



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I734711 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：105135168

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : **C03C17/38 (2006.01)** **A61J1/05 (2006.01)**
A61M5/28 (2006.01) **B65D13/02 (2006.01)**
B65D23/08 (2006.01)

(30)優先權：2015/10/30 美國 62/248,827

(71)申請人：美商康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)
美國(72)發明人：亨利 大衛 HENRY, DAVID (FR)；拉卡利爾 維拉瑞克勞帝 LACARRIERE,
VALERIE CLAUDINE (FR)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

TW 201343584A

CN 104508008A

審查人員：黃怡菱

申請專利範圍項數：27 項 圖式數：18 共 97 頁

(54)名稱

具有混合的聚合物及金屬氧化物塗層的藥物包裝

(57)摘要

根據一或更多實施例，藥物包裝可包括玻璃容器和塗層。玻璃容器可包括第一表面和相對第一表面的第二表面。第一表面可為玻璃容器的外表面。塗層可置於玻璃容器的至少一部分第一表面上面。塗層可包括一或更多聚亞醯胺組成和一或更多金屬氧化物組成。一或更多聚亞醯胺組成和一或更多金屬氧化物組成可在塗層中混合。

According to one or more embodiments, a pharmaceutical package may include a glass container and a coating. The glass container may include a first surface and a second surface opposite the first surface. The first surface may be an outer surface of the glass container. The coating may be positioned over at least a portion of the first surface of the glass container. The coating may include one or more polyimide compositions and one or more metal oxide compositions. The one or more polyimide compositions and the one or more metal oxide compositions may be mixed in the coating.

指定代表圖：

符號簡單說明：

104:容器壁

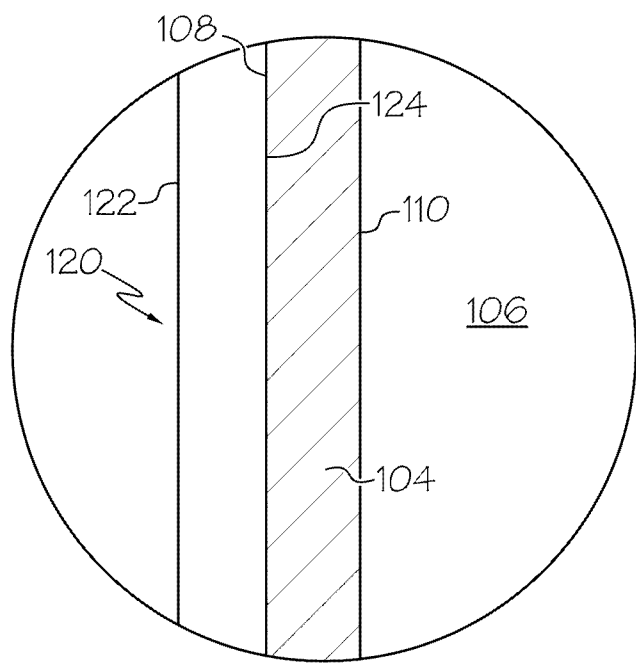
106:內部容積

108、122:外表面

110:內表面

120:塗層

124:表面



第2圖

I734711

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】 具有混合的聚合物及金屬氧化物塗層的藥物包裝

【英文發明名稱】 PHARMACEUTICAL PACKAGE WITH MIXED

POLYMER AND METAL OXIDE COATINGS

【中文】

根據一或更多實施例，藥物包裝可包括玻璃容器和塗層。玻璃容器可包括第一表面和相對第一表面的第二表面。第一表面可為玻璃容器的外表面。塗層可置於玻璃容器的至少一部分第一表面上面。塗層可包括一或更多聚亞醯胺組成和一或更多金屬氧化物組成。一或更多聚亞醯胺組成和一或更多金屬氧化物組成可在塗層中混合。

【英文】

According to one or more embodiments, a pharmaceutical package may include a glass container and a coating. The glass container may include a first surface and a second surface opposite the first surface. The first surface may be an outer surface of the glass container. The coating may be positioned over at least a portion of the first surface of the glass container. The coating may include one or more polyimide compositions and one or more metal oxide compositions. The one or more polyimide compositions and the one or more metal oxide compositions may be mixed in the coating.

【指定代表圖】 第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1 0 4 容 器 壁

申請案號：

申請日：

IPC 分類：

1 0 6 內 部 容 積

1 0 8 、 1 2 2 外 表 面

1 1 0 內 表 面

1 2 0 塗 層

1 2 4 表 面

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】具有混合的聚合物及金屬氧化物塗層的藥物包裝

【英文發明名稱】PHARMACEUTICAL PACKAGE WITH MIXED POLYMER
AND METAL OXIDE COATINGS

【技術領域】

【0001】 本說明書主張西元2015年10月30日申請、名稱為「Glass Articles With Mixed Polymer And Metal Oxide Low-Friction Coatings」的美國臨時專利申請案第62/248,827號的優先權（代理人文件編號：SP15-310PZ/34116-2055），該臨時申請案全文內容以引用方式併入本文中。

【0002】 本說明書大體係關於塗層，且更特別係關於施用於諸如藥物包裝等玻璃容器的塗層。

【先前技術】

【0003】 歷史上，玻璃因相較於其他材料具氣密性、光學澄清度和極佳化學耐久性而做為包裝藥物的較佳材料。具體而言，用於藥物包裝的玻璃必須具有適當化學耐久性，才不會影響內含藥物組成的穩定性。具適合化學耐久性的玻璃包括在ASTM標準「1B型」內的玻璃組成，此據證具化學耐久經歷。

【0004】 然玻璃用於此應用受到玻璃的機械效能限制。在製藥產業中，玻璃破裂涉及最終使用者的安全，因

為破裂包裝及/或包裝內容物可能傷害最終使用者。另外，非災難性破裂（即玻璃龜裂、但未破裂）可能導致內容物失去無菌性，繼而引起產品召回代價。

【0005】 具體而言，以高處理速度製造及填充玻璃藥物包裝時，由於包裝接觸處理裝備、搬運裝備及/或其他包裝，故可能造成包裝表面機械破壞，例如磨損。機械破壞將大大降低玻璃藥物包裝強度，以致提高玻璃龜裂的可能性，進而危及包裝內含藥物的無菌性或導致包裝完全失效。

【0006】 改善玻璃包裝的機械耐久性的方式為熱及/或化學回火處理玻璃包裝。熱回火會在成形後的快速冷卻期間誘發表面壓縮應力而強化玻璃。此技術對具平坦幾何形狀（例如窗口）的玻璃製品、厚度大於約2毫米（mm）的玻璃製品和高熱膨脹玻璃組成運作良好。然藥物玻璃包裝通常具有複雜幾何形狀（小玻璃瓶、管狀、安瓿瓶等）、薄壁（有時為約1-1.5 mm）且由低膨脹玻璃製成，使得玻璃藥物包裝不適於利用習知熱回火強化。化學回火亦會引入表面壓縮應力而強化玻璃。應力係藉由把製品浸入熔融鹽浴而引入。當出自玻璃的離子被出自熔融鹽的較大離子取代時，將於玻璃表面誘發壓縮應力。化學回火的優點在於可用於複雜幾何形狀、薄樣品，且對玻璃基板的熱膨脹特性較不敏感。

【0007】 然儘管上述回火技術可改善強化玻璃耐受鈍性撞擊的能力，但該等技術在改善玻璃耐磨性方面不太有效，例如刮痕，刮痕可能在製造、運輸及搬運期間產生。

【0008】 因此，仍需具改善抗機械破壞性的替代玻璃製品。

【發明內容】

【0009】 根據一實施例，藥物包裝包含玻璃容器和塗層。玻璃容器包含第一表面和相對第一表面的第二表面。第一表面可為玻璃容器的外表面。塗層可置於玻璃容器的至少一部分第一表面上面。塗層可包含一或更多聚亞醯胺組成和一或更多金屬氧化物組成。一或更多聚亞醯胺組成和一或更多金屬氧化物組成可在塗層中混合。

【0010】 在另一實施例中，藥物包裝製造方法包含沉積塗層混合物至玻璃容器外表面的第一表面上，及加熱塗層混合物，以於玻璃容器的外表面形成塗層。塗層混合物可包含一或更多金屬氧化物前驅物。塗層混合物亦可包含一或更多聚合物組成、一或更多聚合物前驅物或二者。塗層可包含一或更多聚合物組成和一或更多金屬氧化物組成。

【0011】 在又一實施例中，藥物包裝包含玻璃容器和塗層。玻璃容器包含第一表面和相對第一表面的第二表面。第一表面可為玻璃容器的外表面。塗層可置於玻璃容器的至少一部分第一表面上面。塗層可包含一或更多聚合物組成和一或更多金屬氧化物組成。一或更多聚合物組成和一

或更多金屬氧化物組成可在塗層中混合。一或更多金屬氧化物組成與一或更多聚合物組成的重量比可為約20/80至約95/5。塗層中的聚合物與金屬氧化物組合物可包含塗層的至少約95重量%。

【0012】 可用於塗佈玻璃製品的塗層、塗覆玻璃製品和製造塗層與製品的方法及製程的附加特徵和優點將詳述於後，熟諳此技術者在參閱或實行所述實施例，包括以下詳細實施方式說明、申請專利範圍和附圖後，在某種程度上將變得更清楚易懂。

【0013】 應理解以上概要說明和下述詳細說明乃呈現不同實施例，及擬提供概觀或架構以對主張標的的本質和特性有所瞭解。所含附圖提供對不同實施例的進一步瞭解，故當併入及構成說明書的一部分。圖式描繪所述不同實施例，並連同實施方式說明來解釋主張標的的原理和操作。

【圖式簡單說明】

【0014】 第1圖示意地圖示根據所示及所述一或更多實施例，具有塗層的玻璃容器截面；

【0015】 第2圖示意地圖示根據所示及所述一或更多實施例，第1圖具單層塗層的玻璃容器放大截面；

【0016】 第3圖示意地圖示根據所示及所述一或更多實施例，測定二表面間摩擦係數的測試工模；

【0017】 第4圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，塗覆製品的水平壓縮強度相關資料；

【0018】 第5圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，一些適於併入塗層的氟化聚亞醯胺化學結構；

【0019】 第6A圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0020】 第6B圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0021】 第6C圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0022】 第6D圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0023】 第6E圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0024】 第6F圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0025】 第6G圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0026】 第6H圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0027】 第6I圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0028】 第6J圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0029】 第6K圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0030】 第6L圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0031】 第6M圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0032】 第6N圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品的COF資料；

【0033】 第7A圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品的COF資料；

【0034】 第7B圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品的COF資料；

【0035】 第7C圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品的COF資料；

【0036】 第7D圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品的COF資料；

【0037】 第7E圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品的COF資料；

【0038】 第7F圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品的COF資料；

【0039】 第7G圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品的COF資料；

【0040】 第7H圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品的COF資料；

【0041】 第7I圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品的COF資料；

【0042】 第7J圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品的COF資料；

【0043】 第7K圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品的COF資料；

【0044】 第7L圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品的COF資料；

【0045】 第8圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品在COF測試後的磨損玻璃表面圖像；

【0046】 第9圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品在COF測試後的磨損玻璃表面圖像；

【0047】 第10圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品在接觸去熱原條件及COF測試後的磨損玻璃表面圖像；

【0048】 第11圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的樣品在接觸去熱原條件後的COF資料；

【0049】 第12圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1的附加樣品在接觸去熱原條件後的COF資料；

【0050】 第13圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例1和比較實例3的樣品塗覆小玻璃瓶的光學資料；

【0051】 第14圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例2的樣品在接觸去熱原條件後的COF資料；

【0052】 第15圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例2的樣品在接觸去熱原條件後的COF資料；

【0053】 第16圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例2的樣品在接觸去熱原條件及COF測試後的磨損玻璃表面圖像；

【0054】 第17圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品在接觸去熱原條件後的COF資料；及

【0055】 第18圖圖示根據所示及所述一或更多實施例，實例4的樣品在接觸去熱原條件及COF測試後的磨損玻璃表面圖像。

【實施方式】

【0056】 現將詳述不同塗層、具有塗層的玻璃製品和製造塗層與製品的方法實施例，以上實例如圖所示。該等塗覆玻璃製品可為適用各種包裝應用的玻璃容器，包括、但不限，例如，於藥物包裝。應理解本文所述塗覆玻璃製品係指塗覆藥物包裝。在實施例中，在初始塗佈應用及固化後，塗層及/或塗覆藥物包裝接觸高溫時，例如去熱原製程採行之溫度，塗層及/或塗覆藥物包裝呈熱穩定。例如，所述塗覆玻璃製品經熱處理後充分保有低摩擦係數，且顏色在熱處理後不實質變黃。藥物包裝可或可不含有藥物組成。在實施例中，塗層可包含混合層，混合層包含一或更多聚合物（例如聚亞醯胺）與一或更多金屬氧化物（例如氧化鈦、氧化鋯或氧化鋁）。在一或更多實施例中，塗層可為低摩擦塗層。

【0057】 現將特別參照附圖進一步詳述不同塗層、具有塗層的玻璃製品和形成塗層與製品的方法實施例。雖然塗層實施例係描述施用於玻璃容器外表面，但應理解所述塗層可做為各種材料上的塗層，包括非玻璃材料，及可在除容器外的基板上，包括、但不限於玻璃顯示面板等。

【0058】 通常，塗層可施用於玻璃製品表面，例如用作藥物包裝的容器。塗層可給予塗覆玻璃製品有利性質，例如低摩擦係數和高抗破壞性。低摩擦係數可減輕摩擦破壞表面而改善玻璃製品的強度與耐久性。另外，塗層在接觸高溫和其他條件後可維持上述改善強度與耐久性特性，例如用於包裝藥物的包裝及事先包裝步驟期間經歷者，例如去熱原、凍乾、高壓滅菌等。故塗層和具有塗層的玻璃製品呈熱穩定。

【0059】 第1圖示意地圖示塗覆玻璃製品的截面，特定言之為塗覆玻璃容器100。塗覆玻璃容器100包含玻璃主體102和塗層120。玻璃主體102具有玻璃容器壁104在外表面108（即第一表面）與內表面110（即第二表面）間延伸。玻璃容器壁104的內表面110界定塗覆玻璃容器100的內部容積106。塗層120置於玻璃主體102的至少一部分外表面108上。在此，塗層可「置於基板上」，但不直接接觸基板，例如好似中間層存於基板與置於基板上方的塗層之間。在一些實施例中，塗層120置於玻璃主體102的實質整個外表面108上。在一些實施例中，如第1圖所示，塗層120於外表面108接合玻璃主體102。塗層

120 具有外表面 122，及於玻璃主體 102 與塗層 120 的界
面具有玻璃主體接觸表面 124。

【0060】 在一實施例中，塗覆玻璃容器 100 係藥物包
裝。例如，玻璃主體 102 可具小玻璃瓶、安瓿瓶、壺腹玻
璃管、瓶罐、燒瓶、小瓶、燒杯、桶、細頸玻璃瓶、瓮、
注射筒體等形狀。塗覆玻璃容器 100 可用於盛裝任何組
成，在一實施例中為用於盛裝藥物組成。藥物組成可包括
擬用於醫學診斷、治癒、治療或預防疾病的任何化學物
質。藥物組成實例包括、但不限於藥水、藥物、藥品、藥
劑、治療物等。藥物組成可為液體、固體、膠體、懸浮液、
粉末等形式。

【0061】 現參照第 1 圖及第 2 圖，在一實施例中，塗層
120 包含單一層狀結構，在此有時稱作「單層」結構。例
如，塗層 120 可具有一或更多聚合物與一或更多金屬氧化
物混合的實質均質組成。在其他實施例中，混合物有混
合、但不完全均質。例如，在一或更多實施例中，混合物
的一或更多化學成分可聚集在塗層 120 的界面（例如與玻
璃主體 102 或外表面 122 的界面）。在此實施例中，塗層
120 的不同區域的局部化學成分濃度可能不同。然應理解
在此所用「混合」一詞係指具有至少二化學組分之至少部
分分散的層，及包括不完全均質層。通常，混合層沉積成
如含在塗層混合物中的二或更多化學成分混合物。

【0062】 如所述，塗層 120 包括混合組成，混合組成包
括至少一金屬氧化物和聚合物。通常，聚合物係熱穩定聚

合物，當接觸適合去熱原溫度時，例如至少約 250°C 、至少約 260°C 、至少約 280°C 或甚至至少約 300°C ，計約30分鐘，聚合物不顯著或根本不降解。在一些實施例中，金屬氧化物包括一或更多的 TiO_2 （氧化鈦）、 ZrO_2 （氧化鋯）或 Al_2O_3 （氧化鋁）或上述組合物。塗層120可以包含一或更多金屬氧化物前驅物和一或更多聚合物或聚合物前驅物的塗層混合物施用於玻璃主體102。「塗層混合物」係指含有金屬氧化物前驅物和聚合物（或聚合物前驅物）的液體溶液並可施用於玻璃主體102。通常，塗層混合物將包括一或更多有機溶劑與金屬氧化物前驅物和聚合物（或聚合物前驅物）。在此所用「前驅物」一詞係指含有材料在應用及固化塗覆玻璃容器100後將成為塗層120成分的化學成分。即，至少一些前驅物原子將成為形成塗層原子。例如，金屬氧化物前驅物可包括金屬氧化物的化學組分（即金屬和氧原子）及固化期間自混合物釋出的有機基元。聚合物前驅物可包括不完全或未聚合化學成分，固化後，化學成分即部分或完全聚合或反應。例如，聚醯胺酸可視為聚合物前驅物，因固化期間，聚醯胺酸會亞醯胺化成聚亞醯胺。在此，「不完全聚合」前驅物材料可以聚合物狀態存在，但需進一步處理來形成特定聚合鍵，例如亞醯胺化。應理解在不同實施例中，超過一個金屬氧化物前驅物可包括在塗層混合物內。又在不同實施例中，超過一個聚合物、聚合物前驅物或二者可包括在塗層混合物內。另外，應理解各種金屬氧化物前驅物材料可如

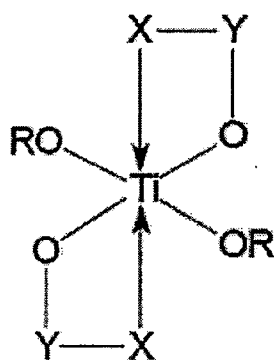
寡聚物或水解物般存於塗層混合物。應理解所述所有金屬氧化物前驅物材料、寡聚物和水解物形式預期為適合金屬氧化物前驅物。

【0063】 在一或更多實施例中，塗層120的金屬氧化物包含氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁或上述組合物。然其他金屬氧化物可涵蓋在內。塗層120的金屬氧化物成分可由金屬氧化物前驅物形成。金屬氧化物前驅物可具通式 MeX_n ，其中 Me 代表金屬元素，例如 Ti 、 Al 或 Zr ，每一 X 代表羥基、可水解基或螯合基，其中各個 X 可相同或不同。在實施例中， n 可為3或4或其他值，此視採用金屬元素而定。示例性金屬氧化物前驅物包括鈦酸鹽、鋯酸鹽、鋁酸鹽、鋁酸鋯、上述物質水解物或寡聚物和上述物質混合物。

【0064】 在另一實施例中，金屬氧化物可為由含鈦金屬氧化物前驅物形成的氧化鈦，其中金屬氧化物前驅物為四原鈦酸鹽(tetra-ortho-titanate)，此一般以化學結構 $Ti(OR)_4$ 表示。四原鈦酸鹽實例包括四乙基原鈦酸鹽、四甲基原鈦酸鹽、四異丙基原鈦酸鹽(可購自Dorf Ketal (前身為DuPont)的TYZOR TPT)、四戊基原鈦酸鹽、四辛基原鈦酸鹽、十四基原鈦酸鹽(tetradodecyl orthotitanate)、四-2-乙基己基原鈦酸鹽、四苄基原鈦酸鹽、四環己基原鈦酸鹽、四苯基原鈦酸鹽、四乙氧基乙基原鈦酸鹽、四正丁基鈦酸鹽(可購自Dorf Ketal的TYZOR TnBT)、肆(2-乙基己基)鈦酸鹽

(tetrakis(2-ethylhexyl)titanate ; 可購自 Dorf Ketal 的 TYZOR TOT) 和四- β -萘基原鈦酸鹽。

【0065】 在又一實施例中，金屬氧化物可為由含鈦金屬氧化物前驅物形成的氧化鈦，其中金屬氧化物前驅物為六配位螯合鈦酸鹽。六配位螯合鈦酸鹽可以下列化學結構 #1 的一般化學結構表示。相較於四原鈦酸鹽，六配位螯合鈦酸鹽具有化學穩定性優勢。例如，原鈦酸鹽容易水解。六配位螯合鈦酸鹽實例包括乙醯丙酮鈦（分別可購自 Dorf Ketal 的 TYZOR AA、TYZOR AA-65、TYZOR AA-75 和 TYZOR AA-105）、二異丙氧基雙(乙醯丙酮)鈦（可購自 Dorf Ketal 的 TYZOR-GBA）、乙醯丙酮鈦雙(戊烷-2,4-二酮-O,O')雙(烷醇)鈦（可購自 Dorf Ketal 的 TYZOR GBO）、二異丙氧基雙乙基乙醯丙酮鈦（可購自 Dorf Ketal 的 TYZOR DC）和(三乙醇胺)異丙氧化鈦(IV)（可購自 Dorf Ketal 的 TYZOR TE）。



化學結構 #1 - 一般鈦酸鹽螯合結構

【0066】 在再一實施例中，金屬氧化物係由含鈦金屬氧化物前驅物形成的氧化鈦，其中金屬氧化物前驅物為聚合

鈦酸鹽。聚合鈦酸鹽可具一般化學結構 $RO[Ti(OR)_2O^-]_xR$ ，其中R代表選自烷基、芳基、芳烷基和環烷基的烴基團，x係大於1的整數（例如4、5、6、7或8）。聚合鈦酸鹽的平均分子量可為約1 kDa至約1.5 kDa，其他分子量亦涵蓋在內。在一實施例中，穩定聚合鈦酸鹽可藉由結合螯合劑（例如乙醯乙酸乙酯）與四配位鈦化合物（例如聚合二氧化鈦）而製備。

【0067】 在另一實施例中，金屬氧化物係由含鋯金屬氧化物前驅物形成的氧化鋯。含鋯金屬氧化物前驅物實例包括乙醯丙酮鋯、四叔丁醇鋯、六氟乙醯丙酮鋯、環烷酸鋯、丙醇鋯、異丙醇鋯、鋁酸鋯、有機金屬鋯酸鹽（例如四(2,2-二烯丙氧基甲基)丁基二(二-十三基)磷酸鋯 (tetra (2,2 diallyloxymethyl)butyl, di(ditridecyl)phosphito zirconate 可購自 Kenrich Petrochemicals 公司的 KZ 55)、新戊基(二烯丙基)氧基三新癸醯基鋯酸鹽、新戊基(二烯丙基)氧基三(十二基)苯磺醯基鋯酸鹽、新戊基(二烯丙基)氧基三(二辛基)磷酸鋯、新戊基(二烯丙基)氧基三(二辛基)焦磷酸鋯、新戊基(二烯丙基)氧基三(N-伸乙基二氨基)乙基鋯酸鹽、新戊基(二烯丙基)氧基三(間氨基)苯基鋯酸鹽、新戊基(二烯丙基)氧基三甲基丙烯醯基鋯酸鹽、新戊基(二烯丙基)氧基三丙烯醯基鋯酸鹽、二新戊基(二烯丙基)氧基二對氨基苯甲醯基鋯酸鹽、二新戊基(二烯丙基)氧基

二(3-巯基)丙酸鋅酸鹽)、上述物質水解物和上述物質組合物。

【0068】 在又一實施例中，金屬氧化物係由含鋁金屬氧化物前驅物形成的氧化鋁。例如，至少一金屬氧化物前驅物可為四配位鋁酸鹽，例如、但不限於二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物。

【0069】 如上所述，在一或更多實施例中，除了金屬氧化物，塗層120還包括聚合物組分。在一或更多實施例中，塗層的聚合物可為任何聚合物或聚合物組合物且在高溫下不實質降解，例如至少約250℃、至少約260℃、至少約280℃或甚至至少約300℃。在此，聚合物若質量未損失至少約5%，則為不「實質降解」。例如，TGA試驗可用於測定聚合物在特定溫度下是否實質降解。應理解在初始固化後，聚合物不應於熱處理時實質降解，且固化處理不會構成用於驗證塗層或塗層材料（例如聚亞醯胺）的熱穩定性的熱處理。例如，塗層120內含聚合物可包括聚亞醯胺、氟聚合物、氟化聚亞醯胺及/或聚醯胺-亞醯胺。

【0070】 在一實施例中，聚合物係聚亞醯胺，並存於塗層混合物成為有機溶液中的部分或完全亞醯胺化聚亞醯胺。例如，可使用一些氟化有機可溶聚亞醯胺，此可以亞醯胺化狀態存於塗層混合物。聚亞醯胺可在溶劑中呈穩定，例如、但不限於N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)和1-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)溶劑或上述混合物。

【0071】 在又一實施例中，聚合物可由聚合物前驅物形成。例如，一些聚亞醯胺無法在溶液中以聚亞醯胺形式呈結構穩定，而是如聚醯胺酸存於溶液，聚醯胺酸可為由如二胺單體與二酐單體形成的非環化聚亞醯胺前驅物。通常，聚醯胺酸需固化成亞醯胺化化學物種。固化可包含以300℃加熱聚醯胺酸，計約30分鐘或以下，或以高於300℃的溫度，例如至少320℃、340℃、360℃、380℃或400℃。預期較高固化溫度可配搭較短固化時間。咸信不侷限於理論，固化步驟可使羧酸基元與醯胺基元反應來亞醯胺化聚醯胺酸而形成聚亞醯胺。

【0072】 適合的氟化聚亞醯胺實例包括共聚物2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐-共-1,4-苯二胺、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐-共-1,3-苯二胺（縮寫為6FDA-mPDA/pPDA，可購自Cytec的Avimid N）、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐-共-4,4'-氧二苯胺（縮寫為6FDA-ODA，可購自DuPont的Pyralin DI 2566）、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐-共-1,4-苯二胺、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐-共-4,4'-(2,2,2-三氟(1-三氟甲基)亞乙基)雙苯胺（縮寫為6FDA-4,4'-6F（可購自Hoechst Celanese的Sixef 44））、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐-共-1,4-苯二胺、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐-共-3,3'-(2,2,2-三氟(1-三氟甲基)亞乙基)雙苯胺（縮寫為6FDA-3,3'-6F，可購自Hoechst

Celanese 的 Sixef 33) 、 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐-共-2,3,5,6-四甲基苯二胺(縮寫為 6FDA-柱,可購自 Hoechst Celanese 的 Sixef Durene)和 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐-共-2,2-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷(縮寫為 6FDA-4-BDAF,可購自 NeXolve 的 LARC-CP1)。

該等氟化聚亞醯胺的化學結構列於第 5 圖。

【0073】 在再一實施例中,鹵化聚亞醯胺矽氧烷做為塗層 120 的聚合物組分。鹵化聚亞醯胺矽氧烷可經鹵化,例如氟化,及包含矽氧烷基元。適合的鹵化聚亞醯胺矽氧烷實例可參見名稱為「Halogenated Polyimide Siloxane Chemical Compositions and Glass Articles with Halogenated Polyimide Siloxane Low-Friction Coatings」的歐洲專利申請案第 15290254.0 號,該專利申請案全文以引用方式併入本文中。鹵化聚亞醯胺矽氧烷的好處在於可以部分或完全亞醯胺化形式溶於非毒性與低沸點溶劑,例如乙酸酯或酮(例如,低沸點溶劑可包括乙酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯、甲苯、丙酮、2-丁酮和上述混合物)。

【0074】 塗層可藉由使塗層混合物接觸玻璃主體 102 而施用。塗層混合物含有至少一金屬氧化物前驅物和至少一聚合物(或聚合物前驅物,例如聚醯胺酸)。塗層混合物可進一步包含溶劑,例如有機溶劑。在實施例中,金屬氧化物前驅物與聚合物(或聚合物前驅物)的非溶劑部分

包含約0.5重量%至約10重量%的塗層混合物，例如約1重量%、約2重量%或約3重量%。固體重量百分比可改變使塗層具有不同厚度。例如，高重量百分比塗層混合物可沉積厚層塗層120。據察在一或更多實施例中，較低固體重量百分比塗層混合物適用含較多聚合物的塗層實施例，較高固體重量百分比塗層混合物適用含較多金屬氧化物前驅物的塗層實施例。

【0075】 再次參照第1圖及第2圖，塗層120可在單一沉積步驟中施用，其中塗層120包含單層。沉積可利用浸沒製程，或者塗層120可利用噴塗或其他適合手段施用，並選擇性乾燥。適於沉積所述塗層120的方法敘述可參見名稱為「Glass Articles with Low-Friction Coatings」的美國專利申請案第13/780,740號，該專利申請案全文以引用方式併入本文中。在附加實施例中，採行多次沉積。例如，可進行多次塗層前驅物沉積，接著固化，或者固化可接在各沉積步驟後，使第二前驅物塗層施用於固化層上。

【0076】 沉積塗層混合物後，使塗層混合物的至少部分有機溶劑逸出，例如利用被動乾燥或主動乾燥步驟，例如控制空氣流或提高溫度。接著接觸熱，以固化塗覆玻璃容器100。如所述，「固化」係指使塗層上的材料從前驅物材料變成中間或最終材料的任何製程（通常藉由加熱）。例如，一些實施例採行加熱固化，使成分自金屬氧化物前驅物逸出及形成金屬氧化物。如所述，固化未必涉及聚合

物交聯或聚合物聚合。例如，包括聚亞醯胺與金屬氧化物前驅物的前驅物組成可受熱固化，使一些質量自金屬氧化物前驅物逸出而形成金屬氧化物。固化可包含以300℃加熱塗覆小玻璃瓶，計約30分鐘或以下，或以高於300℃的溫度，例如至少320℃、340℃、360℃、380℃或400℃。固化條件取決於所用前驅物材料類型。不侷限於理論，成信固化步驟可使金屬氧化物前驅物的有機成分逸出而形成金屬氧化物，例如氧化鈦、氧化鋁或氧化鋅。此外，固化步驟可部分或全聚亞醯胺化聚合物前驅物，例如亞醯胺化聚醯胺酸。又，固化步驟可使塗層混合物的任何殘餘溶劑逸出。不侷限於理論，成信摻混適合聚合物的金屬氧化物前驅物可藉由固化塗層來原位轉化成金屬氧化物，而不需預水解反應。

【0077】 施用於玻璃主體102的塗層120的厚度可小於或等於約100微米（ μm ）、小於或等於約10 μm 、小於或等於約8 μm 、小於或等於約6 μm 、小於或等於約4 μm 、小於或等於約3 μm 、小於或等於約2 μm 或甚至小於或等於約1 μm 。在一些實施例中，塗層120的厚度可小於或等於約800奈米（ nm ）、小於或等於約600 nm 、小於或等於約400 nm 、小於或等於約300 nm 、小於或等於約200 nm 或甚至小於或等於約100 nm 。在其他實施例中，塗層120可小於約90 nm 厚、小於約80 nm 厚、小於約70 nm 厚、小於約60 nm 厚、小於約50 nm 厚或甚至小於約25 nm 厚。在實施例中，塗層120的厚度可為至少約10 nm 、至

少約 15 nm、至少約 20 nm、至少約 25 nm、至少約 30 nm、至少約 35 nm、至少約 40 nm 或甚至至少約 45 nm。示例性實施例的厚度為約 20 nm 至約 50 nm、約 25 nm 至約 45 nm 或約 30 nm 至約 40 nm。不侷限於理論，咸信較薄塗層（即小於 20 nm）無法適當保護玻璃，以致玻璃表面於小玻璃瓶間（vial-to-vial）接觸時龜裂。此外，較薄塗層不能耐受去熱原製程。另一方面，較厚塗層（即大於 50 nm）更易損壞，且小玻璃瓶上（vial-on-vial）接觸時，塗層可能出現磨損軌跡。應注意在較厚塗層例子中，磨損軌跡據信為塗層變形、而非玻璃。如所述，磨損軌跡係塗層磨損而留下軌跡或擦痕造成的可見軌跡。在一些實施例中，磨損軌跡表示玻璃龜裂及/或較高摩擦係數（例如 0.7 或以上）。

【0078】 在一些實施例中，塗層 120 在整個玻璃主體 102 上面的厚度可不均勻。例如，塗覆玻璃容器 100 可能因玻璃主體 102 接觸一或更多塗層溶液以形成塗層 120 的製程而在一些區域有較厚塗層 120。在一些實施例中，塗層 120 可具不均勻厚度。例如，塗覆玻璃容器 100 的不同區域上面的塗層厚度可不同，此有助於保護選定區域。

【0079】 在一些實施例中，塗層中的聚合物（例如聚亞醯胺）與金屬氧化物組合物可包含塗層的至少約 50 重量%、至少約 60 重量%、至少約 70 重量%、至少約 80 重量%、至少約 90 重量%、至少約 95 重量%、至少約 96 重量%、至少約 97 重量%、至少約 98 重量%、至少約 99 重量

%、至少約99.5重量%、至少約99.8重量%或甚至至少約99.9重量%。在一些實施例中，若不存在其他成分，則組合塗層120可由金屬氧化物與聚合物組合物組成。

【0080】 在一或更多實施例中，固化後，塗層中的一或更多金屬氧化物組成總量為約20重量%至約95重量%。例如，塗層中的一或更多金屬氧化物組成總量可為約20重量%至約30重量%、約20重量%至約40重量%、約20重量%至約50重量%、約20重量%至約60重量%、約20重量%至約70重量%、約20重量%至約80重量%、約20重量%至約90重量%、約30重量%至約95重量%、約40重量%至約95重量%、約50重量%至約95重量%、約60重量%至約95重量%、約70重量%至約95重量%、約80重量%至約95重量%或約90重量%至約95重量%。

【0081】 在一實施例中，固化後，塗層中的一或更多聚合物組成總量為約5重量%至約80重量%。例如，塗層中的一或更多聚合物組成總量可為約5重量%至約20重量%、約5重量%至約30重量%、約5重量%至約40重量%、約5重量%至約50重量%、約5重量%至約60重量%、約5重量%至約70重量%、約10重量%至約80重量%、約20重量%至約80重量%、約30重量%至約80重量%、約40重量%至約80重量%、約50重量%至約80重量%、約60重量%至約80重量%、約70重量%至約80重量%。

【0082】 在一或更多實施例中，一或更多金屬氧化物組成與一或更多聚合物組成的重量比為至少約20/80、至少

約 25/75、至少約 30/70、至少約 35/65、至少約 40/60、至少約 45/55、至少約 50/50、至少約 55/45、至少約 60/40、至少約 65/35、至少約 70/30、至少約 75/25、至少約 80/20、至少約 85/15 或甚至至少約 90/10。一或更多金屬氧化物組成與一或更多聚合物組成的重量比為約 20/80 至約 95/5。例如，一或更多金屬氧化物組成與一或更多聚合物組成的重量比可為約 25/75 至約 95/5、約 30/70 至約 95/5、約 35/65 至約 95/5、約 40/60 至約 95/5、約 45/55 至約 95/5、約 50/50 至約 95/5、約 55/45 至約 95/5、約 60/40 至約 95/5、約 65/35 至約 95/5、約 70/30 至約 95/5、約 75/25 至約 95/5、約 80/20 至約 95/5、約 85/15 至約 95/5、約 90/10 至約 95/5、約 20/80 至約 90/10、約 20/80 至約 85/15、約 20/80 至約 80/20、約 20/80 至約 75/25、約 20/80 至約 70/30、約 20/80 至約 65/35、約 20/80 至約 60/40、約 20/80 至約 55/45、約 20/80 至約 50/50、約 20/80 至約 45/55、約 20/80 至約 40/60、約 20/80 至約 35/65、約 20/80 至約 30/70、約 20/80 至約 25/75。

【0083】應理解在此所用第一種「一或更多」組分與第二種「一或更多」組分（例如聚合物與金屬氧化物）的比率係指第一種組分總量與第二種組分總量的比率。例如，若塗層包括兩種不同金屬氧化物和兩種不同聚合物，則一或更多金屬氧化物組成與一或更多聚合物組成的重量比率等於兩種金屬氧化物結合重量除以兩種聚合物結合重

量。此比率適用施用於玻璃容器的前驅物組分（預固化）或後固化製品的塗層。

【0084】施用塗層120的藥物包裝玻璃容器可由各種不同玻璃組成形成。玻璃製品的具體組成可根據特定應用選擇，使玻璃具有一套預定物性。根據一或更多實施例，玻璃可為已知具化學耐久性與低熱膨脹的組成，例如鹼硼矽酸鹽玻璃。根據另一實施例，玻璃可依據ASTM標準E438-92，由I型B類玻璃形成。

【0085】玻璃容器可由熱膨脹係數約 $25 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 至 $80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 的玻璃組成形成。例如，在所述一些實施例中，玻璃主體102由鹼鋁矽酸鹽玻璃組成形成，此組成可利用離子交換強化。此組成通常包括 SiO_2 （氧化矽）、 Al_2O_3 （氧化鋁）、至少一鹼土氧化物和一或更多鹼金屬氧化物（例如 Na_2O （氧化鈉）及/或 K_2O （氧化鉀））的組合物。在一些實施例中，玻璃組成不含硼和含硼化合物。在一些其他實施例中，玻璃組成可進一步包含少量的一或更多附加氧化物，例如 SnO_2 （氧化錫）、 ZrO_2 （氧化鋯）、 ZnO （氧化鋅）、 TiO_2 （氧化鈦）、 As_2O_3 （氧化砷）等。該等化合物可添加做為澄清劑及/或進一步加強玻璃組成的化學耐久性。在另一實施例中，玻璃表面包含含 SnO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 As_2O_3 等的金屬氧化物塗層。

【0086】在所述一些實施例中，玻璃主體102例如藉由離子交換強化而強化，在此稱作「離子交換玻璃」。例如，

玻璃主體102可具有大於或等於約300兆帕(MPa)或甚至大於或等於約350 MPa的壓縮應力。在一些實施例中，壓縮應力為約300 MPa至約900 MPa。然應理解在一些實施例中，玻璃的壓縮應力可小於300 MPa或大於900 MPa。在一些實施例中，玻璃主體102具有大於或等於20微米(μm)的層深度。在一些實施例中，層深度為大於50 μm 或甚至大於或等於75 μm 。在其他實施例中，層深度高達或大於100 μm 。離子交換強化可在維持約350℃至500℃的熔融鹽浴中進行。為達預定壓縮應力，玻璃容器(未塗覆)可浸入鹽浴，計小於約30小時或甚至小於約20小時。例如，在一實施例中，玻璃容器在450℃下浸入100% KNO_3 鹽浴，計約8小時。

【0087】 在特定示例性實施例中，玻璃主體102由西元2012年10月25日申請、同在申請中、名稱為「Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability」並讓渡予Corning公司的美國專利申請案第13/660894號所述可離子交換玻璃組形成。

【0088】 然應理解所述塗覆玻璃容器100可由其他玻璃組成形成，包括、但不限於可離子交換玻璃組成和不可離子交換玻璃組成。例如，在一些實施例中，玻璃容器可由1B型玻璃組成形成，例如1B Schott型硼矽酸鹽玻璃。

【0089】 在所述一些實施例中，玻璃製品的形成玻璃組成基於耐水解性符合管理局所述藥物玻璃準則，例如

USP（美國藥典）、EP（歐洲藥典）和JP（日本藥典）。依照USP 660和EP 7，硼矽酸鹽玻璃符合I型準則及例行用於非口服包裝。硼矽酸鹽玻璃實例包括、但不限於Corning® Pyrex® 7740、7800和Wheaton 180、200與400、Schott Duran、Schott Fiolax、KIMAX® N-51A、Gerresheimer GX-51 Flint等。鹼石灰玻璃符合III型準則且可用於乾粉包裝，粉末隨後溶解製成溶液或緩衝液。III型玻璃亦適於包裝據證對鹼不敏感的液體配方。III型鹼石灰玻璃實例包括Wheaton 800與900。去鹼的鹼石灰玻璃具有較多氫氧化鈉和氧化鈣，並符合II型準則。該等玻璃的耐溶出性比I型玻璃差，但比III型玻璃佳。II型玻璃可用於儲藏期間pH保持低於7的產品。實例包括硫酸銨處理鹼石灰玻璃。藥物玻璃具有各式各樣化學組成，且線性熱膨脹係數（CTE）為 $20-85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 。

【0090】當所述塗覆玻璃製品係玻璃容器時，塗覆玻璃容器100的玻璃主體102可呈各種不同形式。例如，所述玻璃主體可用於形成塗覆玻璃容器100，例如小玻璃瓶、安瓿瓶、匣筒、注射筒體及/或用於儲存藥物組成的任何其他玻璃容器。再者，能在塗佈前化學強化玻璃容器可用於進一步改善玻璃容器的機械耐久性。故應理解在至少一實施例中，可在施用塗層前，離子交換強化玻璃容器。或者，如美國專利案第7,201,965號所述，諸如熱回火、火燄拋光及層壓等其他強化方法可用於塗佈前強化玻璃。

【0091】 當塗覆玻璃容器處於剛塗佈條件時(即若可施用，則在施用塗層後，且除固化外無任何附加處理)或在一或更多加工處理後，例如類似或同於藥物填充線進行的處理，包括、但不限於洗滌、凍乾、去熱原、高壓滅菌等，測量塗覆玻璃容器的各種性質(即摩擦係數、水平壓縮強度、4點彎曲強度)。

【0092】 去熱原係自物質移除熱原的製程。可利用熱處理樣品，其中樣品加熱達高溫一段時間，將玻璃製品(例如藥物包裝)去熱原。例如，去熱原可包括加熱玻璃容器達約250℃至約380℃，計約30秒至約72小時，包括、但不限於20分鐘、30分鐘、40分鐘、1小時、2小時、4小時、8小時、12小時、24小時、48小時和72小時。熱處理後，使玻璃容器冷卻至室溫。常用於製藥產業的習知去熱原條件係以約250℃熱處理約30分鐘。然應理解若採行較高溫度，則可減少熱處理時間。所述塗覆玻璃容器可接觸高溫一段時間。所述高溫和加熱時間可或可不足以將玻璃容器去熱原。然應理解所述一些溫度和加熱時間足以將塗覆玻璃容器去熱原，例如所述塗覆玻璃容器。例如，所述塗覆玻璃容器可接觸約250℃、約260℃、約270℃、約280℃、約290℃、約300℃、約310℃、約320℃、約330℃、約340℃、約350℃、約360℃、約370℃、約380℃、約390℃或約400℃的溫度，計30分鐘。當瞭解去熱原製程可具有除30分鐘外的時間，本文

通篇以30分鐘為去熱原溫度係為比較目的，例如接觸定義去熱原條件後的摩擦係數測試。

【0093】 在此所用凍乾條件（即冷凍乾燥）係指樣品填滿含蛋白質的液體，接著低溫冷凍（例如-100℃），然後在真空、如-15℃的溫度下水昇華一段時間（例如20小時）的製程。

【0094】 在此所用高壓滅菌條件係指在100℃下蒸汽清除樣品一段時間，例如10分鐘，然後為20分鐘停滯時間，其中樣品接觸121℃環境，再以121℃熱處理30分鐘。

【0095】 塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數（ μ ）比由相同玻璃組成形成的未塗覆玻璃容器表面的摩擦係數小。摩擦係數（ μ ）係定量測量二表面間摩擦，且為第一和第二表面的機械與化學性質（包括表面粗糙度）和環境條件（例如、但不限於溫度與溼度）的函數。在此，塗覆玻璃容器100的摩擦係數測量據報為第一玻璃容器外表面（外徑為約16.00 mm至約17.00 mm）與第二玻璃容器外表面間的摩擦係數，第二玻璃容器實質同於第一玻璃容器，其中第一和第二玻璃容器具有相同主體和相同塗層組成（施用時），並在製造前、製造期間及製造後接觸相同環境。除非另行指明，否則摩擦係數係指所述在30牛頓（N）正向負載下測量小玻璃瓶上測試工模的最大摩擦係數。然應理解在特定施加負載下呈現最大摩擦係數的塗覆玻璃容器在較小負載下亦呈現相同或更佳（即較小）的最大摩擦係數。例如，若在施加50 N負載下，塗

覆玻璃容器的最大摩擦係數為0.5或以下，則在施加25 N負載下，塗覆玻璃容器的最大摩擦係數亦為0.5或以下。為測量最大摩擦係數，將排除測試開始處或附近的局部最大值，因為測試開始處或附近的最大值代表靜態摩擦係數。如本文實施例所述，測量摩擦係數，其中容器彼此的相對速度為約0.67 mm/秒。

【0096】 在所述實施例中，利用小玻璃瓶上測試工模測量玻璃容器（塗覆與未塗覆）的摩擦係數。測試工模200繪示於第3圖。相同設備亦可用於測量設在工模上的二玻璃容器間的磨擦力。小玻璃瓶上測試工模200包含第一夾具212和第二夾具222，並排列成十字構造（即互相垂直）。第一夾具212包含第一固定臂214附接至第一基底216。第一固定臂214附接至第一玻璃容器210，及保持第一玻璃容器210相對第一夾具212固定不動。同樣地，第二夾具222包含第二固定臂224附接至第二基底226。第二固定臂224附接至第二玻璃容器220，及使之保持相對第二夾具222固定不動。第一玻璃容器210置於第一夾具212，第二玻璃容器220置於第二夾具222，使第一玻璃容器210的長軸與第二玻璃容器220的長軸彼此夾約90度且在x-y軸定義的水平面上。

【0097】 第一玻璃容器210設成在接觸點230接觸第二玻璃容器220。正向力朝垂直x-y軸定義的水平面的方向施加。正向力可藉由靜重或施加至第二夾具222的其他力施加至固定第一夾具212。例如，重量可置於第二基底

226，第一基底216可放在穩定表面，藉以在接觸點230的第一玻璃容器210與第二玻璃容器220間誘發可測力。或者，可利用機械設備施力，例如UMT（通用機械測試器）機台。

【0098】第一夾具212或第二夾具222可朝與第一玻璃容器210和第二玻璃容器220的長軸夾45度的方向彼此相對移動。例如，第一夾具212可保持固定不動，第二夾具222可移動使第二玻璃容器220朝x軸方向移動越過第一玻璃容器210。類似裝配描述於R. L. De Rosa等人的文章「“Scratch Resistant Polyimide Coatings for Alumino Silicate Glass surfaces” in The Journal of Adhesion, 78: 113-127, 2002」。為測量摩擦係數，利用載重計測量移動第二夾具222所需的力和施加至第一與第二玻璃容器210、220的正向力，摩擦係數計算為摩擦力與正向力的商。工模在25℃與50%相對溼度的環境下操作。

【0099】在所述實施例中，依上述小玻璃瓶上工模測定，相較於類塗覆玻璃容器，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數為小於或等於約0.7。在其他實施例中，摩擦係數為小於或等於約0.6或甚至小於或等於約0.5。在一些實施例中，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數為小於或等於約0.4或甚至小於或等於約0.3。摩擦係數小於或等於約0.7的塗覆玻璃容器通常具有改善抗摩擦損壞

性，因此具有改善機械性質。例如，習知玻璃容器（無塗層）的摩擦係數大於0.7。

【0100】 在所述一些實施例中，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數比由相同玻璃組成形成的未塗覆玻璃容器表面的摩擦係數小至少20%。例如，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數可比由相同玻璃組成形成的未塗覆玻璃容器表面的摩擦係數小至少20%、小至少25%、小至少30%、小至少40%或甚至小至少50%。

【0101】 在一些實施例中，接觸約250℃、約260℃、約270℃、約280℃、約290℃、約300℃、約310℃、約320℃、約330℃、約340℃、約350℃、約360℃、約370℃、約380℃、約390℃或約400℃的溫度，計30分鐘後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數為小於或等於約0.7。在其他實施例中，接觸約250℃、約260℃、約270℃、約280℃、約290℃、約300℃、約310℃、約320℃、約330℃、約340℃、約350℃、約360℃、約370℃、約380℃、約390℃或約400℃的溫度，計30分鐘後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數為小於或等於約0.7（即小於或等於約0.6、小於或等於約0.5、小於或等於約0.4或甚至小於或等於約0.3）。在一些實施例中，接觸約250℃（或約260℃）的溫度，計30分鐘後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數增加不超過約30%。在其他實施例中，接觸約250℃、約260℃、約270℃、約280℃、約290℃、約300℃、約310℃、約

320℃、約330℃、約340℃、約350℃、約360℃、約370℃、約380℃、約390℃或約400℃的溫度，計30分鐘後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數增加不超過約30%（即約25%、約20%、約15%或甚至約10%）。在其他實施例中，接觸約250℃、約260℃、約270℃、約280℃、約290℃、約300℃、約310℃、約320℃、約330℃、約340℃、約350℃、約360℃、約370℃、約380℃、約390℃或約400℃的溫度，計30分鐘後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數增加不超過約0.5（即約0.45、約0.4、約0.35、約0.3、約0.25、約0.2、約0.15、約0.1或甚至約0.05）。在一些實施例中，接觸約250℃、約260℃、約270℃、約280℃、約290℃、約300℃、約310℃、約320℃、約330℃、約340℃、約350℃、約360℃、約370℃、約380℃、約390℃或約400℃的溫度，計30分鐘後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數一點亦沒增加。

【0102】 在一些實施例中，在約70℃下浸入水浴，計10分鐘後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數為小於或等於約0.7。在其他實施例中，在約70℃下浸入水浴，計5分鐘、10分鐘、20分鐘、30分鐘、40分鐘、50分鐘或甚至1小時後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數為小於或等於約0.7（即小於或等於約0.6、小於或等於約0.5、小於或等於約0.4或甚至小於或等於約0.3）。在一些實施例中，在約70℃下浸入水浴，計10

分鐘後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數增加不超過約30%。在其他實施例中，在約70℃下浸入水浴，計5分鐘、10分鐘、20分鐘、30分鐘、40分鐘、50分鐘或甚至1小時後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數增加不超過約30%（即約25%、約20%、約15%或甚至約10%）。在一些實施例中，在約70℃下浸入水浴，計5分鐘、10分鐘、20分鐘、30分鐘、40分鐘、50分鐘或甚至1小時後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數一點亦沒增加。

【0103】 在一些實施例中，接觸凍乾條件後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數為小於或等於約0.7。在其他實施例中，接觸凍乾條件後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數為小於或等於約0.7（即小於或等於約0.6、小於或等於約0.5、小於或等於約0.4或甚至小於或等於約0.3）。在一些實施例中，接觸凍乾條件後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數增加不超過約30%。在其他實施例中，接觸凍乾條件後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數增加不超過約30%（即約25%、約20%、約15%或甚至約10%）。在一些實施例中，接觸凍乾條件後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數一點亦沒增加。

【0104】 在一些實施例中，接觸高壓滅菌條件後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數為小於或等於約0.7。在其他實施例中，接觸高壓滅菌條件後，塗覆玻璃

容器具有塗層部分的摩擦係數為小於或等於約0.7（即小於或等於約0.6、小於或等於約0.5、小於或等於約0.4或甚至小於或等於約0.3）。在一些實施例中，接觸高壓滅菌條件後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數增加不超過約30%。在其他實施例中，接觸高壓滅菌條件後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數增加不超過約30%（即約25%、約20%、約15%或甚至約10%）。在一些實施例中，接觸高壓滅菌條件後，塗覆玻璃容器具有塗層部分的摩擦係數一點亦沒增加。

【0105】 所述塗覆玻璃容器具有水平壓縮強度。如所述，水平壓縮強度係藉由把塗覆玻璃容器100水平放在二平行平臺板間測量，平臺板定向平行玻璃容器的長軸。機械負載接著施加至塗覆玻璃容器100，其中平臺板在垂直玻璃容器長軸的方向。放到平臺板前，用2吋帶纏繞玻璃容器，及切掉端部或圍繞容器底部交疊。容器接著置於索引卡內，索引卡釘在試樣周圍。小玻璃瓶壓縮負載率為0.5吋/分鐘，此意味著平臺板以0.5吋/分鐘的速率朝彼此移動。在 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 與 $50\% \pm 5\%$ 相對溼度下測量水平壓縮強度。在一些實施例中，期在凍乾後的1小時內（且不超過24小時）進行水平壓縮測試，以模擬藥物填充線條件。水平壓縮強度乃失效負載測量，水平壓縮強度測量可假定為選定正向壓縮負載下的失效機率。在此，在至少50%的樣品中，當玻璃容器受水平壓縮而破裂時即發生失效。故就一組樣本提供水平壓縮。在一些實施例中，塗

覆玻璃容器的水平壓縮強度比未塗覆小玻璃瓶大至少10%、20%或30%。

【0106】 現參照第1圖及第3圖，亦可對磨損玻璃容器進行水平壓縮強度測量。特定言之，測試工模200的操作可在塗覆玻璃容器外表面122產生破壞，例如表面刮痕或磨損，此會減弱塗覆玻璃容器100的強度。玻璃容器接著經上述水平壓縮程序處理，其中容器放在二平臺板間，且刮痕指向外平行平臺板。刮痕可以小玻璃瓶上工模施加的選定正向壓力和刮痕長度特徵化。除非另行指明，否則用於水平壓縮程序的磨損玻璃容器的刮痕特徵在於以30 N正向負載產生20 mm的刮痕長度。期刮痕相對平臺板的角度為90度±5度。

【0107】 熱處理後，評估塗覆玻璃容器的水平壓縮強度。熱處理可接觸約250℃、約260℃、約270℃、約280℃、約290℃、約300℃、約310℃、約320℃、約330℃、約340℃、約350℃、約360℃、約370℃、約380℃、約390℃或約400℃的溫度，計30分鐘。在一些實施例中，接觸熱處理後，例如上述熱處理，塗覆玻璃容器的水平壓縮強度降低不超過約20%、30%或甚至40%，接著如上述般磨損。在一實施例中，接觸約250℃、約260℃、約270℃、約280℃、約290℃、約300℃、約310℃、約320℃、約330℃、約340℃、約350℃、約360℃、約370℃、約380℃、約390℃或約400℃的

熱處理，計30分鐘後，塗覆玻璃容器的水平壓縮強度降低不超過約20%，然後加以磨損。

【0108】加熱達至少250℃（或260℃或280℃或300℃），計30分鐘後，所述塗覆玻璃製品呈熱穩定。在此所用「熱穩定」一詞意指接觸高溫後，施用於玻璃製品的塗層在玻璃製品表面仍實質完整無損，故接觸後，塗覆玻璃製品的機械性質僅受最小影響（若有），特定言之為摩擦係數和水平壓縮強度。此表示塗層在高溫接觸後仍附著玻璃表面，並繼續保護玻璃製品免遭機械損傷，例如磨損、撞擊等。

【0109】在所述實施例中，若加熱達特定溫度並維持此溫度特定時間後，塗覆玻璃製品符合摩擦係數標準和水平壓縮強度標準，則塗覆玻璃製品視為熱穩定。為測定是否符合摩擦係數標準，利用第3圖所示測試工模與30 N施加負載，測定第一塗覆玻璃製品在剛接收條件下（即任何熱接觸前）的摩擦係數。第二塗覆玻璃製品（即玻璃組成與塗層組成和第一塗覆玻璃製品一樣的玻璃製品）在規定條件下熱接觸及冷卻至室溫。隨後，利用第3圖所示測試工模，用30 N施加負載磨損塗覆玻璃製品而產生長度約20 mm的磨損（即「刮痕」），以測定第二塗覆玻璃製品的摩擦係數。若第二塗覆玻璃製品的摩擦係數小於0.7，且第二玻璃製品磨損區域的玻璃表面不具任何可見損壞，則符合為測定塗層熱穩定性用的摩擦係數標準。在此所用「可見損壞」一詞意指以Nomarski或微分干涉對

比 (DIC) 光譜顯微鏡放大100倍與LED或鹵素光源觀察時，玻璃製品磨損區域的玻璃表面每0.5公分磨損區域長度含有少於六個玻璃裂縫。玻璃裂縫或玻璃龜裂的標準定義描述於 G. D. Quinn 的文章「“NIST Recommended Practice Guide: Fractography of Ceramics and Glasses,” NIST special publication 960-17 (2006)」。

【0110】為測定是否符合水平壓縮強度標準，以第3圖所示測試工模，在30 N負載下磨損第一塗覆玻璃製品而形成20 mm刮痕。第一塗覆玻璃製品接著經所述水平壓縮測試，及測定第一塗覆玻璃製品的保有強度。第二塗覆玻璃製品(即玻璃組成與塗層組成和第一塗覆玻璃製品一樣的玻璃製品)在規定條件下熱接觸及冷卻至室溫。隨後，以第3圖所示測試工模，在30 N負載下磨損第二塗覆玻璃製品。第二塗覆玻璃製品接著經所述水平壓縮測試，及測定第二塗覆玻璃製品的保有強度。若第二塗覆玻璃製品的保有強度降低相對第一塗覆玻璃製品不超過約20% (即失效負載減低不超過約20%)，則符合為測定塗層熱穩定性用的水平壓縮強度標準。

【0111】若塗覆玻璃容器接觸至少約250℃ (或260℃或280℃)，計至少約30分鐘後，符合摩擦係數標準和水平壓縮強度標準，則塗覆玻璃容器視為熱穩定(即塗覆玻璃容器在至少約250℃ (或260℃或280℃)下約30分鐘呈熱穩定)。亦可評估在約250℃ (或260℃或

280℃)至約400℃下的熱穩定性。例如，在一些實施例中，若符合在至少約270℃或甚至約280℃下約30分鐘的標準，則塗覆玻璃容器視為熱穩定。在其他實施例中，若符合在至少約290℃或甚至約300℃下約30分鐘的標準，則塗覆玻璃容器視為熱穩定。在進一步實施例中，若符合在至少約310℃或甚至約320℃下約30分鐘的標準，則塗覆玻璃容器視為熱穩定。在又一些其他實施例中，若符合在至少約330℃或甚至約340℃下約30分鐘的標準，則塗覆玻璃容器視為熱穩定。在再一些其他實施例中，若符合在至少約350℃或甚至約360℃下約30分鐘的標準，則塗覆玻璃容器視為熱穩定。在一些實施例中，若符合在至少約370℃或甚至約380℃下約30分鐘的標準，則塗覆玻璃容器視為熱穩定。在其他實施例中，若符合在至少約390℃或甚至約400℃下約30分鐘的標準，則塗覆玻璃容器視為熱穩定。

【0112】 所述塗覆玻璃容器亦可在一定溫度範圍呈熱穩定，意即塗覆玻璃容器符合此範圍內各溫度下的摩擦係數標準和水平壓縮強度標準而呈熱穩定。例如，在所述實施例中，塗覆玻璃容器在至少約250℃（或260℃或280℃）至低於或等於約400℃下呈熱穩定。在一些實施例中，塗覆玻璃容器在至少約250℃（或260℃或280℃）至約350℃下呈熱穩定。在一些其他實施例中，塗覆玻璃容器在至少約280℃至低於或等於約350℃下呈熱穩定。在又一些其他實施例中，塗覆玻璃容器在至少約

290℃至約340℃下呈熱穩定。在另一實施例中，塗覆玻璃容器在約300℃至約380℃的溫度範圍呈熱穩定。在又一實施例中，塗覆玻璃容器在約320℃至約360℃的溫度範圍呈熱穩定。

【0113】 所述塗覆玻璃容器具有四點彎曲強度。為測量玻璃容器的四點彎曲強度，玻璃管用於測量，玻璃管係塗覆玻璃容器100的前驅物。玻璃管的直徑和玻璃容器一樣，但不包括玻璃容器底或玻璃容器嘴（即管形成玻璃容器前）。玻璃管接著經四點彎曲應力測試，以誘發機械失效。測試係在50%相對溼度下進行，外部接觸構件相隔9”，內部接觸構件相隔3”，負載率為10毫米/分鐘。

【0114】 亦可對塗覆及磨損管進行四點彎曲應力測量。如磨損小玻璃瓶的水平壓縮強度測量所述，測試工模200的操作可在管表面產生磨損，例如表面刮痕，此會減弱管強度。玻璃管接著經四點彎曲應力測試，以誘發機械失效。測試係利用相隔9”的外部探針和相隔3”的內部接觸構件，在25℃與至少50%相對溼度下進行，負載率為10毫米/分鐘，同時管放置使刮痕在測試期間受張力作用。

【0115】 在一些實施例中，具有塗層的玻璃管磨損後的四點彎曲強度顯示機械強度比在相同條件下磨損的未塗覆玻璃管大平均至少10%、20%或甚至50%。

【0116】 在一些實施例中，用具30 N正向力的相同玻璃容器磨損塗覆玻璃容器100後，再用具30 N正向力的

相同玻璃容器磨損同樣位置，塗覆玻璃容器100的磨損區域的摩擦係數增加不超過約20%，或一點亦沒增加。在其他實施例中，用具30 N正向力的相同玻璃容器磨損塗覆玻璃容器100後，再用具30 N正向力的相同玻璃容器磨損同樣位置，塗覆玻璃容器100的磨損區域的摩擦係數增加不超過約15%或甚至10%，或一點亦沒增加。然塗覆玻璃容器100的所有實施例未必都顯示該等性質。

【0117】 利用光譜儀測量容器在400-700 nm波長範圍的光穿透率，以評估塗覆容器的透明度和顏色。測量乃進行以引導光束垂直容器壁，使光束通過塗層兩次，首先為進入容器，然後為離開。在一些實施例中，就約400 nm至約700 nm波長而言，穿過塗覆玻璃容器的光穿透率可大於或等於穿過未塗覆玻璃容器的光穿透率的約55%（通過兩個容器壁）。如所述，可於熱處理前或熱處理後測量光穿透率，例如所述熱處理。例如，就約400 nm至約700 nm的各波長而言，光穿透率可大於或等於穿過未塗覆玻璃容器的光穿透率的約55%。在其他實施例中，就約400 nm至約700 nm波長而言，穿過塗覆玻璃容器的光穿透率可大於或等於穿過未塗覆玻璃容器的光穿透率的約55%、約60%、約65%、約70%、約75%、約80%或甚至約90%。

【0118】 如所述，可於環境處理（例如所述熱處理）前或環境處理後測量光穿透率。例如，以約250℃、約260℃、約270℃、約280℃、約290℃、約300℃、約

310℃、約320℃、約330℃、約340℃、約350℃、約360℃、約370℃、約380℃、約390℃或約400℃熱處理30分鐘後、或接觸凍乾條件後或接觸高壓滅菌條件後，就約400 nm至約700 nm波長而言，穿過塗覆玻璃容器的光穿透率可大於或等於穿過未塗覆玻璃容器的光穿透率的約55%、約60%、約65%、約70%、約75%、約80%或甚至約90%。

【0119】接觸熱處理導致變黃可根據CIE 1931色空間，由x與y座標測量，例如第13圖所示，此將參照所述實例說明於後。去熱原條件後，x與y座標改變可證明塗覆玻璃製品變黃。

【0120】在一些實施例中，以任何角度觀察塗覆玻璃容器100時，肉眼看來為無色且透明。在一些其他實施例中，塗層120可具有可辨色調，例如當塗層120包含有色聚合物時。

【0121】在一些實施例中，塗覆玻璃容器100具有能接收附著標籤的塗層120。即，塗覆玻璃容器100可於塗覆表面接收附著標籤，使附著標籤牢牢附接。然並非所述塗覆玻璃容器100的所有實施例都需附接附著標籤的能力。

實例

【0122】各種具有塗層的玻璃容器實施例將以下列實例進一步闡明。實例本質上為說明之用，故不應理解成限定本發明的標的。

實例1

【0123】 用包含雙乙醯丙酮二異丙氧化物與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的塗層混合物塗佈小玻璃瓶的外表面，以形成包含TiO₂與聚亞醯胺的固體塗層。雙乙醯丙酮二異丙氧化鈦與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的重量比在不同樣品中各不相同。

【0124】 首先，小玻璃瓶由名為「Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability」的美國專利申請案第13/660,394號的表1的「組成E」玻璃組成形成。小玻璃瓶隨後在施用塗層前經離子交換強化，此描述於美國專利申請案第13/660,394號。小玻璃瓶的外徑為約16.00 mm。

【0125】 為製備塗層混合物，將部分TYZOR AA（75重量%備於IPA的雙乙醯丙酮二異丙氧化鈦溶液，此可購自SIGMA ALDRICH，參考編號：325252）和LARC-CP1（6FDA-4-BDAF聚亞醯胺，可購自NEXOLVE，參考編號：LARC-CP1）稱重到塑膠容器，及加入丙二醇甲醚乙酸酯（可購自SIGMA ALDRICH的DOWANOLTM PMA溶劑，參考編號：484431）達100毫升，以形成溶液。關閉容器並加以攪拌，直到6FDA-4-BDAF聚亞醯胺完全溶解。

【0126】 塗佈前，用去離子水洗滌待塗覆小玻璃瓶、用氮吹乾，最後接觸氧電漿清洗15秒。接著，用上述TYZOR AA與LARC-CP1聚亞醯胺混合物溶液浸塗小玻璃瓶。

抽拉速度固定為60公分/分鐘，以獲得約30 nm至40 nm的乾塗層厚度。隨後，把塗覆小玻璃瓶放入預熱爐，在360℃下固化15分鐘。

【0127】塗層混合物所含TYZOR AA與LARC-CP1聚亞醯胺比率因樣品而異。塗層混合物中的固體重量百分比（TYZOR AA與LARC-CP1聚亞醯胺）為1重量%、2重量%或3重量%，TYZOR AA與LARC-CP1比率較小的樣品具有1重量%的塗層混合物，TYZOR AA與LARC-CP1比率較大的樣品具有3重量%的塗層混合物。例如，為形成TYZOR AA與LARC-CP1聚亞醯胺重量比90/10並具2重量%的塗層混合物，乃結合2.4克的TYZOR AA與0.2克的LARC-CP1聚亞醯胺，接著加入丙二醇甲醚乙酸酯，以製成100毫升溶液。應注意在此實例中，添加2.4克TYZOR AA係因其含有75重量%的雙乙醯丙酮二異丙氧化鈦溶液備於IPA（使得TYZOR AA的實際固體組分為1.8克）。因此，添加固體（非溶劑）總重量為2.0克。就具3重量%固體的98/2樣品而言，將3.92克的TYZOR AA與0.06克的LARC-CP1納入100毫升塗層混合物。就具1重量%固體的50/50樣品而言，將0.66克的TYZOR AA與.5克的LARC-CP1納入100毫升塗層混合物。塗覆小玻璃瓶樣品製備成具有0/100、10/90、20/80、30/70、50/50、60/40、70/30、80/20、90/10、95/5、97/3、98/2、99/1、99.5/0.5和100/0的TYZOR AA與LARC-CP1聚亞

醯胺重量比。依據塗層混合物的 TYZOR AA 與 LARC-CP1 聚亞醯胺重量，並計及 TYZOR AA 中的部分雙乙醯丙酮二異丙氧化鈦在固化期間分解及排出（對塗層殘餘 TiO_2 無貢獻的 TYZOR AA 部分），測定塗層中的 TiO_2 重量分率。例如，雙乙醯丙酮二異丙氧化鈦完全轉化可假定轉化成 TiO_2 （雙乙醯丙酮二異丙氧化鈦前驅物反應物與 TiO_2 產物莫耳比為 1：1）。利用非晶氧化鈦和 LARC-CP1 聚亞醯胺的密度（分別為 3.75 克/立方公方和 1.54 克/立方公方），由重量分率計算各樣品的 TiO_2 體積分率。例如，90/10 樣品具有含 66.4 重量 % TiO_2 與 44.8 體積 % TiO_2 的塗層。實例 1 製備各樣品的 TiO_2 重量分率和 TiO_2 體積分率列於表 1。

【0128】藉由與本發明所述方法一致的製程，利用第 3 圖的測試工模和 30 N 負載，測試根據實例 1 製造樣品的 COF。對剛固化、以 320 °C 熱處理 5 小時後及以 335 °C 熱處理 16 小時後的樣品進行 COF 測試。在整個實例中，以 320 °C 熱處理 5 小時或以 335 °C 熱處理 16 小時代表加熱去熱原實施例。表 1 列出實例 1 的各樣品塗覆小玻璃瓶在固化後或所述去熱原條件後的平均 COF 和最大 COF。應理解去熱原的小玻璃瓶在去熱原前亦經固化。又在表 1 中，去熱原條件標為「無」相當於剛固化的塗覆小玻璃瓶。此外，在 COF 測試後，目視檢查樣品，以測定玻璃是否受到適當保護。表 1 標為「玻璃保護」的欄係指是否有可見玻璃龜裂、可見磨耗痕跡或二者。在整個實例中，「否」

代表有可見玻璃龜裂、磨耗痕跡或二者，「是」代表無可見玻璃龜裂且無可見磨耗痕跡。

【0129】此外，實例1的不同樣品的COF資料繪示於第6A圖至第6N圖。第6A圖至第6N圖分別圖示測試全程測量的摩擦係數，另顯示COF測試後的磨損小玻璃瓶圖像。特定言之，第6A圖至第6N圖（和所有其他圖示摩擦係數測試的類似圖，即第7A圖至第7L圖、第11圖、第12圖、第14圖、第15圖及第17圖）分別圖示摩擦係數（y軸）與遍及20毫米拖曳長度的測量點（x軸）（即x軸為長度測量）。由此可知，玻璃龜裂和可見損壞有時係因COF增加所致。表2列出實例1的哪些樣品對應第6A圖至第6N圖。第6A圖至第6N圖圖示未去熱原COF測試的COF資料（固化後），此如下所述。

表 1

TYZOR AA 與 LARC-CP 1 重量比	TiO ₂ 重量 %	TiO ₂ 體積 %	塗層混合物中的 TYZOR AA 與 LARC-CP1 重量 %	去熱原	COF（平 均/最大 值）	玻璃 保護
0/100	0	0	1	無	0.26/0.38	否
				320℃，計 5 小時	0.25/0.42	否
				335℃，計 16 小時	0.21/0.35	否
10/90	2.4	1	1	無	0.25/0.35	否
				320℃，計 5 小時	0.28/0.43	否
				335℃，計 16 小時	0.36/0.53	否
20/80	5.2	2.25	1	無	0.25/0.38	否
				320℃，計 5 小時	0.36/0.56	否
				335℃，計 16 小時	0.36/0.55	否
30/70	8.6	14.9	1	無	0.25/0.30	否
				320℃，計 5 小時	0.26/0.50	否
				335℃，計 16 小時	0.44/0.57	否
50/50	18	8.25	1	無	0.32/0.48	否
				320℃，計 5 小時	0.26/0.37	否

				335℃，計 16 小時	0.25/0.39	否
60/40	24.8	11.9	2	無	0.32/0.38	否
				320℃，計 5 小時	0.33/0.34	是
				335℃，計 16 小時	0.35/0.37	否
70/30	33.85	17.35	2	無	0.32/0.35	是
				320℃，計 5 小時	0.33/0.34	是
				335℃，計 16 小時	0.37/0.40	是
80/20	46.7	26.5	2	無	0.35/0.36	是
				320℃，計 5 小時	0.37/0.38	是
				335℃，計 16 小時	0.40/0.42	是
90/10	66.4	44.8	2	無	0.37/0.39	是
				320℃，計 5 小時	0.37/0.41	是
				335℃，計 16 小時	0.38/0.47	是
95/5	80.6	63.1	3	無	0.34/0.42	是
				320℃，計 5 小時	0.32/0.33	是
				335℃，計 16 小時	0.30/0.32	是
97/3	87.6	74.4	3	無	0.29/0.31	是
				320℃，計 5 小時	0.29/0.30	是
				335℃，計 16 小時	0.27/0.28	是
98/2	91.5	81.5	3	無	0.28/0.30	是
				320℃，計 5 小時	0.28/0.30	是
				335℃，計 16 小時	0.20/0.30	是
99/1	95.6	89.7	3	無	0.31/0.32	否
				320℃，計 5 小時	0.49/1.1	否
				335℃，計 16 小時	0.20/0.35	否
99.5/0.5	97.75	94.7	3	無	0.39/0.49	否
				320℃，計 5 小時	0.28/0.38	否
				335℃，計 16 小時	0.21/0.35	否
100/0	100	100	3	無	>>1	否
				320℃，計 5 小時	>>1	否
				335℃，計 16 小時	>>1	否

表 2

圖號	TYZOR AA與LARC-CP1重量比
6A	0/100
6B	10/90
6C	20/80
6D	30/70
6E	50/50
6F	60/40
6G	70/30
6H	80/20
6I	90/10
6J	95/5

6K	97/3
6L	98/2
6M	99/1
6N	99.5/0.5

【0130】從收集資料可知，TYZOR AA 與 LARC-CP1 重量比為 0/100、10/90、20/80、30/70、50/50、99/1 和 99.5/0.5 的樣品未能適當保護玻璃。此外，100/0（純 TiO_2 ）的 COF 遠大於 1。

【0131】90/10 樣品在小玻璃瓶間接觸測試中具低摩擦係數（ $\text{COF} < 0.50$ ），且不論施加的去熱原條件（在 320°C 下 5 小時或在 335°C 下 16 小時）皆有良好的玻璃保護。第 8 圖的右側圖像顯示處於剛固化狀態並經 COF 測試後的 90/10 磨損塗覆小玻璃瓶。第 10 圖的左側圖像分別顯示剛固化、加熱達 320°C 計 5 小時後及加熱達 335°C 計 16 小時後的 90/10 磨損塗覆小玻璃瓶。此外，第 11 圖圖示 90/10 樣品於剛固化（503）、加熱達 320°C 計 5 小時後（501）及加熱達 335°C 計 16 小時後（502）的 COF 資料。此外，90/10 塗層施用於矽晶圓上，依橢圓儀測定折射率為 1.73。此折射率完全符合塗層中形成 TiO_2 的假設。

【0132】固化後，塗覆 90/10 比的小玻璃瓶沒有可見顏色或霧度（無光散射）。第 13 圖圖示未塗覆小玻璃瓶（510）、塗覆 90/10 塗層並高壓滅菌的小玻璃瓶（513）、塗覆 90/10 並接觸 300°C 12 小時的小玻璃瓶（515）、塗覆 90/10 並接觸 335°C 16 小時的小玻璃瓶

(512) 和塗覆90/10並接觸320℃5小時的小玻璃瓶(514)的國際照明委員會(CIE) X與Y色座標。McAdams橢圓顯示即使在去熱原條件後，相對未塗覆小玻璃瓶的色差對肉眼來說係可忽略或完全偵測不到的。

【0133】此外，如下述，98/2樣品的COF為約0.3或以下。這說明非常少量聚亞醯胺聚合物存於金屬氧化物/聚亞醯胺混合材料可賦予低摩擦係數和有效玻璃保護。

【0134】50/50樣品甚至在剛固化狀態下亦出現許多裂縫。此比較實例說明當採用金屬氧化物分率太低時，無法好好保護玻璃表面。第8圖的左側圖像顯示處於剛固化狀態並經COF測試後的50/50磨損塗覆小玻璃瓶。此外，第12圖圖示50/50樣品於剛固化(507)、加熱達320℃計5小時後(508)及加熱達335℃計16小時後(506)的COF資料。

【0135】此外，第4圖圖示依所述實例1製備塗覆小玻璃瓶的水平壓縮強度結果。特定言之，第4圖圖示固化(右側，標記為「固化」)和去熱原(左側，標記為「CTS」)樣品的尖峰負載(x軸)與失效百分比圖。第4圖所示樣品的TYZOR AA與LARC-CP1比為90/10(如同2重量%備於乙酸正丙酯的溶液)。固化條件為360℃，計15分鐘，去熱原條件為320℃，計5小時。在第4圖中，固化(未去熱原)樣品未刮損，去熱原樣品則如所述以30 N負載刮損。如第4圖所示，刮損和去熱原樣品的水平壓縮強度相對未刮損、未去熱原樣品很少或沒有變化，此乃經

由熱處理及磨損而有良好玻璃保護的證明，此類似藥物填充線條件。

實例2

【0136】 用包含雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋅(IV)金屬氧化物前驅物與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的塗層混合物塗佈小玻璃瓶的外表面，以形成包含 ZrO_2 與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的固體塗層。雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋅(IV)與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的重量比在不同樣品中各不相同。

【0137】 首先，小玻璃瓶由名為「Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability」的美國專利申請案第13/660,394號的表1的「組成E」玻璃組成形成。小玻璃瓶隨後在施用塗層前經離子交換強化，此描述於美國專利申請案第13/660,394號。小玻璃瓶的外徑為約16.00 mm。

【0138】 為製備塗層混合物，將部分雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋅(IV)溶液(25重量%備於丁醇/甲苯混合物的溶液，可購自SIGMA ALDRICH，參考編號：771600)和LARC-CP1(6FDA-4-BDAF聚亞醯胺，可購自NEXOLVE，參考編號：LARC-CP1)稱重，及加入丙二醇甲醚乙酸酯(可購自SIGMA ALDRICH的DOWANOLTM PMA溶劑，參考編號：484431)達100

毫升，以形成溶液。關閉容器並加以攪拌，直到 L A R C - C P 1 聚亞醯胺完全溶解。

【0139】塗佈前，用去離子水洗滌待塗覆小玻璃瓶、用氮吹乾，最後接觸氧電漿清洗15秒。接著，用上述雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋅(IV)與L A R C - C P 1 聚亞醯胺混合物溶液浸塗小玻璃瓶。抽拉速度固定為10公分/分鐘，以獲得約30 nm至40 nm的乾塗層厚度。隨後，把塗覆小玻璃瓶放入預熱爐，在360℃下固化15分鐘。

【0140】改變塗層混合物所含雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋅(IV)溶液與L A R C - C P 1 聚亞醯胺量，其中塗層混合物中的固體重量百分比（雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋅(IV)與L A R C - C P 1 聚亞醯胺）為1重量%或2重量%，其中雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋅(IV)與L A R C - C P 1 比率較小的樣品具有1重量%的塗層混合物，比率較大者具有2重量%的塗層混合物。例如，為形成（雙-2,4-戊二酮酸）二丁氧化鋅(IV)與L A R C - C P 1 聚亞醯胺重量比50/50並具有2重量%固體，乃結合4克的（雙-2,4-戊二酮酸）二丁氧化鋅(IV)溶液（25重量%）與1克的L A R C - C P 1 聚亞醯胺，接著加入丙二醇甲醚乙酸酯，以製成100毫升溶液。因此，添加固體（非溶劑）總重量為2.0克。就70/30樣品而言，將5.6克的雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋅(IV)溶液與0.6克的L A R C - C P 1 納入100毫升塗層混合物。塗覆小玻璃瓶樣品製備成具有0/100、30/70、50/50、60/40、70/30、80/20、90/10和100/0

的雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋯(IV)與LARC-CP1聚亞醯胺重量比。依據塗層混合物的雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋯(IV)與LARC-CP1聚亞醯胺重量，並計及部分雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋯(IV)在固化期間分解及排出（部分雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋯(IV)）（此對塗層殘餘 ZrO_2 無貢獻），測定塗層中的 ZrO_2 重量分率。例如，假定反應係以雙-2,4-戊二酮酸二丁氧化鋯(IV)反應物與 ZrO_2 產物莫耳比1：1進行。利用非晶 ZrO_2 和LARC-CP1聚亞醯胺的密度（分別為4.85克/立方公方和1.54克/立方公方），由重量分率計算各樣品的 ZrO_2 體積分率。例如，50/50樣品具有含22重量% ZrO_2 與8.2體積% ZrO_2 的塗層。實例2製備各樣品的 ZrO_2 重量分率和 ZrO_2 體積分率列於表3。

【0141】藉由與本發明所述方法一致的製程，利用第3圖的測試工模和30 N負載，測試根據實例2製造樣品的COF。對剛固化、以320℃熱處理5小時後及以335℃熱處理16小時後的樣品進行COF測試。表3列出實例2的各樣品塗覆小玻璃瓶在固化後或所述去熱原條件後的平均COF和最大COF。應理解去熱原的小玻璃瓶在去熱原前亦經固化。又在表3中，去熱原條件標為「無」相當於剛固化的塗覆小玻璃瓶。此外，在COF測試後，目視檢查樣品，以測定玻璃是否受到適當保護。表3標為「玻璃保護」的欄係指是否有可見玻璃龜裂、可見磨耗痕跡或二者。

表3

ZrO ₂ 前驅物 與 LARC-CP1 重量比	ZrO ₂ 重量%	ZrO ₂ 體積%	塗層混合物中的 ZrO ₂ 前驅物 與 LARC-CP1 重量%	去熱原	COF (平 均/最大 值)	玻璃 保護
0/100	0	0	1	無	0.47/0.57	否
				320℃，計5小時	0.45/0.57	否
				335℃，計16小時	0.43/0.56	否
10/90	3	1	1	無	0.31/0.39	否
				320℃，計5小時	0.32/0.49	否
				335℃，計16小時	0.33/0.39	否
20/80	6.6	2.2	1	無	0.30/0.42	否
				320℃，計5小時	0.35/0.44	否
				335℃，計16小時	0.37/0.46	否
30/70	10.8	3.7	1	無	0.30/0.32	否
				320℃，計5小時	0.38/0.58	否
				335℃，計16小時	0.38/0.48	否
40/60	15.5	5.6	1	無	0.35/0.42	否
				320℃，計5小時	0.36/0.46	否
				335℃，計16小時	0.40/0.51	否
50/50	22	8.2	2	無	0.40/0.43	是
				320℃，計5小時	0.43/0.49	是
				335℃，計16小時	0.45/0.48	是
60/40	29.8	11.8	2	無	0.42/0.43	是
				320℃，計5小時	0.42/0.47	是
				335℃，計16小時	0.47/0.49	是
70/30	39.8	17.3	2	無	0.44/0.47	是
				320℃，計5小時	0.46/0.47	是
				335℃，計16小時	0.35/0.37	否
80/20	53	26.4	2	無	0.39/0.41	是
				320℃，計5小時	0.39/0.40	是
				335℃，計16小時	0.34/0.37	否
90/10	71.8	44.7	2	無	0.35/0.36	是
				320℃，計5小時	0.34/0.35	是
				335℃，計16小時	0.34/0.38	否
100/0	100	100	2	無	>>1	否
				320℃，計5小時	>>1	否
				335℃，計16小時	>>1	否

【0142】塗覆50/50塗層混合物的小玻璃瓶沒有可見顏色或霧度。不論施加的去熱原條件，塗層具有低摩擦係數（COF<0.50）和良好玻璃保護。第14圖圖示50/50樣品於剛固化（532）、加熱達320℃計5小時後（530）

及加熱達335℃計16小時後(531)的COF資料。第16圖的左側圖像顯示剛固化、加熱達320℃計5小時後及加熱達335℃計16小時後的50/50磨損塗覆小玻璃瓶。

【0143】 COF測試後，塗覆70/30塗層的小玻璃瓶接觸335℃16小時後具有可見刮損。第15圖圖示50/50樣品於剛固化(542)、加熱達320℃計5小時後(541)及加熱達335℃計16小時後(540)的COF資料。第16圖的右側圖像顯示剛固化、加熱達320℃計5小時後及加熱達335℃計16小時後的70/30磨損塗覆小玻璃瓶。

實例3

【0144】 用包含丁氧化鈦(IV)聚合物與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的塗層混合物塗佈小玻璃瓶的外表面，以形成包含TiO₂與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的固體塗層。丁氧化鈦(IV)聚合物與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的重量比為90/10。塗層含有67.5重量%和46.3體積%的TiO₂。

【0145】 首先，小玻璃瓶由名稱為「Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability」的美國專利申請案第13/660,394號的表1的「組成E」玻璃組成形成。小玻璃瓶隨後在施用塗層前經離子交換強化，此描述於美國專利申請案第13/660,394號。小玻璃瓶的外徑為約16.00 mm。

【0146】 為製備塗層混合物，將1.8克的丁氧化鈦(IV)聚合物(100重量%，可購自SIGMA ALDRICH，參考編號：510718)和0.2克的LARC-CP1(6FDA-4-BDAF聚亞醯胺，可購自NEXOLVE，參考編號：LARC-CP1)稱重到塑膠容器，及加入丙二醇甲醚乙酸酯(可購自SIGMA ALDRICH的DOWANOL™ PMA溶劑，參考編號：484431)達100毫升，以形成塗層混合物。關閉容器並加以攪拌，直到LARC-CP1聚亞醯胺完全溶解。

【0147】 塗佈前，用去離子水洗滌待塗覆小玻璃瓶、用氮吹乾，最後接觸氧電漿清洗15秒。接著，用上述丁氧化鈦(IV)聚合物與LARC-CP1聚亞醯胺混合物溶液浸塗小玻璃瓶。抽拉速度固定為60公分/分鐘，以獲得約30 nm至40 nm的乾塗層厚度。隨後，把塗覆小玻璃瓶放入預熱爐，在360℃下固化15分鐘。

【0148】 藉由與本發明所述方法一致的製程，利用第3圖的測試工模和30 N負載，測試實例3的塗覆小玻璃瓶的COF。對剛固化、以320℃熱處理5小時後及以335℃熱處理16小時後的樣品進行COF測試。

【0149】 實例3的塗覆小玻璃瓶在360℃下固化15分鐘後的平均/最大COF為0.27/0.28，在320℃下去熱原5小時後為0.28/0.29，在335℃下去熱原16小時後為0.25/0.26。此實例說明聚合鈦酸鹽可用於實踐所述方法。

實例4

【0150】 用包含二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的塗層混合物塗佈小玻璃瓶的外表面，以形成包含 Al_2O_3 與聚亞醯胺的固體塗層。二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的重量比在不同樣品中各不相同。此實例說明四配位鋁酸鹽可用於實踐所述方法。

【0151】 首先，小玻璃瓶由名稱為「Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability」的美國專利申請案第13/660,394號的表1的「組成E」玻璃組形成。小玻璃瓶隨後在施用塗層前經離子交換強化，此描述於美國專利申請案第13/660,394號。小玻璃瓶的外徑為約16.00 mm。

【0152】 為製備塗層混合物，將部分二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物（可購自ALFA AESAR，參考編號：89350）和LARC-CP1（6FDA-4-BDAF聚亞醯胺，可購自NEXOLVE，參考編號：LARC-CP1）稱重到塑膠容器，及加入丙二醇甲醚乙酸酯（可購自SIGMA ALDRICH的DOWANOLTM PMA溶劑，參考編號：484431）達100毫升，以形成溶液。關閉容器並加以攪拌，直到6FDA-4-BDAF聚亞醯胺完全溶解。

【0153】 塗佈前，用去離子水洗滌待塗覆小玻璃瓶、用氮吹乾，最後接觸氧電漿清洗15秒。接著，用上述二異

丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物與LARC-CP1聚亞醯胺混合物溶液浸塗小玻璃瓶。抽拉速度固定為60公分/分鐘，以獲得約30 nm至40 nm的乾塗層厚度。隨後，把塗覆小玻璃瓶放入預熱爐，在360℃下固化15分鐘。

【0154】塗層混合物所含二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物與LARC-CP1聚亞醯胺比率因樣品而異。塗層混合物中的固體重量百分比(二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物與LARC-CP1聚亞醯胺)為1重量%、3重量%、4重量%或5重量%，其中二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物與LARC-CP1比率較小的樣品具有1重量%的塗層混合物，二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物與LARC-CP1比率較大者具有較高重量%的塗層混合物。例如，為形成二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物與LARC-CP1聚亞醯胺重量比95/5並具3重量%的塗層混合物，乃結合2.85克的二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物與0.15克的LARC-CP1聚亞醯胺，接著加入丙二醇甲醚乙酸酯，以製成100毫升溶液。塗覆小玻璃瓶樣品製備成具有0/100、10/90、20/80、30/70、50/50、60/40、70/30、80/20、90/10、95/5、97/3、98/2、99/1、99.5/0.5和100/0的二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物與LARC-CP1聚亞醯胺重量比。依據塗層混合物的二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物與LARC-CP1聚亞醯胺重量，並計及部分二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物在固化期間分解及排出(對塗層殘餘 Al_2O_3 無貢獻的二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物部

分)，測定塗層中的 Al_2O_3 重量分率。例如，假定二異丙氧化鋁乙醯乙酸酯螯合物反應物轉化成 Al_2O_3 產物的莫耳比為2：1。利用非晶氧化鋁和LARC-CP1聚亞醯胺的密度，由重量分率計算各樣品的 Al_2O_3 體積分率。

【0155】藉由與本發明所述方法一致的製程，利用第3圖的測試工模和30 N負載，測試根據實例4製造樣品的COF。對剛固化、以320℃熱處理5小時後及以335℃熱處理16小時後的樣品進行COF測試。表4列出實例4的各樣品塗覆小玻璃瓶在固化後或所述去熱原條件後的平均COF和最大COF。應理解去熱原的小玻璃瓶在去熱原前亦經固化。又在表4中，去熱原條件標為「無」相當於剛固化的塗覆小玻璃瓶。此外，在COF測試後，目視檢查樣品，以測定玻璃是否受到適當保護。表4標為「玻璃保護」的欄係指是否有可見玻璃龜裂、可見磨耗痕跡或二者。

【0156】此外，實例4的不同樣品的COF資料繪示於第7A圖至第7L圖。第7A圖至第7L圖分別圖示測試全程測量的摩擦係數，另顯示COF測試後的磨損小玻璃瓶圖像。由此可知，玻璃龜裂和可見損壞有時係因COF增加所致。表5列出實例4的哪些樣品對應第7A圖至第7L圖。第7A圖至第7L圖圖示未去熱原COF測試的COF資料（固化後）。

表4

Al ₂ O ₃ 前驅物與 LARC-CP1 重量比	Al ₂ O ₃ 重量 %	Al ₂ O ₃ 體積 %	溶液中的 Al ₂ O ₃ 前驅物與 LARC-CP1 重量%	去熱原	COF (平均/最大值)	玻璃保護
0/100	0	0	1	無	0.31/0.45	否
				320°C, 計 5 小時	0.14/0.24	否
				335°C, 計 16 小時	0.20/0.44	否
10/90	4	1.6	1	無	0.24/0.29	否
				320°C, 計 5 小時	0.26/0.45	否
				335°C, 計 16 小時	0.23/0.45	否
20/80	8.5	3.5	1	無	0.28/0.46	否
				320°C, 計 5 小時	0.24/0.36	否
				335°C, 計 16 小時	0.20/0.30	否
30/70	13.7	5.9	1	無	0.26/0.37	否
				320°C, 計 5 小時	0.34/0.51	否
				335°C, 計 16 小時	0.32/0.45	否
50/50	27.1	12.8	1	無	0.32/0.46	否
				320°C, 計 5 小時	0.35/0.45	否
				335°C, 計 16 小時	0.25/0.38	否
60/40	35.8	18	3	無	0.36/0.40	是
				320°C, 計 5 小時	0.28/0.42	是
				335°C, 計 16 小時	0.38/0.45	是
70/30	46.4	25.5	3	無	0.37/0.44	是
				320°C, 計 5 小時	0.42/0.44	是
				335°C, 計 16 小時	0.34/0.43	是
80/20	59.8	37	3	無	0.41/0.44	是
				320°C, 計 5 小時	0.39/0.44	是
				335°C, 計 16 小時	0.40/0.43	是
90/10	77	56.9	3	無	0.32/0.35	是
				320°C, 計 5 小時	0.31/0.33	是
				335°C, 計 16 小時	0.32/0.34	是
95/5	87.6	73.6	3	無	0.27/0.29	是
				320°C, 計 5 小時	0.29/0.30	是
				335°C, 計 16 小時	0.25/0.31	是
98/2	94.8	87.8	4	無	0.29/0.30	是
				320°C, 計 5 小時	0.28/0.30	是
				335°C, 計 16 小時	0.29/0.30	是
99/1	97.3	93.6	5	無	0.47/0.54	否
				320°C, 計 5 小時	>>1	否
				335°C, 計 16 小時	>>1	否
100/0	100	100	5	無	>>1	否
				320°C, 計 5 小時	>>1	否
				335°C, 計 16 小時	>>1	否

表 5

圖號	Al ₂ O ₃ 前驅物與LARC-CP1重量比
7A	0/100
7B	10/90
7C	20/80
7D	30/70
7E	50/50
7F	60/40
7G	70/30
7H	80/20
7I	90/10
7J	95/5
7K	98/2
7L	99/1

【0157】 從收集資料可知，二異丙氧化鋁與LARC-CP1重量比為0/100、30/70、50/50、99/1、99.5/0.5和100/0的樣品未能適當保護玻璃。此外，99/1和100/0（純Al₂O₃）去熱原後的COF遠大於1。

【0158】 95/5樣品在小玻璃瓶間接觸測試中具低摩擦係數（COF<0.50），且不論施加的去熱原條件（在320℃下5小時或在335℃下16小時）皆有良好玻璃保護。第9圖的右側圖像顯示處於剛固化狀態並經COF測試後的95/5磨損塗覆小玻璃瓶。第18圖的圖像顯示剛固化、加熱達320℃計5小時後及加熱達335℃計16小時後的95/5磨損塗覆小玻璃瓶。此外，第17圖圖示95/5樣品於剛固化（552）、加熱達320℃計5小時後（551）及加熱達335℃計16小時後（550）的COF資料。

比較實例1

【0159】 用包含三-二級丁氧化鋁與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的塗層混合物塗佈小玻璃瓶的外表面，以形成包

含 Al_2O_3 與聚亞醯胺的固體塗層。三-二級丁氧化鋁與 6FDA-4-BDAF 聚亞醯胺的重量比為 90/10。塗層含有 78.8 重量% 和 59.5 體積% 的 Al_2O_3 。

【0160】 首先，小玻璃瓶由名稱為「Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability」的美國專利申請案第 13/660,394 號的表 1 的「組成 E」玻璃組成形成。小玻璃瓶隨後在施用塗層前經離子交換強化，此描述於美國專利申請案第 13/660,394 號。小玻璃瓶的外徑為約 16.00 mm。

【0161】 為製備塗層混合物，將 1.8 克的三-二級丁氧化鋁（97 重量%，可購自 SIGMA ALDRICH，參考編號：201073）和 0.2 克的 LARC-CP1（6FDA-4-BDAF 聚亞醯胺，可購自 NEXOLVE，參考編號：LARC-CP1）稱重到塑膠容器，及加入丙二醇甲醚乙酸酯（可購自 SIGMA ALDRICH 的 DOWANOLTM PMA 溶劑，參考編號：484431）達 100 毫升，以形成塗層混合物。關閉容器並加以攪拌，直到 LARC-CP1 聚亞醯胺完全溶解。

【0162】 塗佈前，用去離子水洗滌待塗覆小玻璃瓶、用氮吹乾，最後接觸氧電漿清洗 15 秒。接著，用上述三-二級丁氧化鋁與 LARC-CP1 聚亞醯胺混合物溶液浸塗小玻璃瓶。抽拉速度固定為 60 公分/分鐘，以獲得約 30 nm 至 40 nm 的乾塗層厚度。隨後，把塗覆小玻璃瓶放入預熱爐，在 360 °C 下固化 15 分鐘。

【0163】藉由與本發明所述方法一致的製程，利用第3圖的測試工模和30 N負載，測試比較實例1的塗覆小玻璃瓶的COF。對剛固化、以320℃熱處理5小時後及以335℃熱處理16小時後的樣品進行COF測試。比較實例1的塗覆小玻璃瓶在360℃下固化15分鐘後的平均/最大COF為0.41/0.45，在320℃下去熱原5小時後為0.49/0.54，在335℃下去熱原16小時後為0.51/0.65。然在固化步驟後（剛固化），即便塗層在小玻璃瓶間接觸測試中具低摩擦係數（COF<0.50），玻璃保護防刮效果不佳且於玻璃基板偵測到一些裂縫。在320℃下去熱原5小時及在335℃下16小時後將觀察到更多損壞。

比較實例2

【0164】用包含矽酸四乙酯（TEOS）與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的塗層混合物塗佈小玻璃瓶的外表面，以形成包含SiO₂與聚亞醯胺的固體塗層。矽酸四乙酯與6FDA-4-BDAF聚亞醯胺的重量比為50/50。塗層含有22.38重量%和14.35體積%的SiO₂。

【0165】首先，小玻璃瓶由名稱為「Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability」的美國專利申請案第13/660,394號的表1的「組成E」玻璃組成形成。小玻璃瓶隨後在施用塗層前經離子交換強化，此描述於美國專

利申請案第13/660,394號。小玻璃瓶的外徑為約16.00 mm。

【0166】 為製備塗層混合物，將0.5克的TEOS（100重量%，可購自SIGMA ALDRICH，參考編號：333859）和0.5克的LARC-CP1（6FDA-4-BDAF聚亞醯胺，可購自NEXOLVE，參考編號：LARC-CP1）稱重到塑膠容器，及加入丙二醇甲醚乙酸酯（可購自SIGMA ALDRICH的DOWANOLTM PMA溶劑，參考編號：484431）達100毫升，以形成塗層混合物。關閉容器並加以攪拌，直到LARC-CP1聚亞醯胺完全溶解。

【0167】 塗佈前，用去離子水洗滌待塗覆小玻璃瓶、用氮吹乾，最後接觸氧電漿清洗15秒。接著，用上述TEOS與LARC-CP1聚亞醯胺混合物溶液浸塗小玻璃瓶。抽拉速度固定為10公分/分鐘，以獲得約30 nm至40 nm的乾塗層厚度。隨後，把塗覆小玻璃瓶放入預熱爐，在360℃下固化15分鐘。

【0168】 藉由與本發明所述方法一致的製程，利用第3圖的測試工模和30 N負載，測試比較實例2的塗覆小玻璃瓶的COF。對剛固化、以320℃熱處理5小時後及以335℃熱處理16小時後的樣品進行COF測試。比較實例2的塗覆小玻璃瓶在360℃下固化15分鐘後的平均/最大COF為0.30/0.43，在320℃下去熱原5小時後為大於1，在335℃下去熱原16小時後為大於1。COF測試後，可偵測到玻璃在固化及去熱原條件後有許多裂縫。

比較實例3

【0169】 使用23.5重量%、用甲醇稀釋的氨基丙基半矽氧烷水溶液（可購自ABC R，參考編號：AB127715）塗佈先前實例所述小玻璃瓶（以上述方式清洗及製備），以得2重量/體積%的半矽氧烷溶液。用半矽氧烷溶液浸塗小玻璃瓶，抽拉速度為80公分/分鐘，並以150℃乾燥8分鐘。第二PMDA-ODA塗層（可購自Sigma Aldrich的Kapton聚亞醯胺）施用於半矽氧烷塗層上面，此描述於Fadeev等人的美國專利公開案第2013/0171456號。特定言之，將1.16克的三乙胺加至10克的PMDA-ODA聚醯胺酸溶液（12.0重量%±0.5重量% [80% NMP/20%二甲苯]），使聚醯胺酸轉化成聚醯胺酸鹽。劇烈攪拌後，加入28.84克的甲醇，以形成3重量%的溶液。塗佈半矽氧烷後，利用噴塗方法，用0.5%備於甲醇的PMDA-ODA聚醯胺酸鹽塗覆小玻璃瓶。塗覆小玻璃瓶在360℃下固化15分鐘，及在320℃下接觸熱5小時和在335℃下16小時，以去熱原。以30 N正向負載在小玻璃瓶上刮損未去熱原（剛固化）與去熱原樣品。小玻璃瓶在小玻璃瓶間接觸測試中具有低摩擦係數和良好玻璃保護，但呈現黃色。第13圖圖示未塗覆小玻璃瓶（511）、塗覆比較實例3的塗層且剛固化的小玻璃瓶（518）、塗覆比較實例3的塗層並接觸300℃12小時的小玻璃瓶（516）、塗覆比較實例3的塗層並接觸335℃16小時的小玻璃瓶（517）和塗覆比較實例3的塗層並接

觸 320℃ 5 小時的小玻璃瓶 (519) 的 CIE XYZ 色座標。
M c A d a m s 橢圓顯示即使在去熱原條件前，肉眼仍可偵測到相對未塗覆小玻璃瓶的色差。

【0170】 現應理解具有所述低摩擦塗層的玻璃容器因施用低摩擦塗層而具改善抗機械破壞性，故玻璃容器具有增強機械耐久性。此性質使得玻璃容器非常適合用於各種應用，包括、但不限於藥物包裝材料。

【0171】 熟諳此技術者將明白在不脫離主張標的的精神和範圍內，當可對所述實施例作各種更動與潤飾。因此倘若該等更動與潤飾落在後附申請專利範圍的保護範圍與均等物內，則本說明書擬涵蓋所述各種實施例的更動與潤飾。

【符號說明】

【0172】

100 玻璃容器

102 玻璃主體

104 容器壁

106 內部容積

108、122 外表面

110 內表面

120 塗層

124 表面

200 測試工模

2 1 0 、 2 2 0 玻 璃 容 器

2 1 2 、 2 2 2 夾 具

2 1 4 、 2 2 4 固 定 臂

2 1 6 、 2 2 6 基 底

2 3 0 接 觸 點

5 0 1 - 5 0 3 、 5 0 6 - 5 0 8 、 5 3 0 - 5 3 2 、 5 4 0 - 5 4 2 、 5 5 0 - 5 5 2

D O F 資 料

5 1 0 - 5 1 9 色 座 標

【生物材料寄存】

【 0 1 7 3 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 1 7 4 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種藥物包裝，包含：

一玻璃容器，包含一第一表面和相對該第一表面的一第二表面，其中該第一表面係該玻璃容器的一外表面；及

一塗層，置於該玻璃容器的至少一部分的該第一表面上面，該塗層包含：

一或更多聚亞醯胺組成；及

一或更多金屬氧化物組成；

其中該一或更多聚亞醯胺組成和該一或更多金屬氧化物組成在該塗層中混合，且其中該一或更多金屬氧化物組成與該一或更多聚亞醯胺組成的一重量比為至少 55：45 且小於或等於 95：5。

【第2項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該一或更多金屬氧化物組成在該塗層中的一總量為約 20 重量%至約 95 重量%。

【第3項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該一或更多聚亞醯胺組成在該塗層中的一總量為約 5 重量%至約 80 重量%。

【第4項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該塗層中的一聚亞醯胺與金屬氧化物組合物包含該塗層的至少

約 50 重量 %。

【第5項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該一或更多金屬氧化物組成的至少一者為氧化鋯、氧化鋁或氧化鈦。

【第6項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該塗層具有 100 nm 或以下的一厚度。

【第7項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該一或更多聚亞醯胺組成被氟化。

【第8項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該塗層結合至該玻璃容器的至少一部分的該第一表面。

【第9項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該玻璃容器具有該塗層的該部分第一表面具有小於或等於約 0.7 的一摩擦係數。

【第10項】 如請求項 9 所述之藥物包裝，其中以至少約 250 °C 的一溫度熱處理 30 分鐘後，該玻璃容器具有該塗層的該部分第一表面保有小於或等於約 0.7 的該摩擦係數。

【第11項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中就約 400 nm 至約 700 nm 的每一波長而言，穿過該藥物包裝的一光穿透率為大於或等於穿透一未塗覆之藥物包裝的一光穿透率的約 55 %。

【第12項】 如請求項 11 所述之藥物包裝，其中以至少

約 250 °C 的一溫度熱處理 30 分鐘後，該藥物包裝保有就約 400 nm 至約 700 nm 的每一波長而言，穿過該藥物包裝的該光穿透率為大於或等於穿透該未塗覆之藥物包裝的該光穿透率的約 55 %。

【第 13 項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該一或更多金屬氧化物組成與該一或更多聚亞醯胺組成的一重量比為 90 : 10 至 95 : 5。

【第 14 項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該一或更多金屬氧化物組成與該一或更多聚亞醯胺組成的一重量比為 75 : 25 至 95 : 5。

【第 15 項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該塗層中的一聚亞醯胺與金屬氧化物組合物包含該塗層的至少約 90 重量 %。

【第 16 項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該塗層中的一聚亞醯胺與金屬氧化物組合物包含該塗層的至少約 95 重量 %。

【第 17 項】 如請求項 1 所述之藥物包裝，其中該塗層中的一聚亞醯胺與金屬氧化物組合物包含該塗層的至少約 99 重量 %。

【第 18 項】 一種製造藥物包裝的方法，該方法包含以下步驟：

沉積一塗層混合物至一玻璃容器的一外表面的一第一表面上，該塗層混合物包含：

一或更多金屬氧化物前驅物；及

一或更多聚合物組成、一或更多聚合物前驅物或二者；及

加熱該塗層混合物，以於該玻璃容器的該外表面形成一塗層，該塗層包含：

一或更多聚合物組成；及

一或更多金屬氧化物組成，其中該一或更多金屬氧化物組成與該一或更多聚合物組成的一重量比為 55 : 45 至 95 : 5。

【第19項】 如請求項 18 所述之方法，其中該至少一金屬氧化物前驅物選自鈦酸鹽、鋯酸鹽、鋁酸鋯、鋁酸鹽或上述物質的一水解物或寡聚物。

【第20項】 如請求項 18 所述之方法，其中該至少一金屬氧化物前驅物選自四原鈦酸鹽 (tetra-ortho-titanate)、六配位螯合鈦酸鹽、聚合鈦酸鹽或上述物質的一水解物或寡聚物。

【第21項】 如請求項 18 所述之方法，其中該至少一金屬氧化物前驅物係四原鈦酸鹽或上述物質的一水解物或寡聚物並選自四乙基原鈦酸鹽、四甲基原鈦酸鹽、四異丙基原鈦酸鹽、四戊基原鈦酸鹽、四辛基原鈦酸

鹽、十四基原鈦酸鹽(tetradodecyl orthotitanate)、四-2-乙基己基原鈦酸鹽、四苄基原鈦酸鹽、四環己基原鈦酸鹽、四苯基原鈦酸鹽、四乙氧基乙基原鈦酸鹽、四正丁基鈦酸鹽、肆(2-乙基己基)鈦酸鹽(tetrakis(2-ethylhexyl) titanate)、四- β -萘基原鈦酸鹽或上述物質的一水解物或寡聚物。

【第22項】 如請求項18所述之方法，其中該至少一金屬氧化物前驅物係一六配位螯合鈦酸鹽水解物或寡聚物並選自乙醯丙酮鈦、二異丙氧基雙(乙醯丙酮)鈦、乙醯丙酮鈦雙(戊烷-2,4-二酮-O,O')雙(烷醇)鈦、二異丙氧基雙乙基乙醯丙酮鈦、(三乙醇胺)異丙氧化鈦(IV)或上述物質的一水解物或寡聚物。

【第23項】 如請求項18所述之方法，其中該至少一金屬氧化物前驅物係一含銦金屬氧化物前驅物。

【第24項】 如請求項23所述之方法，其中該含銦金屬氧化物前驅物選自乙醯丙酮銦、四叔丁醇銦、六氟乙醯丙酮銦、環烷酸銦、丙醇銦、異丙醇銦、鋁酸銦、四(2,2-二烯丙氧基甲基)丁基二(二-十三基)磷酸銦(tetra (2,2 diallyloxymethyl)butyl, di(ditridecyl)phosphito zirconate)、新戊基(二烯丙基)氧基三新癸醯基銦酸鹽、新戊基(二烯丙

基)氧基三(十二基)苯磺鹽基鋅酸鹽、新戊基(二烯丙基)氧基三(二辛基)磷酸鋅、新戊基(二烯丙基)氧基三(二辛基)焦磷酸鋅、新戊基(二烯丙基)氧基三(N-伸乙基二氨基)乙基鋅酸鹽、新戊基(二烯丙基)氧基三(間氨基)苯基鋅酸鹽、新戊基(二烯丙基)氧基三甲基丙烯鹽基鋅酸鹽、新戊基(二烯丙基)氧基三丙烯鹽基鋅酸鹽、二新戊基(二烯丙基)氧基二對氨基苯甲鹽基鋅酸鹽、二新戊基(二烯丙基)氧基二(3-巰基)丙酸鋅酸鹽或上述物質的一水解物或寡聚物。

【第25項】 如請求項18所述之方法，其中該至少一金屬氧化物前驅物係一四配位鋁酸鹽金屬氧化物前驅物。

【第26項】 一種藥物包裝，包含：

一玻璃容器，包含一第一表面和相對該第一表面的一第二表面，其中該第一表面係該玻璃容器的一外表面；及

一塗層，置於該玻璃容器的至少一部分的該第一表面上面，該塗層包含：

一或更多聚合物組成；及

一或更多金屬氧化物組成；

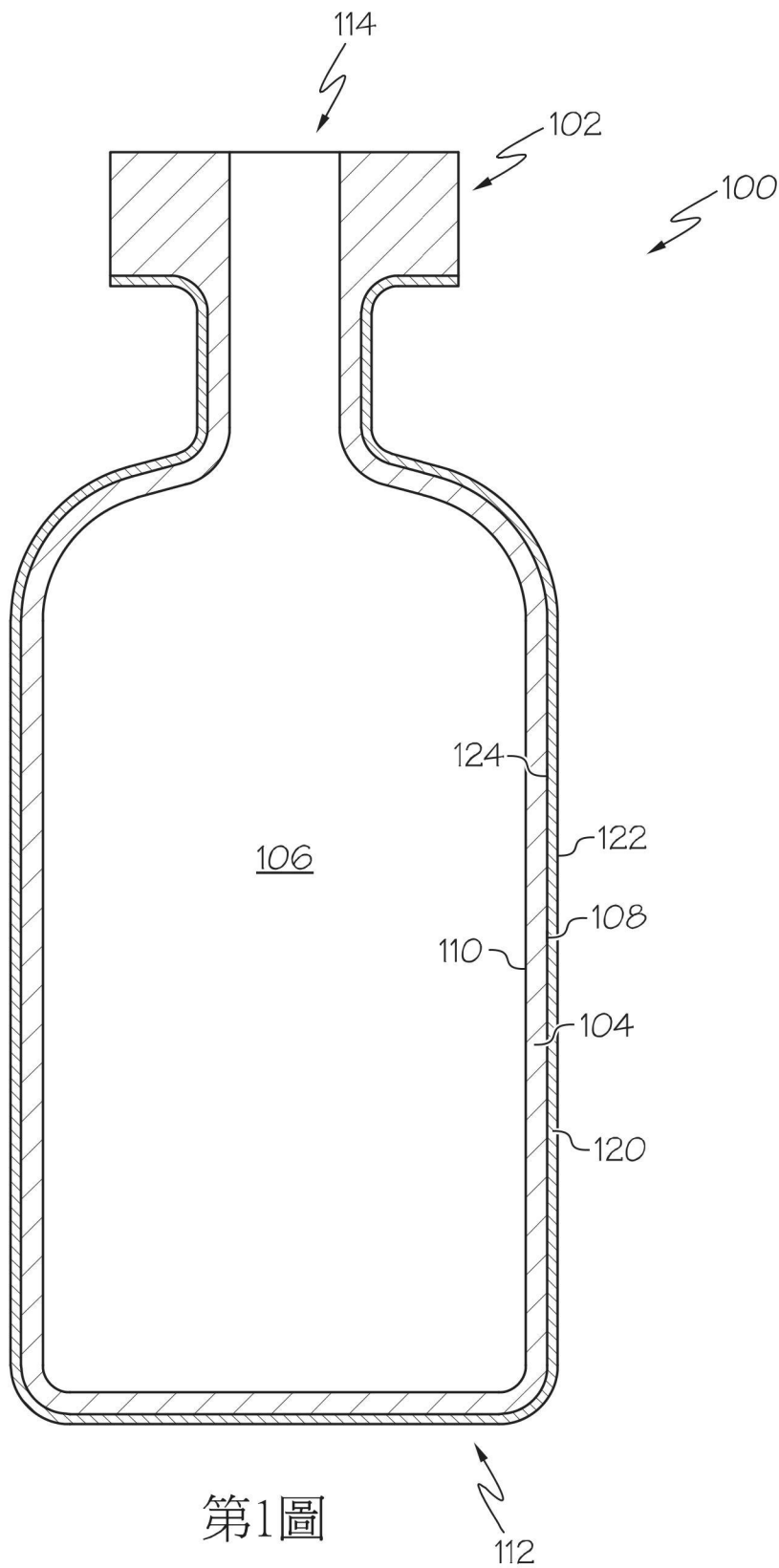
其中該一或更多聚合物組成和該一或更多金屬氧化物組成在該塗層中混合；

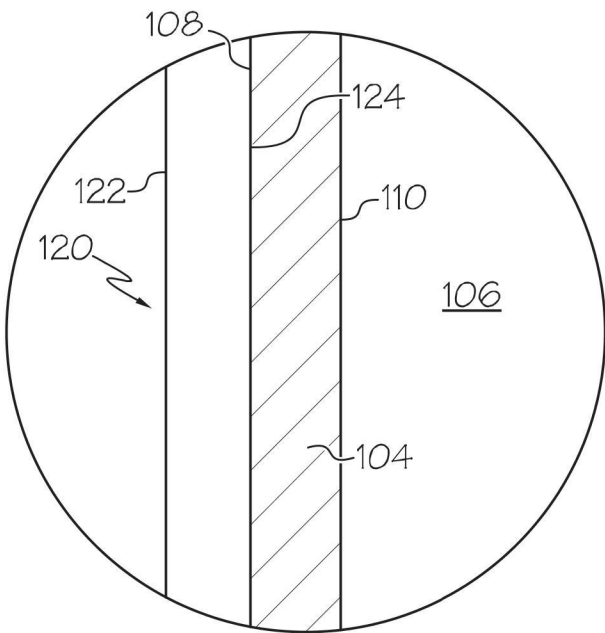
其中該一或更多金屬氧化物組成與該一或更多聚合物組成的一重量比為至少 55 : 45 且小於或等於 95 : 5 ; 及

其中該塗層中的一聚合物與金屬氧化物組合物包含該塗層的至少約 95 重量 % 。

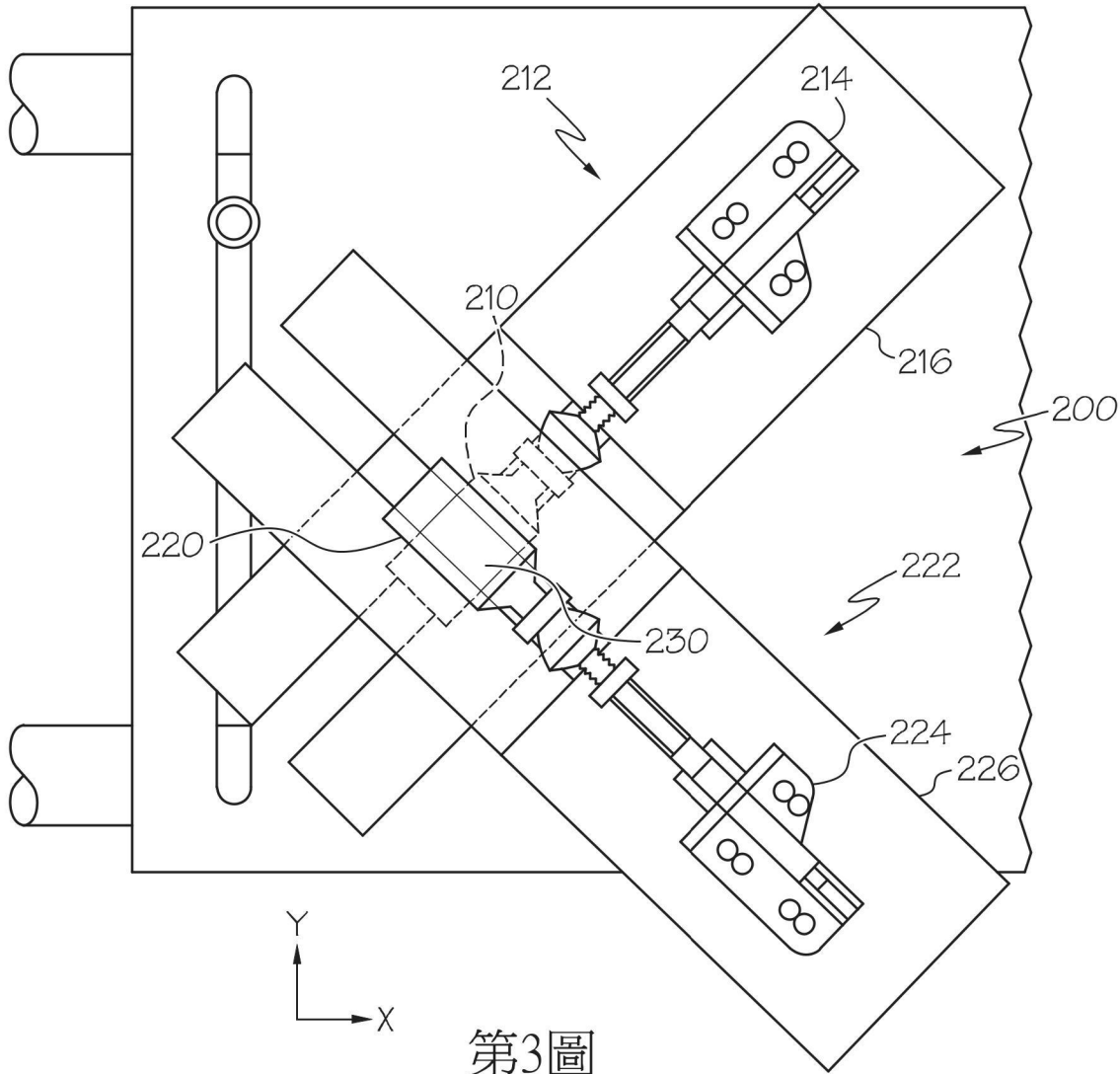
【第 27 項】 如請求項 26 所述之藥物包裝，其中該一或更多聚合物組成中的一或更多者為聚亞醯胺。

【發明圖式】



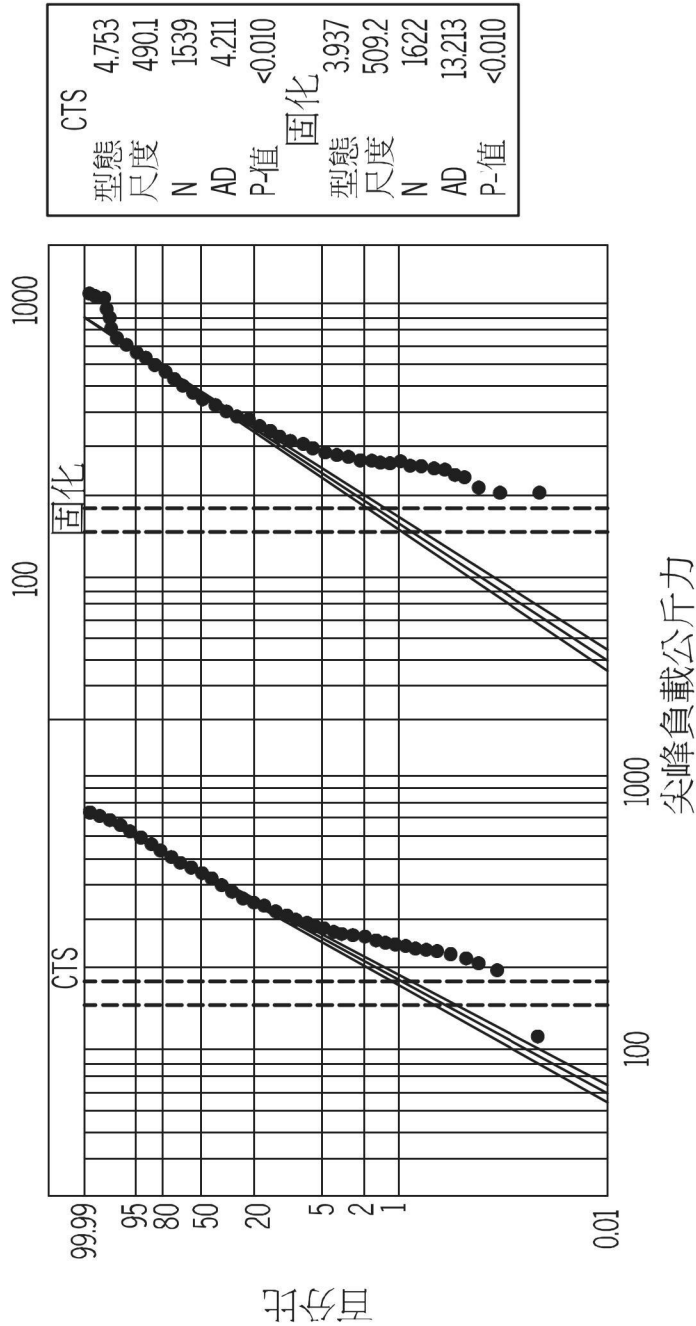


第2圖

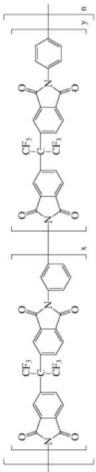
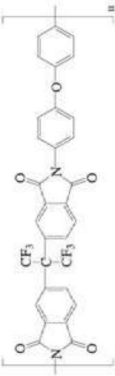
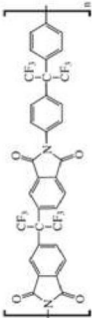
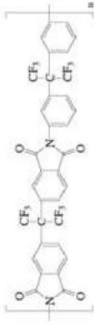
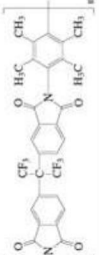
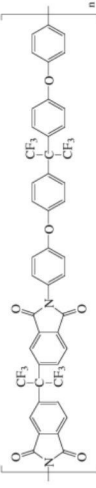


第3圖

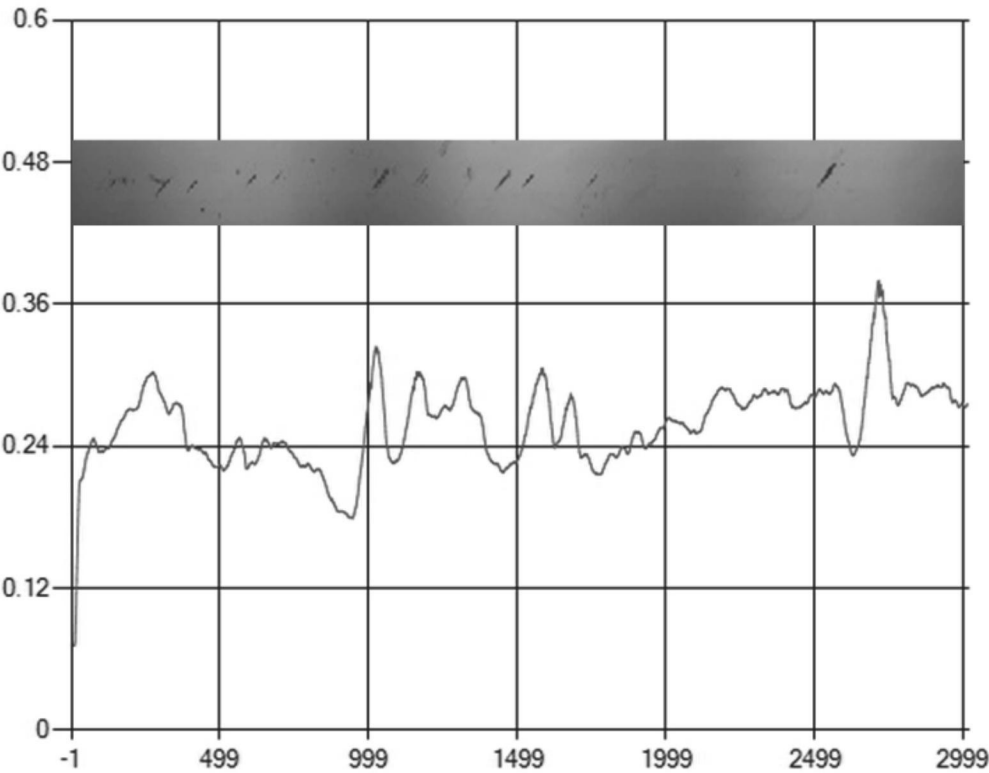
水平壓縮尖峰負載公斤力
WEIBULL-95%CI



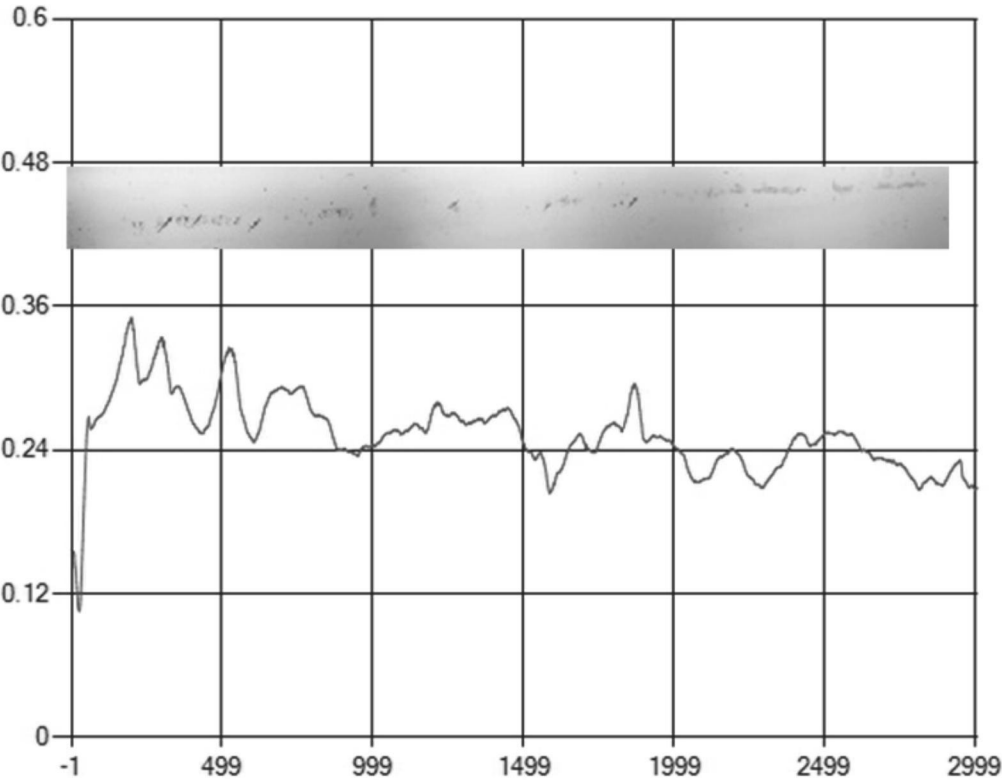
第4圖

縮寫	商品名稱	化學結構
6FDA-mPDA/pDA	AVIMID N	
6FDA-ODA	PYRALIN DI 2566 DUPONT	
6FDA-4,4'-6FDA	SIXEF 44	
6FDA-3,3'-6FDA	SIXEF 33	
6FDA-DURENE	SIXEF DURENE	
6FDA-4-BDAF	LARC-CP 1 NeXolve	

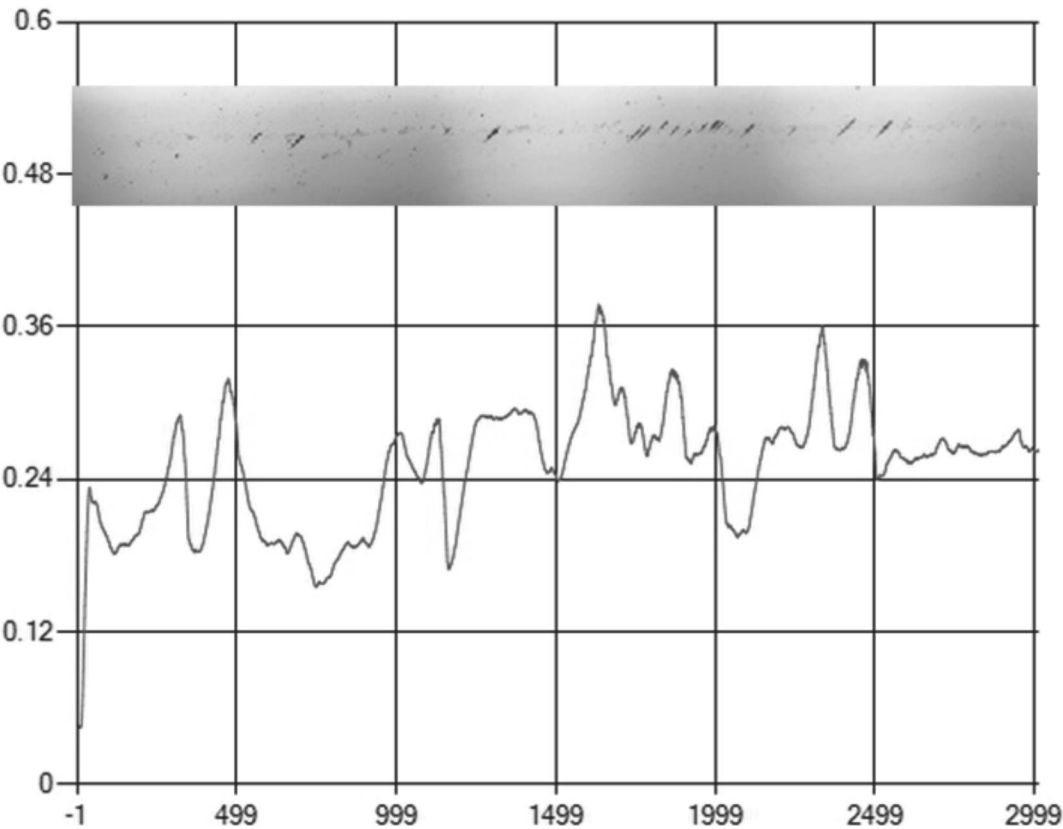
第5圖



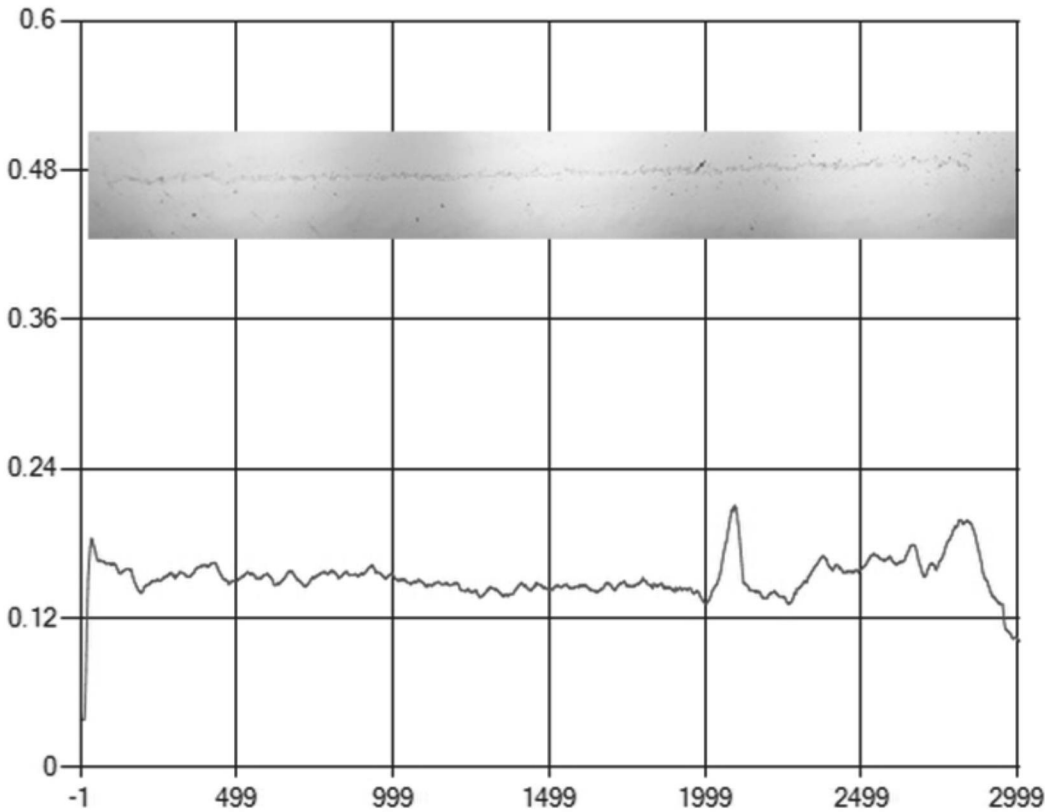
第6A圖



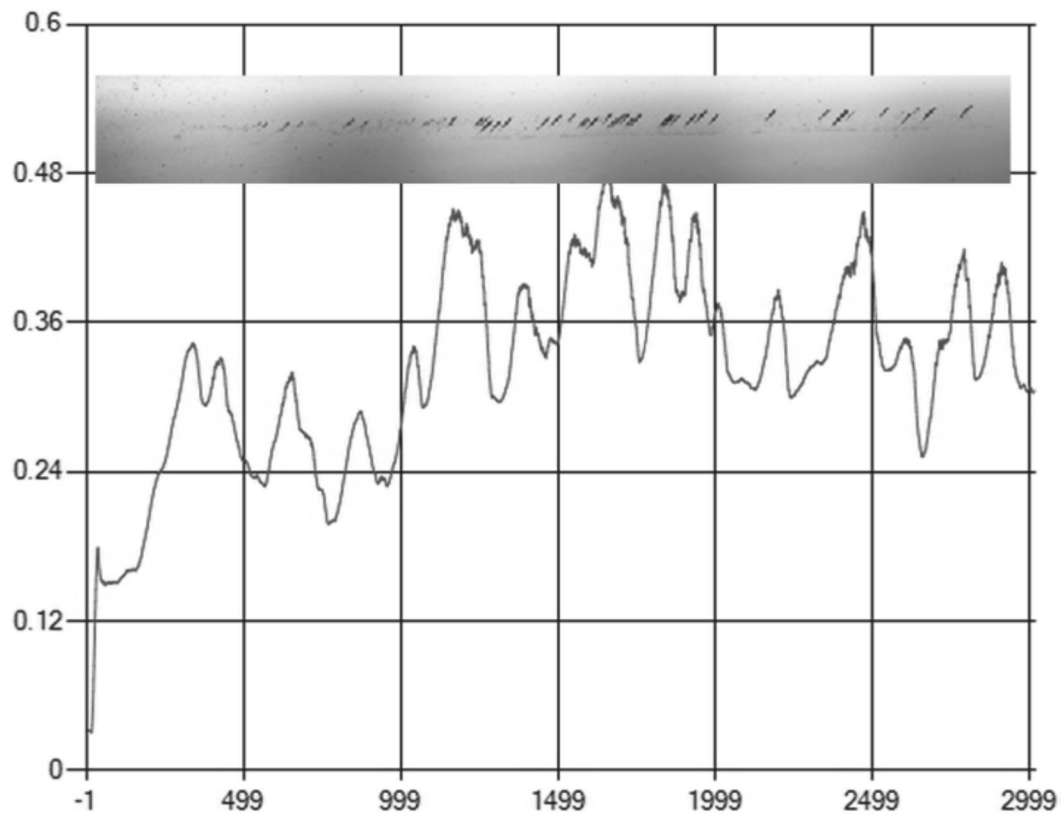
第6B圖



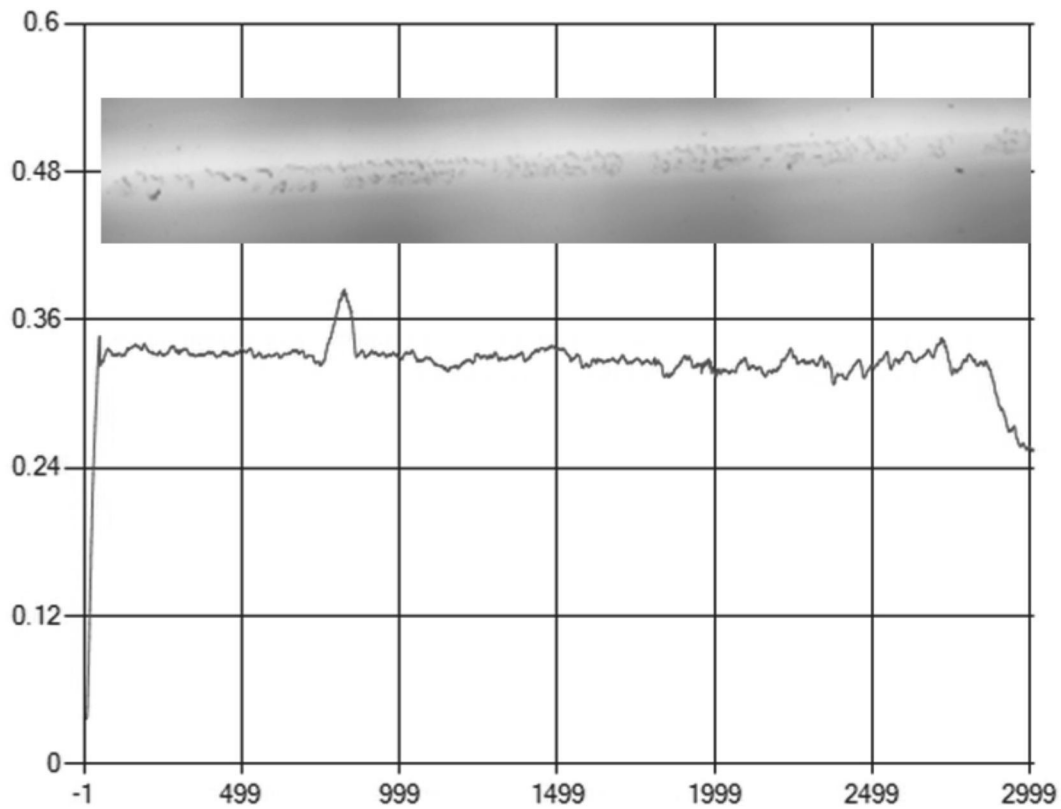
第6C圖



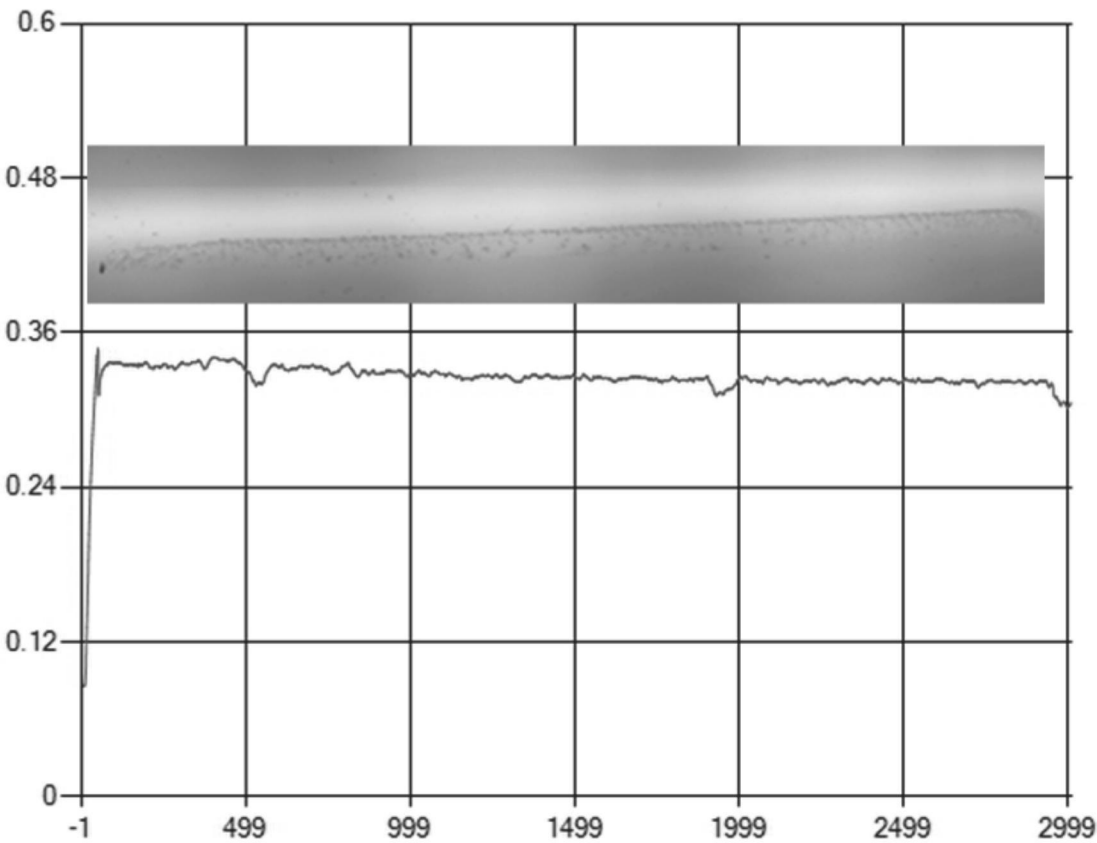
第6D圖



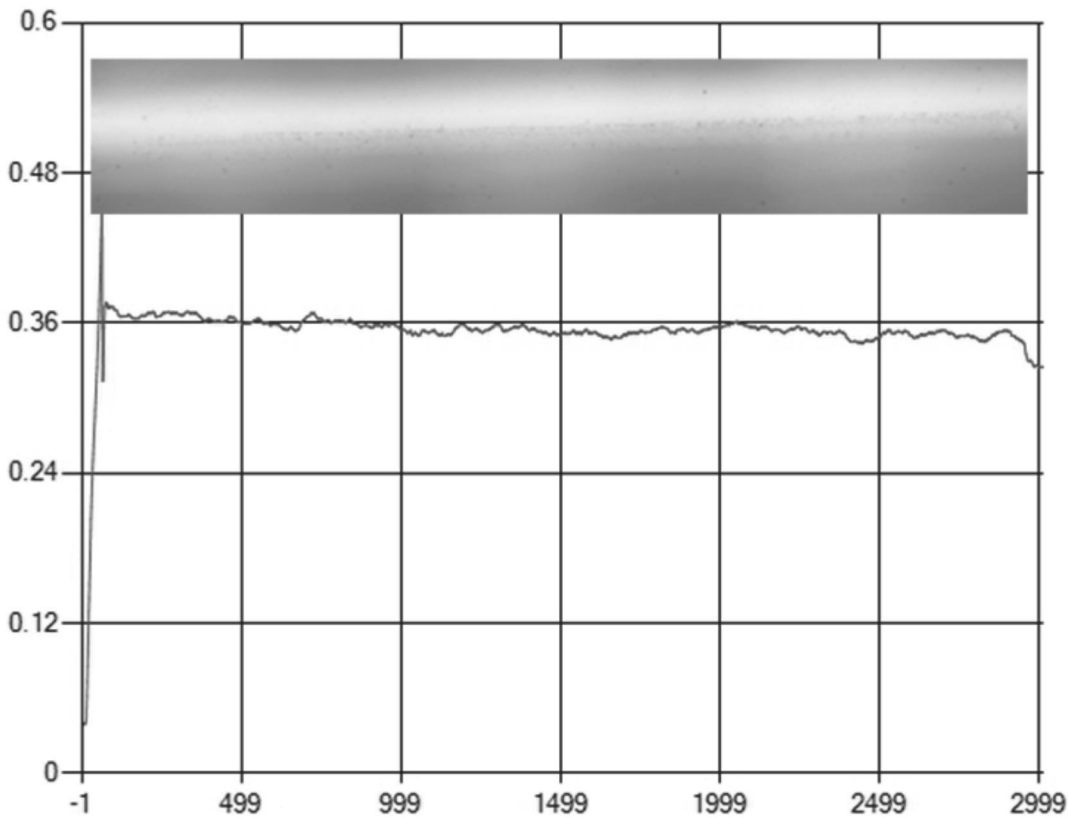
第6E圖



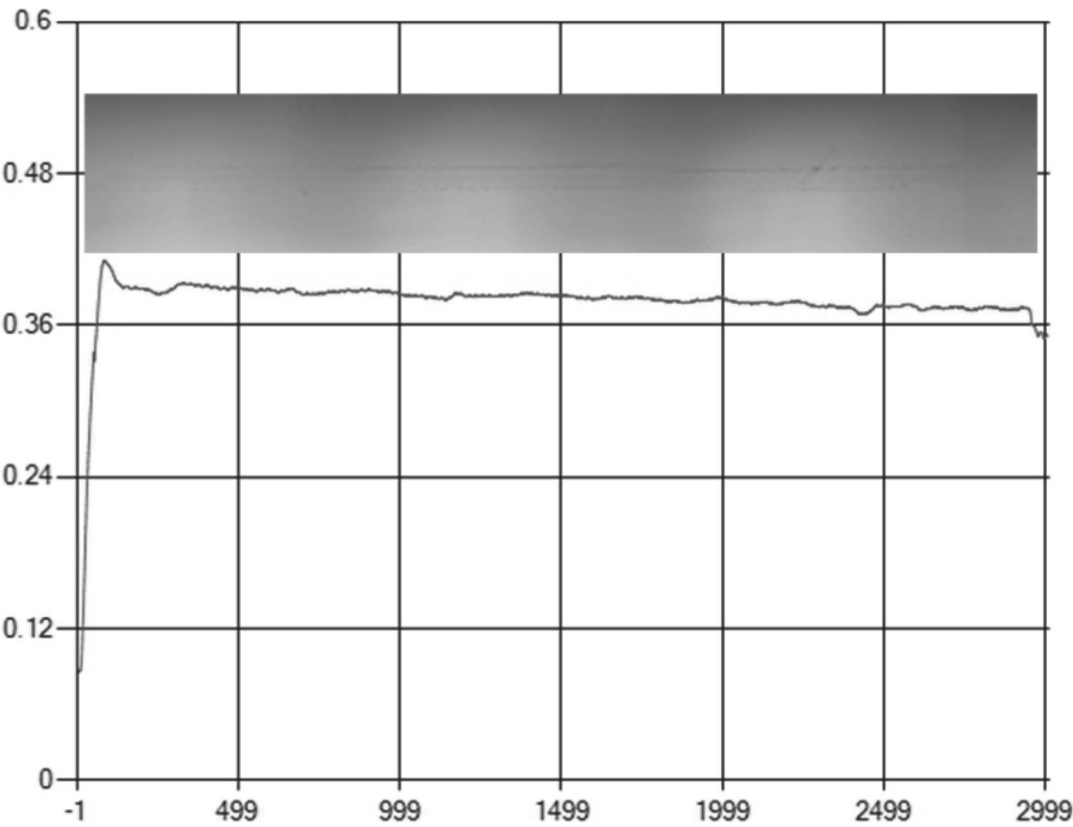
第6F圖



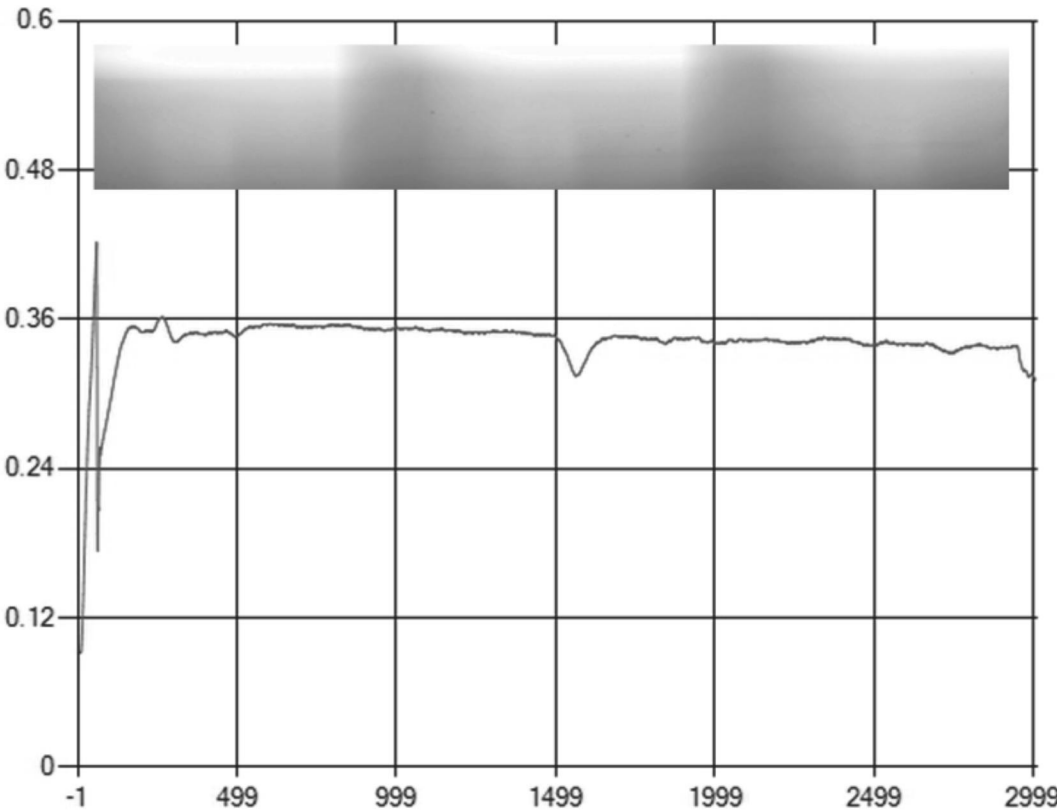
第6G圖



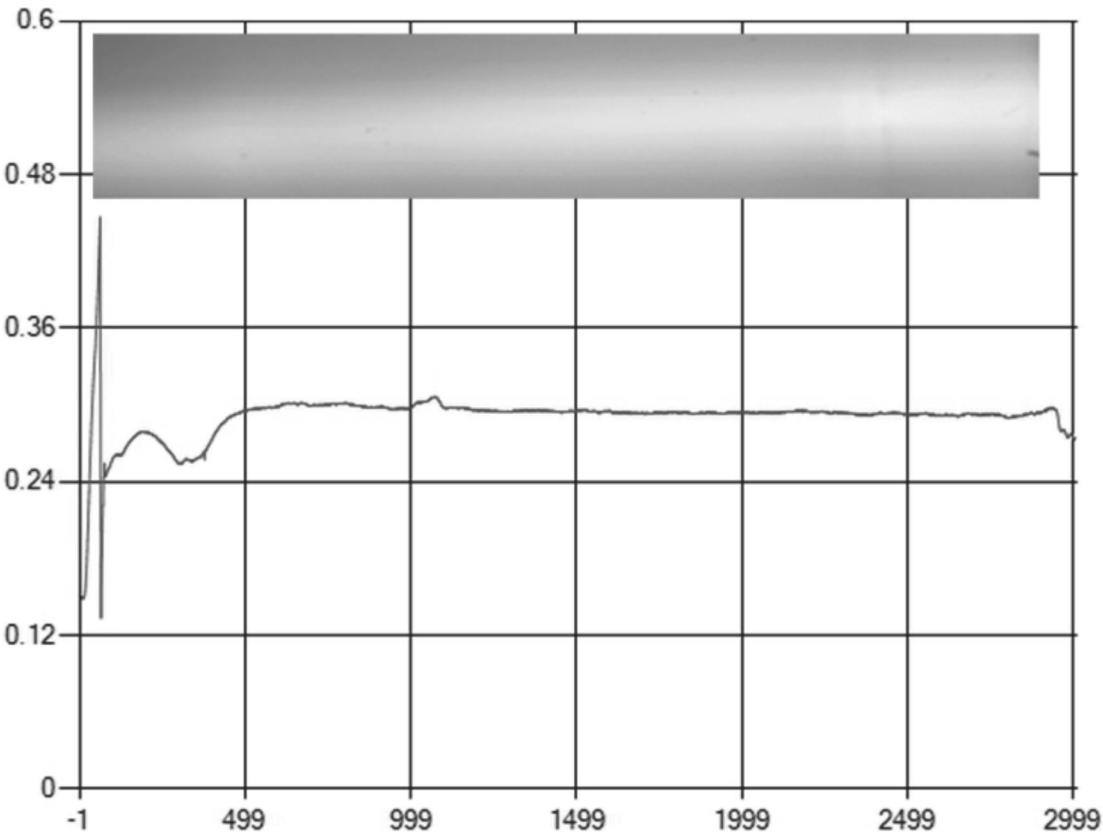
第6H圖



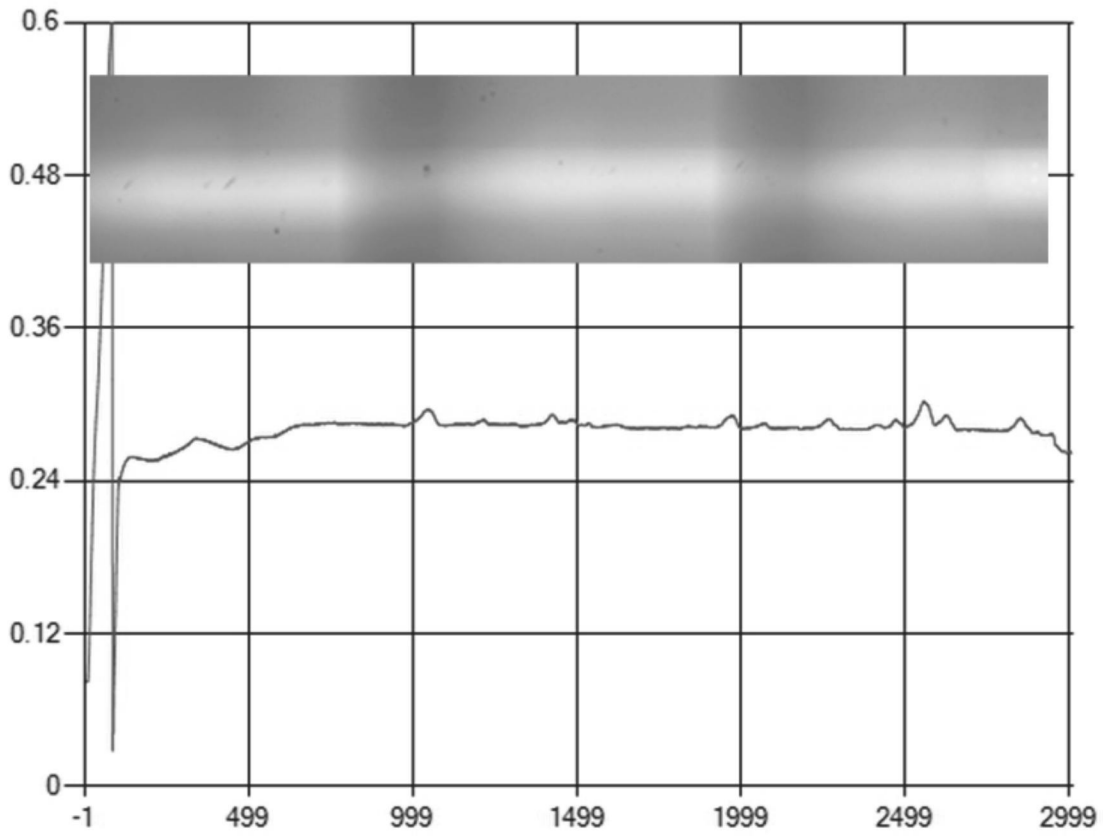
第6I圖



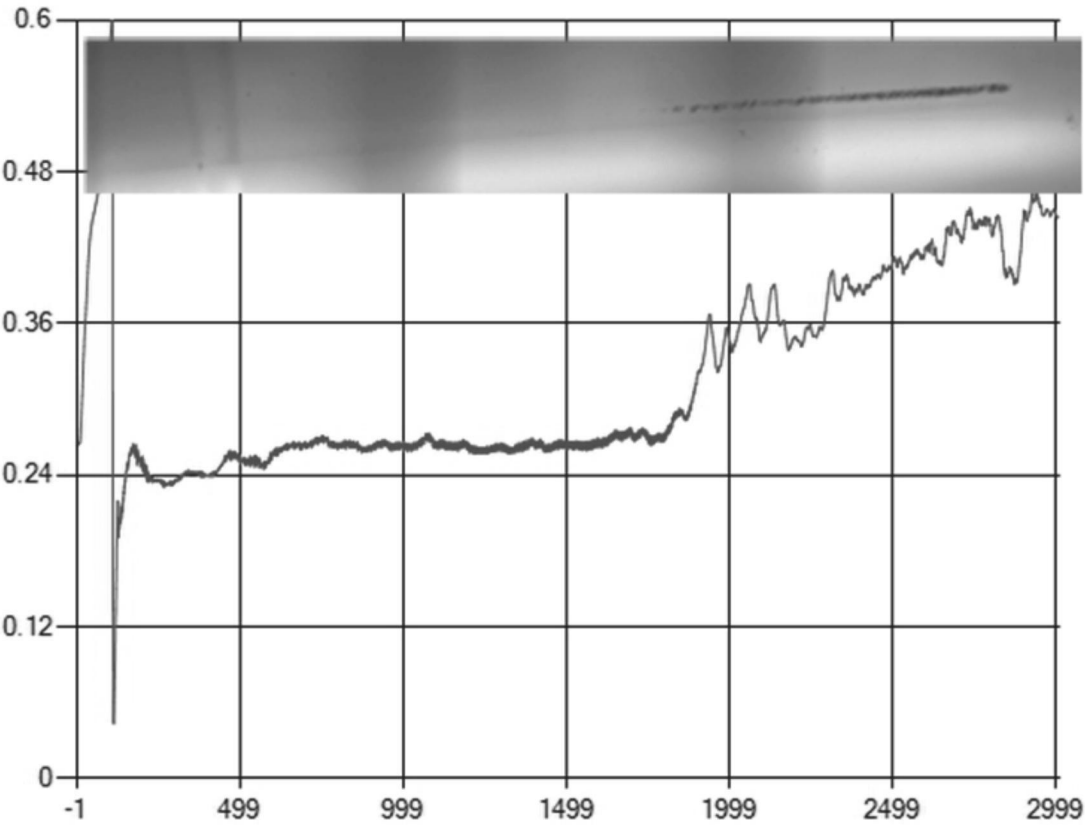
第6J圖



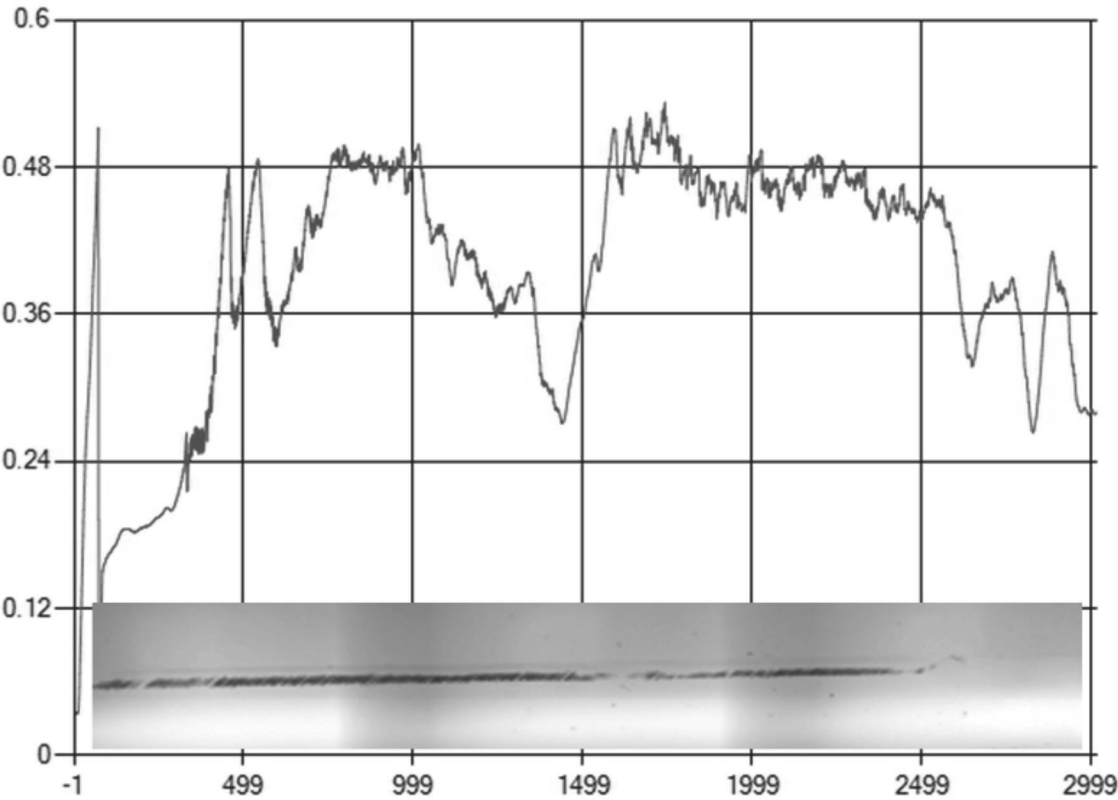
第6K圖



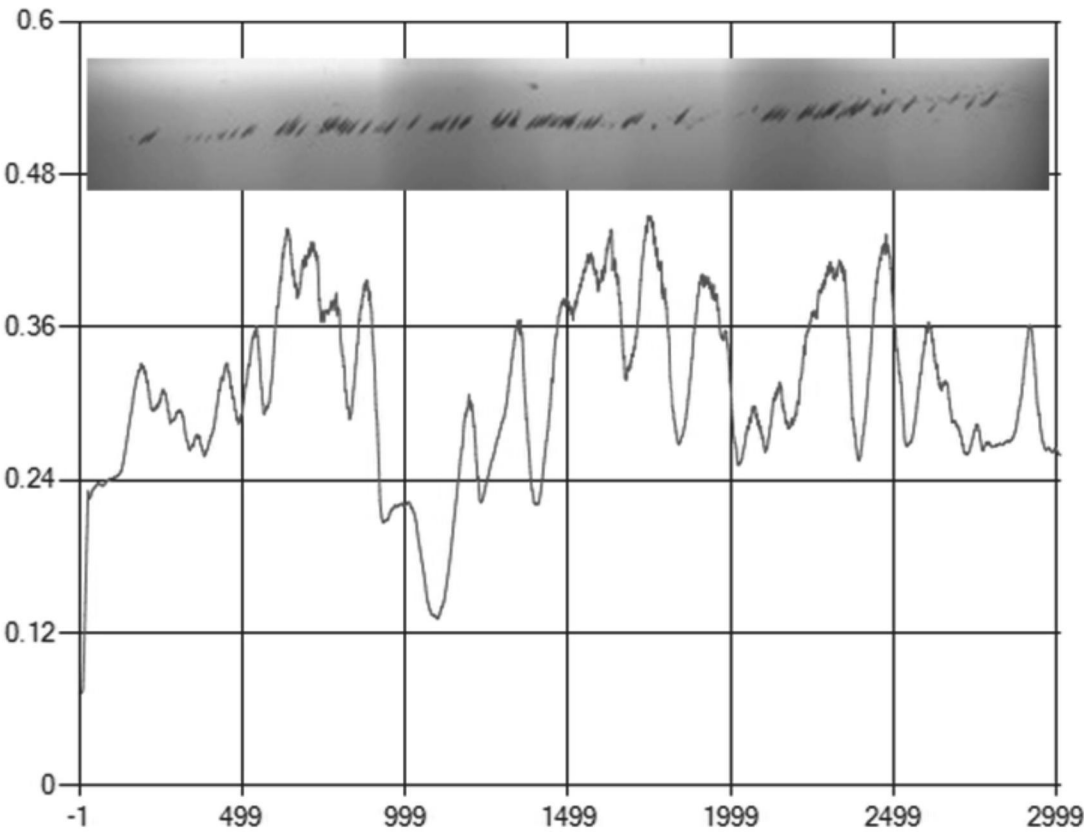
第6L圖



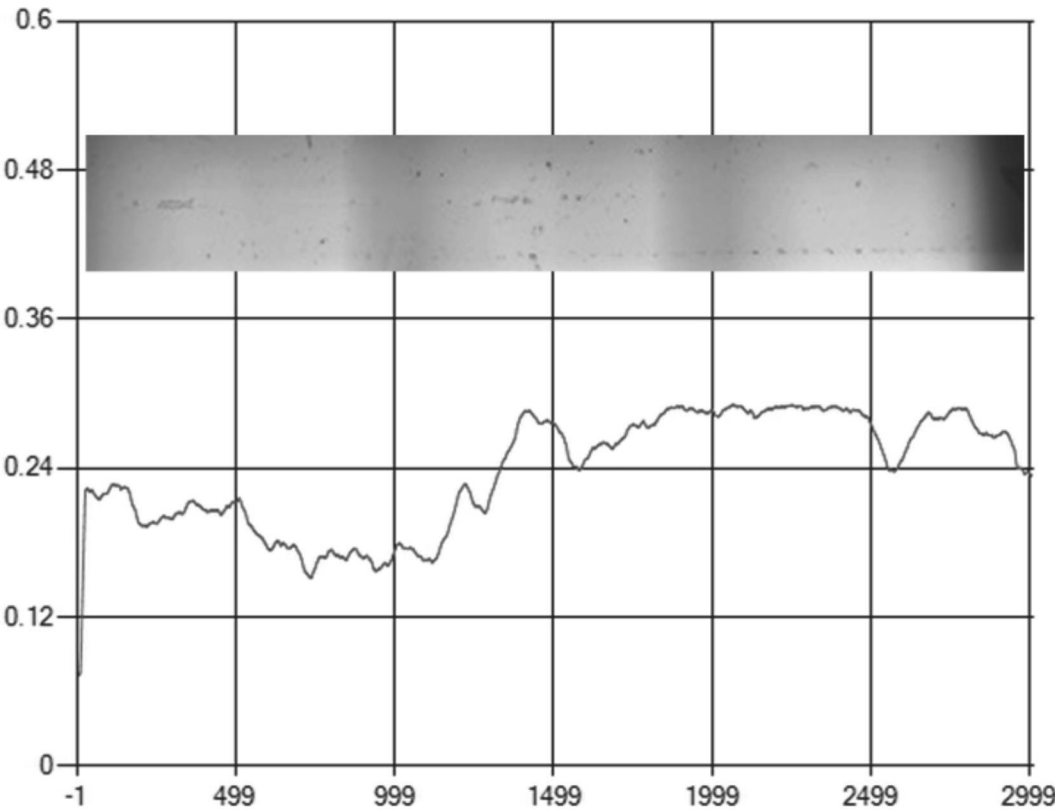
第6M圖



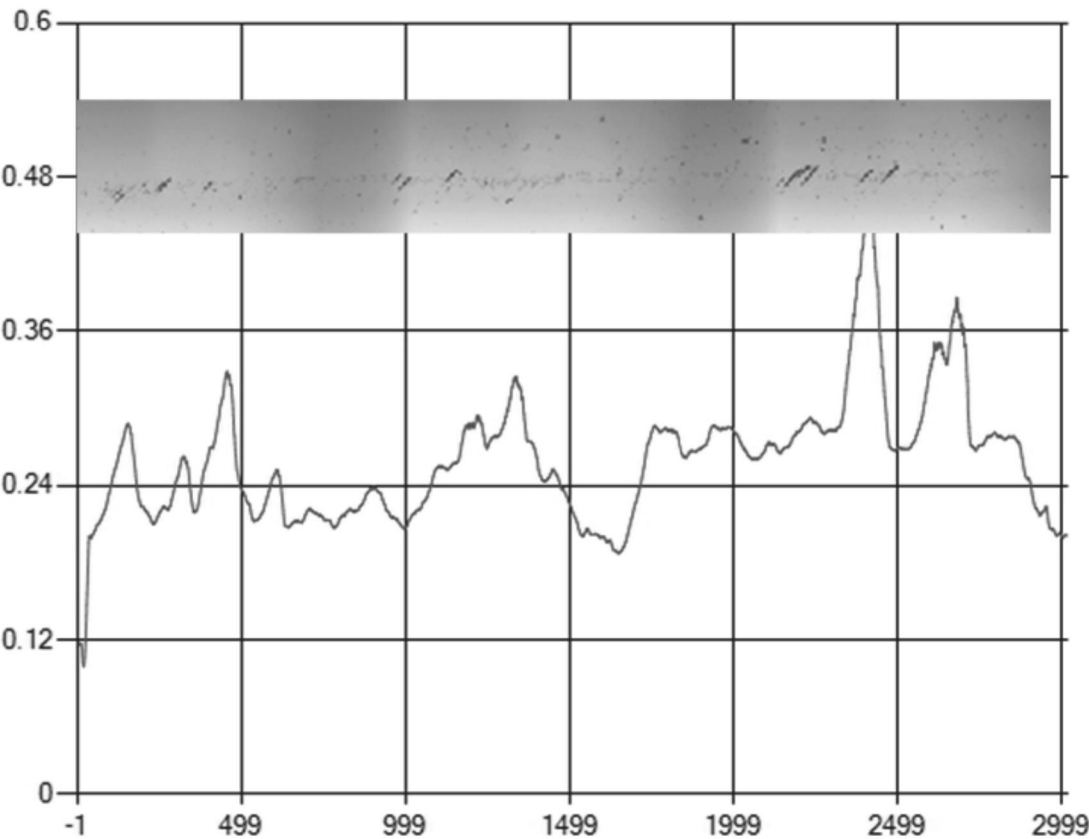
第6N圖



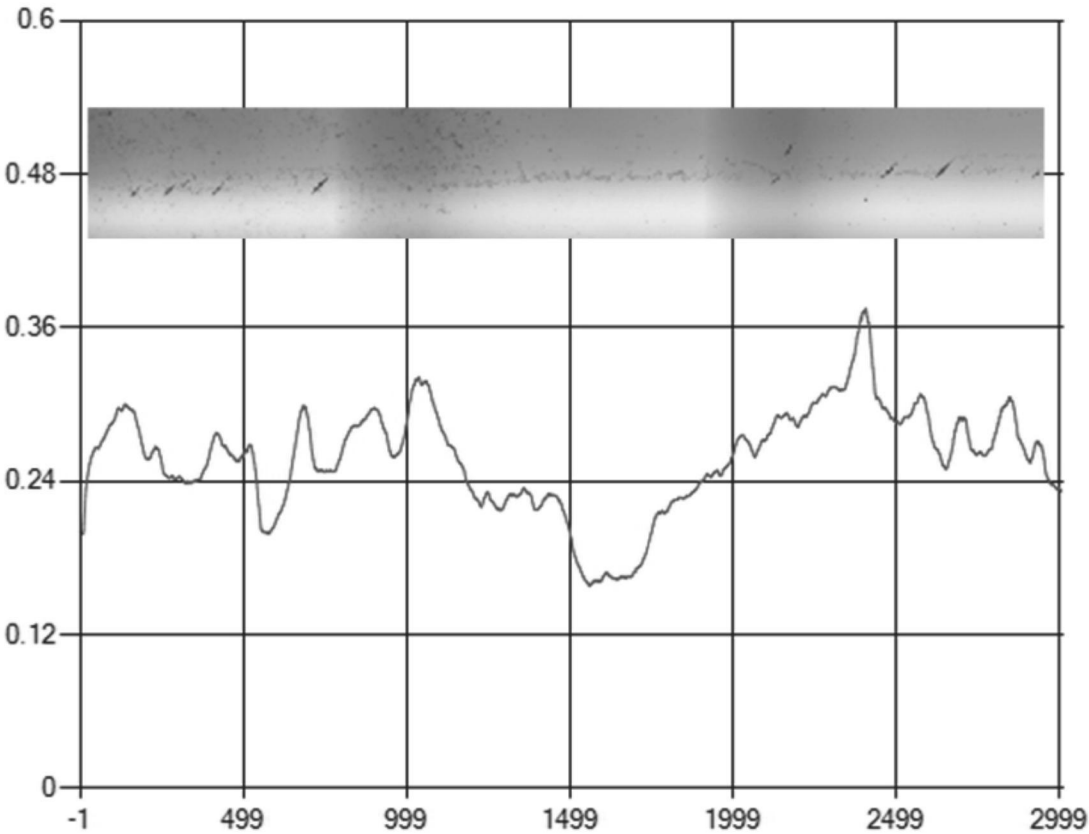
第7A圖



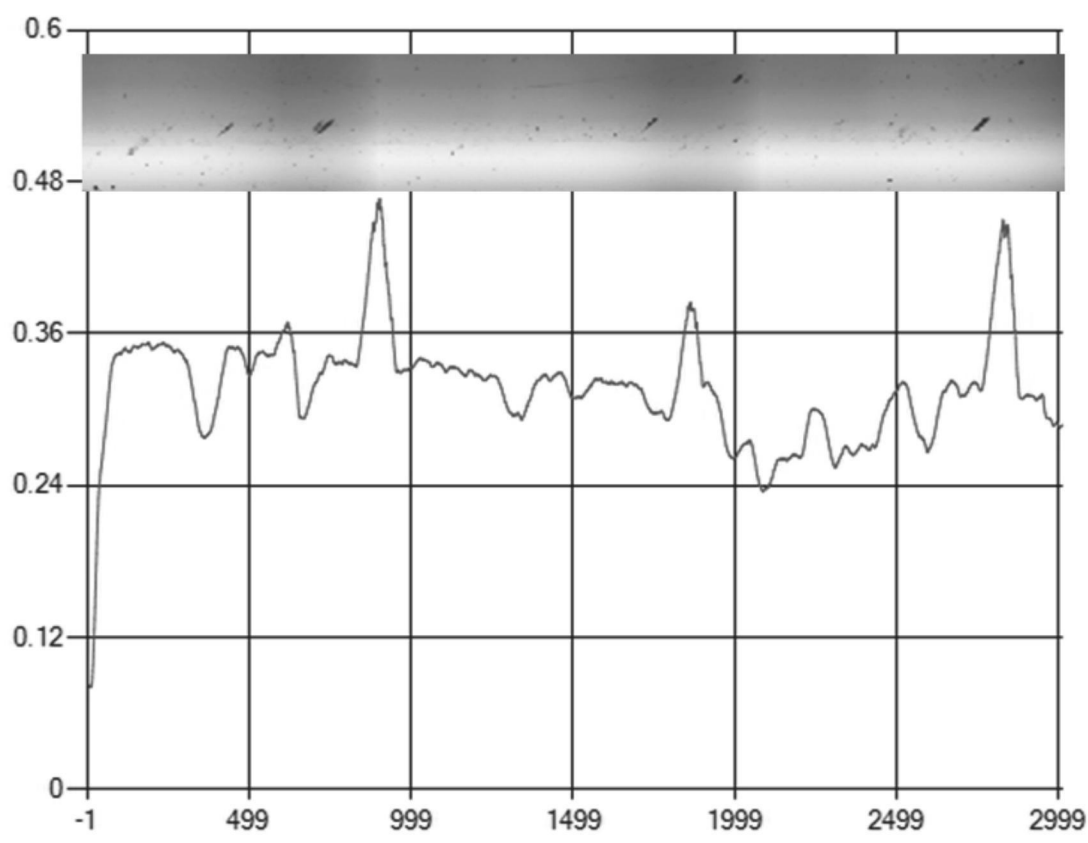
第7B圖



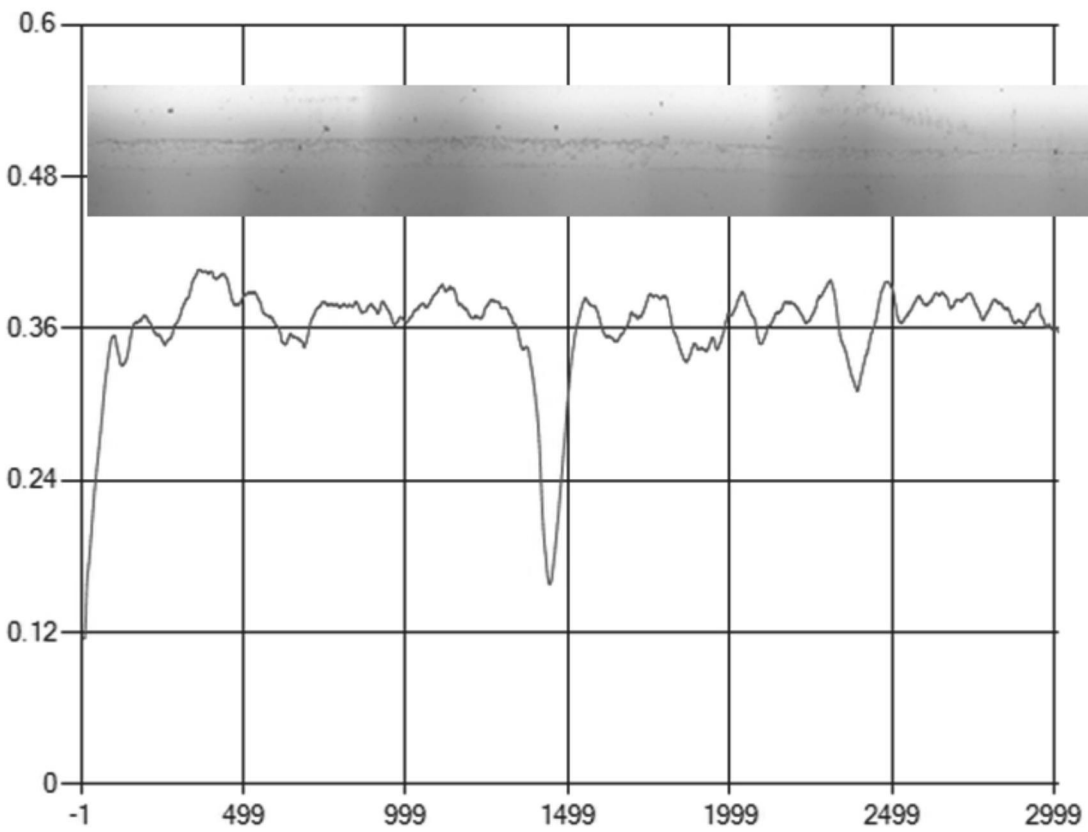
第7C圖



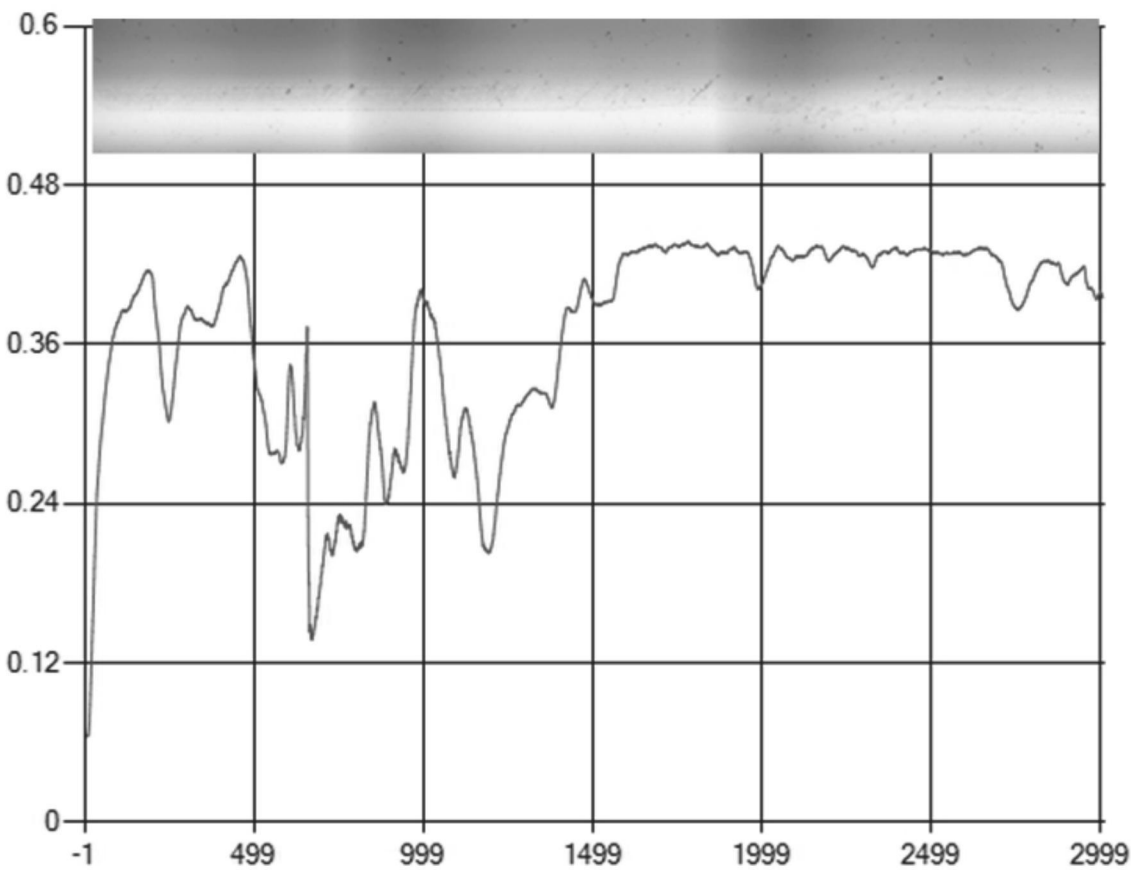
第7D圖



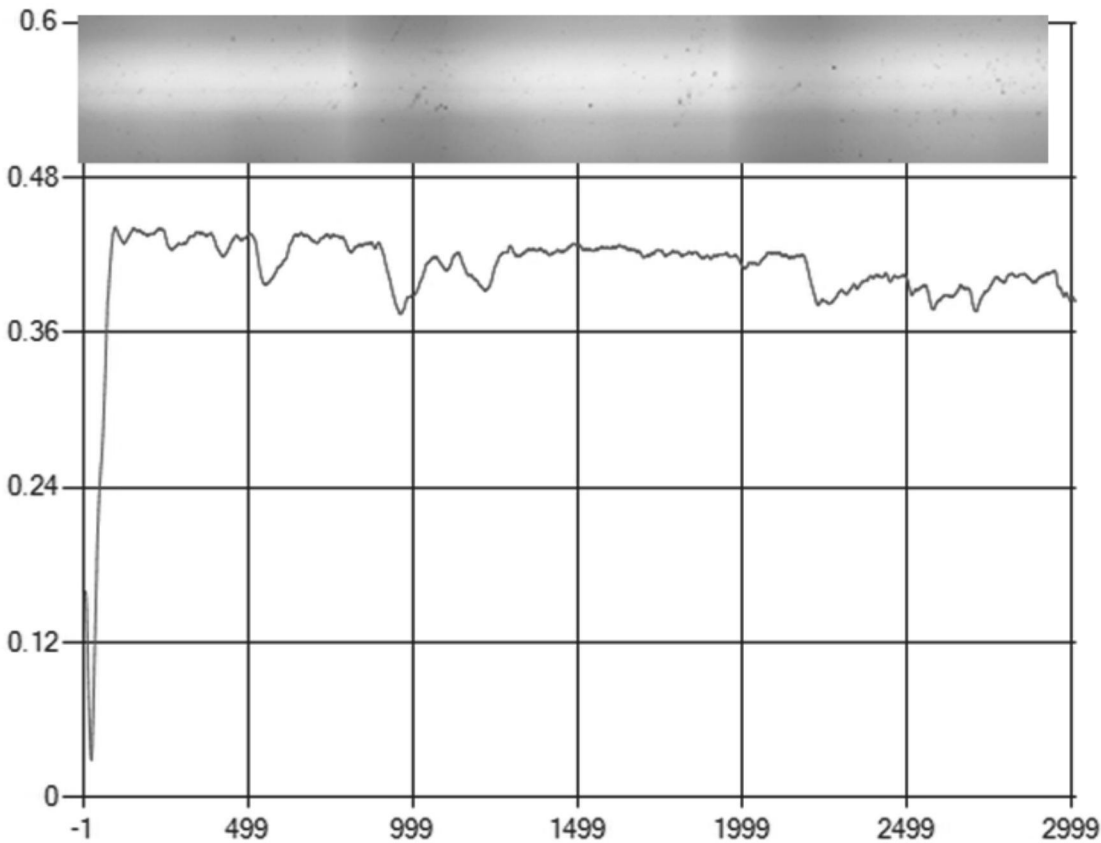
第7E圖



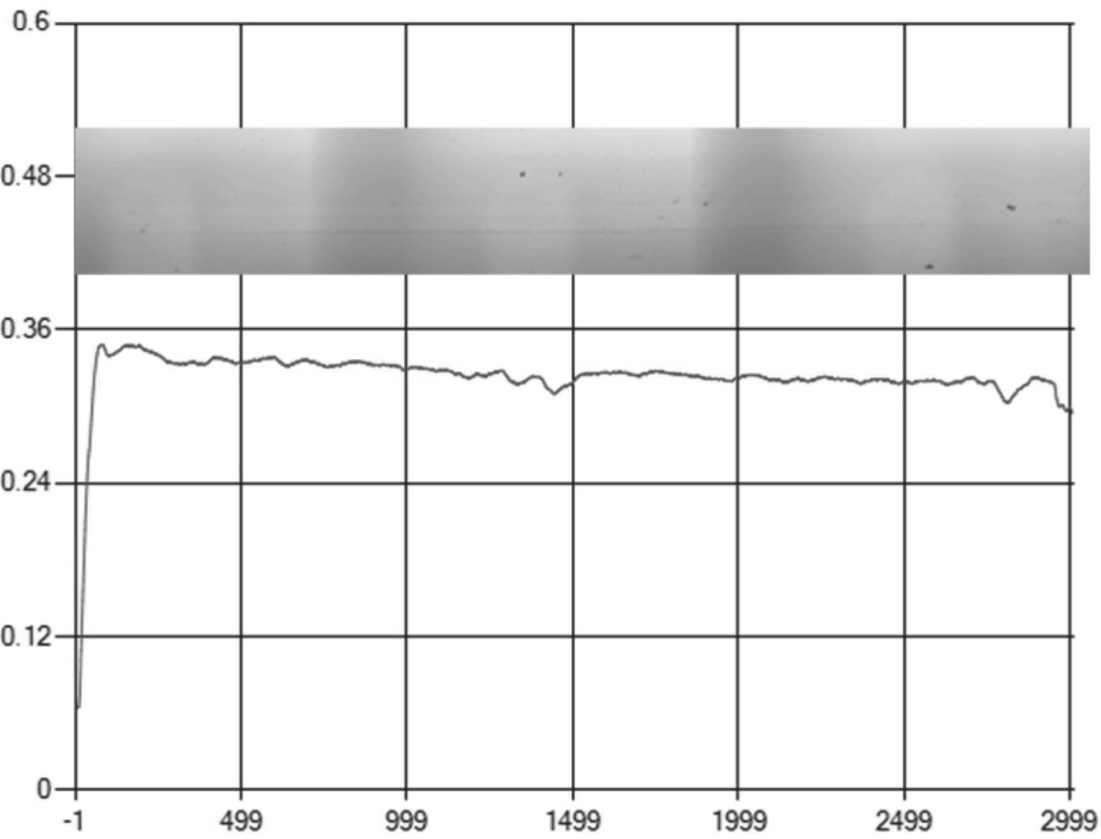
第7F圖



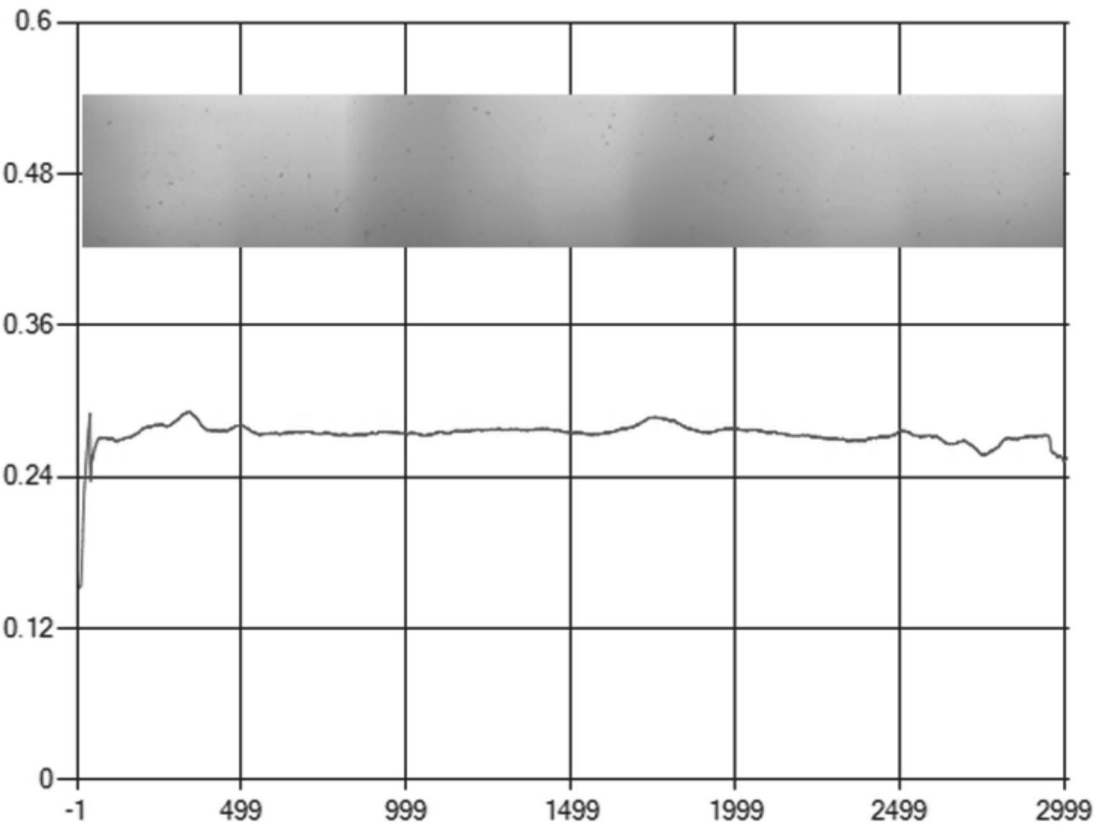
第7G圖



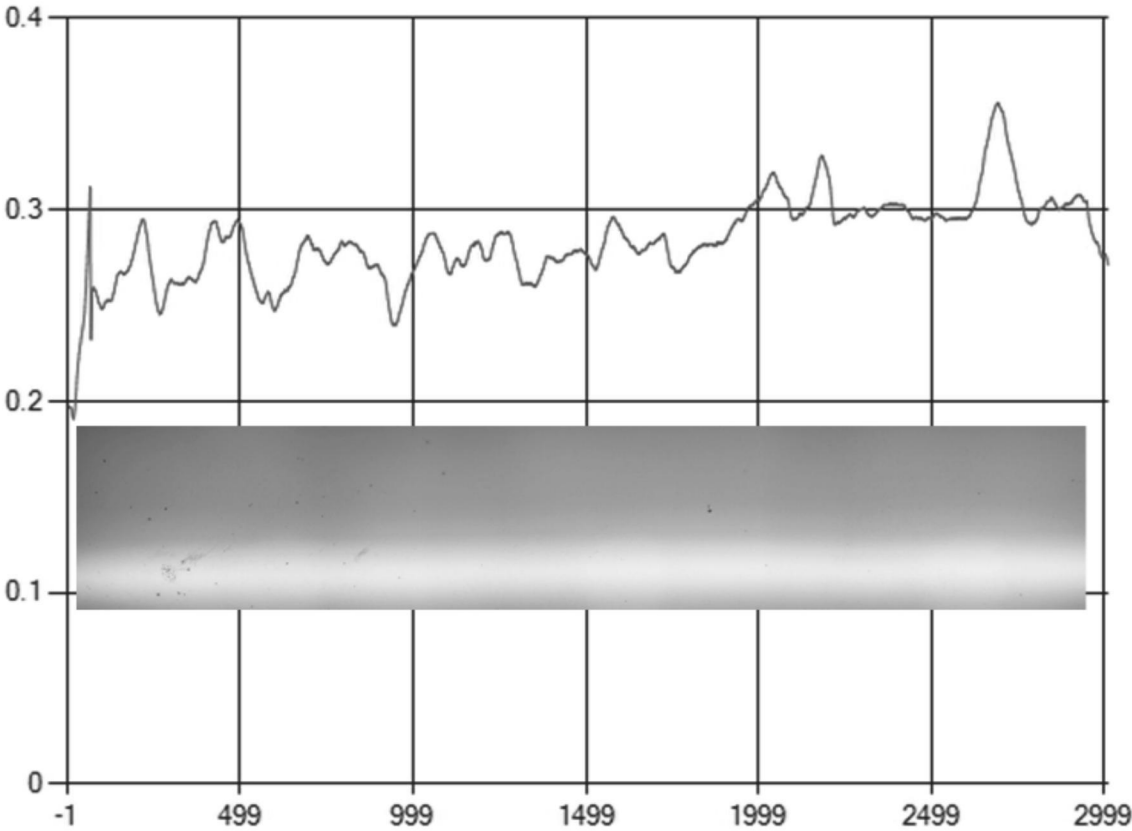
第7H圖



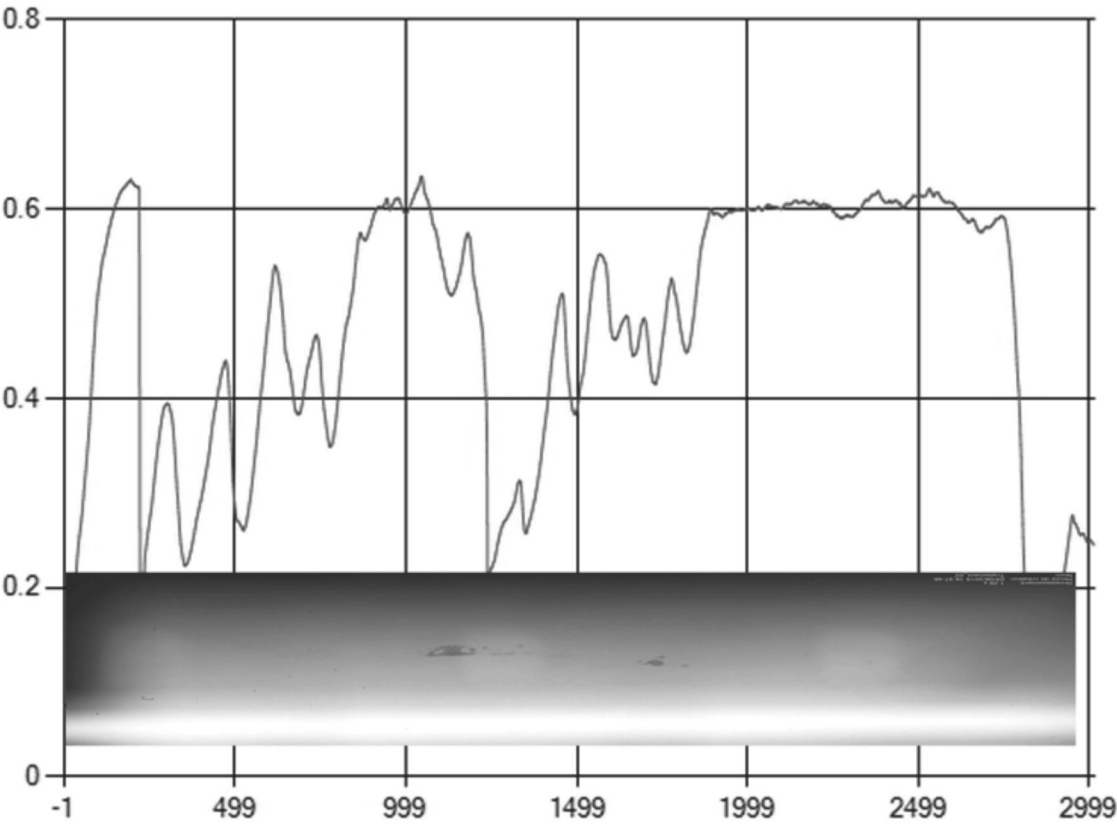
第7I圖



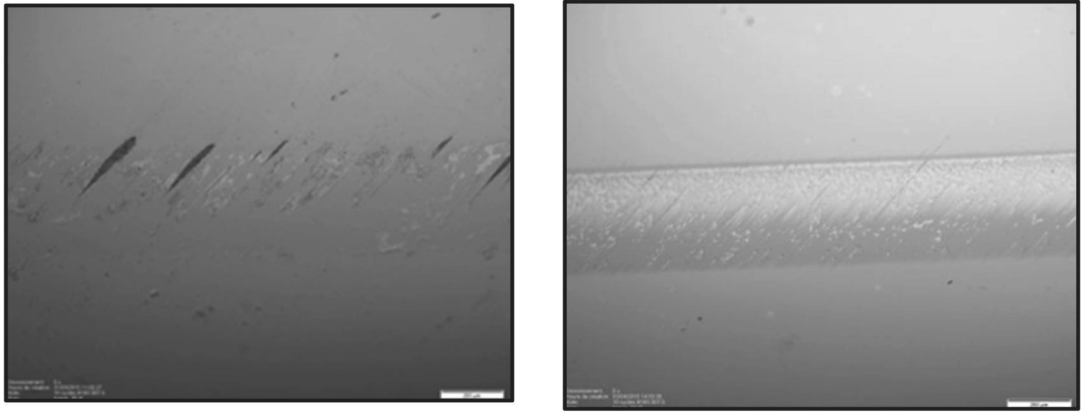
第7J圖



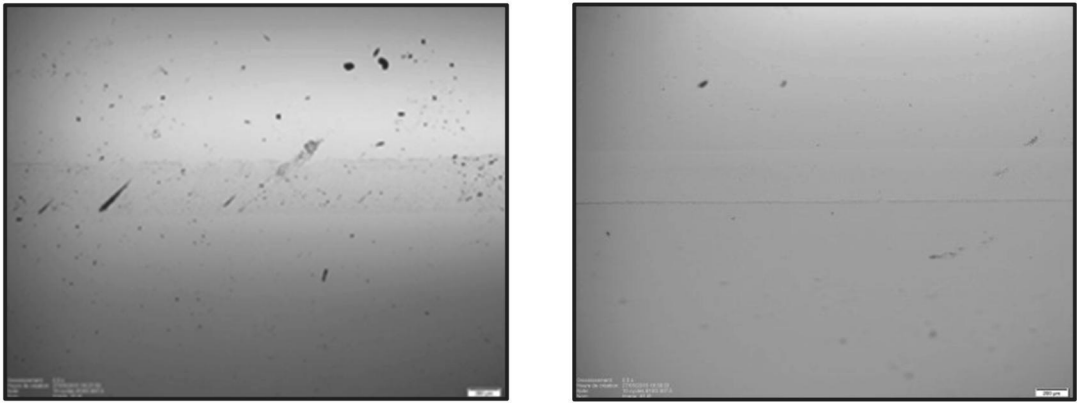
第7K圖



第7L圖

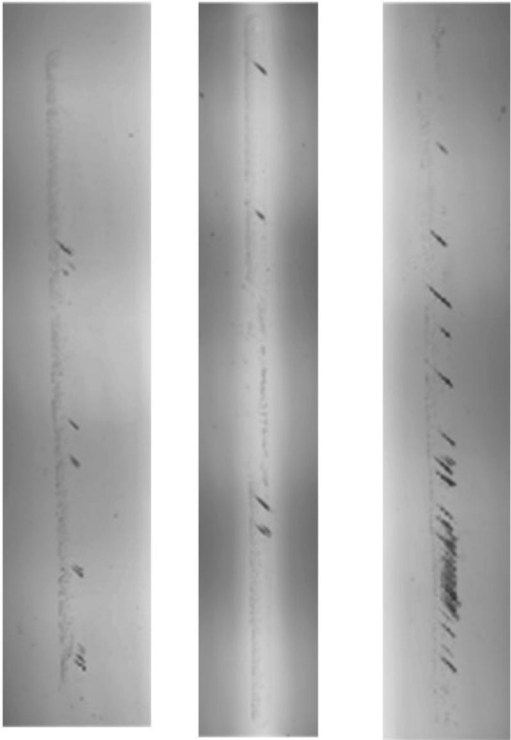


第8圖

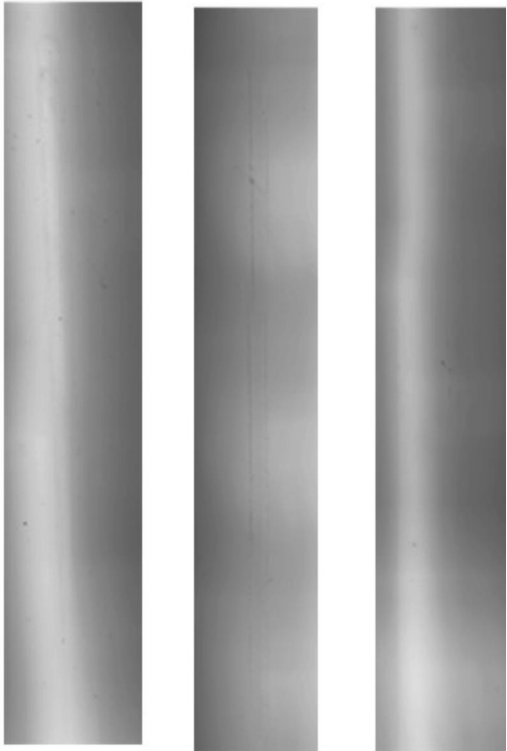


第9圖

實例1：50/50



實例1：90/10

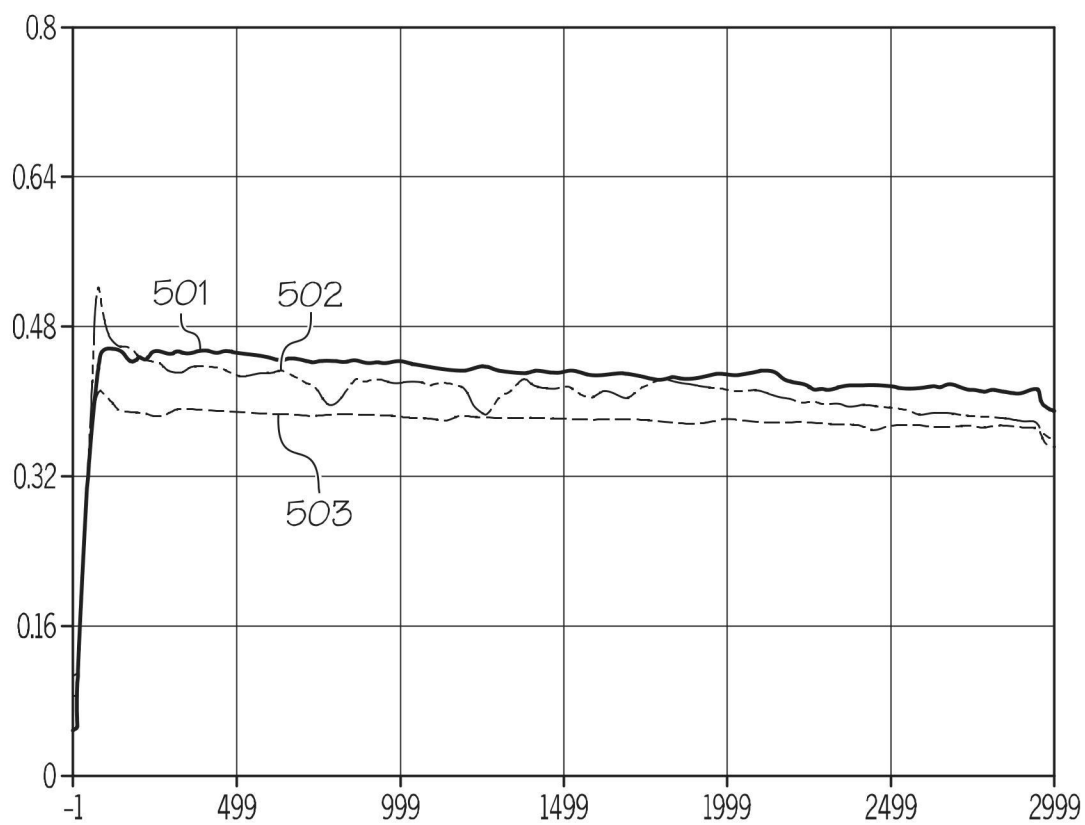


固化後

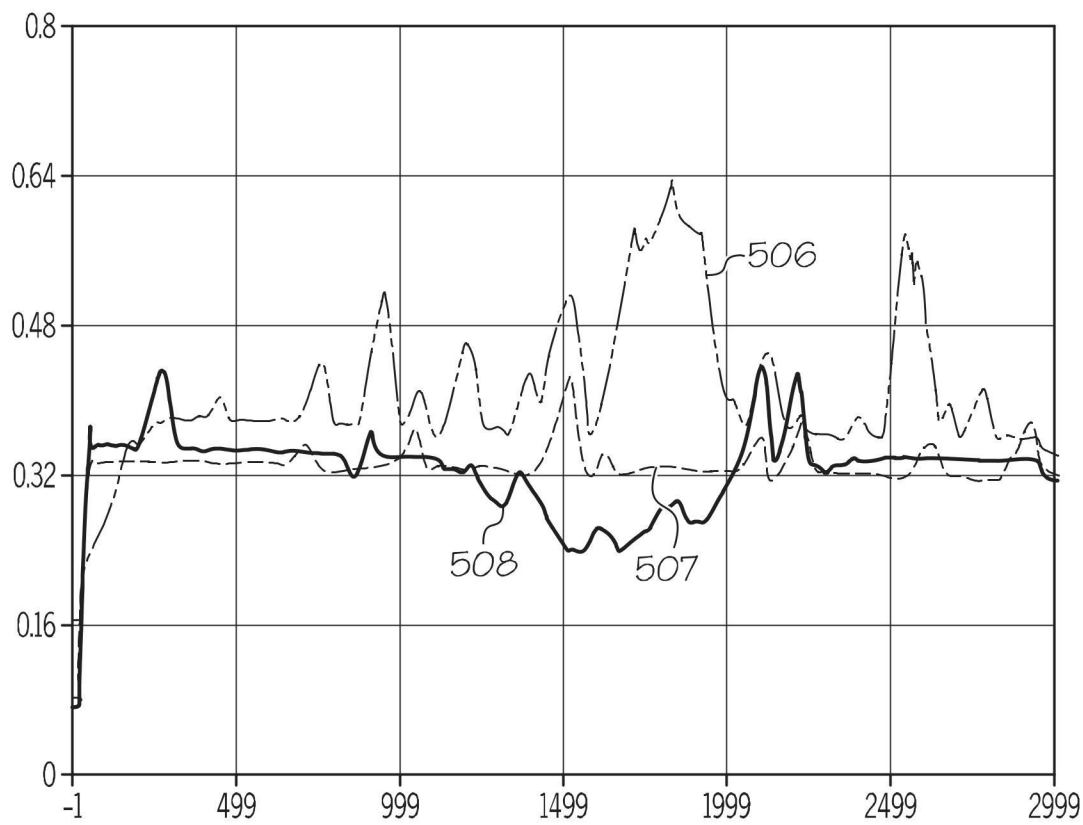
在320°C下5
小時後

在335°C下16
小時後

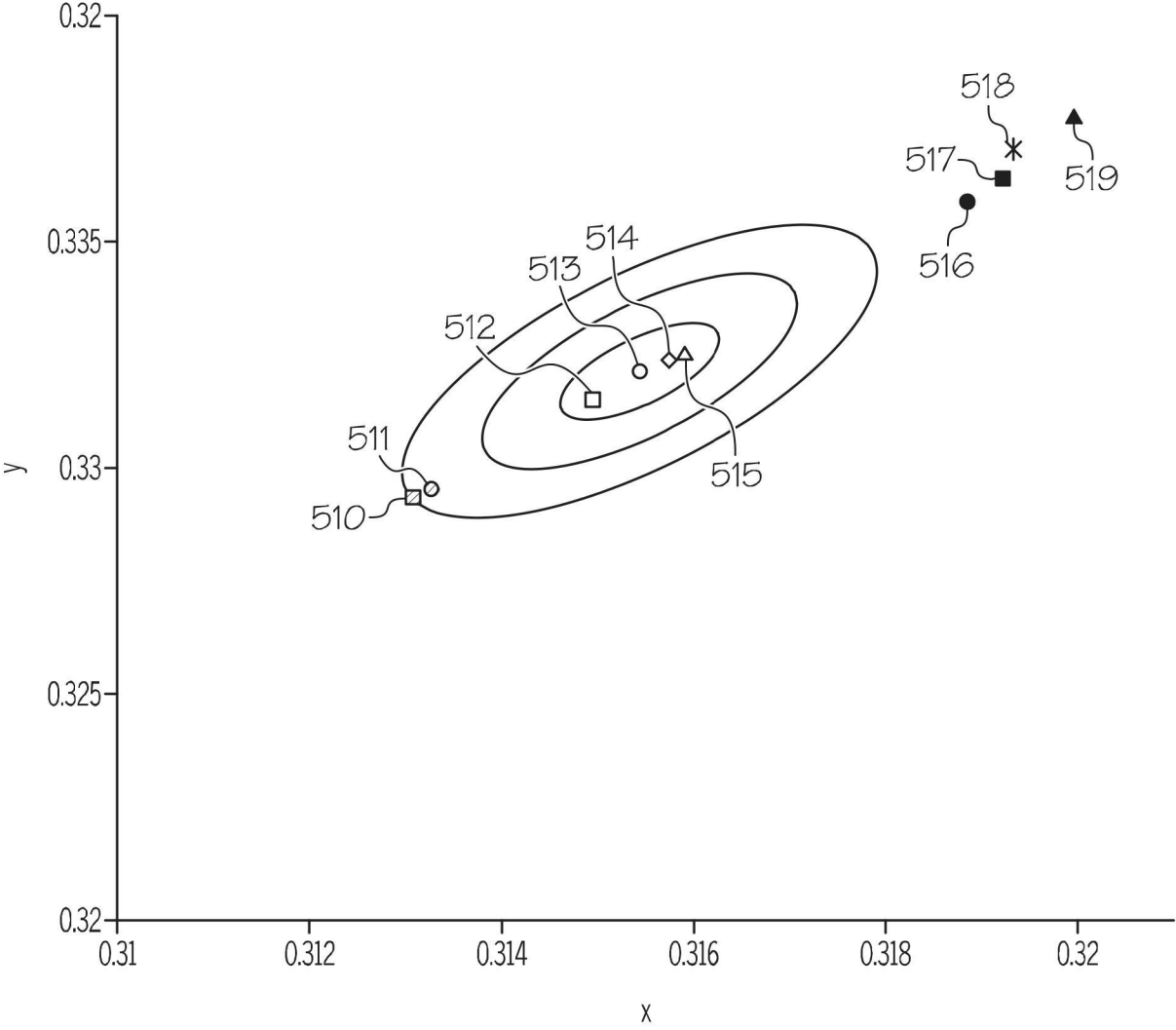
第10圖



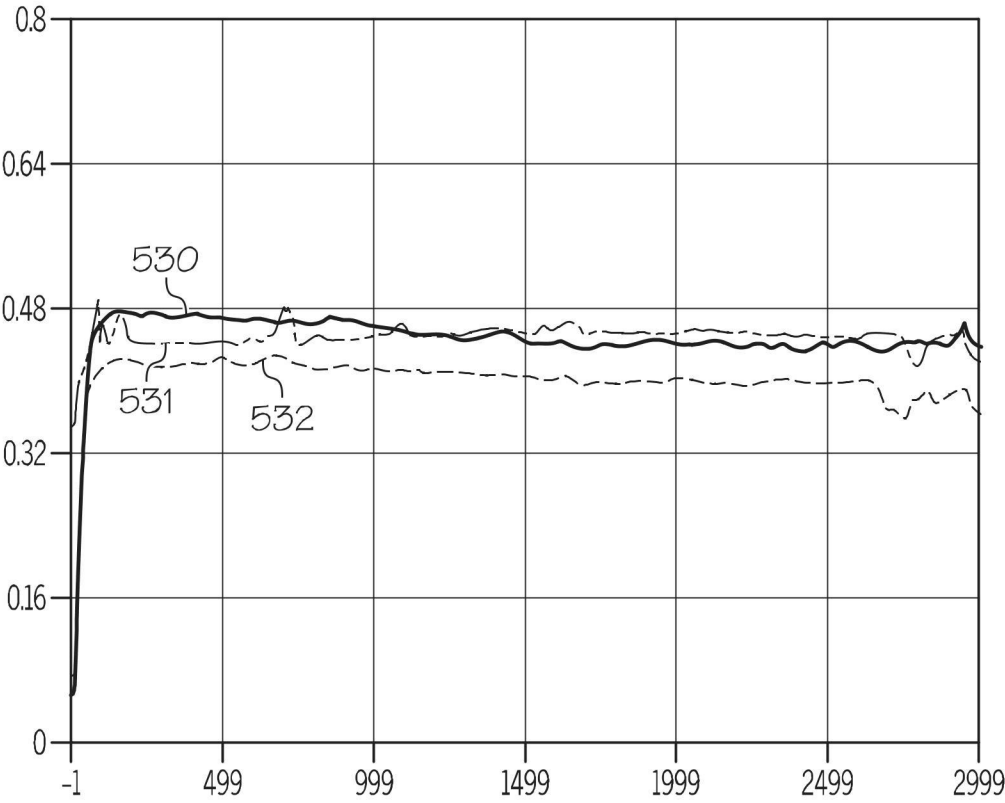
第11圖



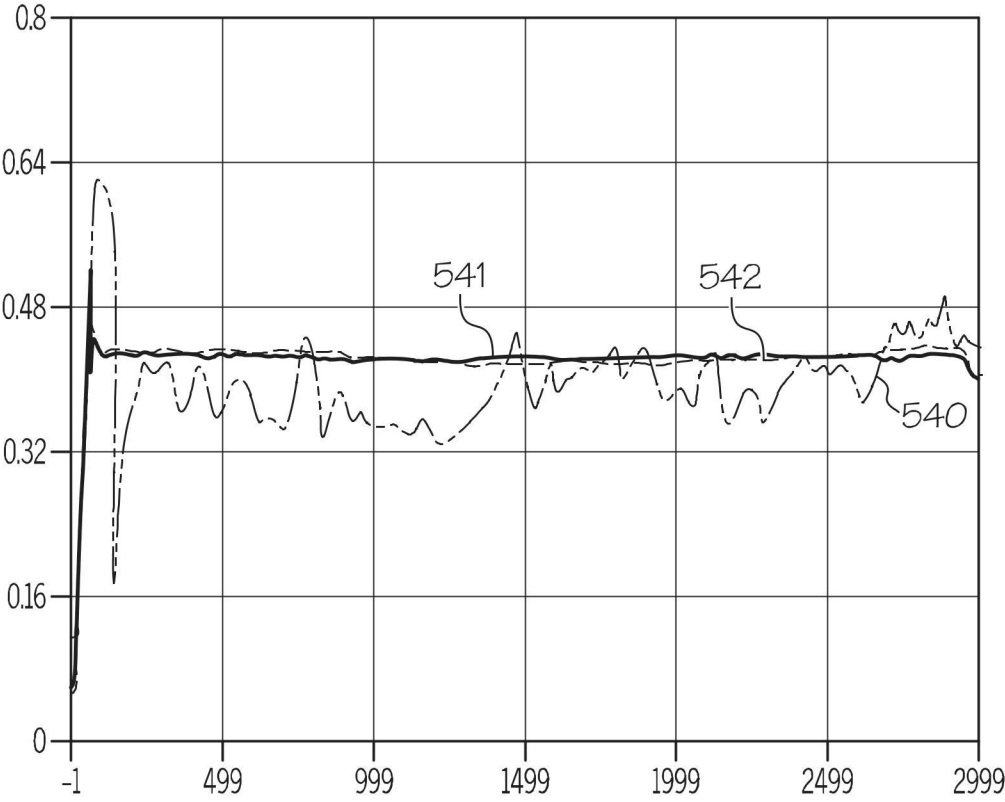
第12圖



第13圖

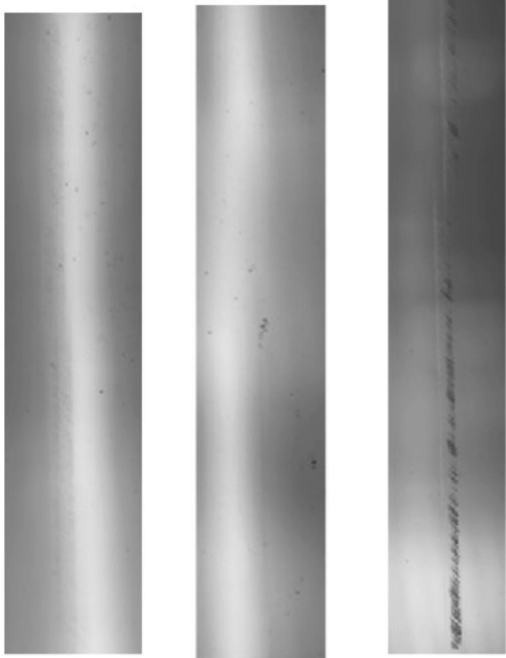


第14圖

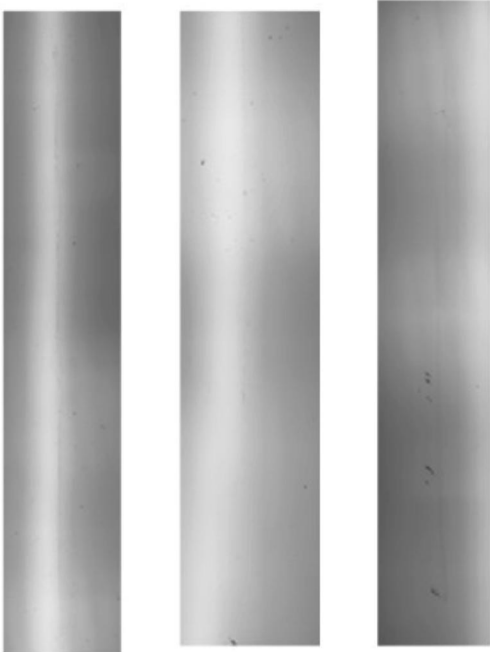


第15圖

實例2：70/30



實例2：50/50

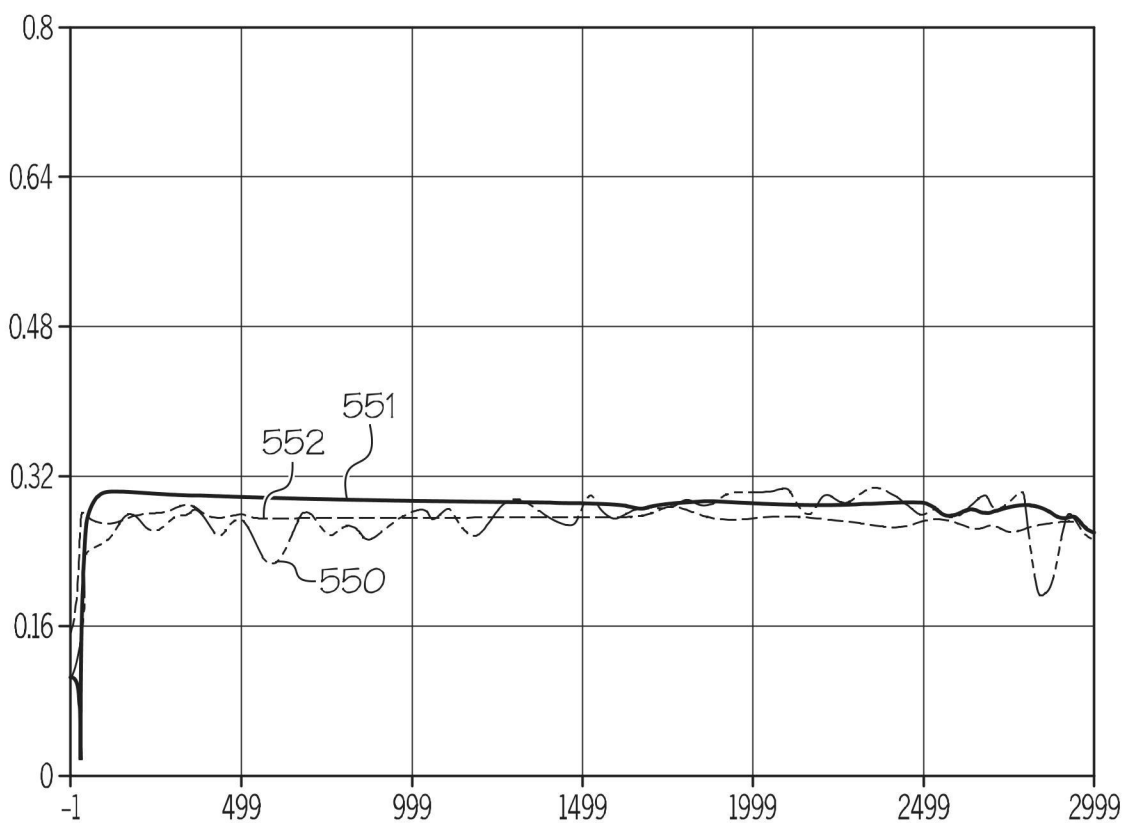


固化後

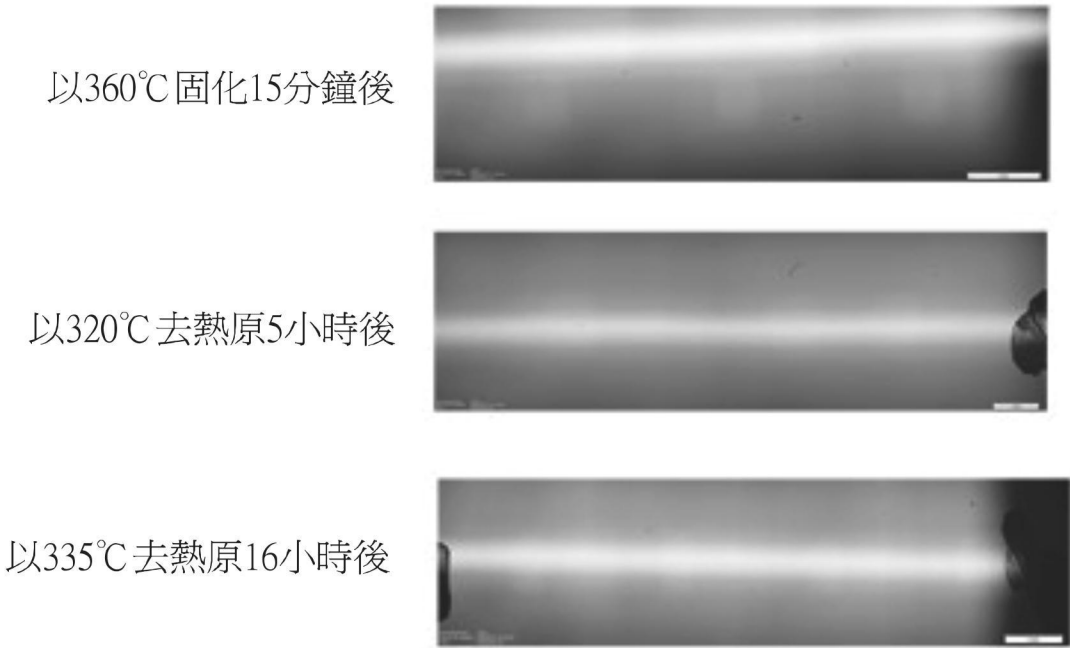
在320°C下5
小時後

在335°C下16
小時後

第16圖



第17圖



第18圖