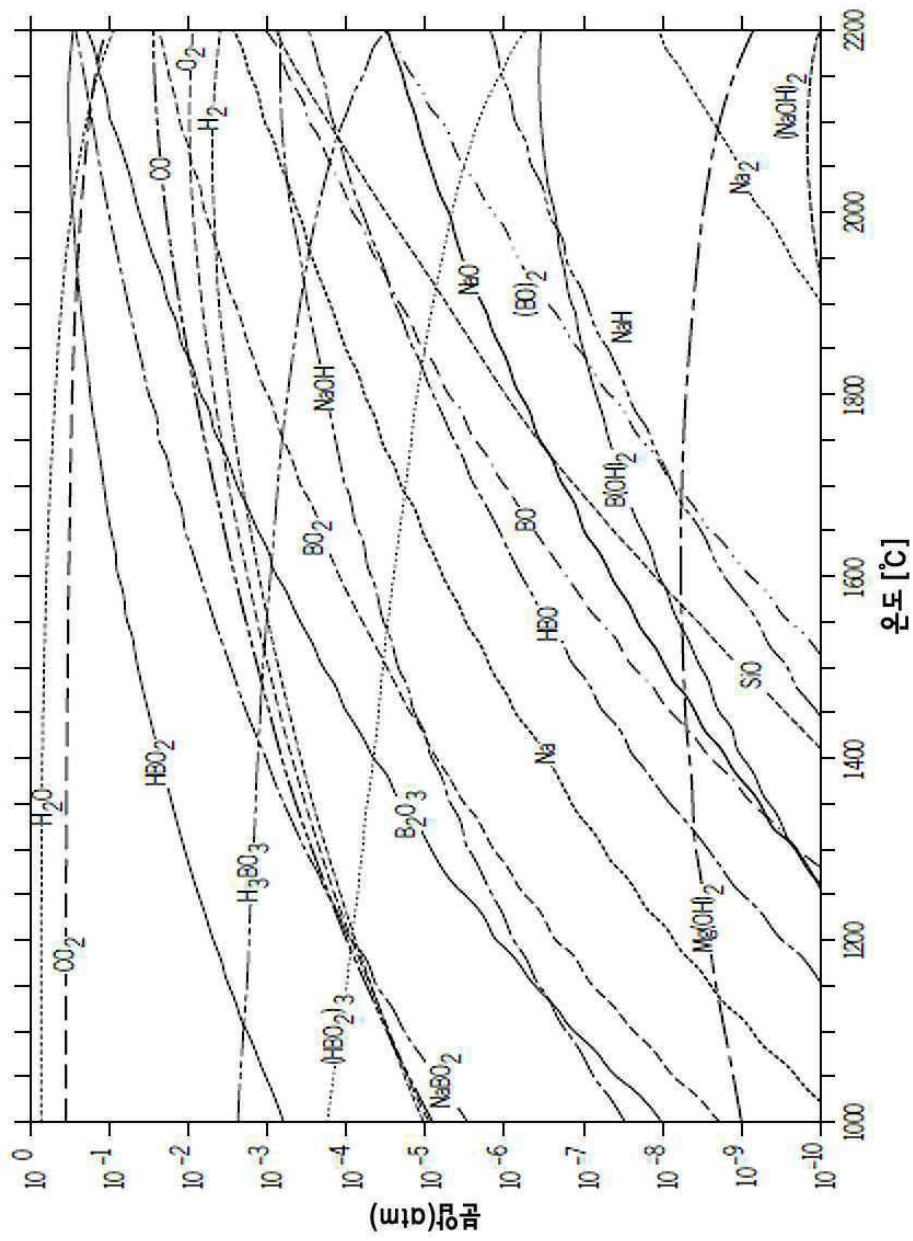
도면20



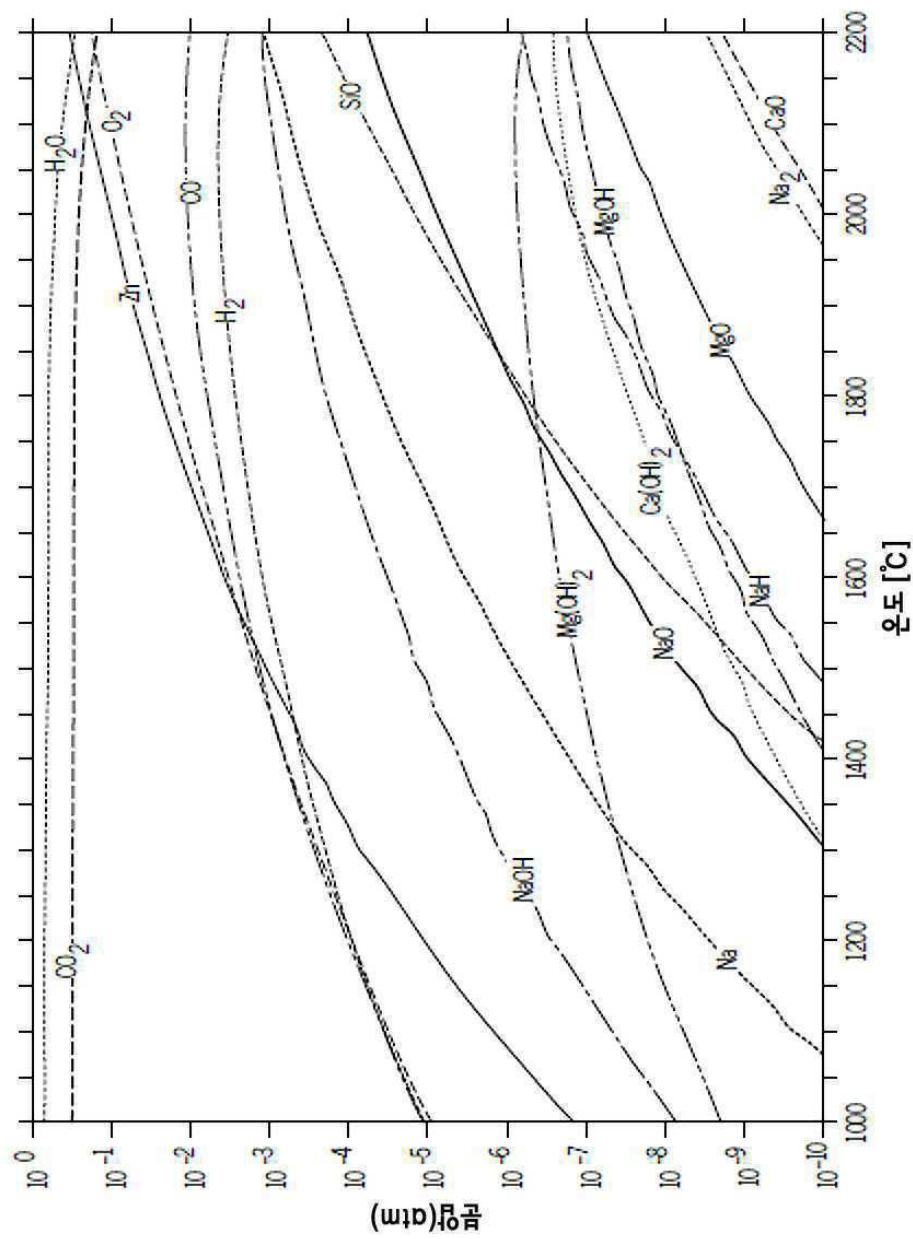
도면21



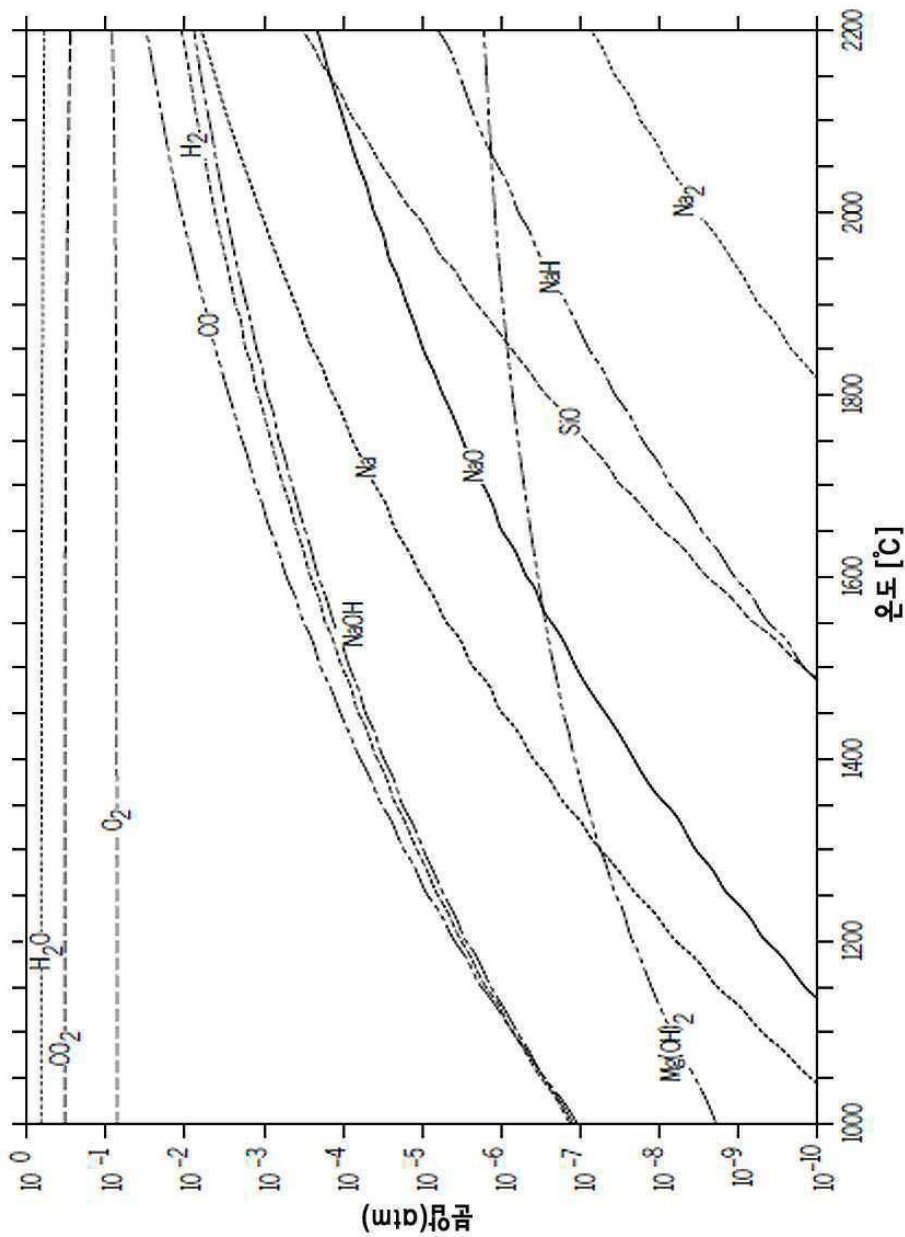
도면22



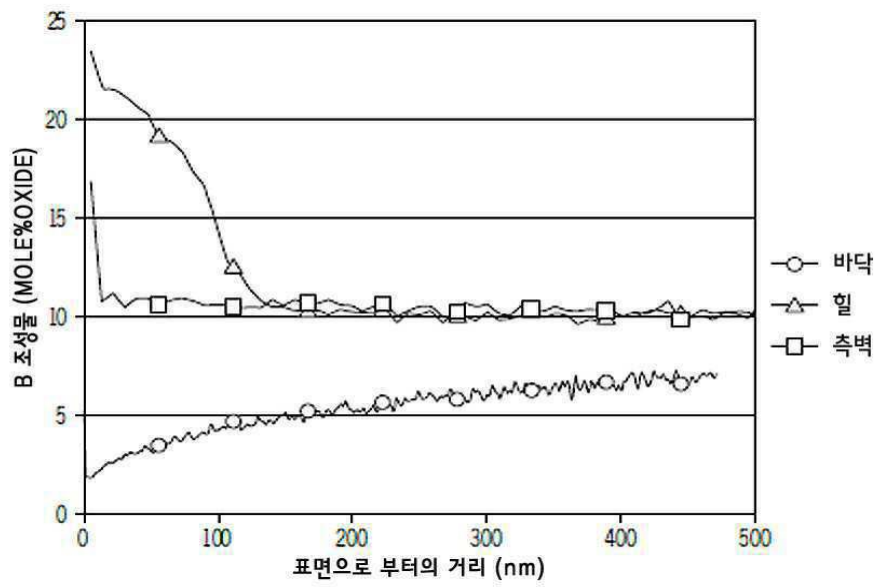
도면23



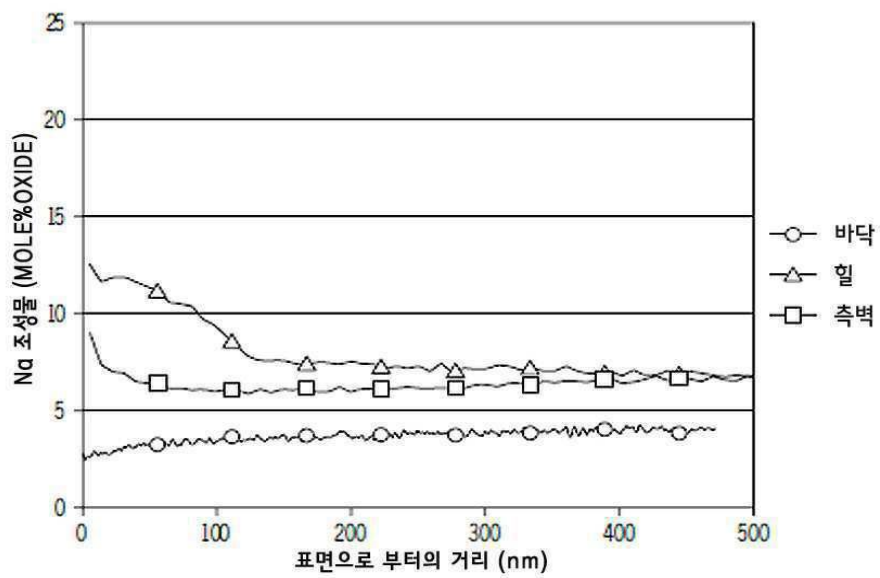
도면24



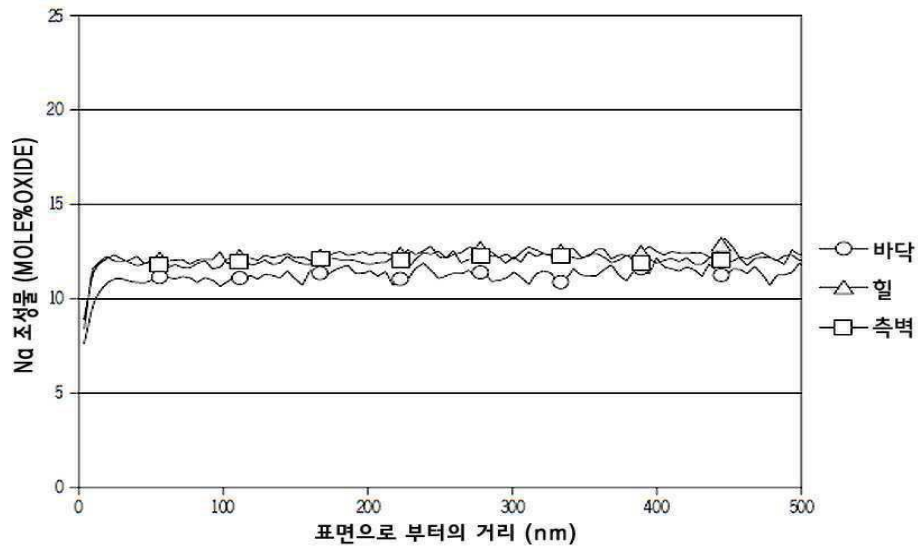
도면25a



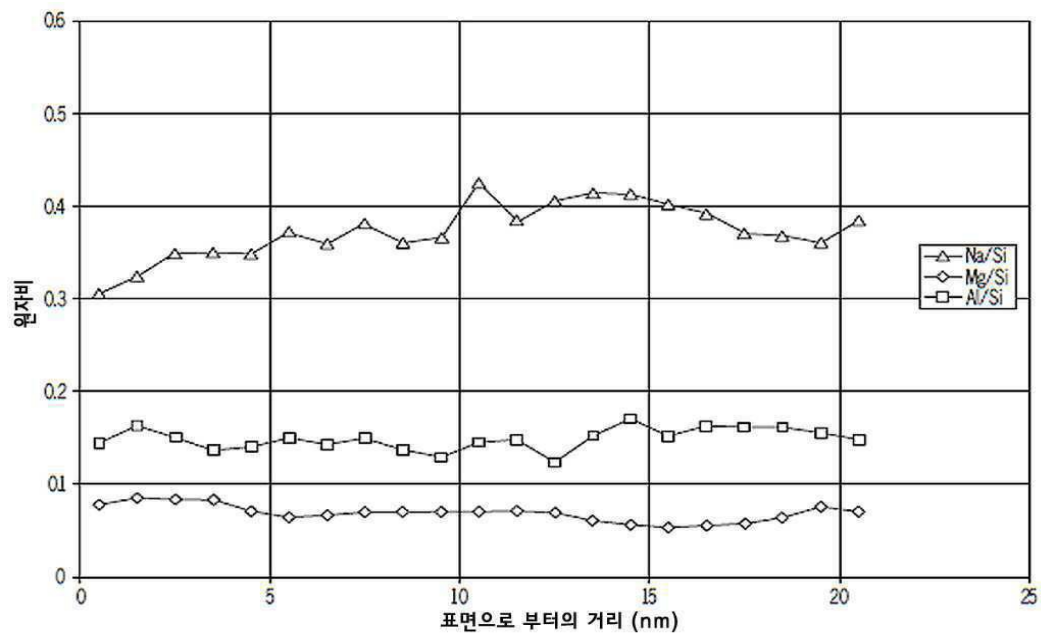
도면25b



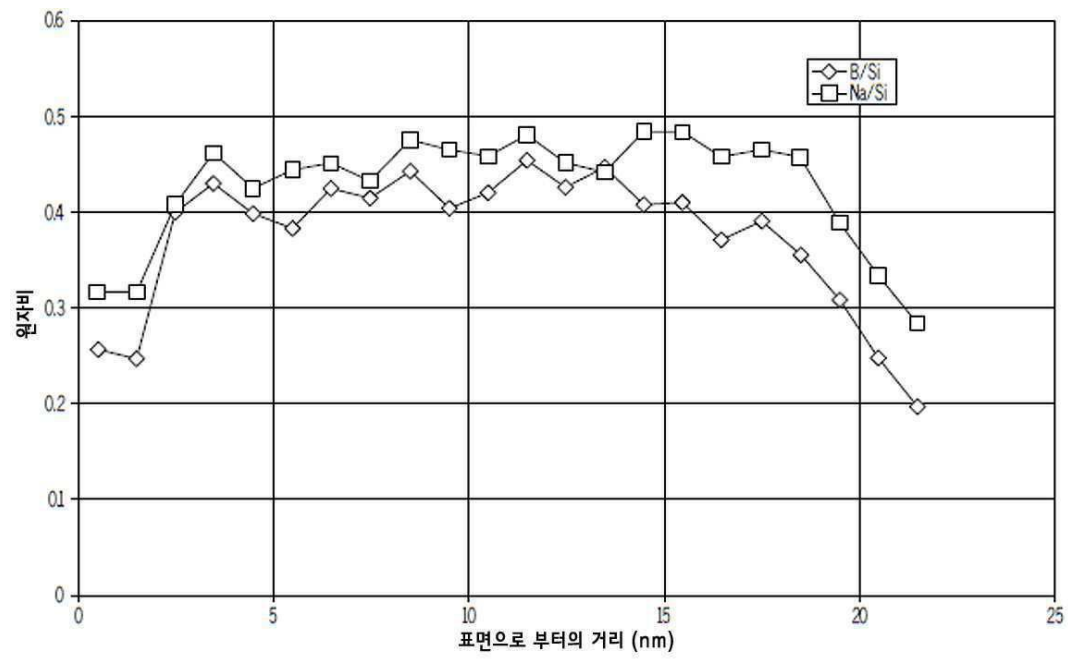
도면26



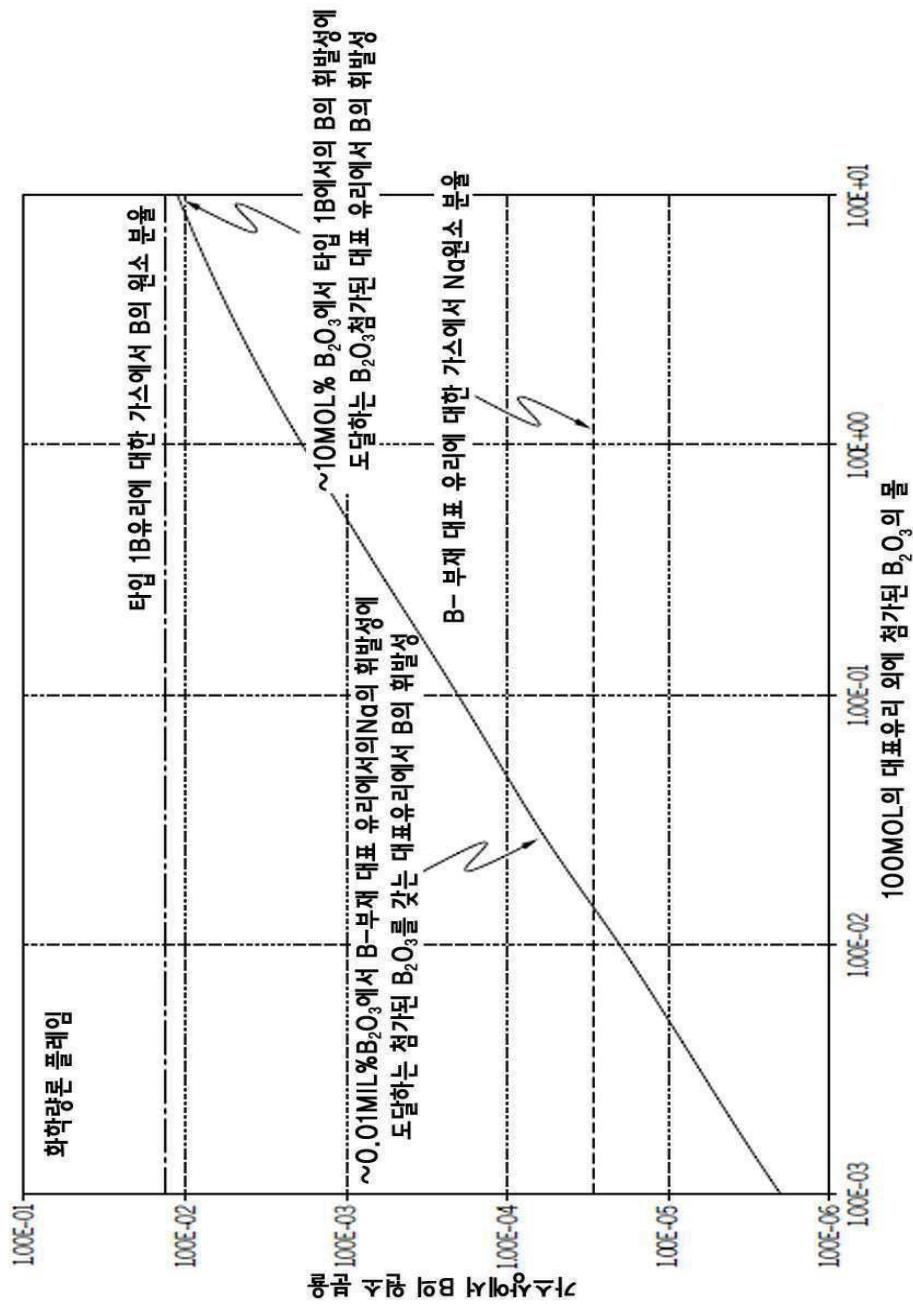
도면27



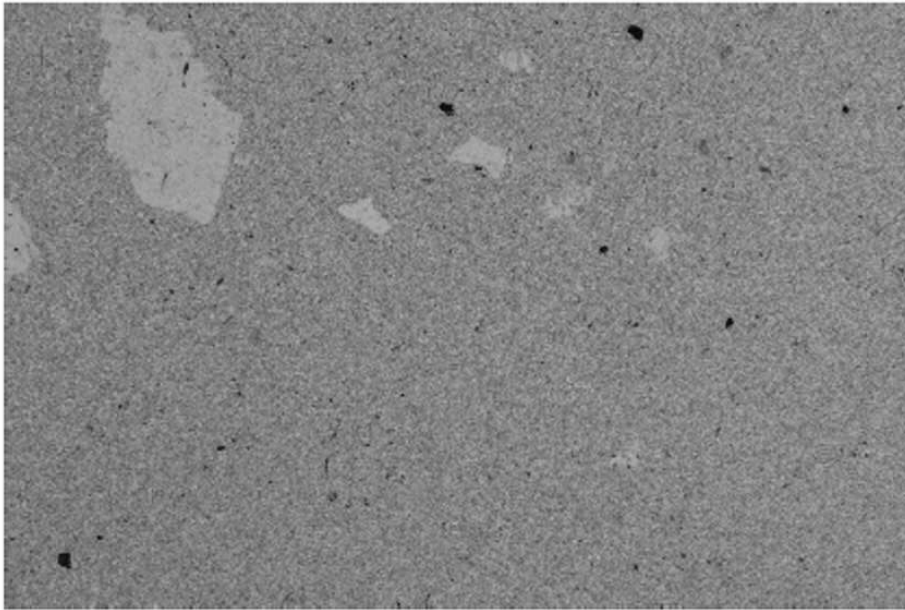
도면28



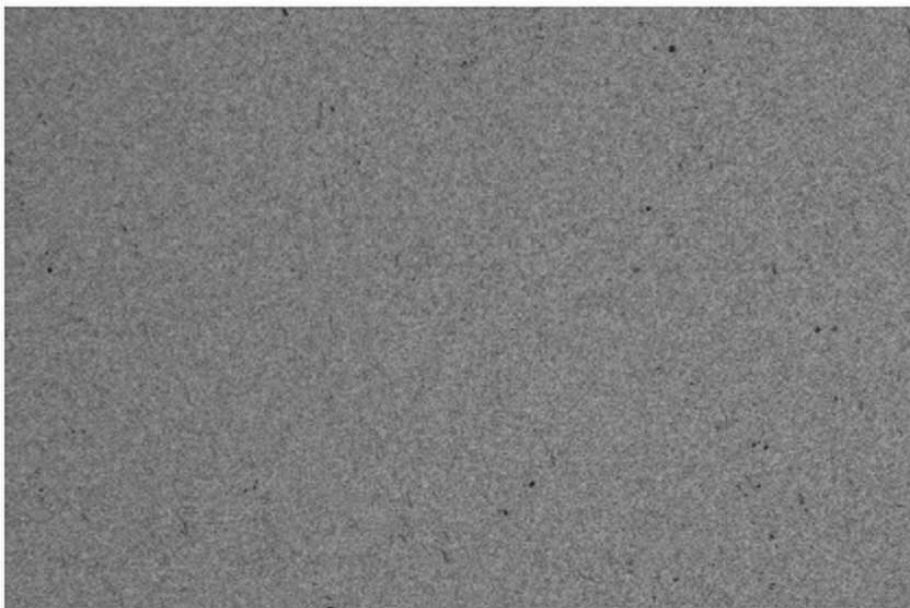
도면29



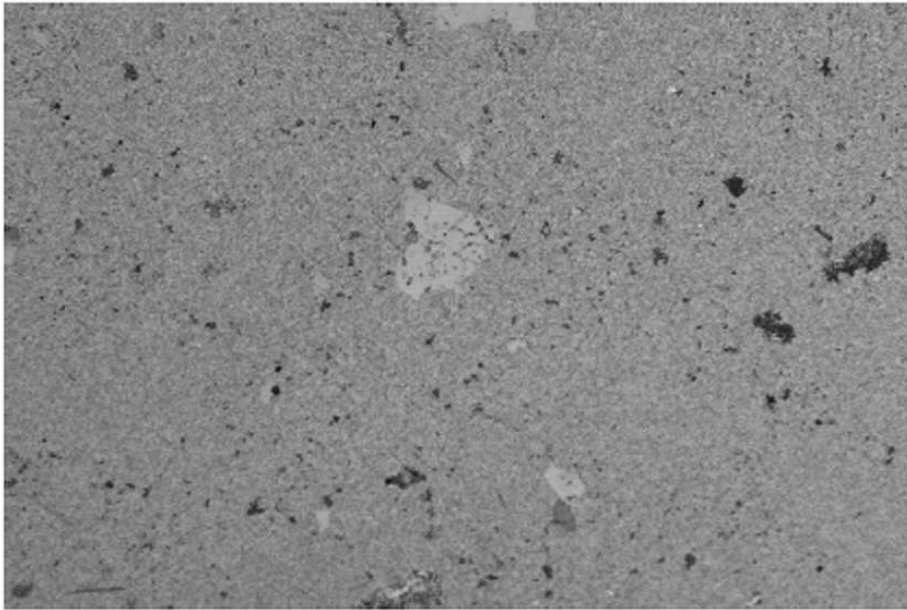
도면30a



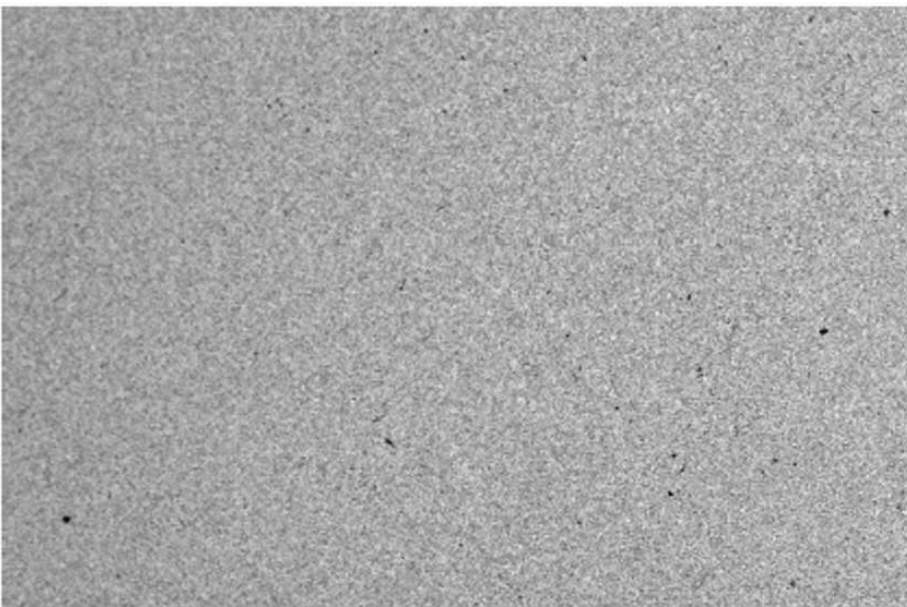
도면30b



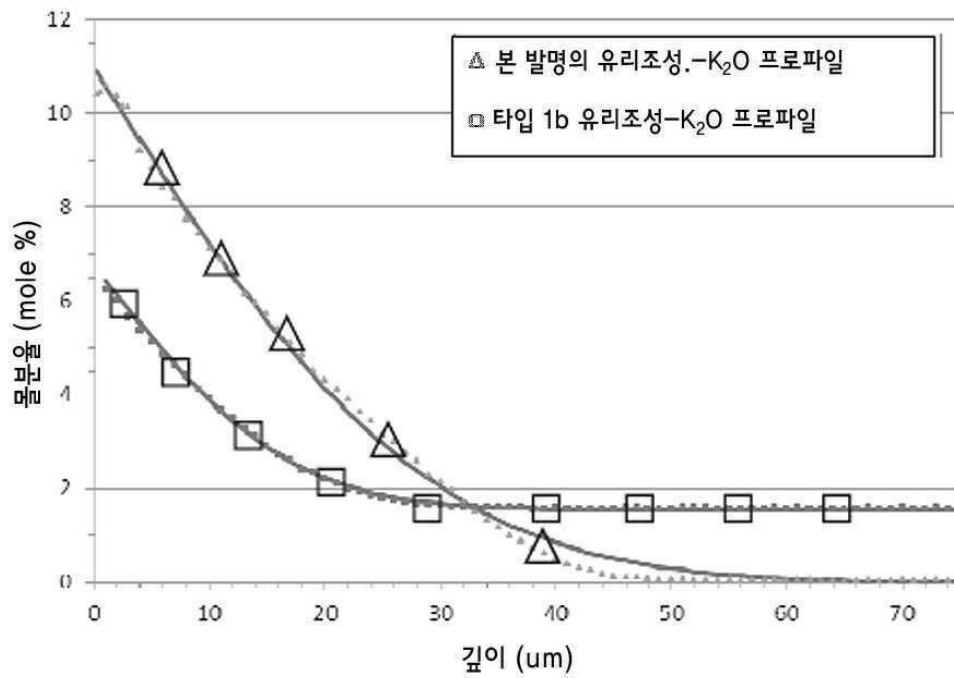
도면31a



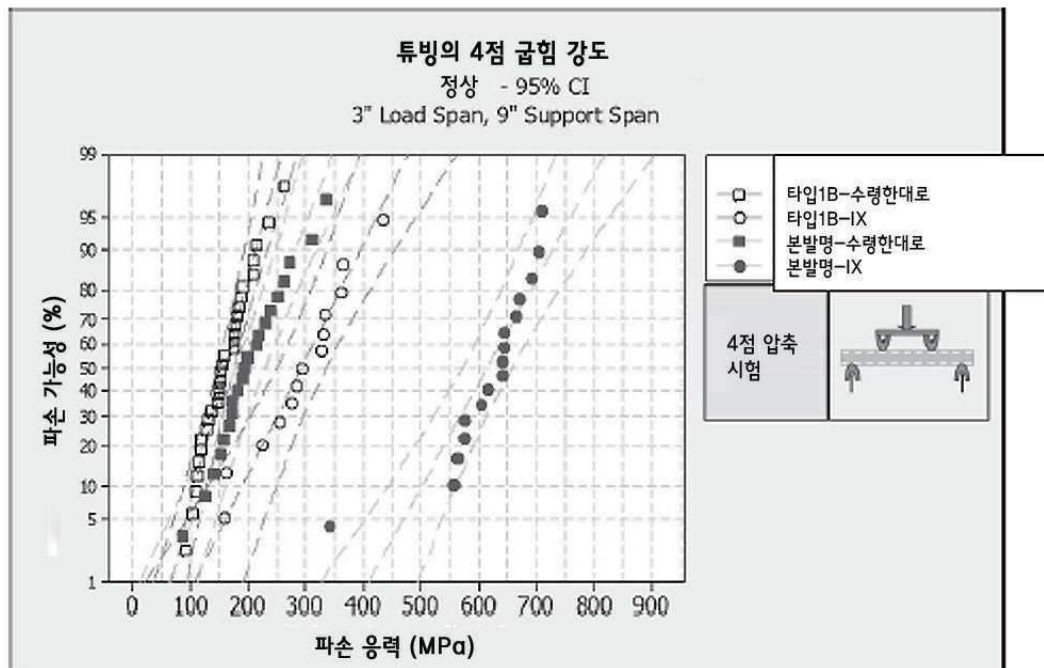
도면31b



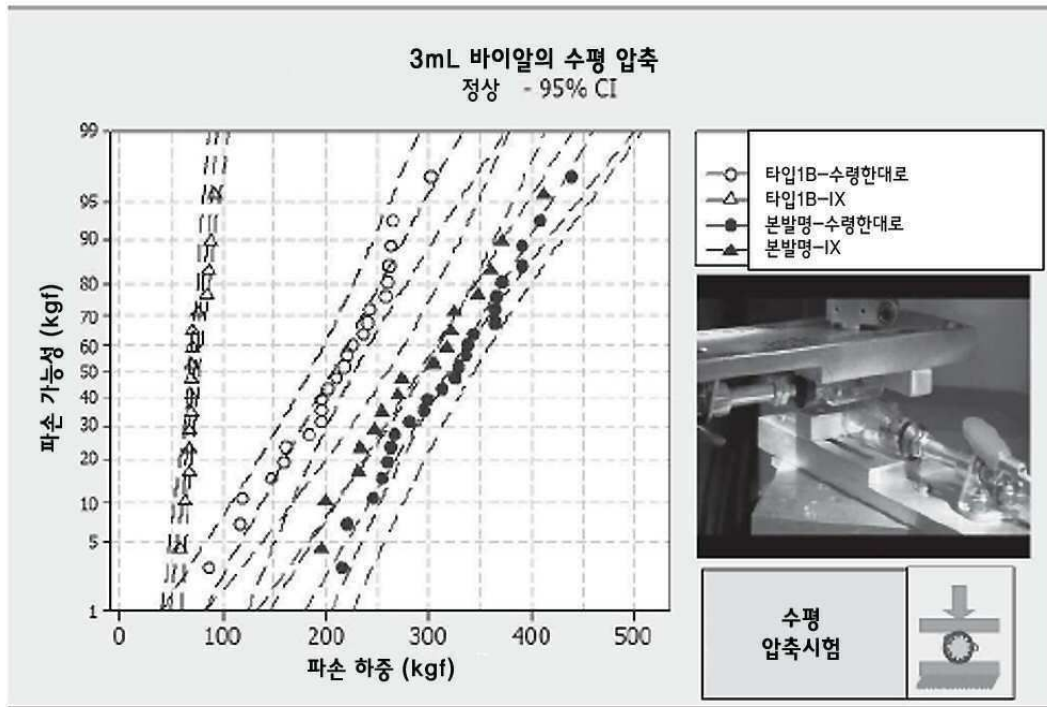
도면32



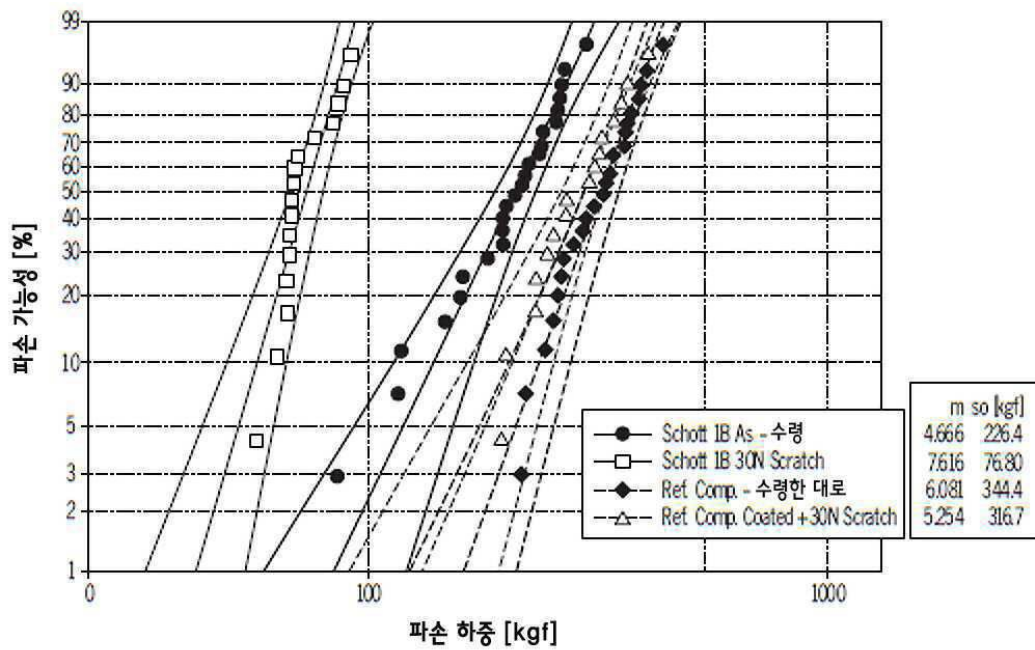
도면33



도면34



도면35

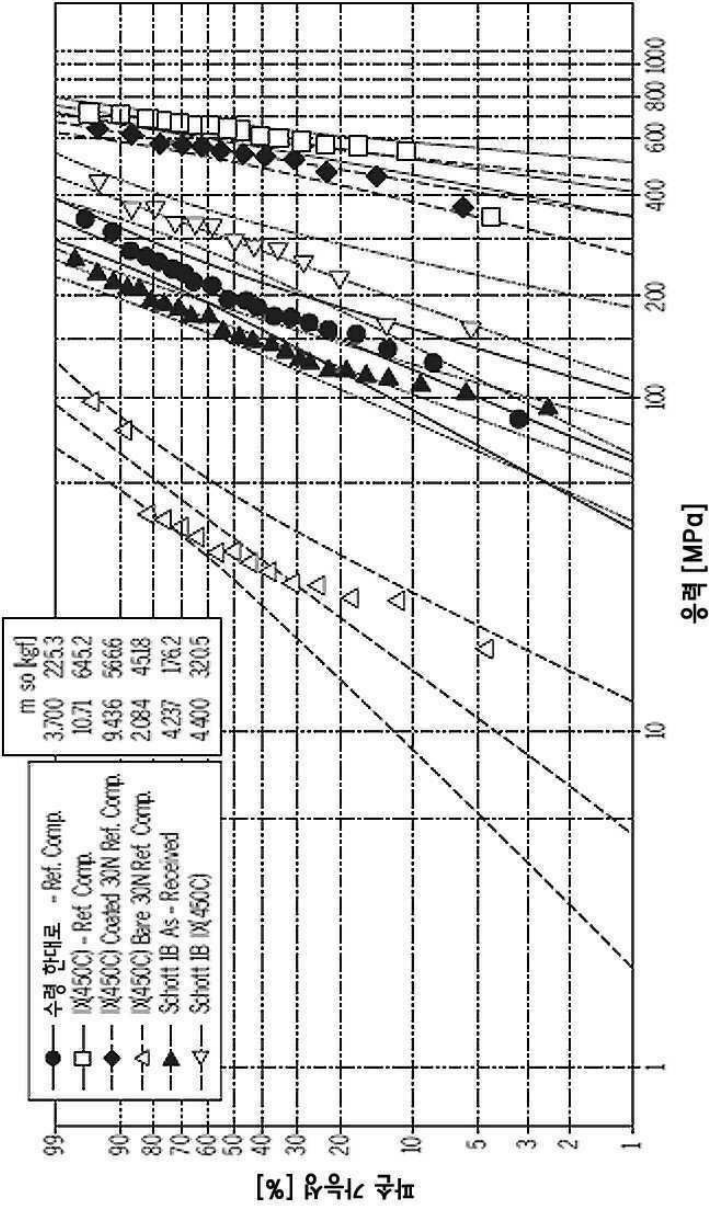


도면36

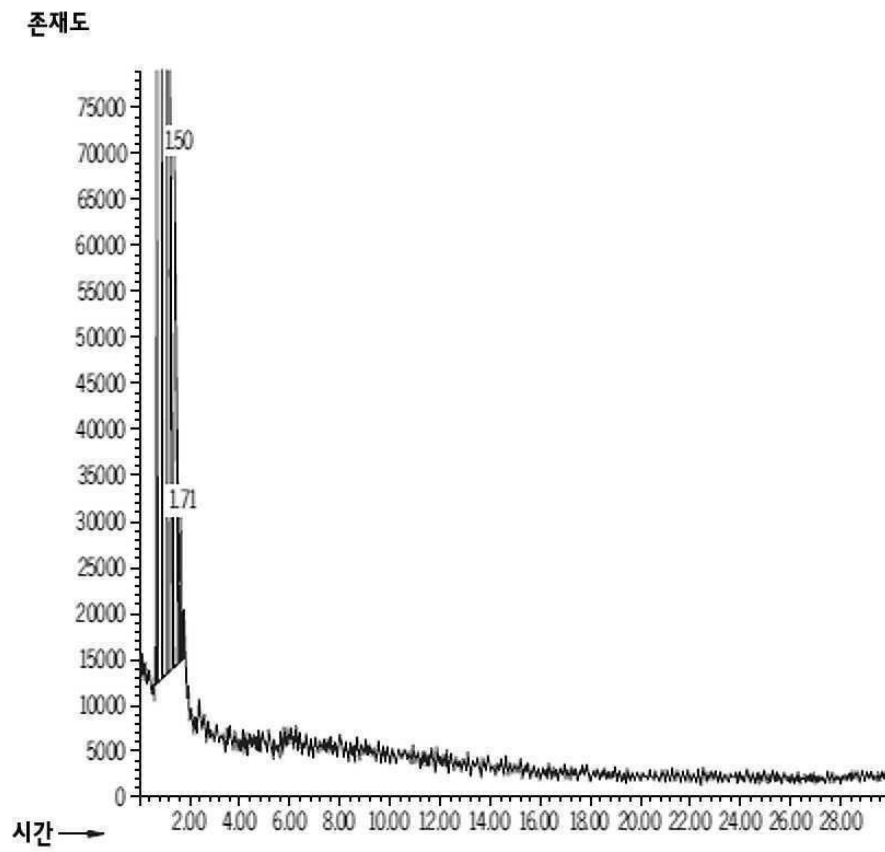
두 바이알 타입 상에 3ON 스크래치

	바이알#S	수직하중(N)			COF		
		AVG	MIN	MAX	AVG	ST. DEV.	MAX
	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
REF. COMP. 1X@450 COATED 0.1/0.1 APS/NOV.800	평균	30	28	34	0.38	0.14	0.63
	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
	평균	31	28	33	0.11	0.04	0.29

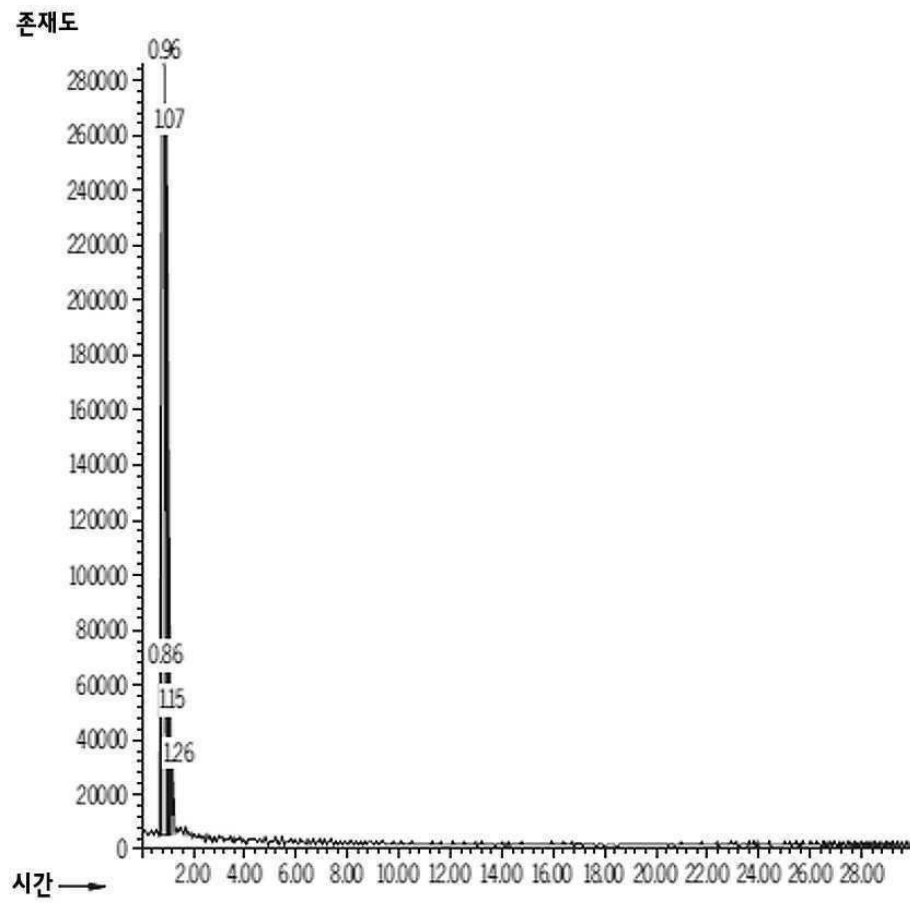
도면37



도면38



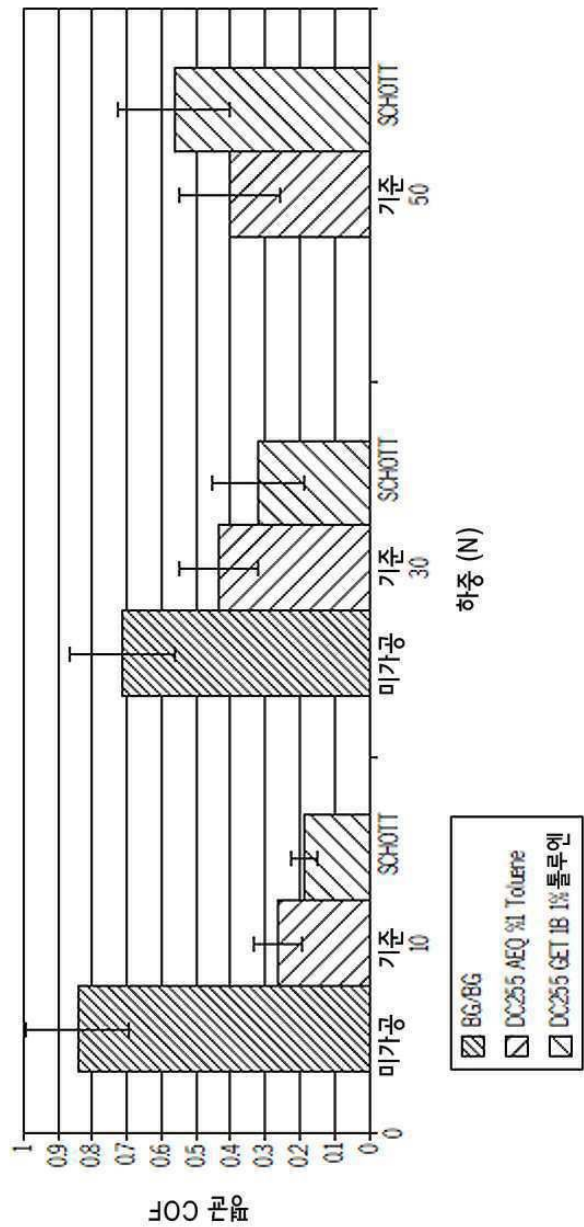
도면39



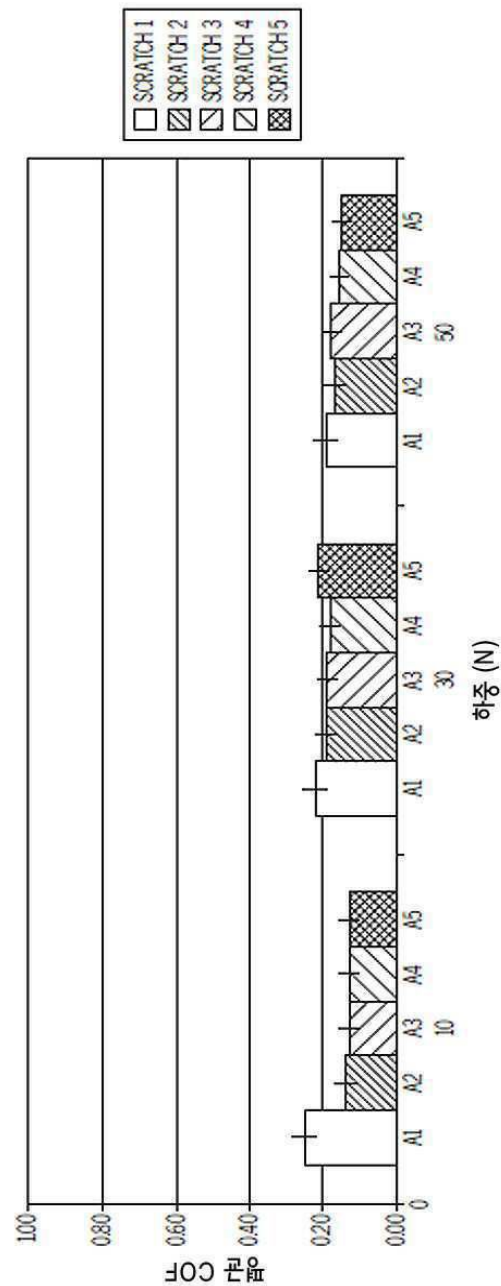
도면40

제형	상대 두께	조건
0.1% APS/10% KAPTON	10	있는 그대로
0.1% APS/0.1% KAPTON	1	있는 그대로
0.1 APS 0.5 DC806A	5	1 H TUMBLE
0.1 APS 0.1 DC806A	1	1 H TUMBLE
0.1 APS 0.1 KAPTON	1	1 H TUMBLE
0.1 APS 0.5 KAPTON	5	1 H TUMBLE
10% DC255	10	0.5 H TUMBLE
10% DC255	10	1 H TUMBLE
10% DC255	10	2 H TUMBLE
10% DC255	10	있는 그대로
10% KAPTON	10	FILING LINE
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	6 MIN TUMBLE
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	15 MIN TUMBLE
10 GAPS/1.0 DC806A	10	6 MIN TUMBLE
10 GAPS/1.0 DC806A	10	15 MIN TUMBLE
10 GAPS/1.0 DC806A	10	있는 그대로
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	있는 그대로
타입 1B 미가공	0	30N (3), 50N (1)
10 GAPS/1.0 DC806A	10	30N SCRATCH 3
10 GAPS/1.0 DC806A	10	50N SCRATCH 1
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	30N SCRATCH 3
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	50N SCRATCH 1

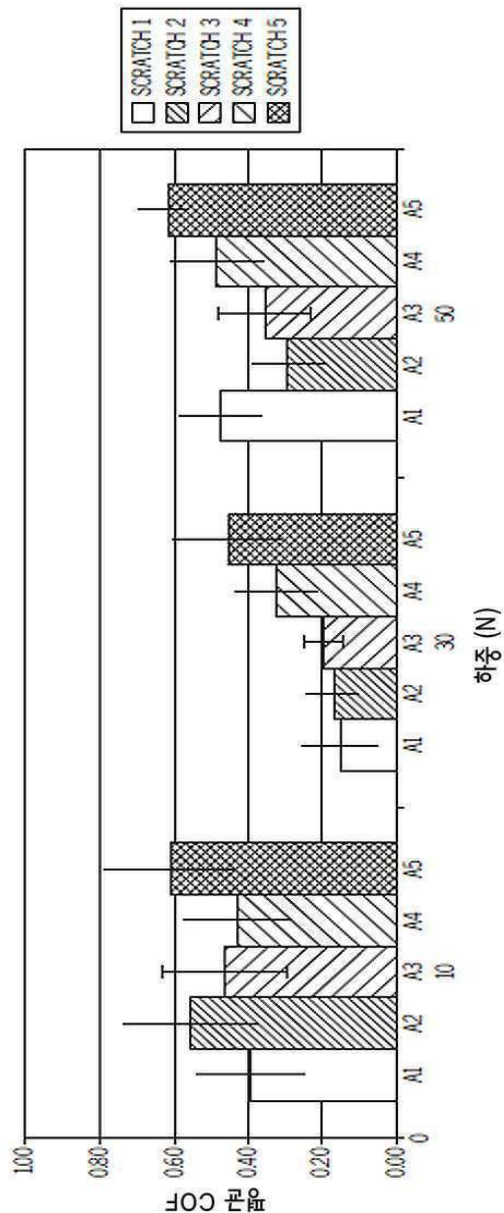
도면41



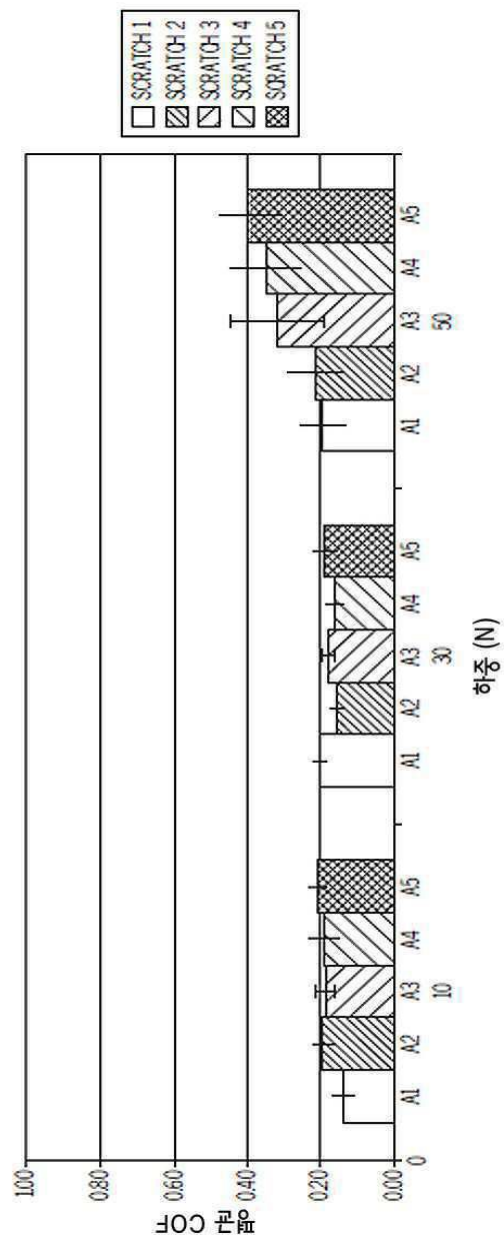
도면42



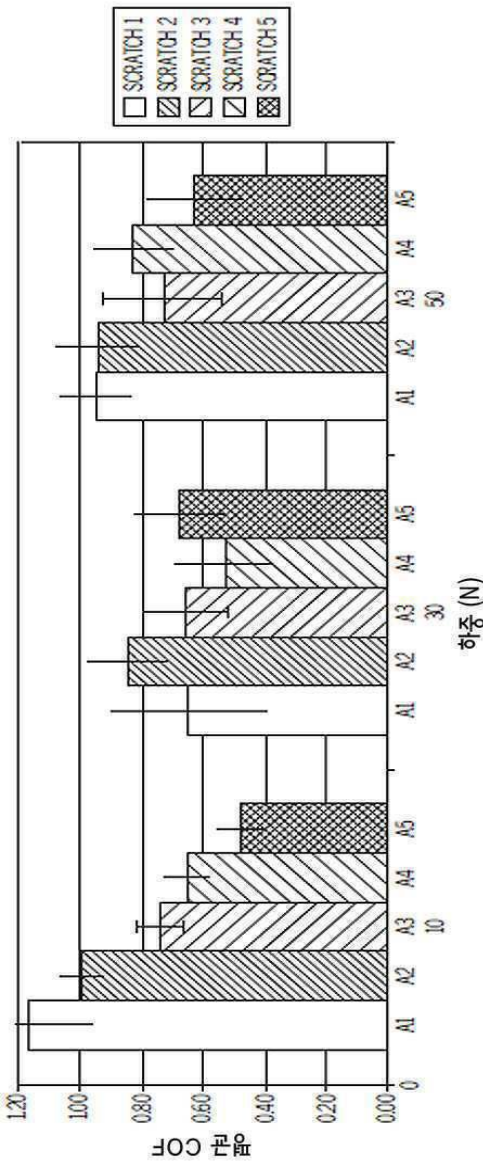
도면43



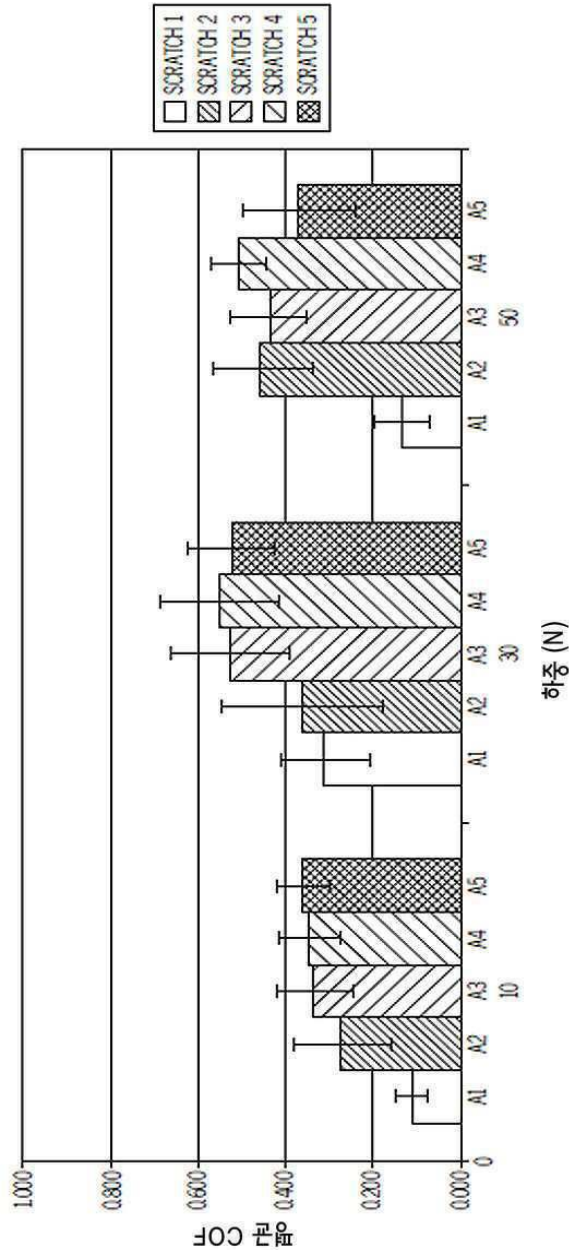
도면44



도면45



도면46



도면47

전

바이알	Z-하중		COF			FX 최대
	평균	최대	평균	표준편차	최대	
1&2	34	36	0.11	0.03	0.23	8
3&4	30	32	0.14	0.02	0.18	5
5&6	34	36	0.09	0.02	0.19	6
7&8	31	33	0.07	0.01	0.02	4
9&10	31	33	0.08	0.01	0.14	4

후

3) 동결 건조된 APS/NOVA

바이알	Z-하중		COF			FX 최대
	평균	최대	평균	표준편차	최대	
1&2	37	39	0.06	0.01	0.09	3
3&4	40	43	0.06	0.01	0.14	6
5&6	30	31	0.05	0.01	0.09	3
7&8	30	31	0.05	0.01	0.07	2
9&10	30	32	0.05	0.01	0.16	5

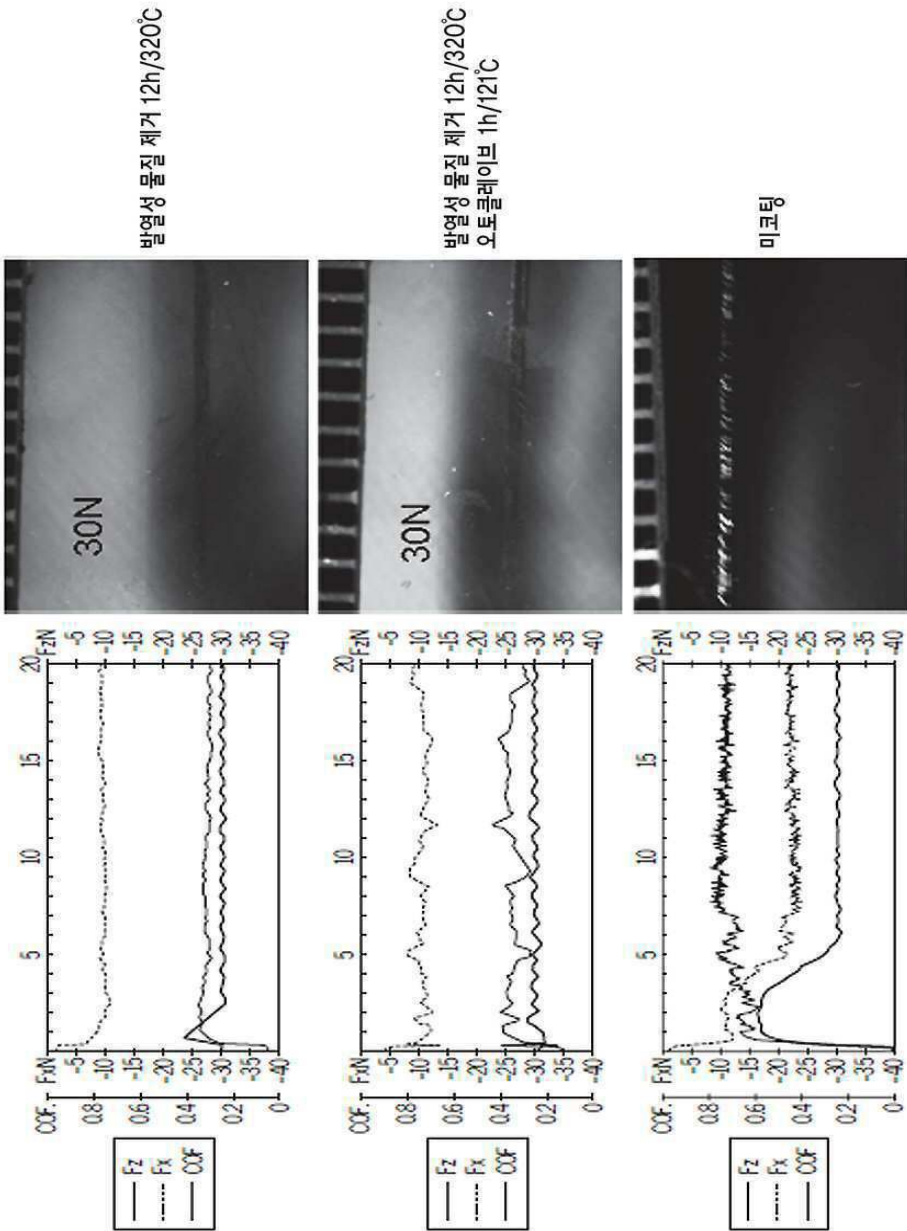
도면48

바이알	Z-하중		COF			FX 최대
	평균	최대	평균	표준편차	최대	
1&2	34	36	0.11	0.03	0.23	8
3&4	30	32	0.14	0.02	0.18	5
5&6	34	36	0.09	0.02	0.19	6
7&8	31	33	0.07	0.01	0.02	4
9&10	31	33	0.08	0.01	0.14	4

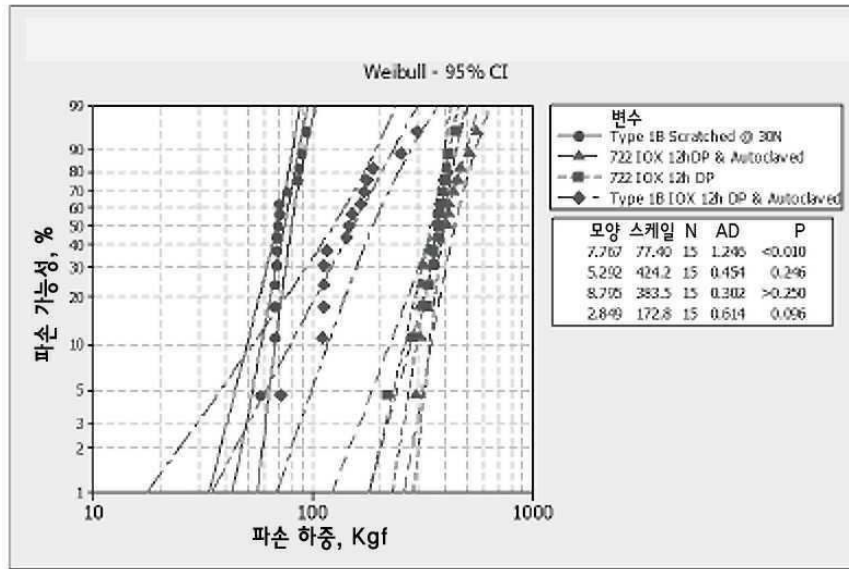
2) 동결 건조된 APS/NOVA

바이알	Z-하중		COF			FX 최대
	평균	최대	평균	표준편차	최대	
1&2	36	39	0.08	0.02	0.18	6
3&4	37	40	0.09	0.01	0.16	5
5&6	30	31	0.06	0.01	0.1	3
7&8	30	31	0.07	0.01	0.1	3
9&10	30	31	0.07	0.01	0.14	4

도면49



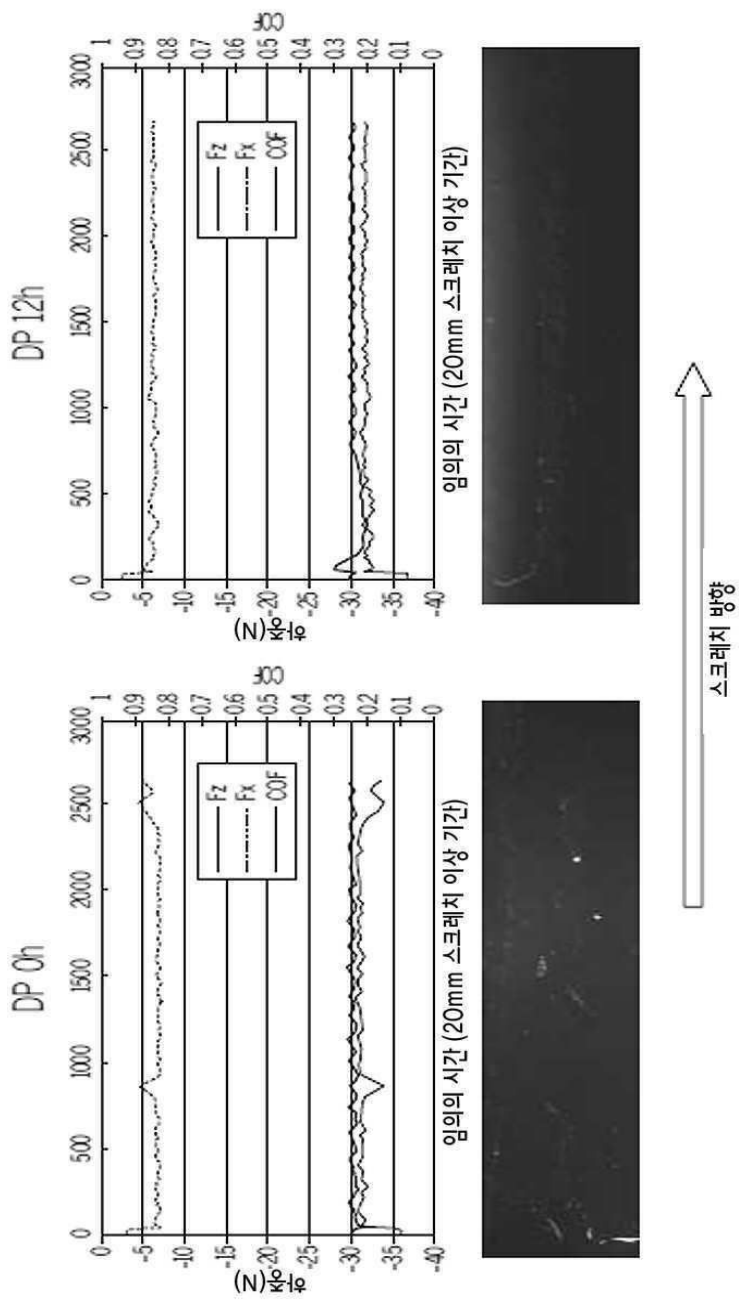
도면50



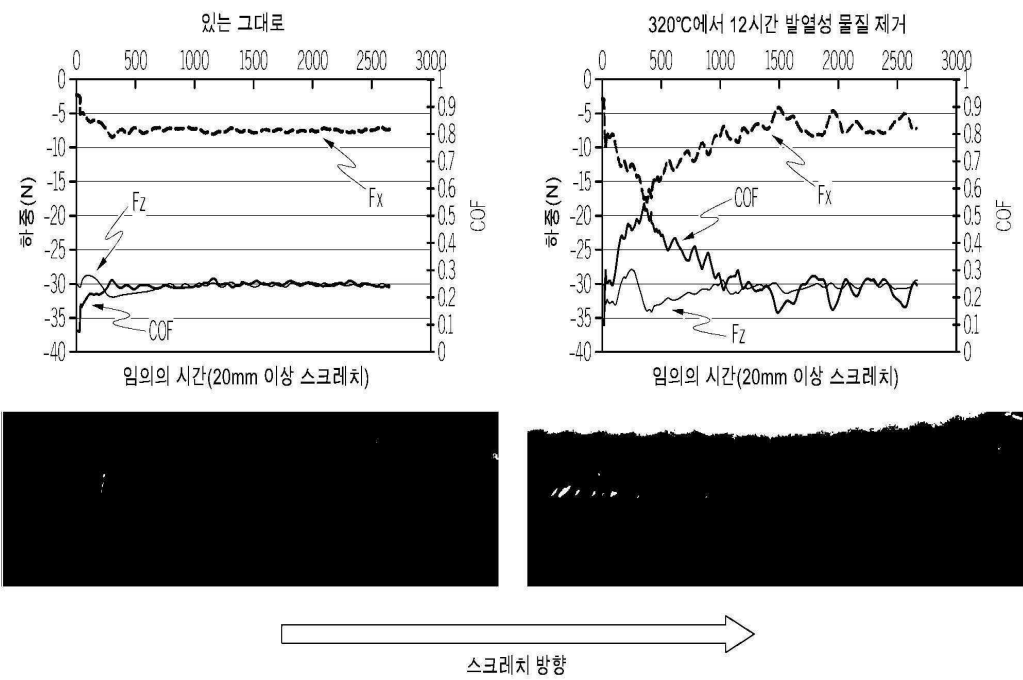
도면51

실란비		코팅조성물		Fz (N)		COF		Fx (N)	
540 #1	1:1	0.5GAP/0.5아미노페닐트리메톡시실란+1.0%Nova	평균	최대	평균	표준편차	최대	최대	최대
540 #2	1:0.5	0.5GAP/0.25아미노페닐트리메톡시실란+1.0%Nova	30	32	0.21	0.02	0.26	8	
540 #3	1:0.2	0.5GAP/0.1아미노페닐트리메톡시실란+1.0%Nova	30	32	0.21	0.04	0.41	13	
			30	33	0.32	0.1	0.68	19	
540 목표하중	바이알 세트								
	1		20	22	0.21	0.02	0.24	5	
	2		20	21	0.22	0.02	0.31	6	
		3	21	23	0.29	0.1	0.61	13	

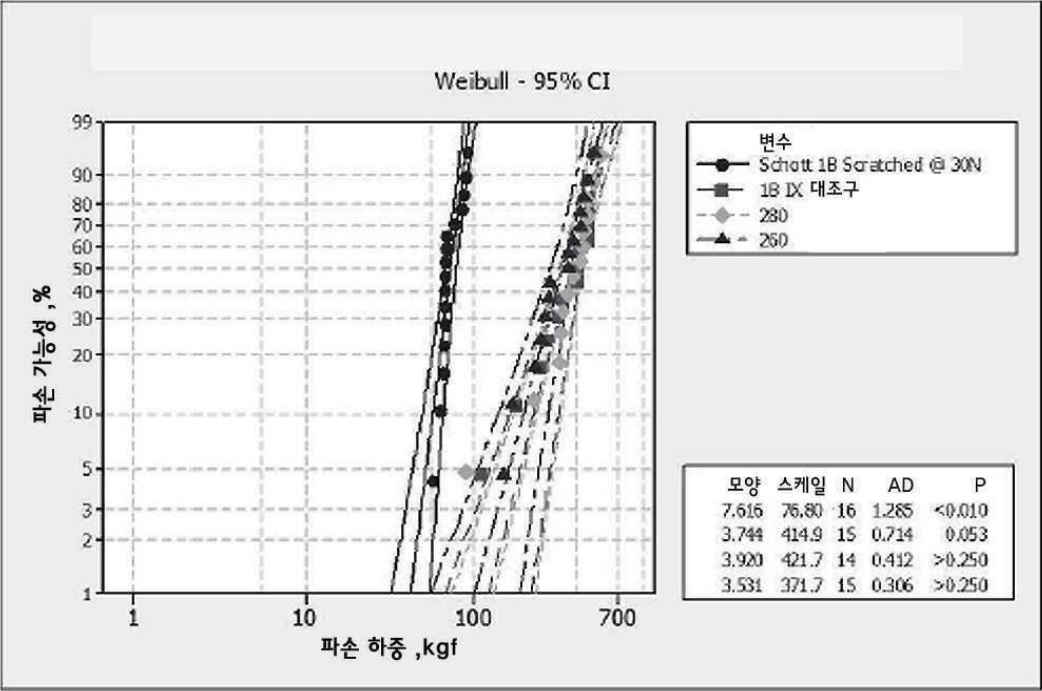
도면52



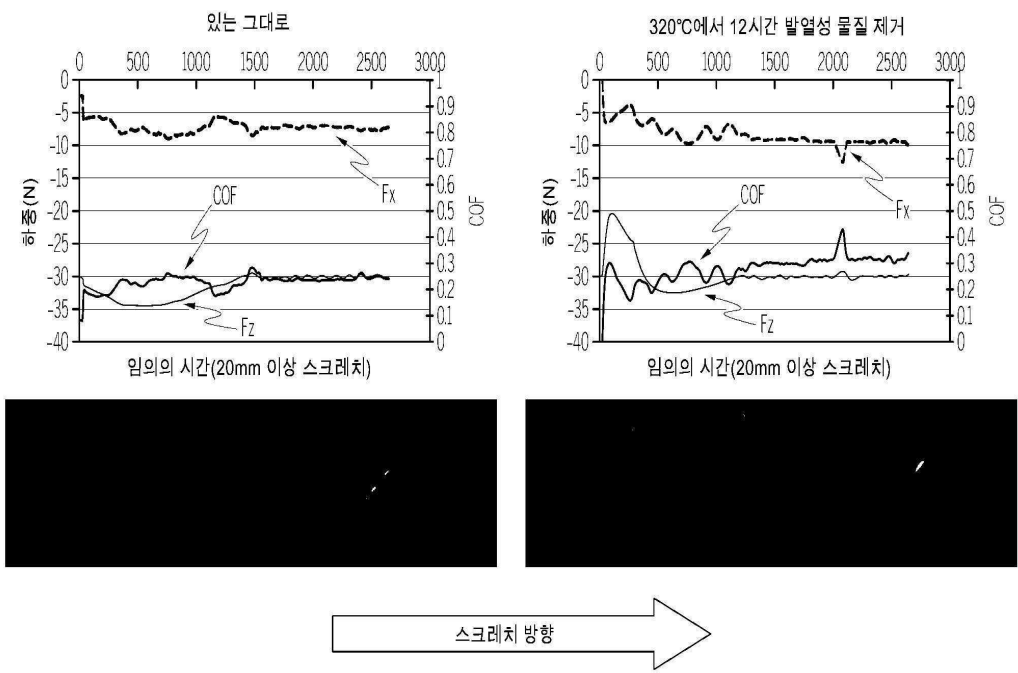
도면53



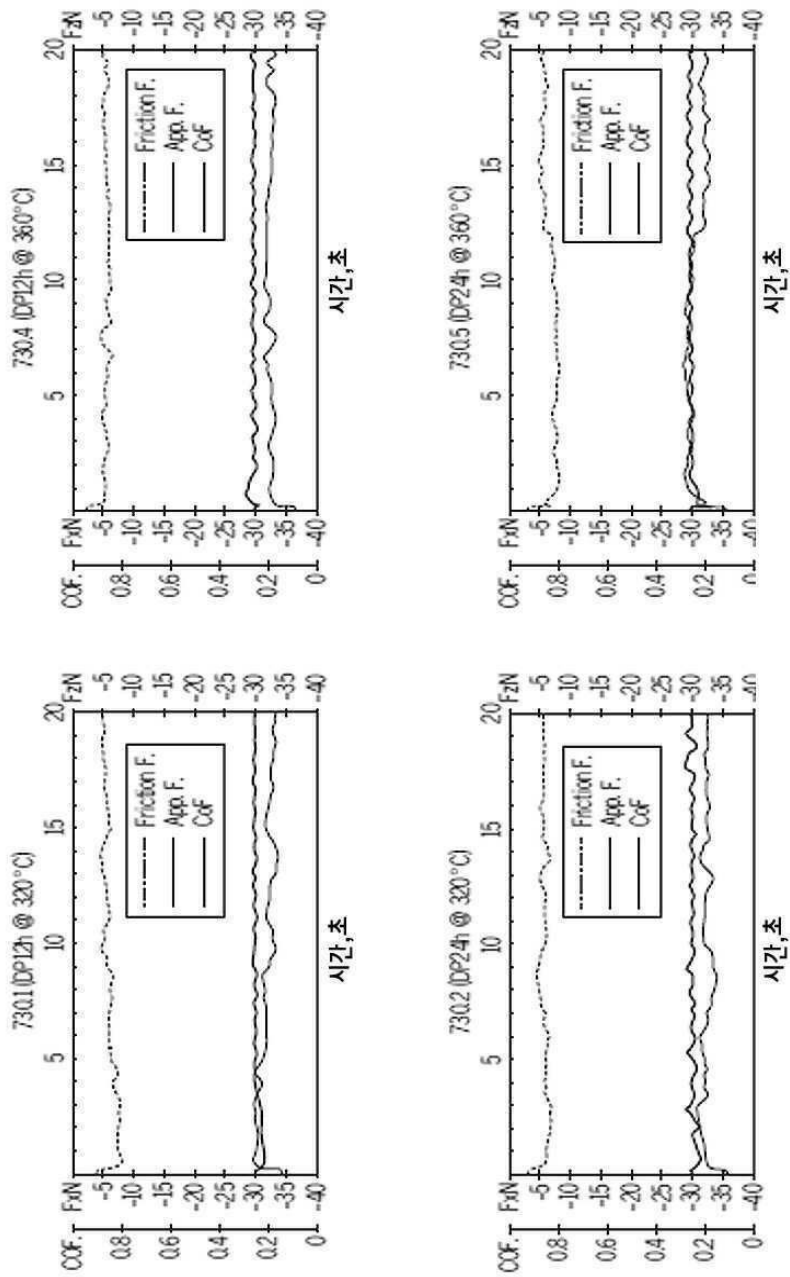
도면54



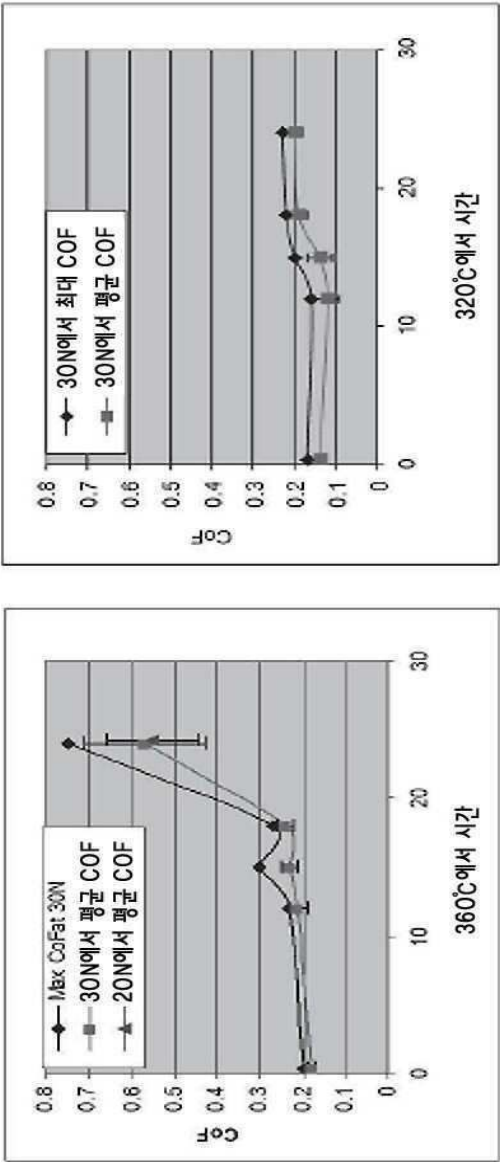
도면55



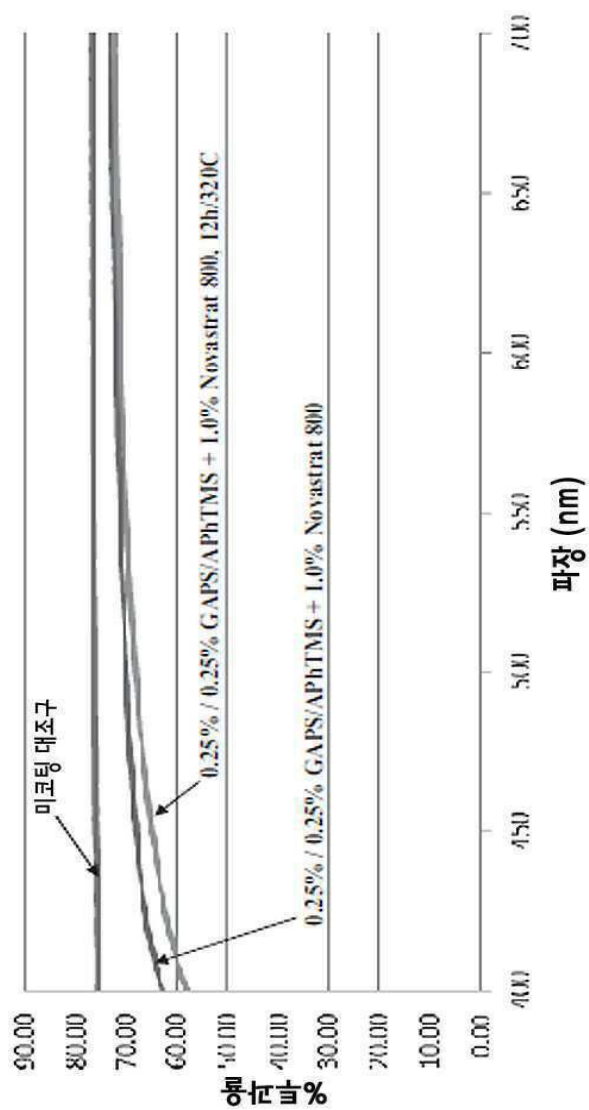
도면56



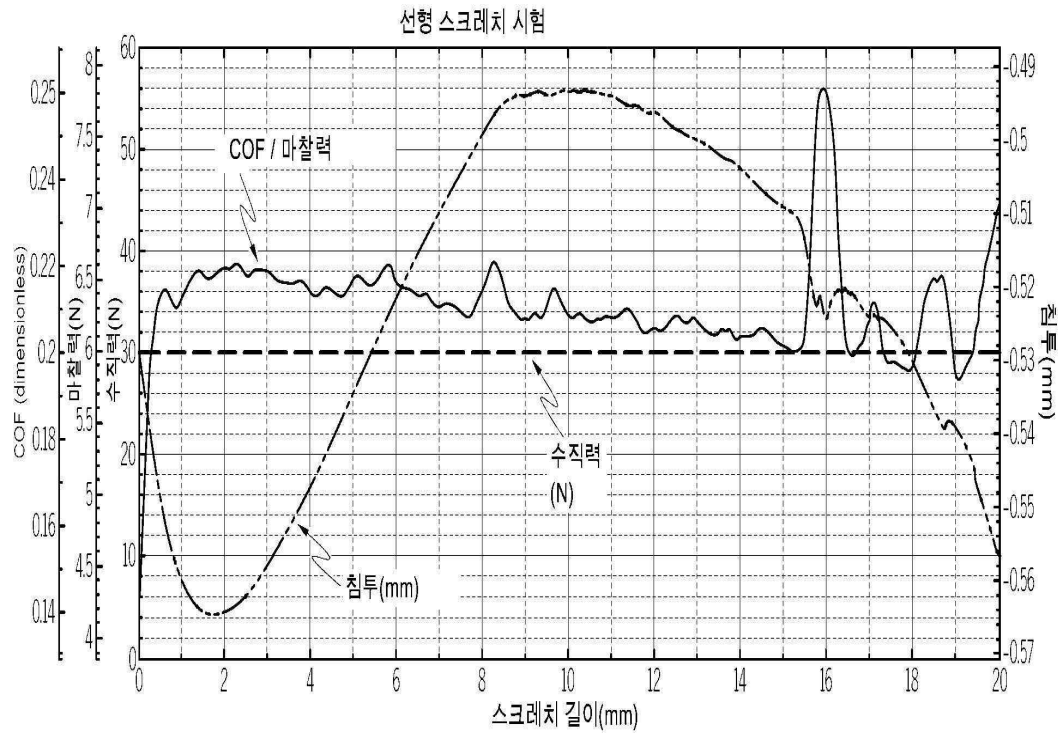
도면57



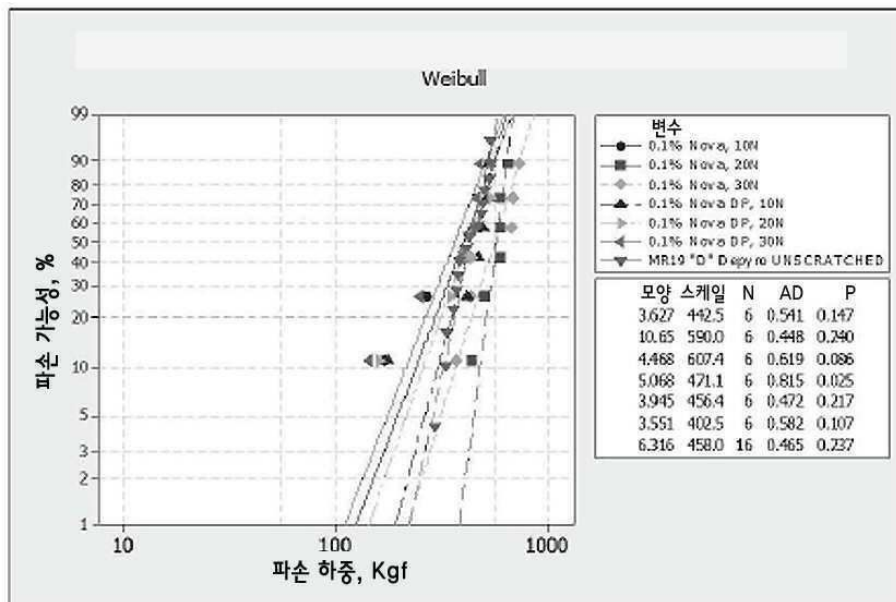
도면58



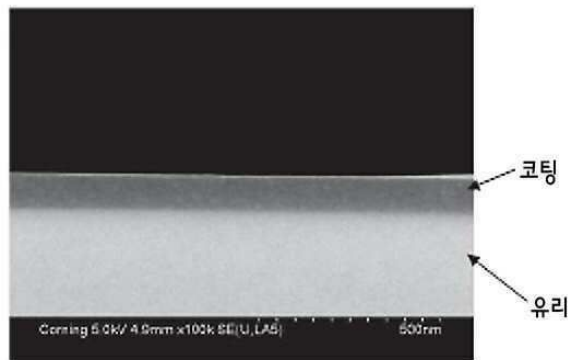
도면59



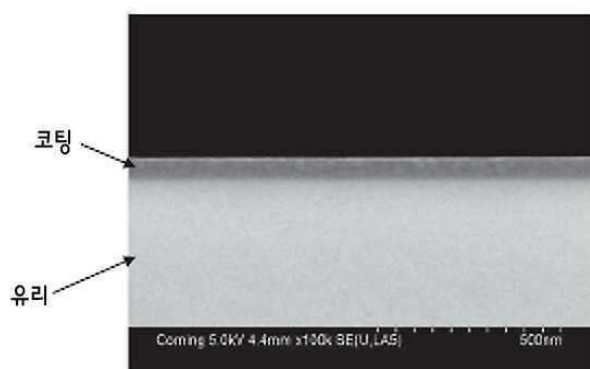
도면60



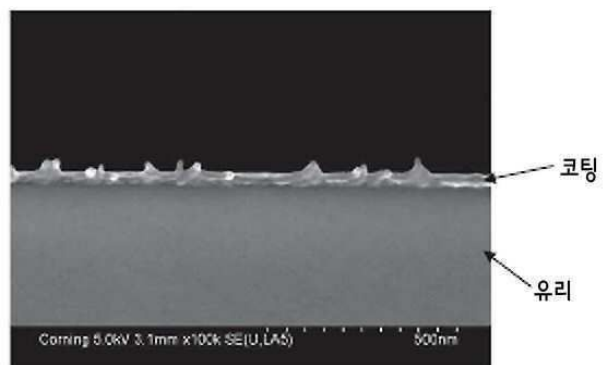
도면61



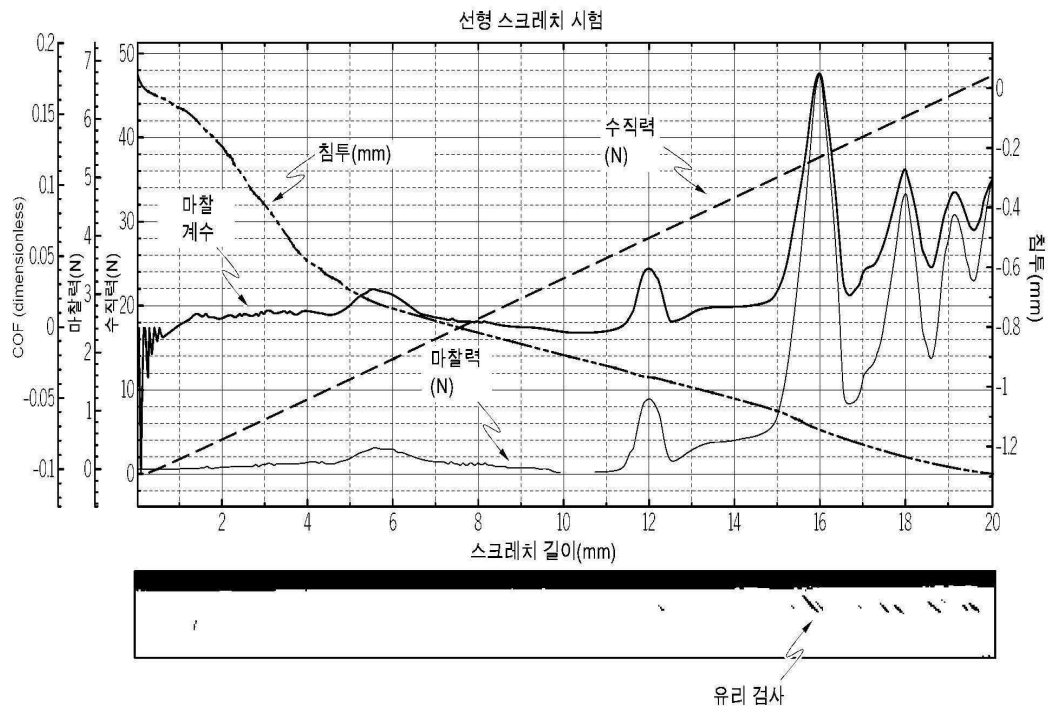
도면62



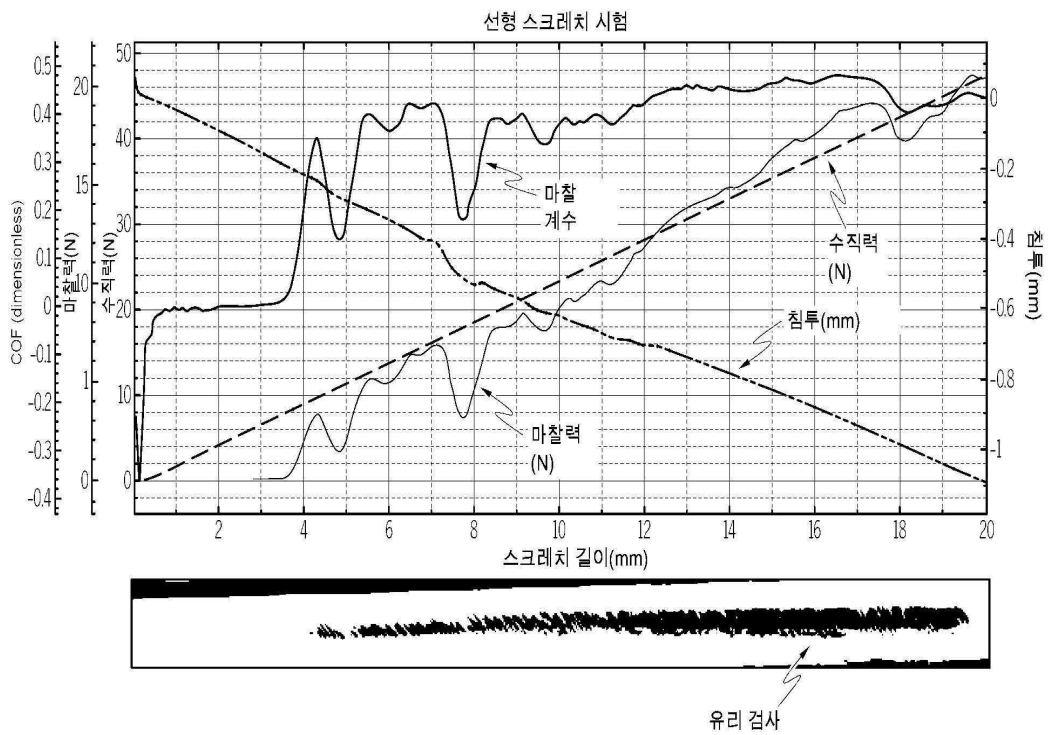
도면63



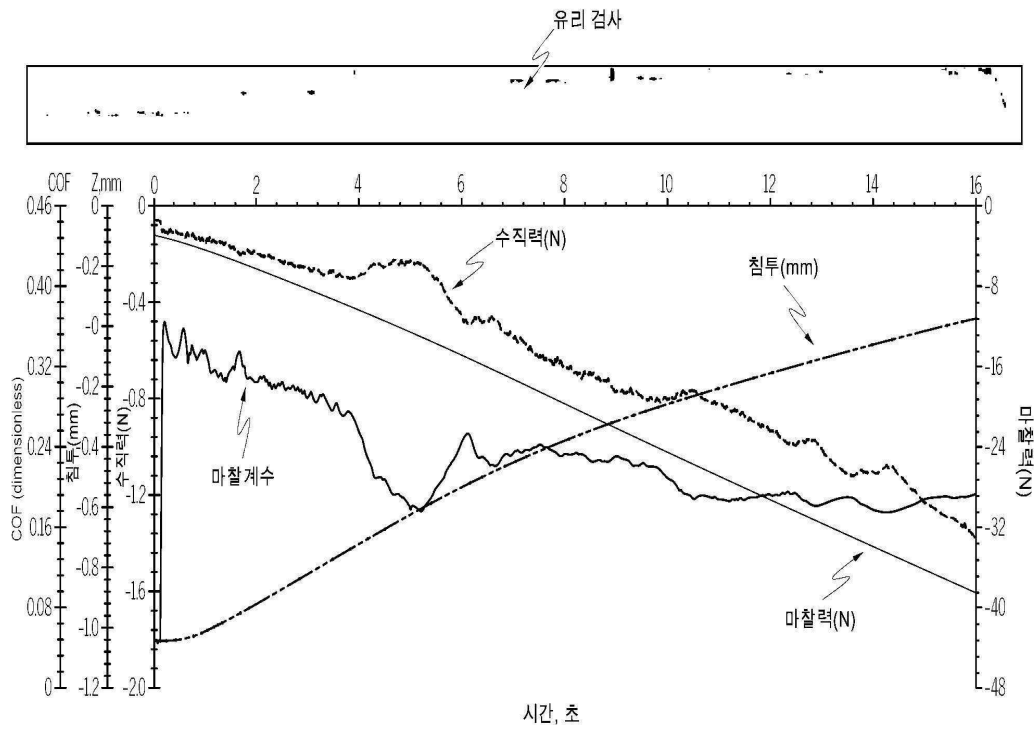
도면64



도면65



도면66



도면67

