



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C03C 17/42 (2020.02); B65D 1/42 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2018118562, 28.10.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.10.2016

Дата регистрации:
04.08.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.10.2015 US 62/248,827

(43) Дата публикации заявки: 02.12.2019 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 04.08.2020 Бюл. № 22

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 30.05.2018

(86) Заявка РСТ:
US 2016/059446 (28.10.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/075435 (04.05.2017)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

АНРИ Давид (FR),
ЛАКАРРЬЕР Валери Клодин (FR)

(73) Патентообладатель(и):

КОРНИНГ ИНКОРПОРЕЙТЕД (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 20140151370 A1, 05.06.2014. US
20150203631 A1, 23.07.2015. SU 1046211 A1,
07.10.1983. RU 2435811 C2, 10.12.2011. US
20130171456 A1, 04.07.2013.

(54) ИЗДЕЛИЯ ИЗ СТЕКЛА СО СМЕШАННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ И МЕТАЛЛОКСИДНЫМИ
ПОКРЫТИЯМИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к покрытиям, нанесенным на стеклянные емкости, такие как фармацевтические упаковки. Техническим результатом является повышение прочности стеклянной фармацевтической упаковки. В частности, предложена фармацевтическая упаковка, содержащая: стеклянную емкость, имеющую первую поверхность и вторую поверхность, противоположную первой поверхности. Причем первая поверхность является наружной поверхностью стеклянной

емкости, и покрытие, размещающееся на по меньшей мере одном участке первой поверхности стеклянной емкости. При этом покрытие содержит: одну или более полиимидных композиций и одну или более металлоксидных композиций. Причем эти одна или более полиимидных композиций и одна или более металлоксидных композиций смешаны в покрытии, при этом весовое отношение одной или более металлоксидных композиций к одной или более полиимидных композиций составляет

R U 2 7 2 9 0 8 1 C 2

R U 2 7 2 9 0 8 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C03C 17/42 (2006.01)
B65D 1/42 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C03C 17/42 (2020.02); *B65D 1/42* (2020.02)

(21)(22) Application: **2018118562, 28.10.2016**

(24) Effective date for property rights:
28.10.2016

Registration date:
04.08.2020

Priority:

(30) Convention priority:
30.10.2015 US 62/248,827

(43) Application published: **02.12.2019 Bull. № 34**

(45) Date of publication: **04.08.2020 Bull. № 22**

(85) Commencement of national phase: **30.05.2018**

(86) PCT application:
US 2016/059446 (28.10.2016)

(87) PCT publication:
WO 2017/075435 (04.05.2017)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spaskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i
Partnery"**

(72) Inventor(s):

**HENRY, David (FR),
LACARRIERE, Valerie Claudine (FR)**

(73) Proprietor(s):

CORNING INCORPORATED (US)

(54) **ARTICLES FROM GLASS WITH MIXED POLYMER AND METAL OXIDE COATINGS**

(57) Abstract:

FIELD: packaging industry.

SUBSTANCE: invention relates to coatings applied on glass containers, such as pharmaceutical packages. In particular, a pharmaceutical package is disclosed, comprising: a glass container having a first surface and a second surface opposite to the first surface. First surface is the outer surface of the glass container, and the coating is placed on at least one section of the first surface of the glass container. Coating contains one or more polyimide compositions and one or more metal

oxide compositions. Said one or more polyimide compositions and one or more metal oxide compositions are mixed in the coating, wherein the weight ratio of the one or more metal oxide compositions to the one or more polyimide compositions is greater than 50:50 and less than or equal to 95:5.

EFFECT: technical result is higher strength of glass pharmaceutical package.

26 cl, 5 tbl, 43 dwg

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Настоящее заявка испрашивает приоритет заявки на патент США рег. номер 62/248,827 от 30 октября 2015, озаглавленной "Изделия из стекла со смешанными полимерными и металлоксидными антифрикционными покрытиями" (номер патентного реестра SP15-310PZ/34116-2055), полное содержание которой введено в настоящий документ ссылкой.

Предпосылки изобретения

Область техники

Настоящее изобретение относится в широком смысле к покрытиям, более конкретно к покрытиям, нанесенным на стеклянные емкости, такие, как фармацевтические упаковки.

Уровень техники

Исторически сложилось, что в качестве предпочтительного материала для упаковки фармацевтических продуктов использовалось стекло благодаря его герметичности, оптической прозрачности и отличной химической стойкости по сравнению с другими материалами. В частности, стекло, используемое для фармацевтических упаковок, должно иметь надлежащую химическую стойкость, чтобы не ухудшать стабильность содержащихся в ней фармацевтических композиций. Подходящей химической стойкостью обладают стекла с составами, отвечающими стандарту ASTM "тип 1B", на практике подтверждавшие химическую стойкость.

Однако, использование стекла для таких приложений ограничено механическими характеристиками стекла. В фармацевтической промышленности угрозой безопасности для конечного потребителя является то, что стекло бьется, так как разбитая упаковка и/или содержимое упаковки может принести вред конечному потребителю. Кроме того, некатастрофическая поломка (т.е., когда стекло треснуло, но не разбилось) может привести к потере стерильности содержимого, что, в свою очередь, может привести к требующему больших расходов изъятию продуктов из продажи.

В частности, высокие скорости обработки, используемые при изготовлении и наполнении стеклянных фармацевтических упаковок, могут привести к механическим повреждениям на поверхности упаковки, таким как абразивное истирание, так как упаковки контактируют с технологическим оборудованием, манипуляторами и/или другими упаковками. Это механическое повреждение значительно снижает прочность стеклянной фармацевтической упаковки, что приводит к повышению вероятности развития трещин в стекле, потенциально ставя под угрозу стерильность фармацевтического препарата, содержащегося в упаковке, или приводя к полной непригодности упаковки.

Одним подходом к улучшению механической прочности стеклянной упаковки является ее термическая и/или химическая закалка. Термическая закалка упрочняет стекло, создавая сжимающее поверхностное напряжение по время быстрого охлаждения после формования. Этот метод хорошо работает для стеклянных изделий с плоской геометрией (как окна), изделий из стекла с толщинами больше примерно 2 мм и для стеклянных композиций с высоким коэффициентом теплового расширения. Однако фармацевтические стеклянные упаковки обычно имеют сложную геометрию (пузырек, пробирка, ампула и т.д.), тонкие стенки (иногда примерно 1-1,5 мм) и производятся из стекол с низким коэффициентом теплового расширения, что делает стеклянную фармацевтическую упаковку не подходящей для упрочнения посредством обычной термической закалки. Химическая закалка также упрочняет стекло в результате введения сжимающего поверхностного напряжения. Напряжение создают, погружая изделие в

ванну расплавленной соли. По мере замещения ионов из стекла более крупными ионами из расплавленной соли в поверхности стекла возникает сжимающее напряжение.

Преимуществом химической закалки является то, что ее можно применять в случае сложных геометрий, тонких образцов, и то, что она малочувствительна к

5 характеристикам теплового расширения стеклянной основы.

Однако, несмотря на то, что указанные выше методы закалки улучшают способность упрочненного стекла выдерживать тупые удары, эти методы менее эффективны в отношении улучшения стойкости стекла к абразивному износу, такому, как царапины, которые могут возникнуть при изготовлении, перевозке и обращении.

10 Соответственно, существует потребность в альтернативных изделиях из стекла, которые обладают улучшенной стойкостью к механическим повреждениям.

Сущность изобретения

В соответствии с одним вариантом осуществления, фармацевтическая упаковка может содержать стеклянную емкость и покрытие. Стеклянная емкость может иметь

15 первую поверхность и вторую поверхность, противоположную первой поверхности.

Первая поверхность может быть наружной поверхностью стеклянной емкости.

Покрытие может располагаться на по меньшей мере одном участке первой поверхности стеклянной емкости. Покрытие может содержать одну или более полиимидных композиций и одну или более металлоксидных композиций. Эти одна или более

20 полиимидных композиций и одна или более металлоксидных композиций могут быть смешаны в покрытии.

В другом варианте осуществления фармацевтическая упаковка может быть получена способом, включающим осаждение смеси для покрытия на первую, наружную

25 поверхность стеклянной емкости и нагревание смеси для покрытия, чтобы образовать покрытие на наружной поверхности стеклянной емкости. Смесь для покрытия может содержать один или более предшественников оксидов металлов. Смесь для покрытия может также содержать одну или более полимерных композиций, один или более предшественник полимера или то и другое. Покрытие может содержать одну или более полимерных композиций и одну или более металлоксидных композиций.

30 В еще одном варианте осуществления фармацевтическая упаковка может содержать стеклянную емкость и покрытие. Стеклянная емкость может содержать первую поверхность и вторую поверхность, противоположную первой поверхности. Первая поверхность может быть наружной поверхностью стеклянной емкости. Покрытие может размещаться на по меньшей мере одном участке первой поверхности стеклянной

35 емкости. Покрытие может содержать одну или более полимерных композиций и одну или более металлоксидных композиций. Эти одна или более полимерные композиции и одна или более металлоксидные композиции могут быть смешаны в покрытии. Весовое отношение указанной, одной или более, металлоксидной композиции к указанной, одной или более, полимерной композиции может составлять от примерно 20/80 до

40 примерно 95/5. Комбинация полимеров и оксидов металлов в покрытии может составлять по меньшей мере примерно 95 вес.% покрытия.

Дополнительные признаки и преимущества покрытий, которые могут применяться для покрытия изделий из стекла, признаки и преимущества изделий из стекла с

45 покрытием, а также способов и методов их получения будут изложены в нижеследующем подробном описании и отчасти станут очевидными для специалистов в данной области из этого описания или выявятся при реализации на практике описанных здесь вариантов осуществления, включая следующее подробное описание, формулу изобретения, а также прилагаемые чертежи.

Следует понимать, что как предшествующее общее описание, так и следующее подробное описание иллюстрируют различные варианты осуществления и имеют целью дать общее представление или основу для понимания природы и характера заявленного предмета изобретения. Сопроводительные чертежи введены в настоящее описание, чтобы обеспечить лучшее понимание различных вариантов осуществления, и являются частью описания настоящего изобретения. Чертежи иллюстрируют различные описываемые здесь варианты осуществления и вместе с описанием служат для объяснения принципов и осуществления заявленного предмета изобретения.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 схематически показывает вид в сечении стеклянной емкости с покрытием, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 2 схематически показывает в увеличении сечение стеклянной емкости с фиг. 1 с однослойным покрытием, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 3 схематически показывает испытательный стенд для определения коэффициента трения между двумя поверхностями, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 4 приводит данные, относящиеся к прочности на сжатие по горизонтали изделий с покрытием, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 5 показывает химические структуры для некоторых подходящих фторированных полиимидов, которые можно ввести в покрытие, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 6А показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 1, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 6В показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 1, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 6С показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 1, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 6D показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 1, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 6Е показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 1, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 6F показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 1, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 6G показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 1, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 6H показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 1, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 7К показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 4, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 7L показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 4, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 8 показывает снимки абрадированных стеклянных поверхностей образцов из примера 1 после определения коэффициента трения, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 9 показывает снимки абрадированных стеклянных поверхностей образцов из примера 4 после определения коэффициента трения, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 10 показывает снимки абрадированных стеклянных поверхностей образцов из примера 1 после воздействия условий депирогенизации и определения коэффициента трения, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 11 показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 1 после воздействия условий депирогенизации, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 12 показывает данные по коэффициенту трения для дополнительных образцов из примера 1 после воздействия условий депирогенизации, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 13 показывает оптические данные для образца пузырьков с покрытием по примеру 1 и сравнительному примеру 3, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 14 показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 2 после воздействия условий депирогенизации, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 15 показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 2 после воздействия условий депирогенизации, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 16 показывает снимки абрадированных стеклянных поверхностей образцов из примера 2 после воздействия условий депирогенизации и определения коэффициента трения, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе;

фиг. 17 показывает данные по коэффициенту трения для образцов из примера 4 после воздействия условий депирогенизации, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе; и

фиг. 18 показывает снимки абрадированных стеклянных поверхностей образцов из примера 4 после воздействия условий депирогенизации и определения коэффициента трения, в соответствии с одним или более вариантами осуществления, показанными и описанными в настоящем документе.

Подробное описание

Далее будут подробно рассмотрены различные варианты осуществления покрытий, изделий из стекла с покрытием, примеры которых схематически показаны на фигурах, и способы их получения. Такие изделия из стекла с покрытием могут представлять собой стеклянные емкости, подходящие для применения в различных областях, связанных с упаковками, включая, без ограничений, например, фармацевтические

упаковки. Следует понимать, что изделия из стекла с покрытием могут относиться к фармацевтическим упаковкам с покрытием, описанным в настоящем документе. В вариантах осуществления покрытия и/или фармацевтические упаковки с покрытием являются термостойкими, если их после исходного нанесения покрытия и отверждения подвергнуть действию высоких температур, какие применяются в процессе депирогенизации. Например, описываемые здесь изделия из стекла с покрытием могут в достаточной степени сохранять свой низкий коэффициент трения после термической обработки и могут по существу не желтеть после такой термической обработки. Эти фармацевтические упаковки могут содержать, но могут и не содержать фармацевтическую композицию. В вариантах осуществления покрытия могут включать смешанный слой, содержащий один или более полимеров, таких, как полиимиды, и один или более оксидов металлов, таких, как диоксид титана, диоксид циркония или оксид алюминия. В одном или более вариантах осуществления покрытия могут быть антифрикционными покрытиями.

Различные варианты осуществления покрытий, изделий из стекла с покрытием и способов их получения будут описаны более подробно с конкретным обращением к прилагаемым чертежам. Хотя описываемые здесь варианты осуществления покрытий нанесены на наружную поверхность стеклянной емкости, следует понимать, что описываемые покрытия могут применяться в качестве покрытий на самых разнообразных материалах, включая материалы, не являющиеся стеклом, и на основах, отличных от емкостей, в том числе, но без ограничений, на стеклянных индикаторных панелях и т.п.

Обычно покрытие наносится на поверхность изделия из стекла, такого как емкость, которая может использоваться в качестве фармацевтической упаковки. Покрытие может придавать выгодные свойства изделию из стекла с покрытием, такие, как сниженный коэффициент трения и повышенное сопротивление повреждениям. Сниженный коэффициент трения может придавать улучшенную прочность и долговечность изделию из стекла благодаря смягчению фрикционных повреждений стекла. Далее, покрытие может сохранять вышеупомянутые улучшенные характеристики прочности и долговечности после воздействия высоких температур и других условий, какие испытывают изделия на стадии фасовки и стадии или стадиях перед фасовкой, применяющихся при упаковке фармацевтических препаратов, таких, например, как депирогенизация, лиофилизация, автоклавирование и т.п. Соответственно, покрытия и изделия из стекла с покрытием могут быть термостойкими.

Фиг. 1 схематически показывает сечение изделия из стекла с покрытием, в частности, стеклянной емкости 100 с покрытием. Стеклянная емкость 100 с покрытием содержит стеклянный корпус 102 и покрытие 120. Стеклянный корпус 102 имеет стенку 104, простирающуюся между наружной поверхностью 108 (т.е., первой поверхностью) и внутренней поверхностью 110 (т.е., второй поверхностью) стеклянной емкости. Внутренняя поверхность 110 стенки 104 стеклянной емкости ограничивает внутренний объем 106 стеклянной емкости 100 с покрытием. Покрытие 120 размещено на по меньшей мере одном участке наружной поверхности 108 стеклянного корпуса 102. Как используется здесь, покрытие может "размещаться на" основе, не находясь в прямом контакте с основой, например, если между основой и покрытием, размещенном на этой основе, имеется промежуточный слой. В некоторых вариантах осуществления покрытие 120 может размещаться на по существу всей наружной поверхности 108 стеклянного корпуса 102. В некоторых вариантах осуществления, как показано на фиг. 1, покрытие 120 может быть прочно закреплено на стеклянном корпусе 102 на наружной поверхности

108. Покрытие 120 имеет наружную поверхность 122 и поверхность контакта 124 со стеклянным корпусом на границе между стеклянным корпусом 102 и покрытием 120.

В одном варианте осуществления стеклянная емкость 100 с покрытием является фармацевтической упаковкой. Например, стеклянный корпус 102 может иметь форму пузырька, ампулы, бутылки, флакона, склянки, мензурки, ведерка, графина, кюветы, корпуса шприца или т.п. Стеклянная емкость 100 с покрытием может применяться для вмещения любой композиции и, в одном варианте осуществления, может использоваться для вмещения фармацевтической композиции. Фармацевтическая композиция может включать любое химическое вещество, предназначенное для применения в медицинской диагностике, лечении, уходе или профилактике заболеваний. Примеры фармацевтических композиций включают, без ограничений, лекарственные вещества, лекарственные препараты, медикаментозные препараты, лекарственные средства, медикаменты, лечебные средства и т.п. Фармацевтическая композиция может находиться в форме жидкости, твердого вещества, геля, суспензии, порошка или подобного.

Согласно фиг. 1 и 2, в одном варианте осуществления покрытие 120 имеет однослойную структуру, иногда называемую в настоящем документе "монослойной" структурой. Например, покрытие 120 может иметь по существу однородный состав, состоящий из одного или более полимеров, смешанных с одним или более оксидами металла. В других вариантах осуществления смесь может быть перемешанной, но не полностью однородной. Например, в одном или более вариантах осуществления один или более химических компонентов смеси могут скапливаться на граничной поверхности покрытия 120 (например, граница раздела со стеклянным корпусом 102 или наружной поверхностью 122). В таком варианте осуществления локальная концентрация химического компонента может отличаться в разных местах покрытия 120. Однако следует понимать, что используемый здесь термин "смешанный" относится к слоям, которые имеют по меньшей мере некоторое распределение по меньшей мере двух химических компонентов, и охватывает слои, которые не являются полностью однородными. Обычно смешанный слой осаждается как смесь двух или более химических компонентов, содержащихся в смеси для покрытия.

Как отмечалось, покрытие 120 имеет смешанный состав, который включает по меньшей мере один оксид металла и полимер. Вообще говоря, полимер является термостойким полимером, который не будет значительно разлагаться или совсем не будет разлагаться при воздействии температур, подходящих для депирогенизации, таких, например, как по меньшей мере примерно 250°C, по меньшей мере примерно 260°C, по меньшей мере примерно 280°C или же по меньшей мере примерно 300°C, в течение примерно 30 минут. В некоторых вариантах осуществления оксид металла может включать в себя одно или более веществ из TiO_2 (диоксид титана), ZrO_2 (диоксид циркония), Al_2O_3 (оксид алюминия) или их комбинации. Покрытие 120 может наноситься на стеклянный корпус 102 в виде смеси для покрытия, содержащей один или более предшественников оксидов металлов и один или более полимеров или предшественников полимеров. Под "смесью для покрытия" понимается жидкий раствор, который содержит предшественник оксида металла и полимер (или предшественник полимера), который наносят на стеклянный корпус 102. Обычно смесь для покрытия будет включать один или более органических растворителей вместе с предшественником оксида металла и полимером (или предшественником полимера). Как используется здесь, термин "предшественник" относится к химическому компоненту, содержащему материал, который станет компонентом покрытия 120 после нанесения и отверждения покрытия стеклянной емкости 100. Таким образом, по меньшей мере некоторые из атомов

предшественника станут атомами образованного покрытия. Например, предшественник оксида металла может включать химические компоненты оксида металла (т.е., атомы металла и кислорода) вместе с органическими фрагментами, которые могут выделяться из смеси во время отверждения. Предшественник полимера может включать не
 5 полностью запolyмеризованные или непolyмеризованные химические компоненты, которые частично или полностью пolyмеризуются или по иному реагируют при отверждении. Например, полиамидокислота считается предшественником полимера, так как она имидизируется при отверждении, образуя полиимид. Как используется здесь, "не полностью запolyмеризованный" материал-предшественник может
 10 существовать в состоянии полимера, но может требовать дополнительной обработки, такой как имидизация, для образования особой полимерной связи. Следует понимать, что в различных вариантах осуществления смесь для покрытия может включать более одного предшественника оксида металла. Аналогично, в различных вариантах осуществления смесь для покрытия может включать более одного полимера,
 15 предшественника полимера или обоих. Кроме того, следует понимать, что различные материалы-предшественники оксида металла могут присутствовать в смеси для покрытия в виде олигомеров или гидролизатов. Следует также понимать, что для всех материалов-предшественников оксида металла, описываемых в настоящем документе, их олигомерные и гидролизатные формы считаются подходящими в качестве
 20 предшественников оксидов металлов.

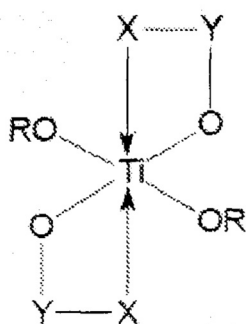
В одном или более вариантах осуществления оксид металла в покрытии 120 может содержать диоксид титана, диоксид циркония, оксид алюминия или их комбинации. Однако допустимы и другие оксиды металлов. Металлоксидный компонент покрытия 120 может быть образован из предшественника оксида металла. Предшественник оксида
 25 металла может иметь общую формулу MeX_n , где Me означает атом металла, такой, как Ti, Al или Zr, а каждый из X означает гидроксильную группу, гидролизующуюся группу или хелатную группу, причем элементы X могут быть все одинаковыми или разными. В вариантах осуществления n может быть равным 3 или 4 или принимать другое значение в зависимости от используемого атома металла. Примеры предшественников оксидов
 30 металлов включают титанаты, цирконаты, алюминаты, алюминаты циркония, их гидролизаты или олигомеры и их смеси.

В другом варианте осуществления оксид металла может быть диоксидом титана, образованным из титансодержащего предшественника оксида металла, при этом предшественник оксида металла может быть тетраортотитанатом, имеющий обычно
 35 химическую структуру $Ti(OR)_4$. Примеры тетраортотитанатов включают тетраэтилортотитанат, тетраметилортотитанат, тетраизопропилортотитанат (выпускаемый в продажу под наименованием TYZOR TPT фирмой Dorf Ketal (ранее DuPont)), тетрапентилортотитанат, тетраоктилортотитанат, тетрадодецилортотитанат,
 40 тетра-2-этилгексилортотитанат, тетрабензилортотитанат, тетрациклогексилортотитанат, тетрафенил ортотитанат, тетраэтоксипропилортотитанат, тетра-н-бутилтитанат (выпускаемый в продажу под наименованием TYZOR TnBT фирмой Dorf Ketal), тетракис (2-этилгексил)титанат (выпускаемый в продажу под наименованием TYZOR TOT фирмой Dorf Ketal) и тетра-β-нафтилортотитанат.

В другом варианте осуществления оксид металла может быть оксидом титана, образованным из титансодержащего предшественника оксида металла, при этом предшественник оксида металла может представлять собой гексакоординированный хелатный титанат. Гексакоординированные хелатные титанаты могут быть представимы
 45 показанной ниже обобщенной химической структурой, обозначенной как "Химическая

структура #1". Гексакоординированные хелатные титанаты могут быть выгодны своей относительной химической стойкостью по сравнению с тетраортотитанатами. Например, тетраортотитанаты могут быть подвержены гидролизу. Примеры

гексакоординированных хелатных титанатов включают ацетилацетонаты титана (выпускаемые в продажу под наименованием TYZOR AA, TYZOR AA-65, TYZOR AA-75 и TYZOR AA-105, все от фирмы Dorf Ketal), диизопропоксититан бис(ацетилацетонат) (выпускаемый в продажу под наименованием TYZOR-GBA фирмой Dorf Ketal), титан ацетилацетонат бис(пентан-2,4-дионат-О,О')бис(алканолато)титан (выпускаемый в продажу под наименованием TYZOR GBO фирмой Dorf Ketal), диизопропокси-бис (этилацетоацетато)титанат (выпускаемый в продажу под наименованием TYZOR DC фирмой Dorf Ketal) и (триэтаноламинато)изопропоксид титана(IV) (выпускаемый в продажу под наименованием TYZOR TE фирмой Dorf Ketal).



Химическая структура #1 - обобщенная титанатная хелатная структура

В другом варианте осуществления оксид металла может быть диоксидом титана, образованным из титансодержащего предшественника оксида металла, при этом предшественник оксида металла может быть полимерным титанатом. Полимерный титанат может иметь обобщенную химическую структуру $RO[Ti(OR)_2O^-]_xR$, в которой R означает углеводородный радикал, выбранный из алкильных, арильных, аралкильных и циклоалкильных радикалов, и x означает целое число больше 1 (например, 4, 5, 6, 7 или 8). Средний молекулярный вес полимерного титаната может составлять от примерно 1 кДа до примерно 1,5 кДа, однако допустимы и другие молекулярные веса. В одном варианте осуществления стабилизированный полимерный титанат можно получить путем соединения хелатообразующего агента, такого, например, как этилацетоацетат, с тетракоординированным соединением титана, таким, как полимерный диоксид титана.

В другом варианте осуществления оксид металла может быть диоксидом циркония, образованным из цирконий-содержащего предшественника оксида металла. Примеры цирконий-содержащих предшественников оксида металла включают ацетилацетонат циркония, трет-бутоксид циркония, гексафторацетилацетонат циркония, нафтенат циркония, пропоксид циркония, изопропоксид циркония, алюминаты циркония, металлоорганические цирконаты (такие, например, как тетра-(2,2-диаллил옥симетил)бутил, ди(дитридецил)фосфитоцирконат (выпускаемый в продажу под наименованием KZ 55 фирмой Kenrich Petrochemicals, Inc.), неопентил(диаллил)окси,тринеодеканоилцирконат, неопентил(диаллил)окси-три(додецил)бензолсульфоцирконат, неопентил(диаллил)окси-три(диоктил)фосфатоцирконат, неопентил(диаллил)окси-три(диоктил)пирофосфатоцирконат, неопентил(диаллил)окси-три(N-этилендиамино)этилцирконат, неопентил(диаллил)окси-три(м-амино)фенилцирконат, неопентил(диаллил)окси-триметакрилцирконат, неопентил(диаллил)окси-триакрилцирконат, динеопентил(диаллил)окси-дипараминобензоилцирконат,

динеопентил(диаллил)окси-ди(3-меркапто)пропионовый цирконат, их гидролизаты и их комбинации.

В другом варианте осуществления оксид металла может быть оксидом алюминия, образованным из алюминий-содержащего предшественника оксида металла. Например, по меньшей мере один предшественник оксида металла может быть тетракоординированным алюминатом, таким, например, но без ограничений, как хелатный комплекс алюминий-ди(изопропоксид)-ацетоуксусный эфир.

Как упоминалось выше, в одном или более вариантах осуществления покрытие 120 содержит также полимерный компонент в дополнение к оксиду металла. В одном или более вариантах осуществления полимер в покрытии может быть любым полимером или комбинацией полимеров, которые по существу не разлагаются при повышенных температурах, таких, как по меньшей мере примерно 250°C, по меньшей мере примерно 260°C, по меньшей мере примерно 280°C или же по меньшей мере примерно 300°C. Под использующимся здесь выражением "по существу не разлагается" понимается, что полимер теряет не более примерно 5% своей массы. Например, чтобы определить, что полимер по существу не разлагается при данной температуре, можно использовать термогравиметрический тест. Следует понимать, что полимеры должны по существу не разлагаться при термообработках после первоначального отверждения, и процедуру отверждения не следует рассматривать как термообработку, использующуюся для проверки термостойкости покрытия или материала покрытия, такого, как полиимид. Например, полимеры, подходящие для включения в покрытие 120, могут содержать полиимиды, фторполимеры, фторированные полиимиды и/или полиамидимиды.

В одном варианте осуществления полимер может быть полиимидом, присутствующим в смеси для покрытия в виде частично или полностью имидизированного полиимида в органическом растворе. Например, можно использовать некоторые фторированные растворимые в органических растворителях полиимиды, которые могут присутствовать в смеси для покрытия в имидизированном состоянии. Полиимиды могут быть стабильными в таких растворителях, как, без ограничений, N,N-диметилацетамид (DMAc), N,N-диметилформамид (DMF) и 1-метил-2-пирролидинон (NMP), или их смеси.

В другом варианте осуществления полимер может быть образован из предшественника полимера. Например, некоторые полиимиды могут быть структурно нестабильными в растворе в полиимидной форме, и вместо этого находятся в растворе в виде полиамидокислот, которые могут представлять собой нециклизованные предшественники полиимида, образованные, например, из диаминовых мономеров и диангидридных мономеров. Вообще говоря, полиамидокислоты должны быть отверждены, чтобы стать имидизированными химическими соединениями. Такое отверждение может включать в себя выдерживание полиамидокислоты при 300°C в течение примерно 30 минут или меньше, или при температуре выше 300°C, например, при по меньшей мере 320°C, 340°C, 360°C, 380°C или 400°C. Допустимо использовать более высокие температуры отверждения в сочетании с более короткими продолжительностями отверждения. Можно полагать, не связывая себя теорией, что на стадии отверждения полиамидокислота имидизируется по реакции функциональных групп карбоновой кислоты и амида с образованием полиимида.

Примеры подходящих фторированных полиимидов включают сополимеры 2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропан диангидрид-со-1,4-фенилендиамин, 2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил) гексафторпропандиангидрид-со-1,3-фенилендиамин (сокращенное обозначение 6FDA-PDA/pPDA, выпускается в продажу под наименованием Avimid N фирмой Cytec), 2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил) гексафторпропандиангидрид-со-4,4'-

оксидианилин (сокращенное обозначение 6FDA-ODA, выпускается в продажу под наименованием Pyralin DI 2566 фирмой DuPont), 2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропандиангидрид-со-1,4-фенилендиамин, 2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропандиангидрид-со-4,4'-(2,2,2-трифтор(1-трифторметил)этилиден)бисбензоламин (сокращенное обозначение 6FDA-4,4'-6F, выпускается в продажу под наименованием Sixef 44 фирмой Hoechst Celanese), 2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропандиангидрид-со-1,4-фенилендиамин, 2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропандиангидрид-со-3,3'-(2,2,2-трифтор(1-трифторметил)этилиден)бисбензоламин (сокращенное обозначение 6FDA-3,3'-6F, выпускается в продажу под наименованием Sixef 33 фирмой Hoechst Celanese), 2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропандиангидрид-со-2,3,5,6-тетраметилфенилендиамин (сокращенное обозначение 6FDA-Durene, выпускается в продажу под наименованием Sixef Durene фирмой Hoechst Celanese) и 2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропан диангидрид-со-2,2-бис[4-(4-аминофеноксифенил)]гексафторпропан (сокращенное обозначение 6FDA-4-BDAF, выпускается в продажу под наименованием LARC-CP1 фирмой NeXolve). Химические структуры для этих фторированных полиимидов представлены на фиг. 5.

В другом варианте осуществления в качестве полимерного компонента в покрытии 120 можно использовать галогенированные полиимидсилоксаны. Такие галогенированные полиимидсилоксаны могут быть галогенированными, например, фторированными, и могут содержать силоксановые фрагменты. Примеры подходящих галогенированных полиимидсилоксанов можно найти в европейской патентной заявке 15290254.0, озаглавленной "Галогенированные полиимидсилоксановые химические композиции и изделия из стекла с галогенированными полиимидсилоксановыми антифрикционными покрытиями", полное содержание которой введено в настоящий документ ссылкой. Эти галогенированные полиимидсилоксаны могут быть выгодными, так как они растворимы в частично или полностью имидизированной форме в нетоксичных и низкокипящих растворителях, таких, как ацетаты или кетоны (например, низкокипящие растворители могут включать этилацетат, ацетат монометилового эфира пропиленгликоля, толуол, ацетон, 2-бутанон и их смеси).

Покрытие можно нанести, приводя в контакт смесь для покрытия со стеклянным корпусом 102. Смесь для покрытия содержит по меньшей мере один предшественник оксида металла и по меньшей мере один полимер (или предшественник полимера, например, полиамидокислоту). Смесь для покрытия может также содержать растворитель, такой, как органический растворитель. В вариантах осуществления доля предшественника оксида металла и полимера (или предшественника полимера), без учета растворителя, может составлять от примерно 0,5 вес.% до примерно 10 вес.%, например, примерно 1 вес.%, примерно 2 вес.% или примерно 3 вес.% смеси для покрытия. Содержание твердых веществ можно изменять, чтобы можно получать покрытия разной толщины. Например, при более высоком весовом содержании смесей для покрытия можно осадить более толстые слои покрытия 120. В одном или более вариантах осуществления было найдено, что относительно низкая весовая доля сухих веществ в смесях для покрытия подходит для вариантов покрытия, содержащих относительно большое количество полимера, а относительно высокая весовая доля сухих веществ в смесях для покрытия подходит для вариантов покрытия, содержащих относительно большие количества предшественника оксида металла.

Обратимся снова к фиг. 1 и 2, согласно которым покрытие 120 может быть нанесено в один этап нанесения, при этом покрытие 120 содержит единственный слой. Осаждение может быть осуществлено способом погружения или, альтернативно, покрытие 120

можно нанести распылением или другим подходящим средством и, факультативно, высушить. Описание подходящих способов осаждения покрытий 120, описываемых в настоящем документе, можно найти в патентной заявке US 13/780,740 озаглавленной "Изделия из стекла с антифрикционными покрытиями", которая введена в настоящий документ ссылкой во всей ее полноте. В дополнительных вариантах осуществления можно применять несколько осаждений. Например, можно провести несколько осаждений предшественников покрытия и затем отвердить, или отверждение может следовать за каждым этапом осаждения, так что второе нанесение предшественника проводят на отвержденный слой.

После осаждения смеси для покрытия по меньшей мере часть органического растворителя смеси удаляют, либо путем пассивной сушки, либо путем одной или нескольких ступеней активной сушки, например, при контролируемом потоке воздуха или при повышенных температурах. Затем стеклянные емкости 100 с покрытием можно отвердить под воздействием тепла. В настоящем документе "отверждение" относится к любому процессу (обычно с нагреванием), который изменяет материал покрытия с материала-предшественника на промежуточный или конечный материал. Например, в некоторых вариантах осуществления применяется отверждение путем нагрева, при котором высвобождаются компоненты предшественника оксида металла, и образуется оксид металла. Отверждение, как этот термин используется в настоящем документе, не должно включать сшивку полимеров или полимеризацию полимеров. Например, композиция-предшественник, включающая полиимид и предшественник оксида металла, может отверждаться под действием тепла, выделяя некоторую массу из предшественника оксида металла с образованием оксида металла. Такое отверждение может включать в себя выдерживание пузырька с покрытием при 300°C в течение примерно 30 минут или меньше, или при температуре выше 300°C, например, по меньшей мере 320°C, 340°C, 360°C, 380°C или 400°C. Условия отверждения могут зависеть от типа используемых материалов-предшественников. Не связывая себя теорией, можно полагать, что на этапе отверждения из предшественника оксида металла выделяются органические составляющие, и в результате образуется оксид металла, такой как диоксид титана, оксид алюминия или диоксид циркония. Кроме того, на стадии отверждения может произойти частичная или полная полимеризация предшественника полимера, например, имидизация полиаминокислоты. Кроме того, на стадии отверждения из смеси для покрытия выделяются оставшиеся растворители. Не связывая себя теорией, можно полагать, что предшественник оксида металла, смешанный с подходящим полимером, превращается в оксид металла *in-situ* в результате отверждения покрытия без необходимости реакции предгидролиза.

Покрытие 120, нанесенное на стеклянный корпус 102, может иметь толщину меньше или равную примерно 100 мкм, меньше или равную примерно 10 мкм, меньше или равную примерно 8 мкм, меньше или равную примерно 6 мкм, меньше или равную примерно 4 мкм, меньше или равную примерно 3 мкм, меньше или равную примерно 2 мкм или же меньше или равную примерно 1 мкм. В некоторых вариантах осуществления толщина покрытия 120 может быть меньше или равна примерно 800 нм, меньше или равна примерно 600 нм, меньше или равна примерно 400 нм, меньше или равна примерно 300 нм, меньше или равна примерно 200 нм или же меньше или равна примерно 100 нм. В других вариантах осуществления покрытие 120 может иметь толщину менее примерно 90 нм, менее примерно 80 нм, менее примерно 70 нм, менее примерно 60 нм, менее примерно 50 нм или же менее примерно 25 нм. Как вариант, покрытие 120 может иметь толщину по меньшей мере примерно 10 нм, по меньшей

мере примерно 15 нм, по меньшей мере примерно 20 нм, по меньшей мере примерно 25 нм, по меньшей мере примерно 30 нм, по меньшей мере примерно 35 нм, по меньшей мере примерно 40 нм или же по меньшей мере примерно 45 нм. Типичные варианты осуществления могут иметь толщину от примерно 20 нм до примерно 50 нм, от примерно 25 нм до примерно 45 нм или от примерно 30 нм до примерно 40 нм. Не связывая себя теорией, можно полагать, что относительно тонкие покрытия (т.е., тоньше 20 нм) не могут в надлежащей степени защитить стекло, что приводит к образованию трещин на поверхности при соприкосновении пузырька с пузырьком. Кроме того, такие относительно тонкие покрытия могут не выдержать процесс депирогенизации. С другой стороны, относительно толстые покрытия (т.е., толще 50 нм) могут легче повреждаться, и из-за контакта пузырька с пузырьком в покрытии могут появиться следы износа. Следует отметить, что в случае относительно толстых покрытий считается, что следы износа являются деформациями в покрытии, но не в стекле. Как описывается здесь, следы износа представляют собой видимые следы, вызванные трением о покрытие, оставляющим след или царапину. В некоторых вариантах осуществления следы износа могут означать образование поверхностных трещин в стекле и/или относительно высокий коэффициент трения (например, 0,7 или больше).

В некоторых вариантах осуществления покрытие 120 может не иметь однородной толщины на всем стеклянном корпусе 102. Например, стеклянная емкость 100 с покрытием может иметь более толстое покрытие 120 в некоторых зонах вследствие процесса контакта стеклянного корпуса 102 с одним или более растворами для покрытия, которые образуют покрытие 120. В некоторых вариантах осуществления покрытие 120 может иметь неоднородную толщину. Например, толщина покрытия может меняться в разных областях стеклянной емкости 100 с покрытием, что может способствовать защите выбранной области.

В некоторых вариантах осуществления комбинация полимеров, таких, как полиимиды, и оксидов металлов в покрытии может составлять по меньшей мере примерно 50 вес.%, по меньшей мере примерно 60 вес.%, по меньшей мере примерно 70 вес.%, по меньшей мере примерно 80 вес.%, по меньшей мере примерно 90 вес.%, по меньшей мере примерно 95 вес.%, по меньшей мере примерно 96 вес.%, по меньшей мере примерно 97 вес.%, по меньшей мере примерно 98 вес.%, по меньшей мере примерно 99 вес.%, по меньшей мере примерно 99,5 вес.%, по меньшей мере примерно 99,8 вес.% или же по меньшей мере примерно 99,9 вес.% покрытия. В некоторых вариантах осуществления, в которых не имеется других компонентов, композиция для покрытия 120 может состоять из комбинации оксидов металлов и полимеров.

В одном или более вариантах осуществления полное количество одной или более металлооксидных композиций в покрытии может составлять от примерно 20 вес.% до примерно 95 вес.% после отверждения. Например, полное количество одной или более металлооксидных композиций в покрытии может составлять от примерно 20 вес.% до примерно 30 вес.%, от примерно 20 вес.% до примерно 40 вес.%, от примерно 20 вес.% до примерно 50 вес.%, от примерно 20 вес.% до примерно 60 вес.%, от примерно 20 вес.% до примерно 70 вес.%, от примерно 20 вес.% до примерно 80 вес.%, от примерно 20 вес.% до примерно 90 вес.%, от примерно 30 вес.% до примерно 95 вес.%, от примерно 40 вес.% до примерно 95 вес.%, от примерно 50 вес.% до примерно 95 вес.%, от примерно 60 вес.% до примерно 95 вес.%, от примерно 70 вес.% до примерно 95 вес.%, от примерно 80 вес.% до примерно 95 вес.%, или от примерно 90 вес.% до примерно 95 вес.%.

В одном варианте осуществления полное количество одной или более полимерных композиций в покрытии может составлять после отверждения от примерно 5 вес.% до

примерно 80 вес.%. Например, полное количество одной или более полимерных композиций в покрытии может составлять от примерно 5 вес.% до примерно 20 вес.%, от примерно 5 вес.% до примерно 30 вес.%, от примерно 5 вес.% до примерно 40 вес.%, от примерно 5 вес.% до примерно 50 вес.%, от примерно 5 вес.% до примерно 60 вес.%, от примерно 5 вес.% до примерно 70 вес.%, от примерно 10 вес.% до примерно 80 вес.%, от примерно 20 вес.% до примерно 80 вес.%, от примерно 30 вес.% до примерно 80 вес.%, от примерно 40 вес.% до примерно 80 вес.%, от примерно 50 вес.% до примерно 80 вес.%, от примерно 60 вес.% до примерно 80 вес.%, от примерно 70 вес.% до примерно 80 вес.%.

В одном или более вариантах осуществления весовое отношение одной или более металлоксидных композиций к одной или более полимерных композиций может составлять по меньшей мере примерно 20/80, по меньшей мере примерно 25/75, по меньшей мере примерно 30/70, по меньшей мере примерно 35/65, по меньшей мере примерно 40/60, по меньшей мере примерно 45/55, по меньшей мере примерно 50/50, по меньшей мере примерно 55/45, по меньшей мере примерно 60/40, по меньшей мере примерно 65/35, по меньшей мере примерно 70/30, по меньшей мере примерно 75/25, по меньшей мере примерно 80/20, по меньшей мере примерно 85/15 или же по меньшей мере примерно 90/10. Весовое отношение одной или более металлоксидных композиций к одной или более полимерных композиций может составлять от примерно 20/80 до примерно 95/5. Например, весовое отношение одной или более металлоксидных композиций к одной или более полимерных композиций может составлять от примерно 25/75 до примерно 95/5, от примерно 30/70 до примерно 95/5, от примерно 35/65 до примерно 95/5, от примерно 40/60 до примерно 95/5, от примерно 45/55 до примерно 95/5, от примерно 50/50 до примерно 95/5, от примерно 55/45 до примерно 95/5, от примерно 60/40 до примерно 95/5, от примерно 65/35 до примерно 95/5, от примерно 70/30 до примерно 95/5, от примерно 75/25 до примерно 95/5, от примерно 80/20 до примерно 95/5, от примерно 85/15 до примерно 95/5, от примерно 90/10 до примерно 95/5, от примерно 20/80 до примерно 90/10, от примерно 20/80 до примерно 85/15, от примерно 20/80 до примерно 80/20, от примерно 20/80 до примерно 75/25, от примерно 20/80 до примерно 70/30, от примерно 20/80 до примерно 65/35, от примерно 20/80 до примерно 60/40, от примерно 20/80 до примерно 55/45, от примерно 20/80 до примерно 50/50, от примерно 20/80 до примерно 45/55, от примерно 20/80 до примерно 40/60, от примерно 20/80 до примерно 35/65, от примерно 20/80 до примерно 30/70, от примерно 20/80 до примерно 25/75.

Следует понимать, что используемое здесь выражение "отношение "одного или более" компонентов первого типа к "одному или более" компонентам второго типа" (например, полимеров и оксидов металлов) означает отношение полного количества компонента первого типа к полному количеству компонента второго типа. Например, если в покрытие входят два разных оксида металлов и два разных полимера, весовое отношение одной или более металлоксидных композиций к одной или более полимерных композиций будет равно суммарному весу двух оксидов металлов, деленному на суммарный вес двух полимеров. Это отношение может применяться к компонентам-предшественникам после нанесения на стеклянную емкость (до отверждения) или в покрытии изделия после отверждения.

Стеклянные емкости фармацевтических упаковок, на которые может быть нанесено покрытие 120, могут быть образованы из стекла самого разного состава. Конкретные составы изделия из стекла могут быть выбраны в соответствии с конкретным применением так, чтобы стекло имело желаемый набор физических свойств. В

соответствии с одним или более вариантами осуществления, стекло может иметь состав, который, как известно, демонстрирует химическую стойкость и низкое тепловое расширение, как, например, щелочные боросиликатные стекла. В другом варианте осуществления стекло может быть образовано из стекла типа I, класс B, согласно стандарту ASTM E438-92.

Стекланные емкости могут быть образованы из стекла с составом, имеющим коэффициент теплового расширения в диапазоне от примерно $25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ до $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. Например, в некоторых описываемых здесь вариантах осуществления стеклянный корпус 102 образован из стекла щелочного алюмосиликатного состава, которое подлежит упрочнению путем ионного обмена. Такие составы обычно включают комбинацию SiO_2 , Al_2O_3 , по меньшей мере одного оксида щелочноземельного металла и одного или более оксидов щелочных металлов, таких, как Na_2O и/или K_2O . В некоторых из этих вариантов осуществления состав стекла может не включать бора и соединений, содержащих бор. В некоторых других вариантах осуществления состав стекла может дополнительно включать в незначительных количествах один или более дополнительных оксидов, таких, например, как SnO_2 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , As_2O_3 или подобное. Эти компоненты могут добавляться в качестве осветлителей и/или для дополнительного повышения химической стойкости стеклянной массы. В другом варианте осуществления стеклянная поверхность может иметь металлоксидное покрытие, содержащее SnO_2 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , As_2O_3 или подобное.

В некоторых из описываемых в настоящем документе вариантов осуществления стеклянный корпус 102 является упрочненным, например, путем ионообменного упрочнения, и называется здесь "ионозамещенным стеклом". Например, стеклянный корпус 102 может иметь сжимающее напряжение больше или равное примерно 300 МПа или же больше или равное примерно 350 МПа. В некоторых вариантах осуществления сжимающее напряжение может составлять от примерно 300 МПа до примерно 900 МПа. Однако следует понимать, что в некоторых вариантах осуществления сжимающее напряжение в стекле может быть меньше 300 МПа или больше 900 МПа. В некоторых вариантах осуществления стеклянный корпус 102 может иметь глубину слоя больше или равную 20 мкм. В некоторых из этих вариантов осуществления глубина слоя может быть больше, чем 50 мкм или же больше или равной 75 мкм. В других вариантах осуществления глубина слоя может быть больше или равна 100 мкм. Ионообменное упрочнение можно осуществить в ванне расплавленной соли, поддерживаемой при температурах от примерно 350°C до примерно 500°C . Чтобы достичь желаемого сжимающего напряжения, стеклянную емкость (без покрытия) можно погрузить в солевую ванну на период менее примерно 30 часов или же менее примерно 20 часов. Например, в одном варианте осуществления стеклянную емкость погружают в ванну 100%-ной соли KNO_3 при 450°C на примерно 8 часов.

В одном частном иллюстративном варианте осуществления стеклянный корпус 102 может быть образован из стеклянной композиции, подходящей для ионообмена, описанной в находящейся на рассмотрении патентной заявке US 13/660894 от 25 октября 2012, озаглавленной "Составы стекла с улучшенной химической и механической стойкостью", переуступленной Corning, Incorporated.

Однако следует понимать, что описываемые здесь стеклянные емкости 100 с покрытием могут быть образованы и из стекла другого состава, включая, без ограничений, ионозамещаемые композиции для стекла и не подлежащие ионному замещению композиции для стекла. Например, в некоторых вариантах осуществления

стеклянная емкость может быть образована из стекла с составом типа 1В, как, например, боросиликатное стекло Schott тип 1В.

В некоторых описываемых здесь вариантах осуществления стеклянное изделие может быть образовано из стекла с составом, отвечающим критериям для фармацевтических стекол, описанным такими органами государственного регулирования, как USP (Фармакопея США), EP (Европейская фармакопея) и JP (Японская фармакопея), и основанным на их гидролитической стойкости. Согласно USP 660 и EP 7, боросиликатные стекла отвечают критериям типа I и регулярно используются для упаковок парантеральных препаратов. Примеры боросиликатных стекол включают, без ограничений, стекла Corning® Pyrex® 7740, 7800 и Wheaton 180, 200 и 400, Schott Duran, Schott Fiolax, KIMAX® N-51A, Gerresheimer GX-51 Flint и другие. Известково-натриевое стекло отвечает критериям типа III и допустимо для упаковок сухих порошков, которые позднее растворяют, чтобы получить растворы или буферы. Стекла типа III подходят также для упаковки жидких композиций, которые показали себя нечувствительными к щелочам. Примеры известково-натриевого стекла типа III включают стекла Wheaton 800 и 900. Известково-натриевые стекла со сниженной щелочностью имеют более высокие уровни гидроксида натрия и оксида кальция и отвечают критериям типа II. Эти стекла менее стойки к выщелачиванию, чем стекла типа I, но более стойки, чем стекла типа III. Стекла типа II могут применяться для продуктов, pH которых остается ниже 7 в течение их срока годности. Примеры включают известково-натриевые стекла, обработанные сульфатом аммония. Эти фармацевтические стекла имеют разный химический состав и имеют коэффициент линейного теплового расширения (СТЕ) в диапазоне $(20-85) \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$.

Когда описываемые в настоящем документе изделия из стекла с покрытием являются стеклянными емкостями, стеклянный корпус 102 стеклянных емкостей 100 с покрытием может иметь множество различных форм. Например, описываемые здесь стеклянные корпуса можно использовать для образования таких стеклянных емкостей 100 с покрытием, как пузырьки, ампулы, картриджи, корпуса шприца и/или любые другие стеклянные емкости для хранения фармацевтических композиций. Кроме того, для дополнительного улучшения механической прочности стеклянных емкостей можно воспользоваться возможностью химического упрочнения стеклянных емкостей до их покрытия. Соответственно, следует понимать, что в по меньшей мере одном варианте осуществления стеклянные емкости могут быть подвергнуты ионообменному упрочнению перед нанесением покрытия. Альтернативно, для упрочнения стекла перед покрытием можно применять и другие способы упрочнения, такие как термическая закалка, огневое полирование и ламинирование, как описано в патенте US 7,201,965.

Различные свойства стеклянных емкостей с покрытием (например, коэффициент трения, прочность на сжатие по горизонтали, прочность при четырехточечном изгибе) можно измерить, когда стеклянные емкости находятся в состоянии сразу после покрытия (т.е., после нанесения покрытия и без дополнительных обработок, кроме отверждения, если таковое применяется, или после одной или более технологических обработок, какие похожи или идентичны обработкам, осуществляемым на линии фасовки фармацевтических продуктов, включая, без ограничений, промывку, лиофилизацию, депирогенизацию, автоклавирование или подобное.

Депирогенизация представляет собой процесс, на котором из вещества удаляются пирогены. Депирогенизацию изделий из стекла, таких, как фармацевтические упаковки, можно осуществить путем термической обработки, применимой к образцу, на которой образец греют при повышенной температуре определенный период времени. Например,

депирогенизация может включать в себя выдерживание стеклянной емкости при температуре от примерно 250°C до примерно 380°C в течение периода от примерно 30 секунд до примерно 72 часов, в том числе, но без ограничений, в течение 20 минут, 30 минут, 40 минут, 1 часа, 2 часов, 4 часов, 8 часов, 12 часов, 24 часов, 48 часов и 72 часов.

- 5 После термической обработки стеклянную емкость охлаждают до комнатной температуры. Одним примером обычных условий депирогенизации, традиционно применяемых в фармацевтической промышленности, является термическая обработка при температуре примерно 250°C в течение примерно 30 минут. Однако допускается уменьшение продолжительности термообработки, если используются более высокие
- 10 температуры. Описываемые здесь стеклянные емкости с покрытием можно подвергнуть действию повышенных температур в течение некоторого периода времени. Описываемые здесь повышенные температуры и периоды нагревания могут быть достаточными или недостаточными для депирогенизации стеклянной емкости. Однако следует понимать, что некоторые из описываемых здесь температур и продолжительностей нагрева
- 15 достаточны для депирогенизации стеклянной емкости с покрытием, как, например, описываемые в настоящем документе стеклянные емкости с покрытием. Например, как указывалось здесь, стеклянные емкости с покрытием можно подвергнуть воздействию температур примерно 250°C, примерно 260°C, примерно 270°C, примерно 280°C, примерно 290°C, примерно 300°C, примерно 310°C, примерно 320°C, примерно 330°C,
- 20 примерно 340°C, примерно 350°C, примерно 360°C, примерно 370°C, примерно 380°C, примерно 390°C или примерно 400°C, в течение периода 30 минут. Разумеется, процессы депирогенизации иметь продолжительность, отличную от 30 минут, и период 30 минут используется во всем настоящем описании с температурой депирогенизации в целях сравнения, например, коэффициента трения, определяемого после воздействия
- 25 определенных условий депирогенизации.

- Используемое здесь выражение "условия лиофилизации" (т.е., сублимационной сушки) относится к процессу, на котором образец наполняют жидкостью, содержащей белок, а затем замораживают при низких температурах, например, при -100°C, с последующей сублимацией воды в течение некоторого времени, например, 20 часов при таких
- 30 температурах, как -15°C, в вакууме.

Как используется здесь, "автоклавные условия" означают продувку образца паром в течение некоторого периода времени, например, 10 минут при 100°C, с последующим 20-минутным периодом выдержки, на котором образец выдерживают в среде с температурой 121°C, с последующей термообработкой в течение 30 минут при 121°C.

- 35 Коэффициент трения (μ) имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может иметь более низкое значение, чем поверхность стеклянной емкости без покрытия, образованной из стекла такого же состава. Коэффициент трения (μ) является количественной мерой трения между двумя поверхностями и является функцией механических и химических свойств первой и второй поверхностей, в том числе
- 40 шероховатости поверхности, а также внешних условий, таких, без ограничения, как температура и влажность. Как используется здесь, результат измерения коэффициента трения стеклянной емкости 100 с покрытием приводится как коэффициент трения между наружной поверхностью первой стеклянной емкости (имеющей наружный диаметр от примерно 16,00 мм до примерно 17,00 мм) и наружной поверхностью второй стеклянной
- 45 емкости, которая по существу идентична первой стеклянной емкости, причем первая и вторая стеклянные емкости имеют одинаковый корпус и одинаковый состав покрытия (если наносится) и подвергались одинаковым внешним воздействиям до изготовления, во время изготовления и после изготовления. Если не отмечено иное, коэффициент

трения относится к максимальному значению коэффициента трения, измеренному при нормальной нагрузке 30 Н на испытательном стенде типа "пузырек-на-пузырек", описываемом в настоящем документе. Однако следует понимать, что стеклянная емкость с покрытием, демонстрирующая максимальный коэффициент трения при конкретной приложенной нагрузке, будет иметь такое же или лучшее (т.е., более низкое) значение максимального коэффициента трения при меньшей нагрузке. Например, если стеклянная емкость с покрытием имеет максимальный коэффициент трения 0,5 или ниже при приложенной нагрузке 50 Н, стеклянная емкость с покрытием будет также иметь максимальный коэффициент трения 0,5 или ниже под приложенной нагрузкой 25 Н.

Чтобы определить максимальное значение коэффициента трения, исключают локальный максимум в начале или вблизи начала испытания, так как такой максимум в начале или вблизи начала испытания представляет собой статический коэффициент трения. Как описывается здесь, в вариантах осуществления коэффициент трения измеряли при скорости перемещения емкостей относительно друг друга примерно 0,67 мм/сек.

В описываемых в настоящем документе вариантах осуществления коэффициент трения стеклянных емкостей (как с покрытием, так и без покрытия) измеряют на испытательном стенде типа "пузырек-на-пузырек". Испытательный стенд 200 схематически изображен на фиг. 3. Это же устройство можно использовать и для измерения силы трения между двумя стеклянными емкостями, помещенными в стенд. Испытательный стенд "пузырек-на-пузырек" 200 содержит первый зажим 212 и второй зажим 222, размещенные в поперечной конфигурации (т.е., перпендикулярно друг другу). Первый зажим 212 содержит первое крепежное плечо 214, прикрепленное к первому основанию 216. Первое крепежное плечо 214 закрепляется с первой стеклянной емкостью 210 и удерживает первую стеклянную емкость 210 неподвижно относительно первого зажима 212. Аналогично, второй зажим 222 содержит второе крепежное плечо 224, прикрепленное ко второму основанию 226. Второе крепежное плечо 224 скрепляется со второй стеклянной емкостью 220 и удерживает ее неподвижной относительно второго зажима 222. Первую стеклянную емкость 210 помещают на первый зажим 212, а вторую стеклянную емкость 220 помещают на второй зажим 222 так, чтобы длинная ось первой стеклянной емкости 210 и длинная ось второй стеклянной емкости 220 находились под углом примерно 90° относительно друг друга и на горизонтальной плоскости, задаваемой осями x и y.

Первую стеклянную емкость 210 приводят в контакт со второй стеклянной емкостью 220 в точке контакта 230. В направлении, ортогональном горизонтальной плоскости, задаваемой осями x и y, прикладывают нормальную силу. Нормальную силу можно приложить с помощью статического груза или другой силы, приложенной ко второму зажиму 222 выше неподвижного первого зажима 212. Например, груз можно поместить на второе основание 226, а первое основание 216 можно расположить на устойчивой поверхности, тем самым вызывая измеримое усилие между первой стеклянной емкостью 210 и второй стеклянной емкостью 220 в точке контакта 230. Альтернативно, силу можно приложить с помощью механического устройства, такого как машина UMT (от universal mechanical tester - универсальный механический тестер).

Первый 212 или второй зажим 222 могут перемещаться относительно друг друга в направлении, составляющим угол 45° с длинной осью первой стеклянной емкости 210 и второй стеклянной емкости 220. Например, первый зажим 212 может оставаться неподвижным, а второй зажим 222 может перемещаться так, чтобы вторая стеклянная емкость 220 двигалась поперек стеклянной емкости 210 в направлении оси x. Похожая установка описана R.L. De Rosa и др. в статье "Scratch Resistant Polyimide Coatings for

Alumino Silicate Glass Surfaces", The Journal of Adhesion, 78: 113-127, 2002. Чтобы определить коэффициент трения, с помощью динамометрического датчика измеряют силу, требующую, чтобы перемещать второй зажим 222, и нормальную силу, приложенную к первой и второй стеклянным емкостям 210, 220, и коэффициент трения рассчитывают как частное от деления силы трения на нормальную силу. Стенд работает в среде с температурой 25°C и относительной влажностью 50%.

В описываемых здесь вариантах осуществления имеющий покрытие участок стеклянной емкости с покрытием имеет коэффициент трения о стеклянную емкость с таким же покрытием меньше или равный примерно 0,7, как определено на описанном выше стенде "пузырек-на-пузырек". В других вариантах осуществления коэффициент трения может быть меньше или равен примерно 0,6 или даже меньше или равен примерно 0,5. В некоторых вариантах осуществления имеющий покрытие участок стеклянной емкости с покрытием имеет коэффициент трения меньше или равный примерно 0,4 или же меньше или равный примерно 0,3. Стеклянные емкости с покрытием, имеющие коэффициент трения меньше или равный примерно 0,7, обычно демонстрируют улучшенную стойкость к фрикционным повреждениям и, как результат, имеют лучшие механические свойства. Например, обычные стеклянные емкости (без покрытия) могут иметь коэффициент трения выше 0,7.

В некоторых описываемых в настоящем документе вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием по меньшей мере на 20% меньше коэффициента трения поверхности стеклянной емкости без покрытия, образованной из стекла того же состава. Например, коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может быть по меньшей мере на 20% меньше, по меньшей мере на 25% меньше, по меньшей мере на 30% меньше, по меньшей мере на 40% меньше или же по меньшей мере на 50% меньше коэффициента трения поверхности стеклянной емкости без покрытия, образованной из стекла того же состава.

В некоторых вариантах осуществления имеющий покрытие участок стеклянной емкости с покрытием может иметь коэффициент трения меньше или равный примерно 0,7 после воздействия температуры примерно 250°C, примерно 260°C, примерно 270°C, примерно 280°C, примерно 290°C, примерно 300°C, примерно 310°C, примерно 320°C, примерно 330°C, примерно 340°C, примерно 350°C, примерно 360°C, примерно 370°C, примерно 380°C, примерно 390°C, или примерно 400°C, в течение 30 минут. В других вариантах осуществления имеющий покрытие участок стеклянной емкости с покрытием может иметь коэффициент трения меньше или равный примерно 0,7 (т.е., меньше или равный примерно 0,6, меньше или равный примерно 0,5, меньше или равный примерно 0,4 или же меньше или равный примерно 0,3) после воздействия температуры примерно 250°C, примерно 260°C, примерно 270°C, примерно 280°C, примерно 290°C, примерно 300°C, примерно 310°C, примерно 320°C, примерно 330°C, примерно 340°C, примерно 350°C, примерно 360°C, примерно 370°C, примерно 380°C, примерно 390°C или примерно 400°C в течение 30 минут. В некоторых вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может повыситься не более чем на примерно 30% после воздействия температуры примерно 250°C (или примерно 260°C) в течение 30 минут. В других вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может повыситься не более чем на примерно 30% (т.е., на примерно 25%, примерно 20%, примерно 15% или же примерно 10%) после воздействия температуры примерно 250°C, примерно 260°C, примерно 270°C, примерно 280°C, примерно 290°C, примерно 300°C, примерно

310°C, примерно 320°C, примерно 330°C, примерно 340°C, примерно 350°C, примерно 360°C, примерно 370°C, примерно 380°C, примерно 390°C или примерно 400°C, в течение 30 минут. В других вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может повыситься не более чем на примерно 0,5 (т.е., на примерно 0,45, примерно 0,4, примерно 0,35, примерно 0,3, примерно 0,25, примерно 0,2, примерно 0,15, примерно 0,1 или же примерно 0,05) после воздействия температуры примерно 250°C, примерно 260°C, примерно 270°C, примерно 280°C, примерно 290°C, примерно 300°C, примерно 310°C, примерно 320°C, примерно 330°C, примерно 340°C, примерно 350°C, примерно 360°C, примерно 370°C, примерно 380°C, примерно 390°C или примерно 400°C в течение периода 30 минут. В некоторых вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может вообще не повышаться после воздействия температуры примерно 250°C, примерно 260°C, примерно 270°C, примерно 280°C, примерно 290°C, примерно 300°C, примерно 310°C, примерно 320°C, примерно 330°C, примерно 340°C, примерно 350°C, примерно 360°C, примерно 370°C, примерно 380°C, примерно 390°C или примерно 400°C в течение 30 минут.

В некоторых вариантах осуществления имеющий покрытие участок стеклянной емкости с покрытием может иметь коэффициент трения меньше или равный примерно 0,7 после погружения в водяную баню с температурой примерно 70°C на 10 минут. В других вариантах осуществления имеющий покрытие участок стеклянной емкости с покрытием может иметь коэффициент трения меньше или равный примерно 0,7, (т.е., меньше или равный примерно 0,6, меньше или равный примерно 0,5, меньше или равный примерно 0,4 или же меньше или равный примерно 0,3) после погружения в водяную баню с температурой примерно 70°C на 5 минут, 10 минут, 20 минут, 30 минут, 40 минут, 50 минут или же на 1 час. В некоторых вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может повыситься не более чем на примерно 30% после погружения в водяную баню с температурой примерно 70°C на 10 минут. В других вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может повыситься не более чем на примерно 30% (т.е., на примерно 25%, примерно 20%, примерно 15% или же примерно 10%) после погружения в водяную баню с температурой примерно 70°C на 5 минут, 10 минут, 20 минут, 30 минут, 40 минут, 50 минут или же 1 час. В некоторых вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может вообще не повышаться после погружения в водяную баню с температурой примерно 70°C на 5 минут, 10 минут, 20 минут, 30 минут, 40 минут, 50 минут или же на 1 час.

В некоторых вариантах осуществления имеющий покрытие участок стеклянной емкости с покрытием может иметь коэффициент трения меньше или равный примерно 0,7 после воздействия условий лиофилизации. В других вариантах осуществления имеющий покрытие участок стеклянной емкости с покрытием может иметь коэффициент трения меньше или равный примерно 0,7 (т.е., меньше или равный примерно 0,6, меньше или равный примерно 0,5, меньше или равный примерно 0,4 или же меньше или равный примерно 0,3) после воздействия условий лиофилизации. В некоторых вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может повыситься не более чем на примерно 30% после воздействия условий лиофилизации. В других вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытия участка стеклянной емкости с покрытием может повыситься не более чем на примерно 30% (т.е., на примерно 25%, примерно 20%, примерно 15% или

же примерно 10%) после воздействия условий лиофилизации. В некоторых вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может вообще не повышаться после воздействия условий лиофилизации.

В некоторых вариантах осуществления имеющий покрытие участок стеклянной емкости с покрытием может иметь коэффициент трения меньше или равный примерно 0,7 после воздействия автоклавных условий. В других вариантах осуществления имеющий покрытие участок стеклянной емкости с покрытием может иметь коэффициент трения меньше или равный примерно 0,7, (т.е., меньше или равный примерно 0,6, меньше или равный примерно 0,5, меньше или равный примерно 0,4 или же меньше или равный примерно 0,3) после воздействия автоклавных условий. В некоторых вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может повыситься не более чем на примерно 30% после воздействия автоклавных условий. В других вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием может повыситься не более чем на примерно 30% (т.е., на примерно 25%, примерно 20%, примерно 15% или же примерно 10%) после воздействия автоклавных условий. В некоторых вариантах осуществления коэффициент трения имеющего покрытие участка стеклянной емкости с покрытием с покрытием вообще может не повышаться после воздействия автоклавных условий.

Описываемые в настоящем документе стеклянные емкости с покрытием обладают прочностью на сжатие по горизонтали. Как указано выше, прочность на сжатие по горизонтали можно измерить, поместив стеклянную емкость 100 с покрытием горизонтально между двумя параллельными плитами, которые ориентированы параллельно длинной оси стеклянной емкости. Затем к стеклянной емкости 100 с покрытием прикладывают механическую нагрузку плитами в направлении, перпендикулярном длинной оси стеклянной емкости. До помещения в плиты стеклянные емкости оборачивают двухдюймовой лентой и выступающую часть обрезают или загибают вокруг дна емкости. Затем емкость помещают внутрь индексной карты, скрепленной вокруг образца. Скорость нагружения для сжатия пузырька составляет 0,5 дюйм/мин (1,27 см/мин), это означает, что плиты движутся по направлению друг к другу со скоростью 0,5 дюйм/мин. Прочность на сжатие по горизонтали измеряют при температуре $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности $50\% \pm 5\%$. В некоторых вариантах осуществления желательнее провести испытание на горизонтальное сжатие в пределах 1 часа (и не более чем через 24 часа) после депирогенизации, чтобы имитировать условия в линии фасовки фармацевтических препаратов. Прочность на сжатие по горизонтали является мерой разрушающей нагрузки, и измерение прочности на сжатие по горизонтали можно задать как вероятность разрушения при выбранной нормальной сжимающей нагрузке. Как используется здесь, "разрушение" происходит, когда стеклянная емкость трескается под горизонтальным сжатием по меньшей мере для 50% образцов. Таким образом, горизонтальное сжатие указывается для группы образцов. В некоторых вариантах осуществления стеклянная емкость с покрытием может иметь прочность на сжатие по горизонтали по меньшей мере на 10%, 20% или 30% больше, чем у пузырька без покрытия.

Обратимся снова к фигурам 1 и 3, согласно которым измерение прочности на сжатие по горизонтали можно также осуществить на абрадированной стеклянной емкости. В частности, испытательный стенд 200 при работе может создавать повреждение на наружной поверхности 122 стеклянной емкости с покрытием, такое, как царапина на поверхности или след износа, что снижает прочность стеклянной емкости 100 с покрытием. Затем стеклянную емкость подвергают описанной выше процедуре сжатия

по горизонтали, при этом емкость помещают между двумя плитами так, чтобы царапина была обращена наружу параллельно плитам. Царапину можно охарактеризовать выбранным нормальным давлением, прикладываемым на стенде "пузырек-на-пузырек", и длиной царапины. Если не указано иное, царапины на абрадированных стеклянных емкостях для процедуры горизонтального сжатия характеризуются длиной царапины 20 мм, создаваемой нормальной нагрузкой 30 Н. Может быть желательным иметь царапину под углом $90^\circ \pm 5^\circ$ к плитам.

Прочность на сжатие по горизонтали можно оценить у стеклянных емкостей с покрытием после термообработки. Термообработка может представлять собой воздействие температуры примерно 250°C , примерно 260°C , примерно 270°C , примерно 280°C , примерно 290°C , примерно 300°C , примерно 310°C , примерно 320°C , примерно 330°C , примерно 340°C , примерно 350°C , примерно 360°C , примерно 370°C , примерно 380°C , примерно 390°C или примерно 400°C , в течение периода времени 30 минут. В некоторых вариантах осуществления прочность на сжатие по горизонтали у стеклянной емкости с покрытием после вышеописанной термической обработки и последующей вышеописанной обработки трением снижается не более чем на примерно 20%, 30% или же 40%. В одном варианте осуществления прочность на сжатие по горизонтали стеклянной емкости с покрытием снижается не более чем на примерно 20% после термообработки при примерно 250°C , примерно 260°C , примерно 270°C , примерно 280°C , примерно 290°C , примерно 300°C , примерно 310°C , примерно 320°C , примерно 330°C , примерно 340°C , примерно 350°C , примерно 360°C , примерно 370°C , примерно 380°C , примерно 390°C или примерно 400°C в течение 30 минут и последующей обработки трением.

Описываемые в настоящем документе изделия из стекла с покрытием могут быть термостойкими после воздействия температуры по меньшей мере 250°C (или 260°C , или 280°C , или 300°C) в течение 30 минут. Используемое здесь выражение "термостойкий" означает, что покрытие, нанесенное на изделие из стекла, остается по существу неповрежденным на поверхности изделия из стекла после воздействия высоких температур, так что после воздействия механические свойства изделия из стекла с покрытием, в частности, коэффициент трения и прочность на сжатие по горизонтали, ухудшаются лишь в минимальной степени или остаются неизменными. Это указывает, что покрытие остается сцепленным с поверхностью стекла после воздействия высоких температур и продолжает защищать изделие из стекла от механических повреждающих факторов, таких, как трение, удары и т.п.

В описываемых в настоящем документе вариантах осуществления изделие из стекла с покрытием считается термостойким, если оно отвечает как стандарту на коэффициент трения, так и стандарту на прочность на сжатие по горизонтали после нагрева до заданной температуры и выдерживании при этой температуре в течение заданного времени. Чтобы определить, удовлетворяется ли стандарт на коэффициент трения, определяют коэффициент трения первого изделия из стекла с покрытием в состоянии сразу после получения (т.е., до какого-либо воздействия тепла), применяя испытательный стенд, изображенный на фиг. 3, и прикладывая нагрузку 30 Н. Второе изделие из стекла с покрытием (т.е., стеклянное изделие из стекла того же состава и с покрытием того же состава, что и у первого изделия из стекла с покрытием) подвергают воздействию температуры в заданных условиях и охлаждают до комнатной температуры. После этого определяют коэффициент трения второго изделия из стекла, применяя испытательный стенд, изображенный на фиг. 3, чтобы подвергнуть абразивному воздействию изделие из стекла с покрытием с приложенной нагрузкой 30 Н, что приводит

к потертости (т.е., "царапине") длиной приблизительно 20 мм. Если коэффициент трения второго изделия из стекла с покрытием меньше 0,7, и поверхность стекла второго изделия из стекла в абрадированной области не имеет каких-либо различимых повреждений, то считается, что стандарт по коэффициенту трения удовлетворяется для

5 целей определения термостойкости покрытия. Используемое здесь выражение "различимое повреждение", означает, что поверхность стекла в абрадированной области изделия из стекла имеет менее шести поверхностных трещин стекла на длине 0,5 см абрадированной области при наблюдении в интерференционный микроскоп Номарского или дифференциальный интерференционный контрастный видеомикроскоп (DIC) при

10 увеличении 100X со светодиодными или галогеновыми источниками света. Стандартное определение поверхностных трещин стекла или образование таких трещин описано в работе G. D. Quinn, "NIST Recommended Practice Guide: Fractography of Ceramics and Glasses", специальная публикация NIST 960-17 (2006).

Чтобы определить, удовлетворяется ли стандарт на прочность на сжатие по

15 горизонтали, первое изделие из стекла с покрытием подвергают абразивному воздействию на испытательном стенде, изображенном на фиг. 3, под нагрузкой 30 Н, чтобы образовать царапину длиной 20 мм. Затем первое изделие из стекла с покрытием подвергают испытанию на горизонтальное сжатие, как описано здесь, и определяют остаточную прочность первого изделия из стекла с покрытием. Второе изделие из

20 стекла с покрытием (т.е., изделие из стекла того же состава и покрытием того же состава, что и у первого изделия из стекла с покрытием) подвергают воздействию тепла в заданных условиях и охлаждают до комнатной температуры. После этого второе изделие из стекла с покрытием подвергают абразивному воздействию на испытательном стенде, изображенном на фиг. 3, под нагрузкой 30 Н. Затем второе изделие из стекла с

25 покрытием подвергают вышеописанному испытанию на горизонтальное сжатие, и определяют остаточную прочность второго изделия из стекла с покрытием. Если остаточная прочность второго изделия из стекла с покрытием ухудшается не более чем на примерно 20% по сравнению с первым изделием из стекла с покрытием (т.е., разрушающая нагрузка снижается не более чем на 20%), то считается, что стандарт на

30 прочность на сжатие по горизонтали удовлетворяется для целей определения термостойкости покрытия.

Стекланные емкости с покрытием считаются термостойкими, если они удовлетворяют стандарту на коэффициент трения и стандарту на горизонтальную прочность на сжатие после воздействия на стекланные емкости с покрытием температуры по меньшей мере

35 примерно 250°C (или 260°C, или 280°C) в течение по меньшей мере примерно 30 минут (т.е., стекланные емкости с покрытием являются термостойкими при температуре по меньшей мере примерно 250°C (или 260°C, или 280°C) в течение периода времени примерно 30 минут). Термостойкость можно также оценить при температурах от

40 примерно 250°C (или 260°C, или 280°C) до примерно 400°C. Например, в некоторых вариантах осуществления стекланные емкости с покрытием будут считаться термостойкими, если стандарты удовлетворяются при температуре по меньшей мере

45 примерно 270°C или даже примерно 280°C в течение периода времени примерно 30 минут. В других вариантах осуществления стекланные емкости с покрытием будут считаться термостойкими, если стандарты удовлетворяются при температуре по меньшей мере

примерно 290°C или даже примерно 300°C в течение периода времени примерно 30 минут. В следующих вариантах осуществления стекланные емкости с покрытием будут считаться термостойкими, если стандарты удовлетворяются при температуре по

меньшей мере примерно 310°C или даже примерно 320°C в течение периода времени

примерно 30 минут. В других вариантах осуществления стеклянные емкости с покрытием будут считаться термостойкими, если стандарты удовлетворяются при температуре по меньшей мере примерно 330°C или даже примерно 340°C в течение периода примерно 30 минут. В других вариантах осуществления стеклянные емкости с покрытием будут считаться термостойкими, если стандарты удовлетворяются при температуре по меньшей мере примерно 350°C или даже примерно 360°C в течение периода времени примерно 30 минут. В некоторых других вариантах осуществления стеклянные емкости с покрытием будут считаться термостойкими, если стандарты удовлетворяются при температуре по меньшей мере примерно 370°C или даже примерно 380°C в течение периода времени примерно 30 минут. В других вариантах осуществления стеклянные емкости с покрытием будут считаться термостойкими, если стандарты удовлетворяются при температуре по меньшей мере примерно 390°C или даже примерно 400°C в течение периода времени примерно 30 минут.

Описываемые в настоящем документе стеклянные емкости с покрытием могут также быть термостойкими в некотором диапазоне температур, это означает, что стеклянные емкости с покрытием являются термостойкими, удовлетворяя стандарту на коэффициент трения и стандарту на горизонтальную прочность на сжатие при каждой температуре в этом диапазоне. Например, в описываемых здесь вариантах осуществления стеклянные емкости с покрытием могут быть термостойкими при температурах от по меньшей мере примерно 250°C (или 260°C, или 280°C) до температуры меньше или равной примерно 400°C. В некоторых вариантах осуществления стеклянные емкости с покрытием могут быть термостойкими в диапазоне от по меньшей мере примерно 250°C (или 260°C, или 280°C) до примерно 350°C. В некоторых других вариантах осуществления стеклянные емкости с покрытием могут быть термостойкими при температуре от по меньшей мере примерно 280°C до температуры меньше или равной примерно 350°C. В других вариантах осуществления стеклянные емкости с покрытием могут быть термостойкими при температурах от по меньшей мере примерно 290°C до примерно 340°C. В другом варианте осуществления стеклянная емкость с покрытием может быть термостойкой в диапазоне температур от примерно 300°C до примерно 380°C. В другом варианте осуществления стеклянная емкость с покрытием может быть термостойкой в диапазоне температур от примерно 320°C до примерно 360°C.

Описываемые в настоящем документе стеклянные емкости обладают прочностью при четырехточечном изгибе. Для измерения прочности стеклянной емкости при четырехточечном изгибе используется стеклянная трубка, являющаяся заготовкой стеклянной емкости 100 с покрытием. Стеклянная трубка имеет тот же диаметр, что и стеклянная емкость, но не содержит основания или горлышка стеклянной емкости (т.е., до придания трубке формы стеклянной емкости). Затем стеклянную трубку подвергают испытанию на четырехточечный изгиб, чтобы вызвать механическое повреждение. Испытание проводят при относительной влажности 50%, при этом внешние контактные элементы разнесены на 9" (23 см), а внутренние контактные разнесены на 3" (7,6 см), скорость нагружения 10 мм/мин.

Измерения изгибающего напряжения при четырехточечном изгибе можно также осуществить на абразированной трубке с покрытием. При работе испытательный стенд 200 может создавать потертость на поверхности трубки, такую как царапина на поверхности, которая снижает прочность трубки, как описано для измерения прочности на сжатие по горизонтали абразированного пузырька. Затем стеклянную трубку подвергают испытанию на четырехточечный изгиб, чтобы вызвать механическое повреждение. Испытание проводится при температуре 25°C и относительной влажности

50% с использованием внешних датчиков, разнесенных на 9", и внутренних контактных элементов, разнесенных на 3", при скорости нагружения 10 мм/мин, причем трубку размещают так, чтобы царапина испытывала растяжение во время испытания.

В некоторых вариантах осуществления предел прочности при четырехточечном изгибе стеклянной трубки с покрытием после абразивного воздействия демонстрирует в среднем по меньшей мере на 10%, 20%, или даже на 50% более высокую механическую прочность, чем у стеклянной трубки без покрытия, испытывавшей абразивное воздействие в тех же условиях.

В некоторых вариантах осуществления после абразивного воздействия на стеклянную емкость 100 с покрытием идентичной стеклянной емкости с нормальной силой 30 Н коэффициент трения абрадированной области стеклянной емкости 100 с покрытием увеличивается после следующего абразивного воздействия в том же месте идентичной стеклянной емкостью с нормальной силой 30 Н не более чем на примерно 20% или вообще не увеличивается. В других вариантах осуществления после абразивного воздействия на стеклянную емкость 100 с покрытием идентичной стеклянной емкости с нормальной силой 30 Н коэффициент трения абрадированной области стеклянной емкости 100 с покрытием увеличивается не более чем на примерно 15% или даже на 10% после следующего абразивного воздействия в том же месте идентичной стеклянной емкостью с нормальной силой 30 Н. Однако не требуется, чтобы все варианты осуществления стеклянной емкости 100 с покрытием обладали такими свойствами.

Прозрачность и цвет емкости с покрытием можно оценить путем измерения светопропускания емкости в диапазоне длин волн 400-700 нм, используя спектрофотометр. Измерения проводят так, чтобы луч света был направлен по нормали к стенке емкости, чтобы пучок проходил через покрытие дважды: первый раз входя в емкость, а второй раз выходя из нее. В некоторых вариантах осуществления светопропускание через стеклянную емкость с покрытием может быть больше или равно примерно 55% от пропускания света через стеклянную емкость без покрытия (проходящего через две стенки емкости) в диапазоне длин волн от примерно 400 нм до примерно 700 нм. Как было отмечено, светопропускание можно измерить перед термической обработкой или после термической обработки, такой как термообработка, описываемая в настоящем документе. Например, для каждой длины волны из диапазоне от примерно 400 нм до примерно 700 нм светопропускание может быть больше или равно примерно 55% от светопропускания через стеклянную емкость без покрытия. В других вариантах осуществления светопропускание через стеклянную емкость с покрытием больше или равно примерно 55%, примерно 60%, примерно 65%, примерно 70%, примерно 75%, примерно 80% или же примерно 90% от светопропускания через стеклянную емкость без покрытия в диапазоне длин волн от примерно 400 нм до примерно 700 нм.

Как отмечалось в настоящем документе, светопропускание можно измерить перед внешней обработкой, такой, как описанная здесь термическая обработка, или после внешней обработки. Например, после термообработки при примерно 250°C, примерно 260°C, примерно 270°C, примерно 280°C, примерно 290°C, примерно 300°C, примерно 310°C, примерно 320°C, примерно 330°C, примерно 340°C, примерно 350°C, примерно 360°C, примерно 370°C, примерно 380°C, примерно 390°C или примерно 400°C, в течение 30 минут, или после воздействия условий лиофилизации, или после воздействия автоклавных условий, светопропускание через стеклянную емкость с покрытием больше или равно примерно 55%, примерно 60%, примерно 65%, примерно 70%, примерно 75%, примерно 80% или же примерно 90% от светопропускания через стеклянную емкость

без покрытия в диапазоне длин волн от примерно 400 нм до примерно 700 нм.

Пожелтение, вызванное воздействием термообработки, можно измерить через координаты x и y колориметрического пространства CIE 1931, например, как показано на фиг. 13 и обсуждается в приведенных в настоящем документе примерах. Изменение координат x и y после условий депирогенизации может свидетельствовать о пожелтении изделия из стекла с покрытием.

В некоторых вариантах осуществления стеклянная емкость 100 с покрытием может восприниматься как бесцветная и прозрачная невооруженным глазом при рассматривании ее под любым углом. В некоторых других вариантах осуществления покрытие 120 может иметь ощутимый оттенок, например, когда покрытие 120 содержит окрашенный полимер.

В некоторых вариантах осуществления стеклянная емкость 100 с покрытием может иметь покрытие 120, способное нести самоклеящуюся этикетку. То есть, стеклянная емкость 100 с покрытием может нести самоклеящуюся этикетку на покрытой поверхности, так чтобы этикетка была надежно прикреплена. Однако способность прикрепления самоклеящейся этикетки не является требованием для всех описываемых в настоящем документе вариантов осуществления стеклянных емкостей 100 с покрытием.

Примеры

Различные варианты осуществления стеклянных емкостей с покрытиями будут дополнительно пояснены на следующих примерах. Примеры по своей сути являются иллюстративными и не должны рассматриваться как ограничивающие предмет настоящей заявки.

Пример 1

Стеклянные пузырьки покрывали на их наружной поверхности смесью для покрытия, содержащей титан диизопропоксид бисацетилацетонат и полиимид 6FDA-4-BDAF, образуя твердое покрытие, содержащее TiO_2 и полиимид. Весовое отношение титан диизопропоксид бисацетилацетоната к полиимиду 6FDA-4-BDAF меняли для разных образцов.

Сначала получали стеклянные пузырьки из стекла с составом "Композиция Е" из таблицы 1 патентной заявки US 13/660,394, озаглавленной "Композиции для стекла с улучшенной химической и механической стойкостью". Затем стеклянные пузырьки подвергали ионообменному упрочнению до нанесения покрытия, как описано в патентной заявке US 13/660,394. Пузырьки имели наружный диаметр примерно 16,00 мм.

Чтобы приготовить смесь для покрытия, в пластиковом контейнере отвешивали порции TYZOR AA (титан диизопропоксид бисацетилацетонат, раствор 75 вес.% в IPA, доступный для приобретения у SIGMA ALDRICH, позиция 325252) и LARC-CP1 (полиимид 6FDA-4-BDAF, выпускаемый в продажу фирмой NEXOLVE под наименованием LARC-CP1) и получали раствор, добавляя ацетат монометилового эфира пропиленгликоля (выпускается в продажу SIGMA ALDRICH под наименованием DOWANOL™ PMA solvent, позиция 484431) до достижения 100 мл. Контейнер закрывали и перемешивали до полного растворения полиимида 6FDA-4-BDAF.

Подлежащие покрытию пузырьки промывали деионизированной водой, сушили в потоке азота и, наконец, очищали 15 сек под действием кислородной плазмы до нанесения покрытия. Затем пузырьки покрывали, путем погружения, раствором описанной выше смеси TYZOR AA и полиимида LARC-CP1. Скорость извлечения устанавливали на уровне 60 см/мин, чтобы достичь толщины сухого покрытия примерно от 30 нм до 40 нм. После этого пузырьки с покрытием отверждали, помещая их в печь,

предварительно нагретую до 360°C, на 15 минут.

Отношение TYZOR AA и полиимида LARC-CP1, входящих в состав смеси для покрытия, меняли для образцов. Весовое содержание твердых веществ (TYZOR AA и полиимид LARC-CP1) в смеси для покрытия составляло 1 вес.%, 2 вес.% или 3 вес.%,
 5 причем образцы с более низкими отношениями TYZOR AA к LARC-CP1 содержали 1 вес.% смеси для покрытия, а образцы с более высокими отношениями TYZOR AA к LARC-CP1 содержали 3 вес.% смеси для покрытия. Например, чтобы получить весовое
 10 отношении TYZOR AA к полиимиду LARC-CP1 90/10 при 2 вес.% смеси для покрытия, соединяли 2,4 г TYZOR AA и 0,2 г полиимида LARC-CP1, а затем добавляли ацетат
 монометилового эфира пропиленгликоля, чтобы получить раствор объемом 100 мл. Следует отметить, что в этом примере добавляли 2,4 г TYZOR AA, так как он содержит
 раствор 75 вес.% титан диизопропоксид бисацетилацетоната в IPA (что соответствует
 фактическому содержанию твердых веществ TYZOR AA 1,8 г). Таким образом, полный
 вес добавленных твердых веществ (нерастворители) составлял 2,0 г. Для образца с
 15 отношением 98/2 и 3 вес.% твердых веществ в 100 мл смеси для покрытия содержалось
 3,92 г TYZOR AA и 0,06 г LARC-CP1. Для образцов с отношением 50/50 и 1 вес.% твердых
 веществ в 100 мл смеси для покрытия содержалось 0,66 г TYZOR AA и 0,5 г LARC-CP1.
 Готовили образцы пузырьков с покрытием, имеющие весовое отношение TYZOR AA
 к полиимиду LARC-CP1 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 95/5,
 20 97/3, 98/2, 99/1, 99,5/0,5 и 100/0. Весовую долю TiO_2 в покрытии определяли в расчете
 на вес TYZOR AA и полиимида LARC-CP1 в смеси для покрытия с учетом доли титан
 диизопропоксид бисацетилацетоната в TYZOR AA, которая распадается и отводится
 при отверждении (доля TYZOR AA, которая не дает вклад в TiO_2 , остающийся в
 25 покрытии). Например, полная конверсия титан диизопропоксид бисацетилацетоната,
 который, как предполагается, превратился в TiO_2 (мольное отношение реагента-
 предшественника титан диизопропоксид бисацетилацетоната и продукта TiO_2 равно
 1:1). Объемную долю TiO_2 для каждого образца рассчитывали из весовой доли, используя
 30 плотности аморфного диоксида титана и полиимида LARC-CP1, которые равны
 соответственно 3,75 г/см³ и 1,54 г/см³. Например, образец с отношением 90/10 имел
 покрытие, содержащее 66,4 вес.% TiO_2 , соответственно 44,8 об.% TiO_2 . Весовая и
 объемная доли TiO_2 для каждого образца по примеру 1 приведены в таблице 1.

Для каждого образца, полученного в соответствии с примером 1, определяли
 35 коэффициент трения способом, согласующимся со способами, описанными в настоящем
 документе, используя испытательный стенд с фиг. 3 и нагрузку 30 Н. Определение
 коэффициента трения проводили на образцах сразу после отверждения, после
 термообработки при 320°C в течение 5 часов и после термообработки при 335°C в
 течение 16 часов. Во всех примерах термообработка при 320°C в течение 5 часов или
 40 при 335°C в течение 16 часов характерна для варианта осуществления депирогенизации
 путем нагрева. Таблица 1 показывает среднее и максимальное значения коэффициента
 трения (КТ) для каждого образца пузырька с покрытием по примеру 1 после
 отверждения или после описанных условий депирогенизации. Следует понимать, что
 депирогенизированные пузырьки также подвергались отверждению до депирогенизации.
 45 Кроме того, в таблице 1 условие депирогенизации, отмеченное "нет", соответствует
 состоянию пузырька с покрытием сразу после отверждения. Далее, после определения
 КТ образцы обследовали визуально, чтобы определить, было ли стекло в достаточной
 мере защищено. Колонка таблицы 4 с заголовком "Защита стекла" сообщает о том,

имелись ли видимые поверхностные трещины стекла, видимые следы износа или то и другое. Во всех примерах "нет" означает наличие видимых поверхностных трещин стекла, следов износа или того и другого, а "да" говорит об отсутствии видимых поверхностных трещин стекла и отсутствии следов износа.

- 5 Далее, данные по коэффициенту трения для различных образцов по примеру 1 показаны на фигурах 6А-6N. На каждой из фигур 6А-6N показан коэффициент трения, измеренный при испытании, дополнительно показан снимок абрадируемых стеклянных пузырьков после определения КТ. В частности, на каждой из фигур 6А-6N (а также на всех других аналогичных графиках, показывающих определение
- 10 коэффициента трения, т.е., на фигурах 7А-7L, 11, 12, 14, 15 и 17) приведен коэффициент трения по оси у и точки измерения на длине торможения 20 мм по оси х (т.е., ось х является мерой длины). Как можно видеть, повышенный КТ иногда приводит к поверхностным трещинам на стекле и видимым повреждениям. В таблице 2 перечислено, какие из образцов по примеру 1 соответствуют фигурам 6А-6N. Фигуры 6А-6N
- 15 показывают данные по коэффициенту трения для определения КТ на недепирогенизированных образцах (после отверждения), как описано ниже.

Таблица 1

Весовое отношение TYZOR AA к LARC-CP1	TiO ₂ вес. %	TiO ₂ об. %	вес. % TYZOR AA и LARC-CP1 в смеси для покрытия	Депирогенизация	КТ (ср./макс.)	Защита стек- ла
0/100	0	0	1	нет	0,26/0,38	нет
				320°C, 5 ч	0,25/0,42	нет
				335°C, 16 ч	0,21/0,35	нет
10/90	2,4	1	1	нет	0,25/0,35	нет
				320°C, 5 ч	0,28/0,43	нет
				335°C, 16 ч	0,36/0,53	нет
20/80	5,2	2,25	1	нет	0,25/0,38	нет
				320°C, 5 ч	0,36/0,56	нет
				335°C, 16 ч	0,36/0,55	нет
30/70	8,6	14,9	1	нет	0,25/0,30	нет
				320°C, 5 ч	0,26/0,50	нет
				335°C, 16 ч	0,44/0,57	нет
50/50	18	8,25	1	нет	0,32/0,48	нет
				320°C, 5 ч	0,26/0,37	нет
				335°C, 16 ч	0,25/0,39	нет
60/40	24,8	11,9	2	нет	0,32/0,38	нет
				320°C, 5 ч	0,33/0,34	да
				335°C, 16 ч	0,35/0,37	нет
70/30	33,85	17,35	2	нет	0,32/0,35	да
				320°C, 5 ч	0,33/0,34	да
				335°C, 16 ч	0,37/0,40	да
80/20	46,7	26,5	2	нет	0,35/0,36	да
				320°C, 5 ч	0,37/0,38	да
				335°C, 16 ч	0,40/0,42	да
90/10	66,4	44,8	2	нет	0,37/0,39	да
				320°C, 5 ч	0,37/0,41	да
				335°C, 16 ч	0,38/0,47	да
95/5	80,6	63,1	3	нет	0,34/0,42	да
				320°C, 5 ч	0,32/0,33	да
				335°C, 16 ч	0,30/0,32	да
97/3	87,6	74,4	3	нет	0,29/0,31	да
				320°C, 5 ч	0,29/0,30	да
				335°C, 16 ч	0,27/0,28	да

	98/2	91,5	81,5	3	нет	0,28/0,30	да
					320°C, 5 ч	0,28/0,30	да
					335°C, 16 ч	0,20/0,30	да
5	99/1	95,6	89,7	3	нет	0,31/0,32	нет
					320°C, 5 ч	0,49/1,1	нет
					335°C, 16 ч	0,20/0,35	нет
	99,5/0,5	97,75	94,7	3	нет	0,39/0,49	нет
					320°C, 5 ч	0,28/0,38	нет
					335°C, 16 ч	0,21/0,35	нет
10	100/0	100	100	3	нет	>>1	нет
					320°C, 5 ч	>>1	нет
					335°C, 16 ч	>>1	нет

Таблица 2

15		№ фигуры	Весовое отношение TYZOR AA к LARC-CP1
		6A	0/100
		6B	10/90
			20/80
		6D	30/70
		6E	50/50
20			60/40
		6G	70/30
		6H	80/20
		6I	90/10
		6J	95/5
		6K	97/3
25		6L	98/2
		6M	99/1
		6N	99,5/0,5

Как можно видеть из собранных данных, образцы с весовым отношением TYZOR AA к LARC-CP1 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, 99/1 и 99,5/0,5 не обеспечивают надлежащей защиты стекла. Кроме того, образец с отношением 100/0 (чистый TiO_2)

имел КТ намного больше 1.

Образец с отношением 90/10 имеет низкий коэффициент трения ($\text{КТ} < 0,50$) в испытании на контакт пузырек-пузырек и обеспечивают хорошую защиту стекла, независимо от применяемых условий депирогенизации (5 ч при 320°C или 16 ч при 335°C). Правый снимок на фиг. 8 показывает абрадированный пузырек с покрытием, имеющим отношение 90/10, после определения коэффициента трения в состоянии сразу после отверждения. Левый снимок на фиг. 10 показывает абрадированный пузырек с покрытием, имеющим отношение 90/10, сразу после отверждения, после выдерживания при 320°C в течение 5 ч и после выдерживания при 335°C в течение 16 ч, соответственно. Кроме того, фиг. 11 показывает данные по коэффициенту трения для образца с отношением 90/10 сразу после отверждения (503), после выдерживания при 320°C в течение 5 ч (501) и после выдерживания при 335°C в течение 16 ч (502). Далее, покрытие с отношением 90/10 наносили на кремниевые пластины, и оно имело коэффициент преломления, определенный эллипсометрией, 1,73. Этот показатель преломления хорошо согласуется с гипотезой об образовании TiO_2 в покрытии.

После отверждения пузырьки, покрытые смесью с отношением 90/10, не имели видимой окраски или мутности (отсутствие рассеяния света). Фиг. 13 показывает координаты цветности X и Y согласно Международной комиссии по освещению (CIE) для пузырька без покрытия (510), пузырька, покрытого смесью с отношением 90/10 и

обработанного в автоклаве (513), пузырька, покрытого смесью с отношением 90/10 и выдержанного при 300°C в течение 12 ч (515), пузырька, покрытого смесью с отношением 90/10 и выдержанного при 335°C в течение 16 ч (512), и пузырька, покрытого смесью с отношением 90/10 и выдержанного при 320°C в течение 5 ч (514). Эллипс

5 МакАдама показывает, что даже после условий депирогенизации разница цвета по сравнению с пузырьком без покрытия незначительна или совершенно не обнаруживается человеческим глазом.

Далее, образец с отношением 98/2 имеет КТ примерно 0,3 или меньше, как описано ниже. Это показывает, что очень малое количество полиимидного полимера,

10 присутствующего в смеси оксид металла/полиимид, придает низкий коэффициент трения и обеспечивает эффективную защиту стекла.

Образцы с отношением 50/50 демонстрируют множество поверхностных трещин даже в состоянии сразу после отверждения. Этот сравнительный пример показывает, что поверхность стекла плохо защищена, когда используется слишком малая доля

15 оксида металла. Левый снимок на фиг. 8 показывает абрадированный пузырек с покрытием, имеющим отношение 50/50, после определения КТ в состоянии сразу после отверждения. Далее, фиг. 12 показывает данные по коэффициенту трения для образца с отношением 50/50 сразу после отверждения (507), после выдерживания при 320°C в течение 5 ч (508) и после выдерживания при 335°C в течение 16 ч (506).

Кроме того, на фиг. 4 показаны результаты по прочности на сжатие по горизонтали пузырьков с покрытием, полученных в соответствии с примером 1. В частности, фиг. 4 показывает графики, на которых представлена предельная нагрузка (ось x) и процент

20 поломок для отвержденных (справа, отмечено "отвержденный") и депирогенизированных (слева, отмечено "CTS") образцов. Образцы, показанные на фиг. 4, имели отношение TYZOR AA к LARC-CP1 (в виде раствора 2 вес.% в н-пропилацетате), равное 90/10. Применялись следующие условия отверждения: 360°C в течение 15 минут, и условия депирогенизации: 320°C в течение 5 часов. Отвержденные (но недепирогенизированные) образцы на фиг. 4 не имели царапин, тогда как на

25 депирогенизированные образцы была нанесена царапина, как описывается в настоящем документе, при нагрузке 30 Н. Как видно из фиг. 4, у поцарапанных и депирогенизированных образцов было отмечено слабое или полное отсутствие изменений прочности на сжатие по горизонтали по сравнению с не имевшими царапин, недепирогенизированными образцами, что является доказательством хорошей защиты

30 стекла во время термической обработки и воздействия трения, какие могут быть близки к условиям в линии расфасовки фармацевтических препаратов.

Пример 2

Стеклянные пузырьки покрывали на их наружной поверхности смесью для покрытия, содержащей предшественник оксида металла дибутоксид(бис-2,4-пентандионат) циркония(IV) и полиимид 6FDA-4-BDAF, образуя твердое покрытие, содержащее ZrO₂

40 и полиимид 6FDA-4-BDAF. Весовое отношение дибутоксид(бис-2,4-пентандионата) циркония(IV) к полиимиду 6FDA-4-BDAF менялось для разных образцов.

Сначала получали стеклянные пузырьки из стекла с составом "Композиция Е" из таблицы 1 патентной заявки US 13/660,394, озаглавленной "Композиции для стекла с

45 улучшенной химической и механической стойкостью". Затем стеклянные пузырьки подвергали ионообменному упрочнению до нанесения покрытия, как описано в патентной заявке US 13/660,394. Пузырьки имели наружный диаметр примерно 16,00 мм.

Чтобы приготовить смесь для покрытия, в пластиковом контейнере отвешивали

порции раствора дибутоксид(бис-2,4-пентандионата) циркония(IV) (раствор 25 вес.% в смеси бутанол/толуол, доступный для приобретения у SIGMA ALDRICH, позиция 771600) и LARC-CP1 (полиимид 6FDA-4-BDAF, выпускаемый в продажу фирмой NEXOLVE под наименованием LARC-CP1) и получали раствор, добавляя ацетат

5 монометилового эфира пропиленгликоля (выпускается в продажу SIGMA ALDRICH под наименованием DOWANOL™ PMA solvent, позиция 484431) до достижения 100 мл. Контейнер закрывали и перемешивали до полного растворения полиимида LARC-CP1.

Подлежащие покрытию пузырьки промывали деионизированной водой, сушили в потоке азота и, наконец, очищали 15 сек под действием кислородной плазмы до

10 нанесения покрытия. Затем пузырьки покрывали, путем погружения, раствором описанной выше смеси дибутоксид(бис-2,4-пентандионата) циркония(IV) и полиимида LARC-CP1. Скорость извлечения устанавливали на уровне 10 см/мин, чтобы достичь толщины сухого покрытия примерно от 30 нм до 40 нм. После этого пузырьки с покрытием отверждали, помещая их в печь, предварительно нагретую до 360°C, на 15

15 минут.

Количество раствора дибутоксид(бис-2,4-пентандионата) циркония(IV) и полиимида LARC-CP1, входящих в состав смеси для покрытия, меняли, причем весовое содержание твердых веществ (дибутоксид(бис-2,4-пентандионат) циркония(IV) и полиимид LARC-CP1) в смеси для покрытия составляло 1 вес.% или 2 вес.%, при этом образцы с более

20 низким отношением дибутоксид(бис-2,4-пентандионата) циркония(IV) к LARC-CP1 содержали 1 вес.% смеси для покрытия, а образцы с более высокими отношениями содержали 2 вес.% смеси для покрытия. Например, чтобы получить весовое отношение дибутоксид(бис-2,4-пентандионата) циркония(IV) к полиимиду LARC-CP1 50/60 при 2

25 вес.% твердых веществ, соединяли 4 г раствора (25 вес.%) дибутоксид(бис-2,4-пентандионата) циркония(IV) и 1 г полиимида LARC-CP1, а затем добавляли ацетат монометилового эфира пропиленгликоля, чтобы получить раствор объемом 100 мл. Таким образом, полный вес добавленных твердых веществ (нерастворители) составлял 2,0 г. Для образца с отношением 70/30 в 100 мл смеси для покрытия содержалось 5,6 г

30 раствора дибутоксид(бис-2,4-пентандионата) циркония(IV) и 0,6 г LARC-CP1. Готовили образцы пузырьков с покрытием, имеющие весовое отношение дибутоксид(бис-2,4-пентандионата) циркония(IV) к полиимиду LARC-CP1 0/100, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 и 100/0. Весовую долю ZrO_2 в покрытии определяли в расчете на вес

35 дибутоксид(бис-2,4-пентандионата) циркония(IV) и полиимида LARC-CP1 в смеси для покрытия с учетом доли дибутоксид(бис-2,4-пентандионата) циркония(IV), которая распадается и отводится при отверждении (доля дибутоксид(бис-2,4-пентандионата) циркония(IV), которая не дает вклада в ZrO_2 , остающийся в покрытии). Например, предполагалось, что реакция протекает при мольном отношении реагента дибутоксид

40 (бис-2,4-пентандионат) циркония(IV) к продукту ZrO_2 , равном 1:1. Объемную долю ZrO_2 для каждого образца рассчитывали из весовой доли, используя плотности аморфного ZrO_2 и полиимида LARC-CP1, которые равны соответственно 4,85 г/см³ и 1,54 г/см³. Например, образец с отношением 50/50 имел покрытие, содержащее 22 вес.% ZrO_2 (соответственно 8,2 об.% ZrO_2). Весовая и объемная доли ZrO_2 для каждого образца

45 по примеру 2 приведены в таблице 3.

Для каждого образца, полученного в соответствии с примером 2, определяли коэффициент трения способом, согласующимся со способами, описанными в настоящем документе, используя испытательный стенд с фиг. 3 и нагрузку 30 Н. Определение

коэффициента трения проводили на образцах сразу после отверждения, после термообработки при 320°C в течение 5 часов и после термообработки при 335°C в течение 16 часов. Таблица 3 показывает среднее и максимальное значения коэффициента трения КТ для каждого образца пузырька с покрытием согласно примеру 2 после отверждения или после описанных условий депирогенизации. Следует понимать, что депирогенизированные пузырьки также подвергались отверждению до депирогенизации. Кроме того, в таблице 3 условие депирогенизации, отмеченное "нет", соответствует состоянию пузырька с покрытием сразу после отверждения. Далее, после определения КТ образцы обследовали визуально, чтобы определить, было ли стекло в достаточной мере защищено. Колонка таблицы 3 с заголовком "Защита стекла" сообщает о том, имелись ли видимые поверхностные трещины стекла, видимые следы износа или то и другое.

Таблица 3

Весовое отношение предшественника ZrO ₂ к LARC-CP1	ZrO ₂ вес. %	ZrO ₂ об. %	вес. % предшественника ZrO ₂ и LARC-CP1 в смеси для покрытия	Депирогенизация	КТ (ср./макс.)	Защита стекла
0/100	0	0	1	нет	0,47/0,57	нет
				320°C, 5 ч	0,45/0,57	нет
				335°C, 16 ч	0,43/0,56	нет
10/90	3	1	1	нет	0,31/0,39	нет
				320°C, 5 ч	0,32/0,49	нет
				335°C, 16 ч	0,33/0,39	нет
20/80	6,6	2,2	1	нет	0,30/0,42	нет
				320°C, 5 ч	0,35/0,44	нет
				335°C, 16 ч	0,37/0,46	нет
30/70	10,8	3,7	1	нет	0,30/0,32	нет
				320°C, 5 ч	0,38/0,58	нет
				335°C, 16 ч	0,38/0,48	нет
40/60	15,5	5,6	1	нет	0,35/0,42	нет
				320°C, 5 ч	0,36/0,46	нет
				335°C, 16 ч	0,40/0,51	нет
50/50	22	8,2	2	нет	0,40/0,43	да
				320°C, 5 ч	0,43/0,49	да
				335°C, 16 ч	0,45/0,48	да
60/40	29,8	11,8	2	нет	0,42/0,43	да
				320°C, 5 ч	0,42/0,47	да
				335°C, 16 ч	0,47/0,49	да
70/30	39,8	17,3	2	нет	0,44/0,47	да
				320°C, 5 ч	0,46/0,47	да
				335°C, 16 ч	0,35/0,37	нет
80/20	53	26,4	2	нет	0,39/0,41	да
				320°C, 5 ч	0,39/0,40	да
				335°C, 16 ч	0,34/0,37	нет
90/10	71,8	44,7	2	нет	0,35/0,36	да
				320°C, 5 ч	0,34/0,35	да
				335°C, 16 ч	0,34/0,38	нет
100/0	100	100	2	нет	>>1	нет
				320°C, 5 ч	>>1	нет
				335°C, 16 ч	>>1	нет

Пузырьки, покрытые смесью для покрытия с отношением 50/50, не имели видимой окраски или мутности. Покрытие демонстрирует низкий коэффициент трения (КТ <0,50) и хорошую защиту стекла, независимо от применявшихся условий депирогенизации. Фиг. 14 показывает данные по коэффициенту трения для образца с отношением 50/50

сразу после отверждения (532), после выдерживания при 320°C в течение 5 ч (530) и после выдерживания при 335°C в течение 16 ч (531). Левый снимок на фиг. 16 показывает абрадированный пузырек с покрытием с отношением 50/50 сразу после отверждения, после выдерживания при 320°C в течение 5 ч и после выдерживания при 335°C в течение 16 ч.

Пузырьки, покрытые таким покрытием с отношением 70/30, имели видимые царапины после определения КТ после воздействия температуры 335°C в течение 16 ч. Фиг. 15 показывает данные по коэффициенту трения для образца с отношением 50/50 сразу после отверждения (542), после выдерживания при 320°C в течение 5 ч (541) и после выдерживания при 335°C в течение 16 ч (540). Правый снимок на фиг. 16 показывает абрадированный пузырек с покрытием с отношением 70/30 сразу после отверждения, после выдерживания при 320°C в течение 5 ч и после выдерживания при 335°C в течение 16 ч.

Пример 3

Стеклянные пузырьки покрывали на их наружной поверхности смесью для покрытия, содержащей полимер бутоксида титана(IV) и полиимид 6FDA-4-BDAF, образуя твердое покрытие, содержащее TiO_2 и полиимид 6FDA-4-BDAF. Весовое отношение полимера бутоксида титана(IV) к полиимиду 6FDA-4-BDAF составляло 90/10. Покрытие содержало 67,5 вес.% (соответственно 46,3 об.%) TiO_2 .

Сначала получали стеклянные пузырьки из стекла с составом "Композиция Е" из таблицы 1 патентной заявки US 13/660,394, озаглавленной "Композиции для стекла с улучшенной химической и механической стойкостью". Затем стеклянные пузырьки подвергали ионообменному упрочнению до нанесения покрытия, как описано в патентной заявке US 13/660,394. Пузырьки имели наружный диаметр примерно 16,00 мм.

Чтобы приготовить смесь для покрытия, в пластиковом контейнере отвешивали 1,8 г полимера бутоксида титана(IV) (100 вес.%, доступный для приобретения у SIGMA ALDRICH, позиция 510718) и 0,2 г LARC-CP1 (полиимид 6FDA-4-BDAF, выпускаемый в продажу фирмой NEXOLVE под наименованием LARC-CP1) и получали смесь для покрытия, добавляя ацетат монометилового эфира пропиленгликоля (выпускается в продажу SIGMA ALDRICH под наименованием DOWANOL™ PMA solvent, позиция 484431) до достижения 100 мл. Контейнер закрывали и перемешивали до полного растворения полиимида LARC-CP1.

Подлежащие покрытию пузырьки промывали деионизированной водой, сушили в потоке азота и, наконец, очищали 15 сек под действием кислородной плазмы до нанесения покрытия. Затем пузырьки покрывали, путем погружения, раствором описанной выше смеси полимера бутоксида титана(IV) и полиимида LARC-CP1. Скорость извлечения устанавливали на уровне 60 см/мин, чтобы достичь толщины сухого покрытия примерно от 30 нм до 40 нм. После этого пузырьки с покрытием отверждали, помещая их в печь, предварительно нагретую до 360°C, на 15 минут.

Пузырек с покрытием по примеру 1 исследовали на коэффициент трения способом, согласующимся со способами, описанными в настоящем документе, используя испытательный стенд с фиг. 3 и нагрузку 30 Н. Определение коэффициента трения проводили на образцах сразу после отверждения, после термообработки при 320°C в течение 5 часов и после термообработки при 335°C в течение 16 часов.

Пузырек с покрытием по примеру 3 имел значения среднего/максимального КТ 0,27/0,28 после отверждения при 360°C в течение 15 мин, 0,28/0,29 после депирогенизации при 320°C в течение 5 ч и 0,25/0,26 после депирогенизации при 335°C в течение 16 ч. Этот

пример иллюстрирует, что полимерный титанат можно использовать для применения на практике способов, описанных в настоящем документе.

Пример 4

Стеклянные пузырьки покрывали на их наружной поверхности смесью для покрытия, содержащей хелатный комплекс алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир и полиимид 6FDA-4-BDAF, образуя твердое покрытие, содержащее Al_2O_3 и полиимид.

Весовое отношение хелатного комплекса алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир к полиимиду 6FDA-4-BDAF менялось для разных образцов. Этот пример иллюстрирует, что тетракоординированный алюминат можно использоваться в

способах, описываемых в настоящем документе.

Сначала получали стеклянные пузырьки из стекла с составом "Композиция Е" из таблицы 1 патентной заявки US 13/660,394, озаглавленной "Композиции для стекла с улучшенной химической и механической стойкостью". Затем стеклянные пузырьки подвергали ионообменному упрочнению до нанесения покрытия, как описано в патентной заявке US 13/660,394. Пузырьки имели наружный диаметр примерно 16,00 мм.

Чтобы приготовить смесь для покрытия, в пластиковом контейнере отвешивали порции хелатного комплекса алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир (доступен для приобретения у ALFA AESAR, позиция 89350) и LARC-CP1 (полиимид 6FDA-4-BDAF, выпускаемый в продажу фирмой NEXOLVE под наименованием LARC-CP1) и получали раствор, добавляя ацетат монометилового эфира пропиленгликоля (выпускается в продажу SIGMA ALDRICH под наименованием DOWANOL™ PMA solvent, позиция 484431) до достижения 100 мл. Контейнер закрывали и перемешивали до полного растворения полиимида 6FDA-4-BDAF.

Подлежащие покрытию пузырьки промывали деионизированной водой, сушили в потоке азота и, наконец, очищали 15 сек под действием кислородной плазмы до нанесения покрытия. Затем пузырьки покрывали, путем погружения, раствором описанной выше смеси хелатного комплекса алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир и полиимида LARC-CP1. Скорость извлечения устанавливали на уровне 60 см/мин, чтобы достичь толщины сухого покрытия примерно от 30 нм до 40 нм. После этого пузырьки с покрытием отверждали, помещая их в печь, предварительно нагретую до 360°C, на 15 минут.

Отношение хелатного комплекса алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир к полиимиду LARC-CP1, входящих в смесь для покрытия, изменяли для образцов.

Весовая доля твердых веществ (хелатный комплекс алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир и полиимид LARC-CP1) в смеси для покрытия составляло 1 вес.%, 3 вес.%, 4 вес.%, или 5 вес.%, причем образцы с более низкими отношениями хелатного комплекса алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир к LARC-CP1 содержали 1 вес.% смеси для покрытия, а образцы с более высокими отношениями хелатного комплекса алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир к LARC-CP1 содержали более высокую весовую долю смеси для покрытия. Например, чтобы получить весовое отношение хелатного комплекса алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир к полиимиду LARC-CP1 95/5 при 3 вес.% смеси для покрытия, соединяли 2,85 г хелатного комплекса алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир и 0,15 г полиимида LARC-CP1 и затем добавляли ацетат монометилового эфира пропиленгликоля, чтобы получить раствор объемом 100 мл. Готовили образцы пузырьков с покрытием, имеющих весовое отношение хелатного комплекса алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир к полиимиду LARC-CP1 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 и 100/0. Весовую долю Al_2O_3 в покрытии определяли в расчете на вес хелатного комплекса алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир и полиимида LARC-CP1 в смеси для покрытия с учетом доли хелатного комплекса алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир, которая распадается и отводится при отверждении (доля хелатного комплекса алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир, которая не дает вклад в Al_2O_3 , остающийся в покрытии). Например, предполагалось молярное отношение реагента хелатный комплекс алюминий-ди(изопропоксид)ацетоуксусный эфир к продукту Al_2O_3 , равное 2:1 Объемную долю Al_2O_3 для каждого образца рассчитывали из весовой доли, используя плотности аморфного оксида алюминия и полиимида LARC-CP1.

Для каждого образца, полученного в соответствии с примером 4, определяли коэффициент трения способом, согласующимся со способами, описанными в настоящем документе, используя испытательный стенд с фиг. 3 и нагрузку 30 Н. Определение коэффициента трения проводили на образцах сразу после отверждения, после термообработки при 320°C в течение 5 часов и после термообработки при 335°C в течение 16 часов. Таблица 4 показывает среднее и максимальное значения КТ для каждого образца пузырька с покрытием по примеру 4 после отверждения или после описанных условий депирогенизации. Следует понимать, что депирогенизированные пузырьки также подвергались отверждению до депирогенизации. Кроме того, в таблице 4 условие депирогенизации, отмеченное "нет", соответствует состоянию пузырька с покрытием сразу после отверждения. Далее, после определения коэффициента трения образцы обследовали визуально, чтобы определить, было ли стекло в достаточной мере защищено. Колонка таблицы 4 с заголовком "Защита стекла" сообщает о том, имелись ли видимые поверхностные трещины стекла, видимые следы износа или то и другое.

Кроме того, на фигурах 7A-7L приведены данные по коэффициенту трения для различных образцов согласно примеру 4. Все фигуры 7A-7L показывают коэффициент трения, измеренный при определении КТ, и дополнительно показывают снимок абрадированных стеклянных пузырьков после определения коэффициента трения. Как можно видеть, из-за повышенного коэффициента трения в стекле иногда возникают поверхностные трещины и видимые повреждения. В таблице 5 перечислены образцы из примера 4, которые соответствуют фигурам 7A-7L. Фигуры 7A-7L показывают данные по коэффициенту трения при определении КТ без депирогенизации (после отверждения).

Таблица 4

Весовое отношение предшественника Al_2O_3 к LARC-CP1	Al_2O_3 вес. %	Al_2O_3 об. %	вес. % предшественника Al_2O_3 и LARC-CP1 в растворе	Депирогенизация	КТ (ср./макс.)	Защита стекла
0/100	0	0	1	нет	0,31/0,45	нет
				320°C, 5 ч	0,14/0,24	нет
				335°C, 16 ч	0,20/0,44	нет
10/90	4	1,6	1	нет	0,24/0,29	нет
				320°C, 5 ч	0,26/0,45	нет
				335°C, 16 ч	0,23/0,45	нет
20/80	8,5	3,5	1	нет	0,28/0,46	нет
				320°C, 5 ч	0,24/0,36	нет
				335°C, 16 ч	0,20/0,30	нет
30/70	13,7	5,9	1	нет	0,26/0,37	нет
				320°C, 5 ч	0,34/0,51	нет

				335°C, 16 ч	0,32/0,45	нет
50/50	27,1	12,8	1	нет	0,32/0,46	нет
				320°C, 5 ч	0,35/0,45	нет
				335°C, 16 ч	0,25/0,38	нет
60/40	35,8	18	3	нет	0,36/0,40	да
				320°C, 5 ч	0,28/0,42	да
				335°C, 16 ч	0,38/0,45	да
70/30	46,4	25,5	3	нет	0,37/0,44	да
				320°C, 5 ч	0,42/0,44	да
				335°C, 16 ч	0,34/0,43	да
80/20	59,8	37	3	нет	0,41/0,44	да
				320°C, 5 ч	0,39/0,44	да
				335°C, 16 ч	0,40/0,43	да
90/10	77	56,9	3	нет	0,32/0,35	да
				320°C, 5 ч	0,31/0,33	да
				335°C, 16 ч	0,32/0,34	да
95/5	87,6	73,6	3	нет	0,27/0,29	да
				320°C, 5 ч	0,29/0,30	да
				335°C, 16 ч	0,25/0,31	да
98/2	94,8	87,8	4	нет	0,29/0,30	да
				320°C, 5 ч	0,28/0,30	да
				335°C, 16 ч	0,29/0,30	да
99/1	97,3	93,6	5	нет	0,47/0,54	нет
				320°C, 5 ч	>>1	нет
				335°C, 16 ч	>>1	нет
100/0	100	100	5	нет	>>1	нет
				320°C, 5 ч	>>1	нет
				335°C, 16 ч	>>1	нет

Таблица 5

№ фигуры	Весовое отношение предшественника Al_2O_3 к LARC-CP1
7A	0/100
7B	10/90
	20/80
7D	30/70
7E	50/50
	60/40
7G	70/30
7H	80/20
7I	90/10
7J	95/5
7K	98/2
7L	99/1

Как можно видеть из собранных данных, образцы, имеющие весовое отношение диизопропоксида алюминия к LARC-CP1 0/100, 30/70, 50/50, 99/1, 99,5/0,5 и 100/0, не обеспечивали надлежащей защиты стекла. Кроме того, образцы с отношением 99/1 и 100/0 (чистый Al_2O_3) имели после депирогенизации коэффициент трения намного больше 1.

Образец с отношением 95/5 имел низкий коэффициент трения ($КТ < 0,50$) в испытаниях на контакт пузырек-пузырек и обеспечивал хорошую защиту, независимо от использованных условий депирогенизации (5 ч при 320°C или 16 ч при 335°C). Правый снимок на фиг. 9 показывает абрадированный пузырек с покрытием 95/5 после определения КТ в состоянии сразу после отверждения. Снимки с фиг. 18 показывают

абрадированный пузырек с покрытием 95/5 сразу после отверждения, после выдерживания при 320°C в течение 5 ч и после выдерживания при 335°C в течение 16 ч. Кроме того, фиг. 17 показывает данные по коэффициенту трения для образца с покрытием 95/5 сразу после отверждения (552), после выдерживания при 320°C в течение 5 ч (551) и после выдерживания при 335°C в течение 16 ч (550).

Сравнительный пример 1

Стеклянные пузырьки покрывали на их наружной поверхности смесью для покрытия, содержащей алюминий-три-втор-бутоксид и полиимид 6FDA-4-BDAF, образуя твердое покрытие, содержащее Al_2O_3 и полиимид. Весовое отношение алюминий-три-втор-бутоксид к полиимиду 6FDA-4-BDAF составляло 90/10. Покрытие содержало 78,8 вес.% (соответственно 59,5 об.%) Al_2O_3 .

Сначала получали стеклянные пузырьки из стекла с составом "Композиция Е" из таблицы 1 патентной заявки US 13/660,394, озаглавленной "Композиции для стекла с улучшенной химической и механической стойкостью". Затем стеклянные пузырьки подвергали ионообменному упрочнению до нанесения покрытия, как описано в патентной заявке US 13/660,394. Пузырьки имели наружный диаметр примерно 16,00 мм.

Чтобы приготовить смесь для покрытия, в пластиковом контейнере отвешивали 1,8 г алюминий-три-втор-бутоксид (97 вес.%, доступный для приобретения у SIGMA ALDRICH, позиция 201073) и 0,2 г LARC-CP1 (полиимид 6FDA-4-BDAF, выпускаемый в продажу фирмой NEXOLVE под наименованием LARC-CP1) и получали смесь для покрытия, добавляя ацетат монометилового эфира пропиленгликоля (выпускается в продажу SIGMA ALDRICH под наименованием DOWANOL™ PMA solvent, позиция 484431) до достижения 100 мл. Контейнер закрывали и перемешивали до полного растворения полиимида LARC-CP1.

Подлежащие покрытию пузырьки промывали деионизированной водой, сушили в потоке азота и, наконец, очищали 15 сек под действием кислородной плазмы до нанесения покрытия. Затем пузырьки покрывали, путем погружения, раствором описанной выше смеси алюминий-три-втор-бутоксид и полиимида LARC-CP1. Скорость извлечения устанавливали на уровне 60 см/мин, чтобы достичь толщины сухого покрытия примерно от 30 нм до 40 нм. После этого пузырьки с покрытием отверждали, помещая их в печь, предварительно нагретую до 360°C, на 15 минут.

Пузырьки с покрытием по сравнительному примеру 1 исследовали на коэффициент трения способом, согласующимся со способами, описанными в настоящем документе, используя испытательный стенд с фиг. 3 и нагрузку 30 Н. Определение коэффициента трения проводили на образцах сразу после отверждения, после термообработки при 320°C в течение 5 часов и после термообработки при 335°C в течение 16 часов. Пузырек с покрытием по сравнительному примеру 1 имел значения среднего/максимального КТ 0,41/0,45 после отверждения при 360°C в течение 15 мин, 0,49/0,54 после депирогенизации при 320°C в течение 5 ч и 0,51/0,65 после депирогенизации при 335°C в течение 16 ч. Однако, хотя покрытие имело относительно низкий коэффициент трения ($\text{КТ} < 0,50$) в испытании на контакт пузырек-пузырек после стадии отверждения (сразу после отверждения), оно демонстрировало плохую защиту от царапин, и в стеклянной основе было обнаружено несколько поверхностных трещин. Еще больше повреждений наблюдалось после депирогенизации в течение 5 ч при 320°C и в течение 16 ч при 335°C.

Сравнительный пример 2

Стеклянные пузырьки покрывали на их наружной поверхности смесью для покрытия, содержащей тетраэтилортосиликат (TEOS) и полиимид 6FDA-4-BDAF, с образованием

твердого покрытия, содержащего SiO_2 и полиимид. Весовое отношение TEOS к полиимиду 6FDA-4-BDAF составляло 50/50. Покрытие содержало 22,38 вес.% (соответственно 14,35 об.%) SiO_2 .

Сначала получали стеклянные пузырьки из стекла с составом "Композиция Е" из таблицы 1 патентной заявки US 13/660,394, озаглавленной "Композиции для стекла с улучшенной химической и механической стойкостью". Затем стеклянные пузырьки подвергали ионообменному упрочнению до нанесения покрытия, как описано в патентной заявке US 13/660,394. Пузырьки имели наружный диаметр примерно 16,00 мм.

Чтобы приготовить смесь для покрытия, в пластиковом контейнере отвешивали 0,5 г TEOS (100 вес.%, продается SIGMA ALDRICH под позицией 333859) и 0,5 г LARC-CP1 (полиимид 6FDA-4-BDAF, выпускаемый в продажу фирмой NEXOLVE под наименованием LARC-CP1) и смесь для покрытия получали, добавляя ацетат монометилового эфира пропиленгликоля (выпускается в продажу SIGMA ALDRICH под наименованием DOWANOL™ PMA solvent, позиция 484431) до достижения 100 мл. Контейнер закрывали и перемешивали до полного растворения полиимида LARC-CP1.

Подлежащие покрытию пузырьки промывали деионизированной водой, сушили в потоке азота и, наконец, очищали 15 сек под действием кислородной плазмы до нанесения покрытия. Затем пузырьки покрывали, путем погружения, раствором описанной выше смеси TEOS и полиимида LARC-CP1. Скорость извлечения устанавливали на уровне 10 см/мин, чтобы достичь толщины сухого покрытия примерно от 30 нм до 40 нм. После этого пузырьки с покрытием отверждали, помещая их в печь, предварительно нагретую до 360°C, на 15 минут.

Пузырек с покрытием по сравнительному примеру 2 исследовали на коэффициент трения способом, согласующимся со способами, описанными в настоящем документе, используя испытательный стенд с фиг. 3 и нагрузку 30 Н. Определение коэффициента трения проводили на образцах сразу после отверждения, после термообработки при 320°C в течение 5 часов и после термообработки при 335°C в течение 16 часов. Пузырек с покрытием по сравнительному примеру 2 имел среднее/максимальное значение коэффициента трения 0,30/0,43 после отверждения при 360°C в течение 15 мин, более единицы после депирогенизации при 320°C в течение 5 ч и более единицы после депирогенизации при 335°C в течение 16 ч. В стекле было обнаружено много поверхностных трещин после определения КТ как после отверждения, так и после условий депирогенизации.

Сравнительный пример 3

Стеклянные пузырьки, описанные в предыдущих примерах (очищенные и подготовленные описанными выше способами), покрывали водным раствором 23,5 вес.% аминопропилсилсесквиоксана (выпускается в продажу фирмой ABCR под позицией AB127715), разбавленным метанолом, чтобы получить раствор силсесквиоксана 2 вес.%. Пузырьки покрывали, путем погружения, раствором силсесквиоксана со скоростью извлечения 80 см/мин и сушили при 150°C 8 минут. Второе покрытие из PMDA-ODA (выпускается в продажу под наименованием Kapton polyimide фирмой Sigma Aldrich) наносили поверх покрытия силсесквиоксана, как описано в публикации US 2013/0171456 (Fadeev и др.) В частности, полиамидокислота превращалась в ее полиамидокислотную соль в результате добавления к 10 г PMDA-ODA раствора полиамидокислоты (12,0±0,5 вес.% [80% NMP/20% ксилол]) 1,16 г триэтиламина. После интенсивного перемешивания добавляли 28,84 г метанола, чтобы образовать раствор 3 вес.%. После покрытия силсесквиоксаном пузырьки покрывали полиамидокислотной

солью PMDA-ODA (0,5% в метаноле) способом распыления. Пузырьки с покрытием отверждали 15 мин при 360°C и депирогенизировали под действием тепла 5 ч при 320°C и 16 ч при 335°C. Недепирогенизированные (в состоянии после отверждения) и депирогенизированные образцы царапали в испытательном стенде "пузырек-на-пузырек" при номинальной нагрузке 30 Н. Пузырьки демонстрировали низкий коэффициент трения в испытании на контакт пузырек-пузырек и хорошую защиту стекла, но обнаруживали желтый цвет. Фиг. 13 показывает цветовые координаты XYZ в системе CIE для пузырька без покрытия (511), пузырька с покрытием согласно сравнительному примеру 3 сразу после отверждения (518), пузырька с покрытием согласно сравнительному примеру 3, выдержанного при 300°C в течение 12 ч (516), пузырька с покрытием согласно сравнительному примеру 3, выдержанного при 335°C в течение 16 ч (517), пузырька с покрытием согласно сравнительному примеру 3, выдержанного при 320°C в течение 5 ч (519). Эллипс МакАдама показывает, что даже до условий депирогенизации человеческий глаз может обнаружить разницу цвета по сравнению с пузырьком без покрытия.

Следует понимать, что стеклянные емкости с описанными здесь антифрикционными покрытиями обладают улучшенной стойкостью к механическим повреждениям благодаря нанесению антифрикционного покрытия, и поэтому стеклянные емкости имеют улучшенную механическую прочность. Это свойство делает стеклянные емкости хорошо подходящими для применения в различных областях, в том числе, но без ограничений, в материалах для упаковки фармацевтических продуктов.

Специалистам в данной области должно быть очевидным, что в описанные здесь варианты осуществления можно внести различные модификации и изменения, не отступая от сущности и объема заявленного предмета изобретения. Таким образом, подразумевается, что описание охватывает модификации и изменения различных описанных вариантов осуществления, при условии, что такие модификации и изменения подпадают под объем приложенной формулы и ее эквивалентов.

(57) Формула изобретения

1. Фармацевтическая упаковка, содержащая:
 - стеклянную емкость, имеющую первую поверхность и вторую поверхность, противоположную первой поверхности, причем первая поверхность является наружной поверхностью стеклянной емкости, и
 - покрытие, размещающееся на по меньшей мере одном участке первой поверхности стеклянной емкости, причем покрытие содержит:
 - одну или более полиимидных композиций и
 - одну или более металлоксидных композиций,
 причем эти одна или более полиимидных композиций и одна или более металлоксидных композиций смешаны в покрытии, при этом весовое отношение одной или более металлоксидных композиций к одной или более полиимидных композиций составляет более 50:50 и меньше или равно 95:5.
2. Фармацевтическая упаковка по п. 1, в которой полное количество одной или более металлоксидных композиций в покрытии составляет от примерно 20 вес.% до примерно 95 вес.%.
3. Фармацевтическая упаковка по п. 1, в которой полное количество одной или более полиимидных композиций в покрытии составляет от примерно 5 вес.% до примерно 80 вес.%.
4. Фармацевтическая упаковка по п. 1, в которой комбинация полиимидов и оксидов

металлов в покрытии составляет по меньшей мере примерно 50 вес.% покрытия.

5. Фармацевтическая упаковка по п. 1, в которой по меньшей мере одна из указанных одной или более металлоксидных композиций является диоксидом циркония, оксидом алюминия или диоксидом титана.

5 6. Фармацевтическая упаковка по п. 1, в которой покрытие имеет толщину 100 нм или меньше.

7. Фармацевтическая упаковка по п. 1, в которой указанная, одна или более, полиимидная композиция является фторированной.

10 8. Фармацевтическая упаковка по п. 1, в которой покрытие связано с по меньшей мере одним участком первой поверхности стеклянной емкости.

9. Фармацевтическая упаковка по п. 1, в которой указанный участок первой поверхности стеклянной емкости с покрытием имеет коэффициент трения меньше или равный примерно 0,7.

15 10. Фармацевтическая упаковка по п. 10, в которой участок первой поверхности стеклянной емкости с покрытием сохраняет коэффициент трения меньше или равный примерно 0,7 после термообработки при температуре по меньшей мере примерно 250°C в течение 30 минут.

11. Фармацевтическая упаковка по п. 1, причем светопропускание через фармацевтическую упаковку больше или равно примерно 55% от светопропускания
20 через фармацевтическую упаковку без покрытия для всех длин волн из диапазона от примерно 400 нм до примерно 700 нм.

12. Фармацевтическая упаковка по п. 11, причем фармацевтическая упаковка сохраняет светопропускание через фармацевтическую упаковку больше или равную
25 примерно 55% от светопропускания через фармацевтическую упаковку без покрытия для всех длин волн из диапазона от примерно 400 нм до примерно 700 нм после термообработки при температуре по меньшей мере примерно 250°C в течение 30 минут.

13. Фармацевтическая упаковка по п. 1, в которой весовое отношение одной или более металлоксидных композиций к одной или более полиимидных композиций составляет примерно 75/25 или больше и меньше или равно 95:5.

30 14. Фармацевтическая упаковка по п. 1, в которой комбинация полиимидов и оксидов металлов в покрытии составляет по меньшей мере примерно 90 вес.% покрытия.

15. Фармацевтическая упаковка по п. 1, в которой комбинация полиимидов и оксидов металлов в покрытии составляет по меньшей мере примерно 95 вес.% покрытия.

35 16. Фармацевтическая упаковка по п. 1, в которой комбинация полиимидов и оксидов металлов в покрытии составляет по меньшей мере примерно 99 вес.% покрытия.

17. Способ получения фармацевтической упаковки, причем способ включает:

- осаждение смеси для покрытия на первую площадь наружной поверхности
стеклянной емкости, причем смесь для покрытия содержит:

- один или более предшественников оксидов металлов и

40 - одну или более полимерных композиций, один или более предшественников полимеров или то и другое, и

- нагревание смеси для покрытия, чтобы образовать покрытие на наружной
поверхности стеклянной емкости, причем покрытие содержит:

- одну или более полимерных композиций и

45 - одну или более металлоксидных композиций.

18. Способ по п. 17, в котором по меньшей мере один предшественник оксида металла выбран из титаната, цирконата, алюмината циркония, алюмината или их гидролизатов или олигомеров.

19. Способ по п. 17, в котором по меньшей мере один предшественник оксида металла выбран из тетраортотитаната, гексакоординированного хелатного титаната, полимерного титаната или их гидролизатов или олигомеров.

20. Способ по п. 17, в котором по меньшей мере один предшественник оксида металла является тетраортотитанатом или его гидролизатом или олигомером, выбранным из тетраэтилортотитаната, тетраметилортотитаната, тетраизопропилортотитаната, тетрапентилортотитаната, тетраоктилортотитаната, тетрадодецилортотитаната, тетра-2-этилгексилортотитаната тетрабензилортотитаната, тетрациклогексилортотитаната, тетрафенилортотитаната, тетраэтоксиэтилортотитаната, тетра-н-бутилтитаната, тетракис(2-этилгексил)титаната, тетра-β-нафтилортотитаната или их гидролизатов или олигомеров.

21. Способ по п. 17, в котором по меньшей мере один предшественник оксида металла представляет собой гексакоординированный хелатный титанат, его гидролизат или олигомер, выбранный из титанацетилацетоната, диизопропоксититан бис (ацетилацетонат)а, ацетилацетонат-бис(пентан-2,4-дионат-О,О')бис(алканолато)титана, диизопропокси-бис(этилацетоацетато)титаната, (триэтаноламинато)изопропоксида титана(IV) или их гидролизатов или олигомеров.

22. Способ по п. 17, в котором по меньшей мере один предшественник оксида металла является цирконий-содержащим предшественником оксида металла.

23. Способ по п. 22, в котором цирконий-содержащий предшественник оксида металла выбран из ацетилацетоната циркония, трет-бутоксид циркония, гексафторацетилацетоната циркония, нафтената циркония, пропоксида циркония, изопропоксида циркония, алюминатов циркония, тетра-(2,2-диаллил оксиметил)бутил, ди (дитридецил)-фосфитоцирконата, неопентил(диаллил)окси-три(неодеканойл)цирконата, неопентил(диаллил)окси-три(додецил)бензолсульфоцирконата, неопентил(диаллил)окси-три(диоктил)фосфатоцирконата, неопентил(диаллил)окси-три(диоктил)пирофосфатоцирконата, неопентил(диаллил)окси-три(N-этилендиамино)этилцирконата, неопентил(диаллил)окси-три(м-амино)фенилцирконата, неопентил(диаллил)окси-триметакрилцирконата, неопентил(диаллил)окси-триакрилцирконата, динеопентил (диаллил)окси-дипараминобензоилцирконата, динеопентил(диаллил)окси-ди(3-меркапто)пропионового цирконата, или их гидролизатов или олигомеров.

24. Способ по п. 17, причем по меньшей мере один предшественник оксида металла является тетракоординированным алюминатным предшественником оксида металла.

25. Фармацевтическая упаковка, содержащая:

- стеклянную емкость, имеющую первую поверхность и вторую поверхность, противоположную первой поверхности, причем первая поверхность является наружной поверхностью стеклянной емкости, и

- покрытие, размещающееся на по меньшей мере одном участке первой поверхности стеклянной емкости, причем покрытие содержит:

- одну или более полимерных композиций и
- одну или более металлоксидных композиций,

причем эти одна или более полимерных композиций и одна или более металлоксидных композиций смешаны в покрытии,

причем весовое отношение одной или более металлоксидных композиций к одной или более полимерных композиций составляет более 50:50 и меньше или равно 95:5, и причем комбинация полимеров и оксидов металлов в покрытии составляет по меньшей мере примерно 95 вес.% покрытия.

26. Фармацевтическая упаковка по п. 25, в которой одна или больше из указанной

одной или более полимерных композиций является полиимидом.

5

10

15

20

25

30

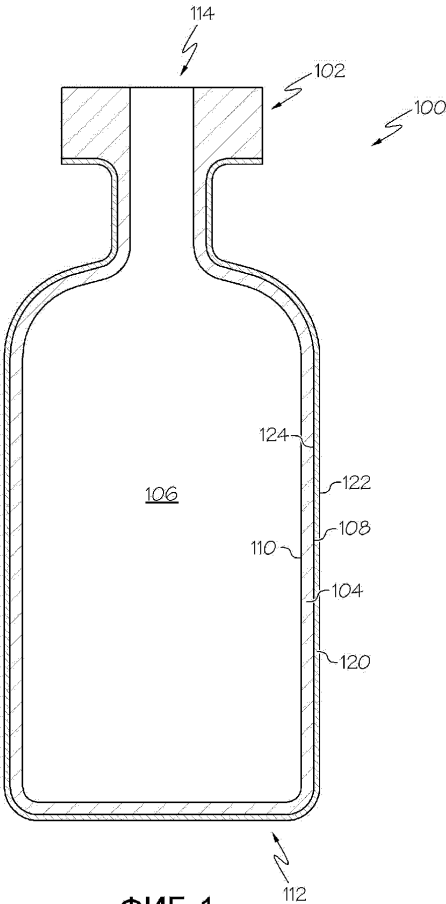
35

40

45

1

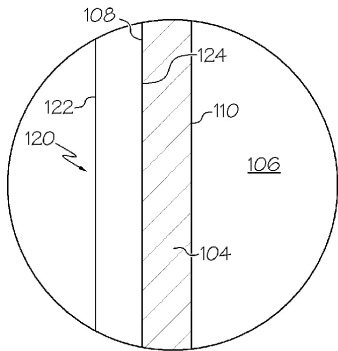
1/24



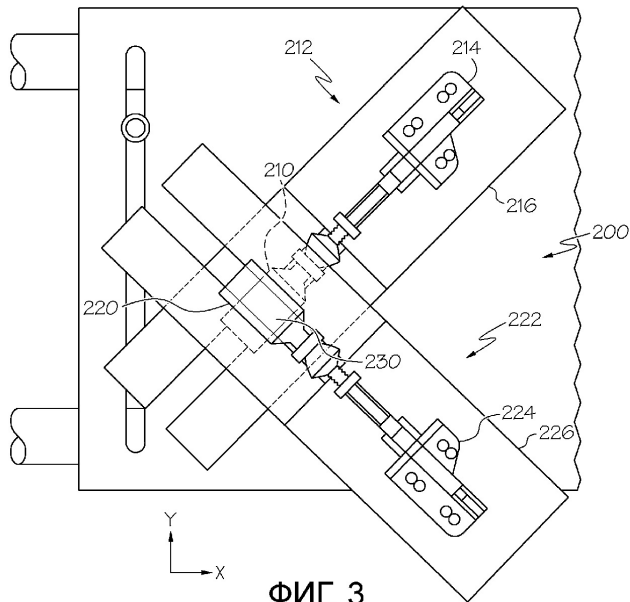
ФИГ. 1

2

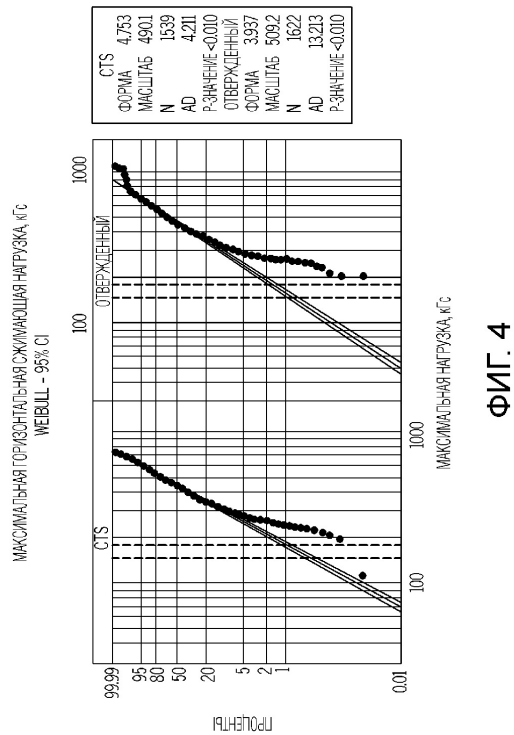
2/24

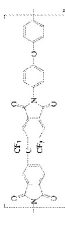
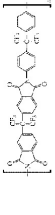
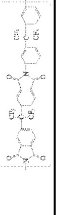
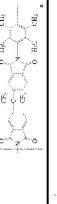


ФИГ. 2



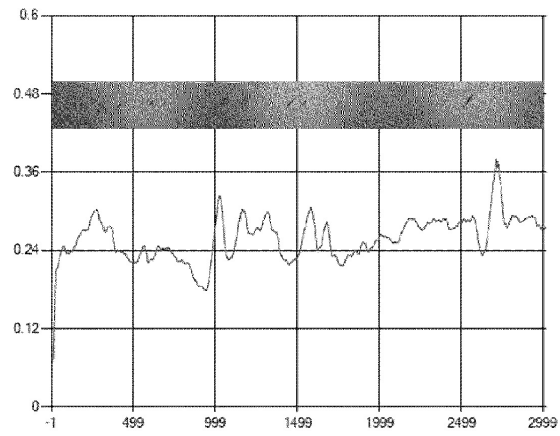
ФИГ. 3



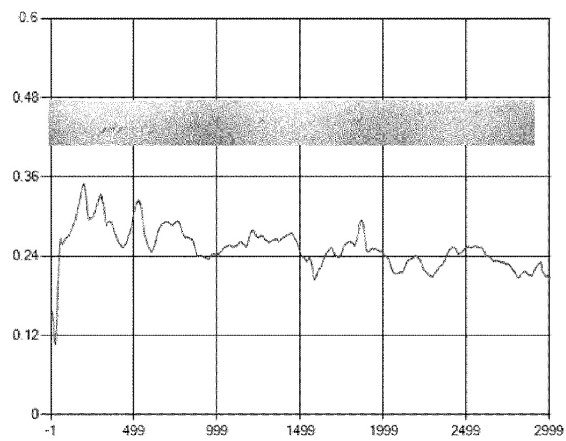
Сокращение	Торговое наименование	Химическая структура
6FDA-mPDA/pDA	AVIMID N	
6FDA-ODA	PYRALIN DI 2566 DUPONT	
6FDA-4,4'-6FDA	SIXEF 44	
6FDA-3,3'-6FDA	SIXEF 33	
6FDA-DURENE	SIXEF DURENE	
6FDA-4-BDAF	LARC-CP 1 No/olive	

Фиг. 5

5/24

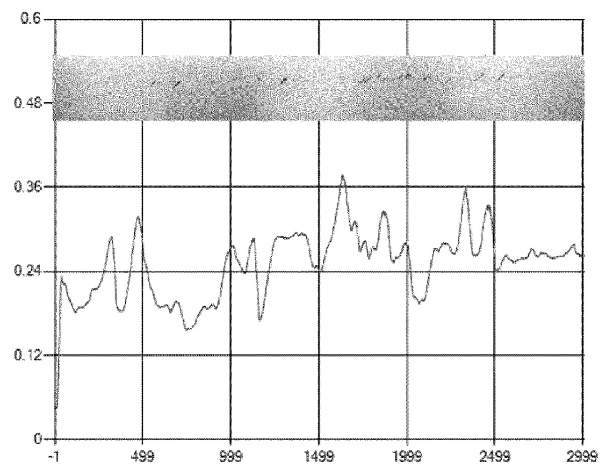


ФИГ. 6А

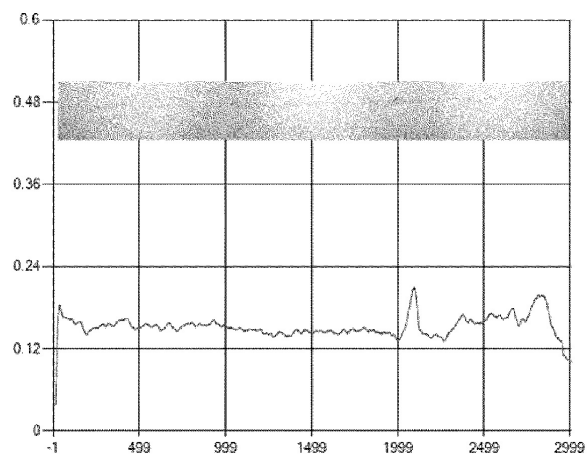


ФИГ. 6В

6/24

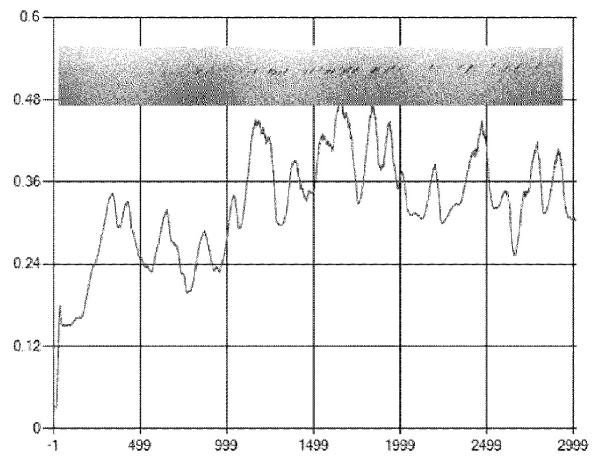


ФИГ. 6С

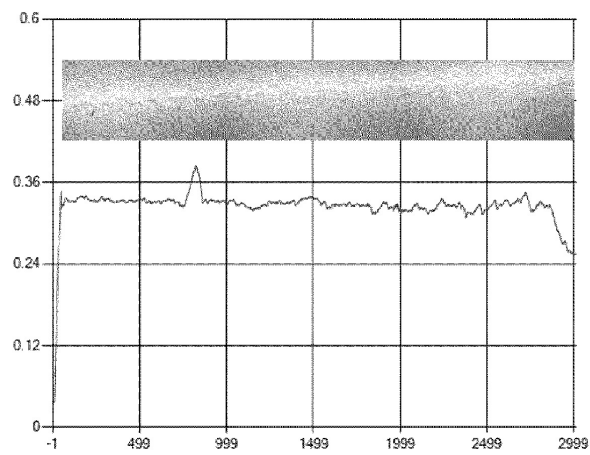


ФИГ. 6D

7/24

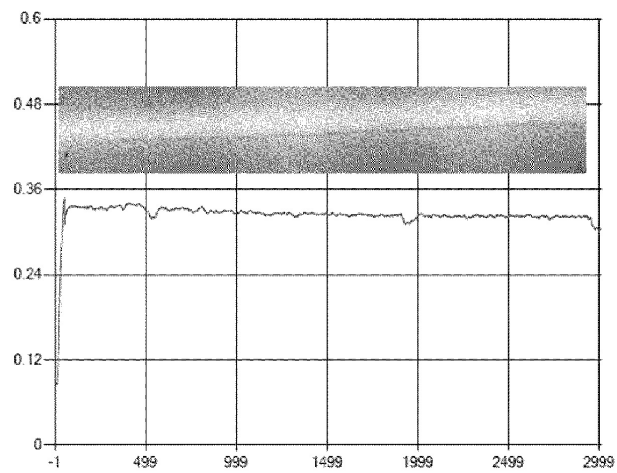


ФИГ. 6Е

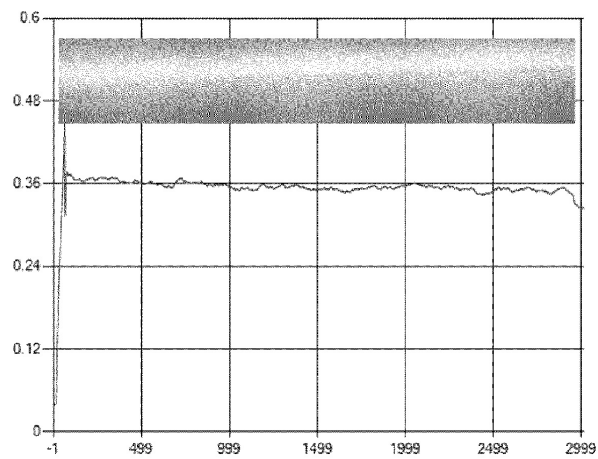


ФИГ. 6F

8/24

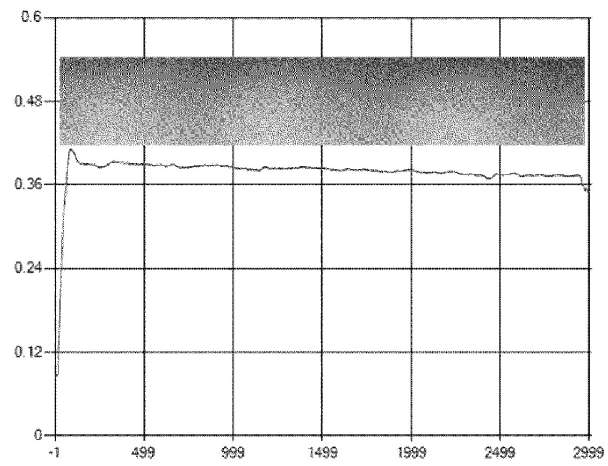


ФИГ. 6Г

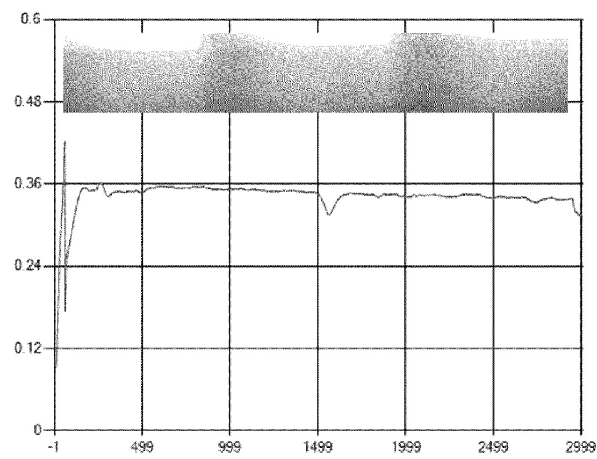


ФИГ. 6Н

9/24

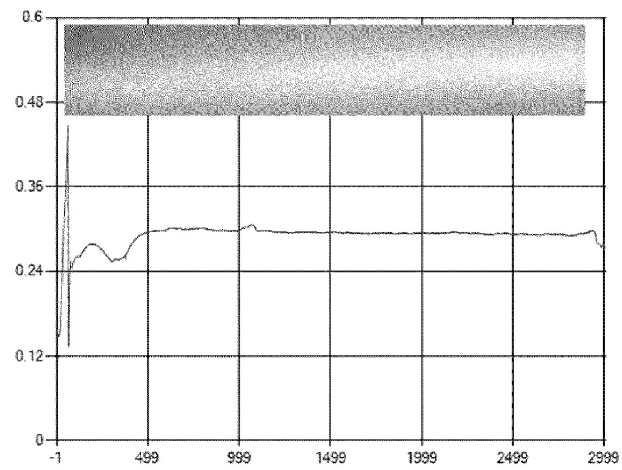


ФИГ. 6I

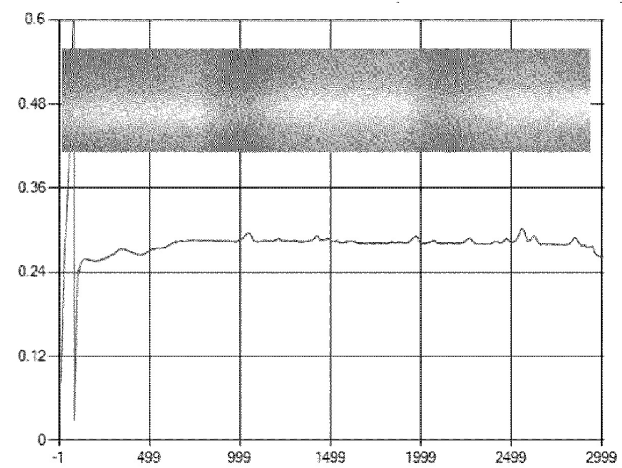


ФИГ. 6J

10/24

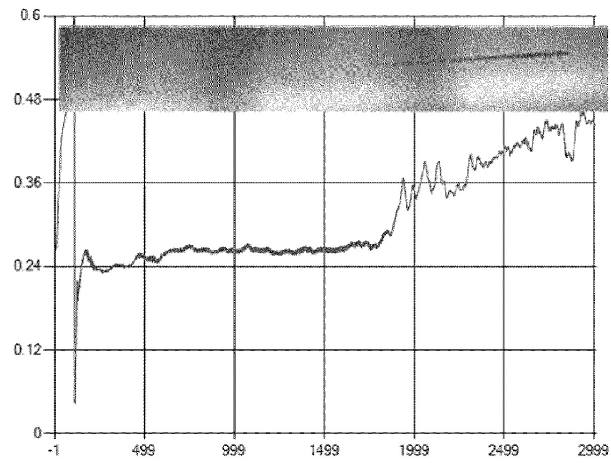


ФИГ. 6K

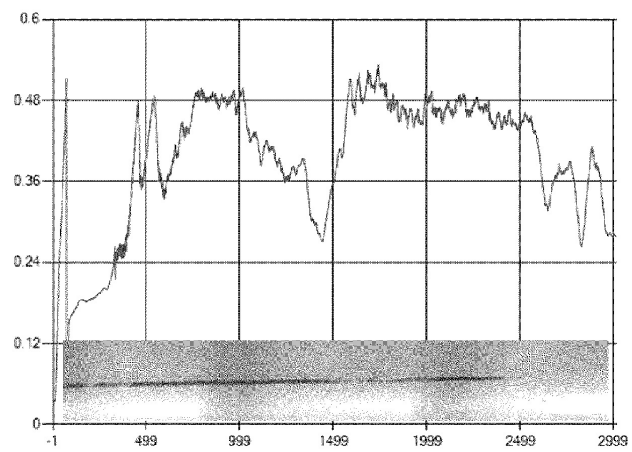


ФИГ. 6L

11/24

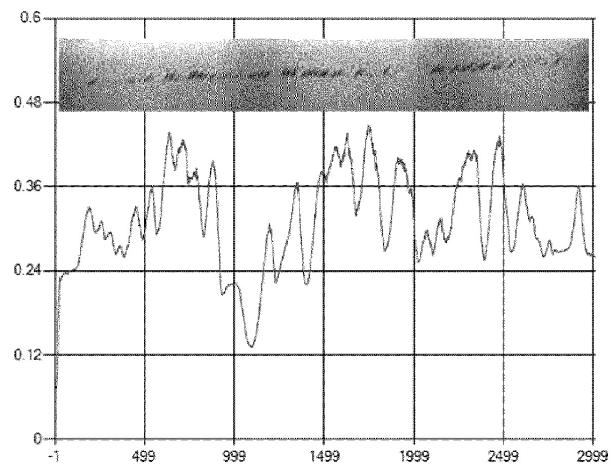


ФИГ. 6М

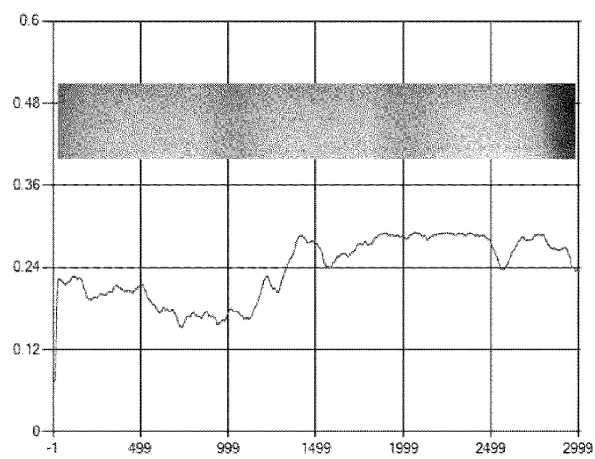


ФИГ. 6N

12/24

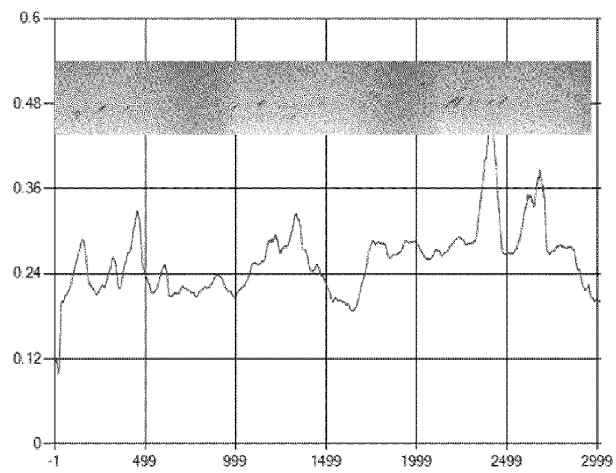


ФИГ. 7А

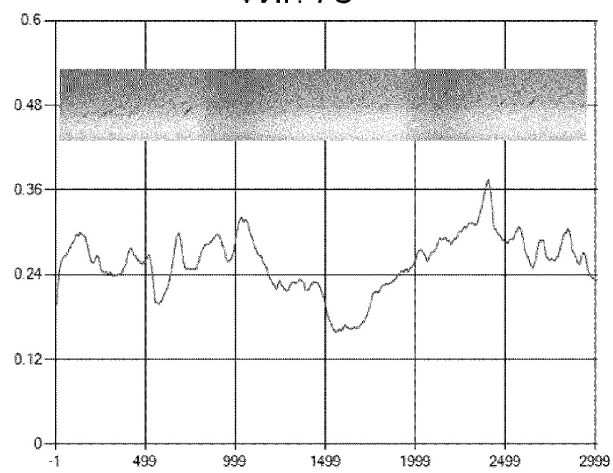


ФИГ. 7В

13/24

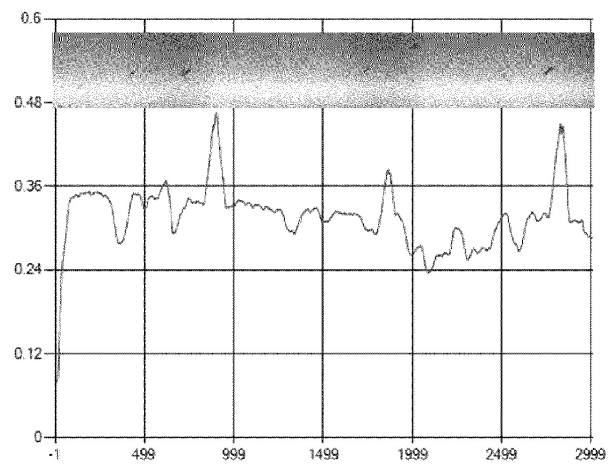


ФИГ. 7С

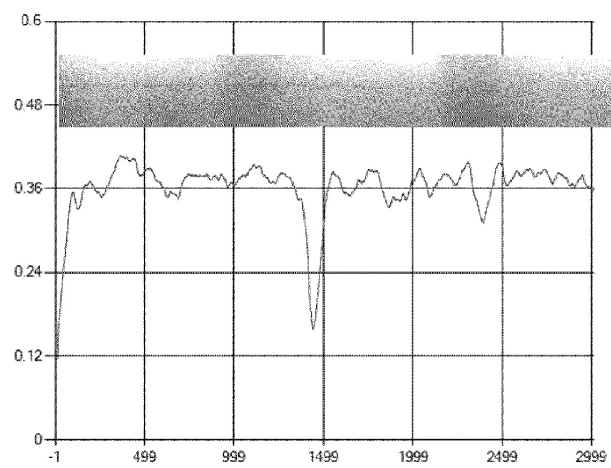


ФИГ. 7D

14/24

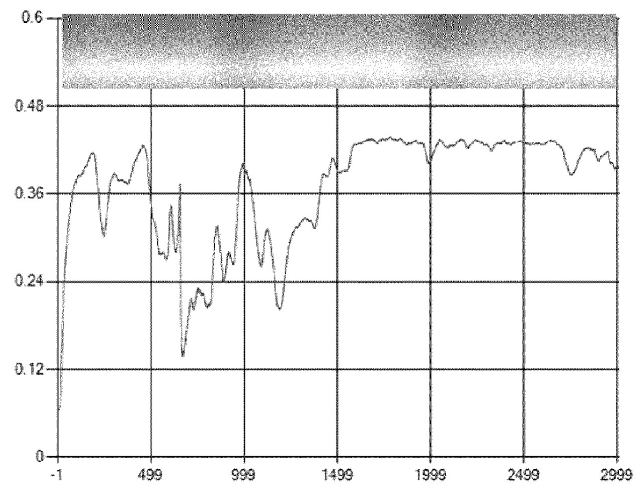


ФИГ. 7Е

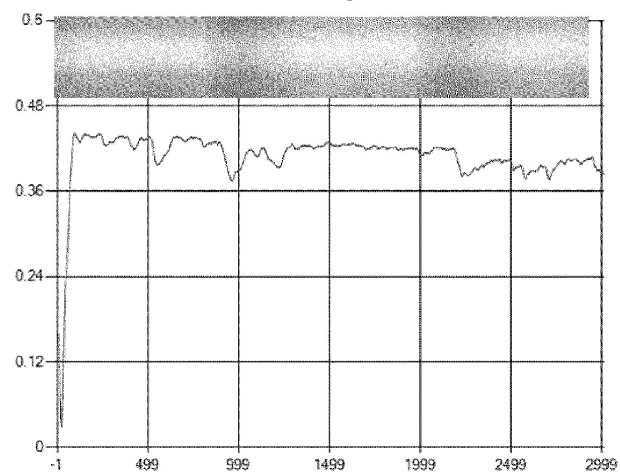


ФИГ. 7F

15/24

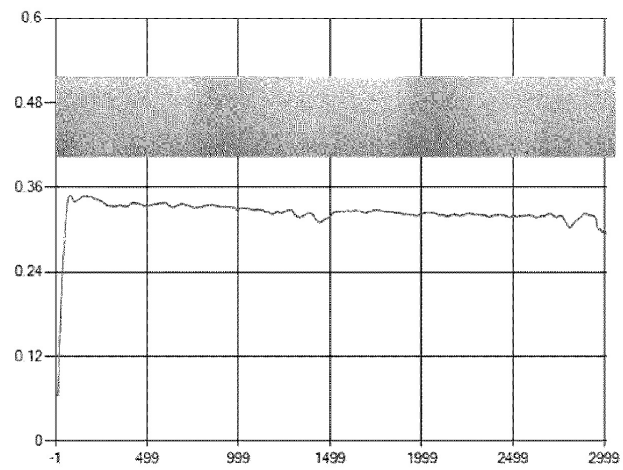


ФИГ. 7Г

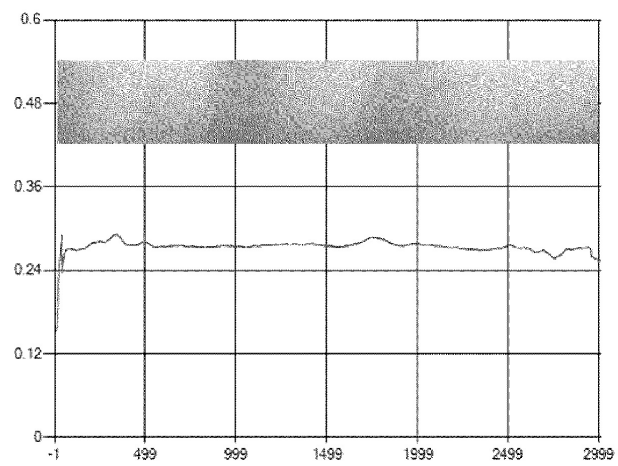


ФИГ. 7Н

16/24

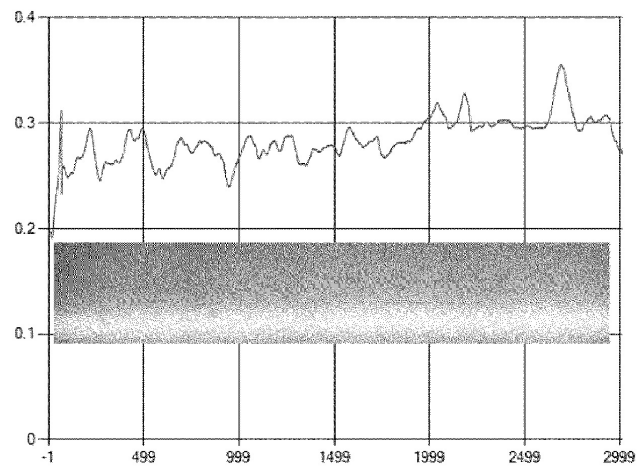


ФИГ. 7I

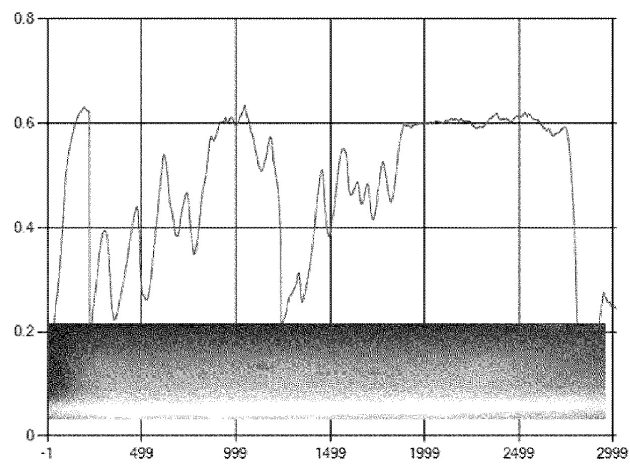


ФИГ. 7J

17/24

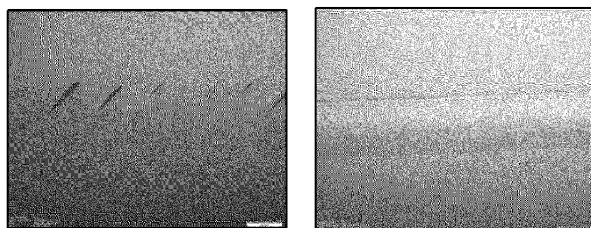


ФИГ. 7К

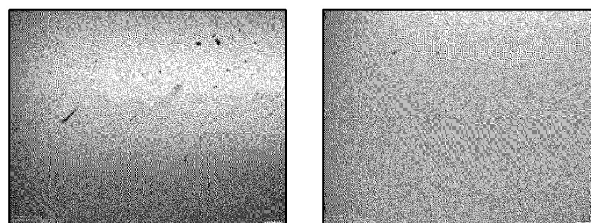


ФИГ. 7L

18/24

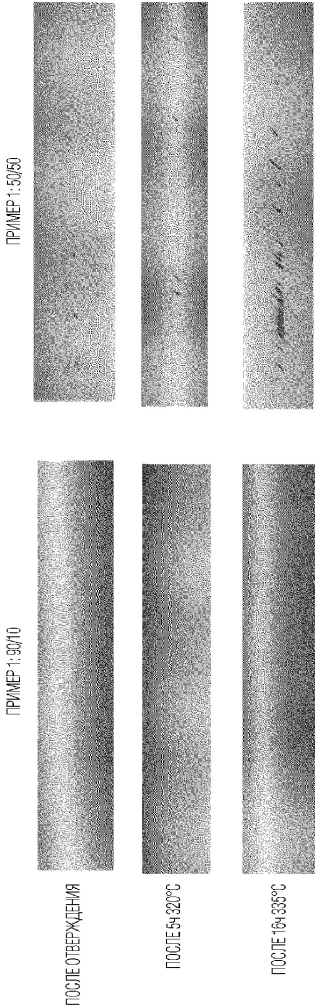


ФИГ. 8



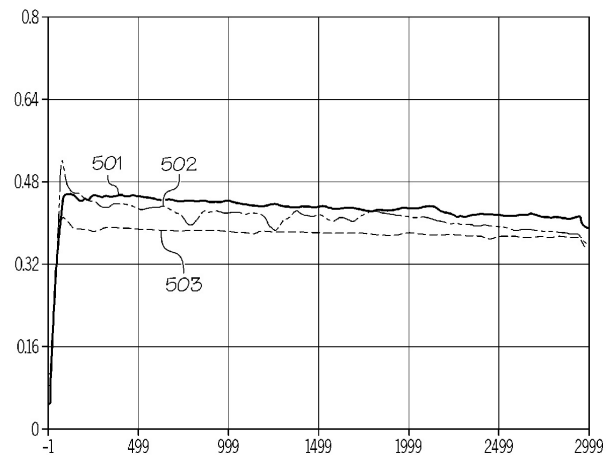
ФИГ. 9

19/24

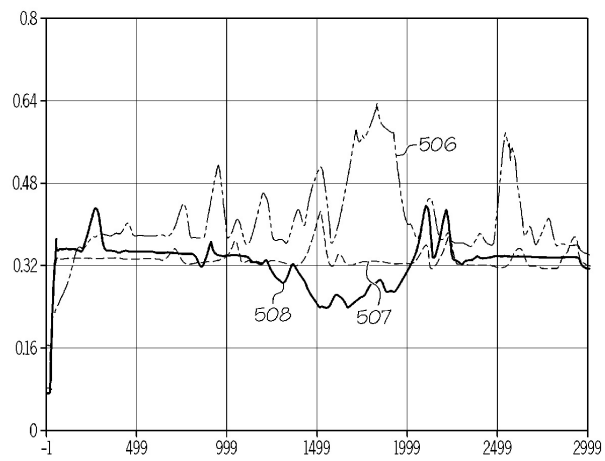


ФИГ. 10

20/24

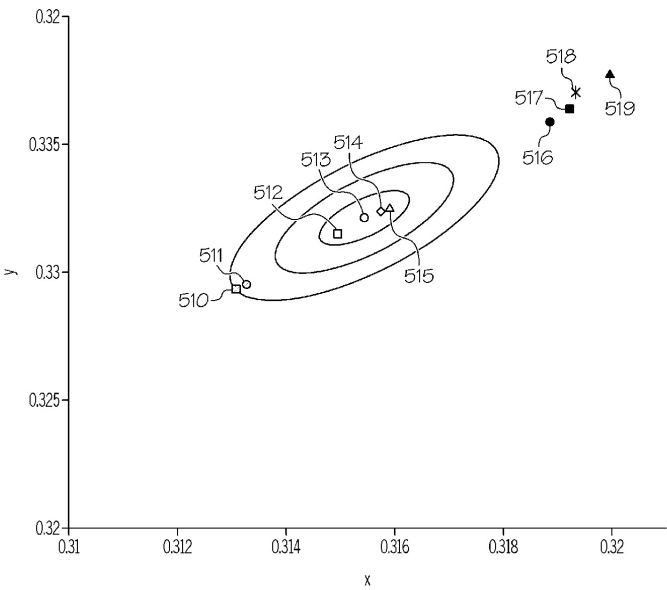


ФИГ. 11



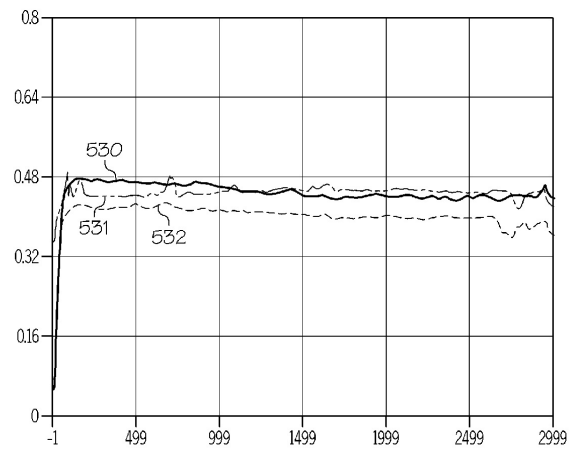
ФИГ. 12

21/24

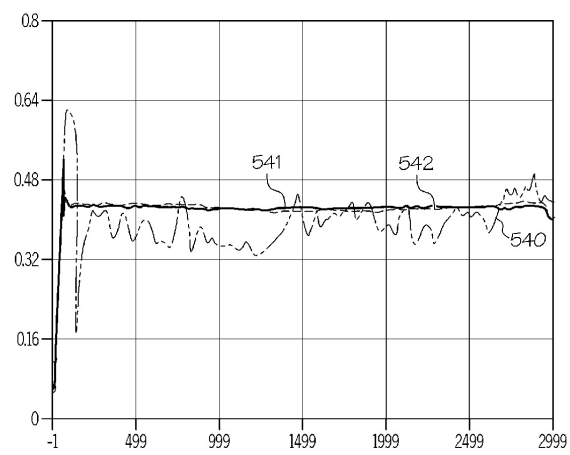


ФИГ. 13

22/24

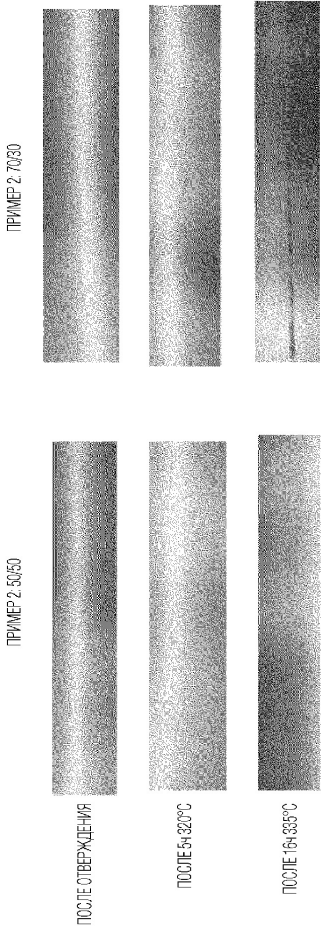


ФИГ. 14



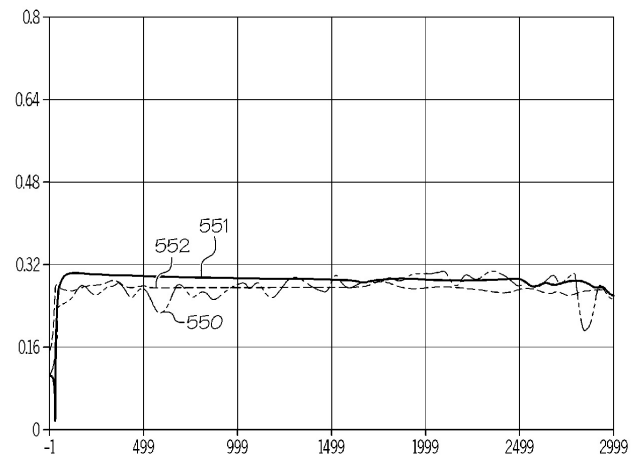
ФИГ. 15

23/24



ФИГ. 16

24/24



ФИГ. 17

ПОСЛЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ 15 мин 360°C



ПОСЛЕ ДЕПИРОГЕНИЗАЦИИ 5ч 320°C



ПОСЛЕ ДЕПИРОГЕНИЗАЦИИ 16ч 335°C



ФИГ. 18