



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C03C 21/002 (2019.02); B65D 1/42 (2019.02); B65D 23/0814 (2019.02); B65D 25/14 (2019.02); A61J 1/1468 (2019.02); C03C 17/005 (2019.02); C03C 17/30 (2019.02); C03C 17/32 (2019.02); C03C 17/3405 (2019.02); C03C 17/42 (2019.02); C03C 2217/78 (2019.02)

(21) (22) Заявка: 2017136530, 28.06.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
28.06.2013

Дата регистрации:  
30.04.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

28.06.2012 US 61/665,682;

25.10.2012 US 13/660,394;

28.02.2013 US 13/780,740;

07.06.2013 US 13/912,457

Номер и дата приоритета первоначальной заявки,  
из которой данная заявка выделена:  
2015102576 28.06.2012

(43) Дата публикации заявки: 08.02.2019 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 30.04.2019 Бюл. № 13

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

АДИБ, Кавех (US),  
БУКБИНДЕР, Дана, Крейг (US),  
ЧАНГ, Тереза (US),  
ДЭНИЭЛСОН, Пол, Стефен (US),  
ДЕМАРТИНО, Стивен, Эдвард (US),  
ДРЕЙК, Мелинда, Энн (US),  
ФАДЕЕВ, Андрей, Геннадьевич (US),  
ХЭМИЛТОН, Джеймс, Патрик (US),  
МОРЕНА, Роберт, Майкл (US),  
ПАЛ, Сантона (US),  
ПИНАСКИ, Джон, Стефен (US),  
САХА, Чандан, Кумар (US),  
ШОТ, Роберт, Энтони (US),  
ШИФЕЛБЕЙН, Сьюзан, Ли (US),  
ТИММОНС, Кристофер, Ли (US)

(73) Патентообладатель(и):

КОРНИНГ ИНКОРПОРЕЙТЕД (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 6518211 B1, 11.02.2003. SU  
542740 A1, 15.01.1977. US 4021218 A1,  
03.05.1977. US 3473906 A1, 21.10.1969. US  
3481726 A1, 02.12.1969.

(54) СТОЙКИЕ К РАССЛОЕНИЮ СТЕКЛЯННЫЕ КОНТЕЙНЕРЫ С ТЕПЛОСТОЙКИМИ  
ПОКРЫТИЯМИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к стеклянному контейнеру для упаковки фармацевтических составов. Контейнер выполнен из алюмосиликатного стекла. Контейнер имеет слой напряжения сжатия с глубиной слоя, большей или равной 3 мкм и меньшей или равной 150 мкм, поверхностное напряжение сжатия больше или равно 200 МПа и меньше или равно 750 МПа. Стеклянный контейнер упрочнен путем ионного

обмена, который осуществляют посредством погружения контейнера в ванну солевого расплава и выдерживания контейнера в солевой ванне в течение времени больше или равного 0,5 часа и менее или равного 30 часам при температуре, меньшей или равной 450°C. Технический результат – повышение стойкости к расслоению. 3 н. и 17 з.п. ф-лы, 8 табл., 35 пр., 67 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(19) **RU** (11)

**2 686 799**<sup>(13)</sup> **C2**

(51) Int. Cl.

*C03C 21/00* (2006.01)

*B65D 1/42* (2006.01)

(52) CPC

*C03C 21/002* (2019.02); *B65D 1/42* (2019.02); *B65D 23/0814* (2019.02); *B65D 25/14* (2019.02); *A61J 1/1468* (2019.02); *C03C 17/005* (2019.02); *C03C 17/30* (2019.02); *C03C 17/32* (2019.02); *C03C 17/3405* (2019.02); *C03C 17/42* (2019.02); *C03C 2217/78* (2019.02)

(21) (22) Application: **2017136530, 28.06.2013**

(24) Effective date for property rights:  
**28.06.2013**

Registration date:  
**30.04.2019**

Priority:

(30) Convention priority:  
**28.06.2012 US 61/665,682;**  
**25.10.2012 US 13/660,394;**  
**28.02.2013 US 13/780,740;**  
**07.06.2013 US 13/912,457**

Number and date of priority of the initial application,  
from which the given application is allocated:  
**2015102576 28.06.2012**

(43) Application published: **08.02.2019 Bull. № 4**

(45) Date of publication: **30.04.2019 Bull. № 13**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**ADIB, Kaveh (US),**  
**BOOKBINDER, Dana, Craig (US),**  
**CHANG, Theresa (US),**  
**DANIELSON, Paul, Stephen (US),**  
**DEMARTINO, Steven, Edward (US),**  
**DRAKE, Melinda, Ann (US),**  
**FADEEV, Andrei, Gennadyevich (US),**  
**HAMILTON, James, Patrick (US),**  
**MORENA, Robert, Michael (US),**  
**PAL, Santana (US),**  
**PEANASKY, John, Stephen (US),**  
**SAHA, Chandan, Kumar (US),**  
**SCHAUT, Robert, Anthony (US),**  
**SCHIEFELBEIN, Susan, Lee (US),**  
**TIMMONS, Christopher, Lee (US)**

(73) Proprietor(s):

**CORNING INCORPORATED (US)**

(54) **RESISTANCE TO DELAMINATION GLASS CONTAINERS WITH HEAT-RESISTANT COATINGS**

(57) Abstract:

FIELD: package and storage.

SUBSTANCE: invention relates to a glass container for packaging pharmaceutical compositions. Container is made of aluminosilicate glass. Container has a compression stress layer with layer depth greater than or equal to 3 mcm and less than or equal to 150 mcm, surface compression pressure greater than or equal to 200 MPa and less than or equal to 750 MPa. Glass

container is strengthened by ion exchange, which is carried out by immersing container into bath of salt melt and holding container in salt bath for time greater than or equal to 0.5 hours and less than or equal to 30 hours at temperature less than or equal to 450 °C.

EFFECT: high resistance to delamination.

20 cl, 8 tbl, 35 ex, 67 dwg

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Настоящая заявка испрашивает приоритет даты предварительной заявки на патент США № 61/665682, поданной 28 июня 2012 г. и озаглавленной «Delamination Resistant Glass Containers with Heat Resistant Coatings» (Стойкие к расслоению стеклянные контейнеры с теплостойкими покрытиями); заявки на патент США № 13/912457, поданной 7 июня 2013 г. и озаглавленной «Delamination Resistant Glass Containers» (Стойкие к расслоению стеклянные контейнеры); заявки на патент США № 13/660394, поданной 25 октября 2012 г. и озаглавленной «Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability» (Композиции стекла с повышенной химической и механической стойкостью); и заявки на патент США № 13/780740, поданной 28 февраля 2013 г. и озаглавленной «Glass Articles with Low Friction Coatings» (Стеклянные изделия с покрытиями с низким коэффициентом трения), каждая из которых включается в настоящий документ путем ссылки.

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение, в целом, относится к стеклянным контейнерам, более конкретно, к стеклянным контейнерам, предназначенным для хранения скоропортящихся продуктов, включая, помимо прочего, фармацевтические составы.

Уровень техники

Исторически, стекло используют в качестве предпочтительного материала для упаковки фармацевтических препаратов из-за его герметичности, оптической прозрачности и великолепной химической стойкости по сравнению с другими материалами. А именно, стекло, используемое для упаковки фармацевтических препаратов, должно обладать адекватной химической стойкостью, чтобы не нарушать стабильность содержащихся в ней фармацевтических препаратов. К стеклам с надлежащей химической стойкостью относятся те композиции стекла, которые отвечают стандарту ASTM на стеклянные композиции «Типа 1А» и «Типа 1В», химическая стойкость которых подтверждена опытом.

Хотя композиции стекла «Типа 1А» и «Типа 1В» широко используют для упаковки фармацевтических препаратов, им все же присущи некоторые недостатки, включая тенденцию, наблюдающуюся на внутренних поверхностях упаковки фармацевтических препаратов, к отторжению частиц стекла или «расслоению» в результате контакта с фармацевтическими растворами.

Кроме того, использование стекла для упаковки фармацевтических препаратов также может ограничиваться механическими свойствами стекла. А именно, из-за высокой производительности процессов производства и заполнения стеклянной упаковки фармацевтических препаратов, на поверхности упаковки могут появляться механические дефекты, такие как потертости, в результате контакта с технологическим оборудованием, манипуляционными устройствами и/или другими упаковками. Такие механические дефекты существенно снижают прочность стеклянной упаковки фармацевтических препаратов, что приводит к повышению вероятности появления в стекле трещин, потенциально угрожающих стерильности содержащихся в упаковке фармацевтических препаратов.

Следовательно, имеется потребность в альтернативных стеклянных контейнерах, предназначенных для упаковки фармацевтических препаратов, обладающих повышенной стойкостью к механическим повреждениям и уменьшенной предрасположенностью к расслоению.

Сущность изобретения

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, стеклянный

контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. По меньшей мере, внутренняя поверхность стеклянной основы может характеризоваться коэффициентом расслоения, меньшим или равным 10, и пороговой величиной диффузионной способности более, примерно,  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ . Теплостойкое покрытие может быть нанесено, по меньшей мере, на часть наружной поверхности стеклянной основы. Теплостойкое покрытие может быть термостабильным при температуре, по меньшей мере,  $260^\circ\text{C}$  в течение 30 минут.

В другом варианте осуществления изобретения, стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. По меньшей мере, внутренняя поверхность стеклянной основы может характеризоваться коэффициентом расслоения, меньшим или равным 10, и пороговой величиной диффузионной способности более, примерно,  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ . Теплостойкое покрытие может быть нанесено, по меньшей мере, на часть наружной поверхности стеклянной основы. Наружная поверхность стеклянной основы с теплостойким покрытием может характеризоваться коэффициентом трения менее, примерно, 0,7.

В другом варианте осуществления изобретения, стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. По меньшей мере, внутренняя поверхность стеклянной основы может характеризоваться пороговой величиной диффузионной способности более, примерно,  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ . Внутренняя область может располагаться между внутренней поверхностью стеклянной основы и наружной поверхностью стеклянной основы. Внутренняя область может характеризоваться устойчивой гомогенностью слоя. Теплостойкое покрытие может быть нанесено, по меньшей мере, на часть наружной поверхности стеклянной основы. Теплостойкое покрытие может быть термостабильным при температуре, по меньшей мере,  $260^\circ\text{C}$  в течение 30 минут.

В другом варианте осуществления изобретения, стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. Внутренняя поверхность может характеризоваться устойчивой гомогенностью слоя. По меньшей мере, внутренняя поверхность стеклянной основы может характеризоваться пороговой величиной диффузионной способности более, примерно,  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ . Теплостойкое покрытие может быть нанесено, по меньшей мере, на часть наружной поверхности стеклянной основы. Теплостойкое покрытие может быть термостабильным при температуре, по меньшей мере,  $260^\circ\text{C}$  в течение 30 минут.

В другом варианте осуществления изобретения, стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. Стеклянная основа может быть изготовлена из композиции щелочно-алюмосиликатного стекла, пороговая величина диффузионной способности которой более, примерно,  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ , и которая относится к типу HGA1 гидролитической стойкости в соответствии с ISO 720 (International Standardization Organization - Международная организация по стандартизации). Композиция стекла может, по существу, не содержать бор и соединения бора, так что, по меньшей мере, внутренняя поверхность стеклянной основы характеризуется коэффициентом расслоения, меньшим или равным 10. Теплостойкое покрытие может

быть нанесено, по меньшей мере, на часть наружной поверхности стеклянной основы. Теплостойкое покрытие может быть термостабильным при температуре, по меньшей мере, 260°C в течение 30 минут.

В другом варианте осуществления изобретения, стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. Стеклянная основа может быть изготовлена из композиции стекла, содержащей: от примерно 74% мол. до примерно 78% мол.  $\text{SiO}_2$ ; от примерно 4% мол. до примерно 8% мол. оксида щелочноземельного элемента, при этом, оксид щелочноземельного элемента включает  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ , и отношение  $(\text{CaO}(\% \text{ мол.})/(\text{CaO}(\% \text{ мол.}) + \text{MgO}(\% \text{ мол.})))$  меньше или равно 0,5; X% мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом, X больше или равно, примерно, 4% мол. и меньше или равно, примерно, 8% мол.; и Y% мол. оксида щелочного металла, при этом, оксид щелочного металла включает  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве, большем или равном, примерно, 9% мол. и меньшим или равном, примерно, 15% мол.; и отношение Y:X больше 1. Стеклянная основа может характеризоваться коэффициентом расслоения, меньшим или равным 10. Теплостойкое покрытие может быть нанесено на наружную поверхность стеклянной основы и может включать слой с низким коэффициентом трения и слой связывающего агента, при этом, слой с низким коэффициентом трения включает полимерную химическую композицию, и слой связывающего агента включает, по меньшей мере, одно из следующего: смесь первой силановой химической композиции, ее гидролизата или ее олигомера и второй силановой химической композиции, ее гидролизата или ее олигомера, при этом, первая силановая химическая композиция представляет собой ароматическую силановую химическую композицию, и вторая силановая химическая композиция представляет собой алифатическую силановую химическую композицию; и химическую композицию, образованную путем олигомеризации, по меньшей мере, первой силановой химической композиции и второй силановой химической композиции.

В другом варианте осуществления изобретения, стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. Стеклянная основа может быть изготовлена из композиции стекла, содержащей: от, примерно, 74% мол. до, примерно, 78% мол.  $\text{SiO}_2$ ; оксид щелочноземельного элемента, включающий и  $\text{MgO}$ , и  $\text{CaO}$ , при этом, оксид щелочноземельного элемента включает  $\text{CaO}$  в количестве, большем или равном, примерно, 0,1% мол. и меньшим или равном, примерно, 1,0% мол., и отношение  $(\text{CaO}(\% \text{ мол.})/(\text{CaO}(\% \text{ мол.}) + \text{MgO}(\% \text{ мол.})))$  меньше или равно 0,5; X% мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом, X больше или равно, примерно, 2% мол. и меньше или равно, примерно, 10% мол.; и Y% мол. оксида щелочного металла, при этом, оксид щелочного металла включает от, примерно, 0,01% мол. до, примерно, 1,0% мол.  $\text{K}_2\text{O}$ ; и отношение Y:X больше 1, при этом, коэффициент расслоения стеклянной основы меньше или равен 10. Теплостойкое покрытие может быть нанесено на наружную поверхность стеклянной основы и включает слой с низким коэффициентом трения и слой связывающего агента. Слой с низким коэффициентом трения может включать полимерную химическую композицию, и слой связывающего агента может включать, по меньшей мере, одно из следующего: смесь первой силановой химической композиции, ее гидролизата или ее олигомера и второй силановой химической композиции, ее гидролизата или ее олигомера, при этом, первая силановая химическая композиция представляет собой ароматическую силановую химическую композицию, и вторая силановая химическая композиция представляет собой алифатическую силановую химическую композицию; и химическую композицию,

образованную путем олигомеризации, по меньшей мере, первой силановой химической композиции и второй силановой химической композиции.

Дополнительные отличительные особенности и преимущества вариантов осуществления стеклянных контейнеров, которым посвящен данный документ, будут изложены в нижеследующем подробном описании и, отчасти, станут очевидны специалистам в данной области из данного описания или выявлены в ходе практической реализации описанных в данном документе вариантов осуществления изобретения, включая нижеследующее подробное описание, формулу изобретения, а также прилагаемые чертежи.

Следует понимать, что и предшествующее общее описание, и нижеследующее подробное описание посвящены различным вариантам осуществления изобретения и предназначены для того, чтобы дать общее представление и основу для понимания природы и характера заявленного предмета изобретения. Прилагаемые чертежи предназначены для того, чтобы дать более полное понимание различных вариантов осуществления, включаются в настоящую заявку и составляют ее часть. На чертежах поясняются различные варианты осуществления изобретения, описанные в настоящем документе, и вместе с этим описанием чертежи служат для пояснения принципов и порядка работы заявленного предмета изобретения.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 схематично изображено поперечное сечение стеклянного контейнера с теплостойким покрытием в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 2 схематично изображена часть боковой стенки стеклянного контейнера, показанного на фиг. 1;

На фиг. 3 схематично изображена часть боковой стенки стеклянного контейнера, показанного на фиг. 1;

На фиг. 4 схематично изображено поперечное сечение стеклянного контейнера с теплостойким покрытием, включающим слой с низким коэффициентом трения и слой связывающего агента, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 5 схематично изображено поперечное сечение стеклянного контейнера с теплостойким покрытием, включающим слой с низким коэффициентом трения, слой связывающего агента и граничный слой, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 6 представлен пример химической формулы диаминового мономера в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 7 представлен пример химической формулы диаминового мономера в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 8 представлены химические структуры мономеров, которые могут быть использованы в качестве полиимидных покрытий, наносимых на стеклянные контейнеры в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 9 схематично показаны стадии реакции связывания силана с подложкой в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 10 схематично показаны стадии реакции связывания полиимида с силаном в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 11 схематично показан испытательный стенд для определения коэффициента трения между двумя поверхностями в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 12 схематично показано устройство для изучения убыли массы стеклянного контейнера в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 13 графически представлены величины светопропускания для пузырьков с покрытием и без покрытия, полученные в спектре видимого излучения 400 - 700 нм в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 14 графически представлены соотношение между величиной отношения количества щелочных оксидов к количеству оксида алюминия (ось x) и температурой деформации, температурой отжига и температурой размягчения (оси y) композиций стекла настоящего изобретения и сравнительных композиций;

На фиг. 15 графически представлены соотношение между величиной отношения количества щелочных оксидов к количеству оксида алюминия (ось x) и максимальным напряжением сжатия и изменением напряжения (оси y) композиций стекла настоящего изобретения и сравнительных композиций;

На фиг. 16 графически представлены соотношение между величиной отношения количества щелочных оксидов к количеству оксида алюминия (ось x) и гидролитической стойкостью, определенной по стандарту ISO 720 (ось y) композиций стекла настоящего изобретения и сравнительных композиций;

На фиг. 17 графически представлена диффузионная способность D (ось y) как функция отношения ( $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ ) (ось x) для композиций стекла настоящего изобретения и сравнительных композиций;

На фиг. 18 графически представлено максимальное напряжение сжатия (ось y) как функция отношения ( $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ ) (ось x) для композиций стекла настоящего изобретения и сравнительных композиций;

На фиг. 19 графически представлена диффузионная способность D (ось y) как функция отношения ( $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)$ ) (ось x) для композиций стекла настоящего изобретения и сравнительных композиций;

На фиг. 20 графически представлена гидролитическая стойкость, определенная по стандарту ISO 720 (ось y) как функция отношения ( $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)$ ) (ось x) для композиций стекла настоящего изобретения и сравнительных композиций;

На фиг. 21 графически представлено парциальное давление (ось y) различных образцов композиции стекла как функция температуры (ось x) для традиционного боросиликатного стекла типа 1А в равновесии с метановым пламенем стехиометрического состава;

На фиг. 22 графически представлено парциальное давление (ось y) различных образцов композиции стекла как функция температуры (ось x) для традиционного боросиликатного стекла типа 1В в равновесии с метановым пламенем стехиометрического состава;

На фиг. 23 графически представлено парциальное давление (ось y) различных образцов композиции стекла как функция температуры (ось x) для специального содержащего ZnO стекла в равновесии с метановым пламенем стехиометрического

состава;

На фиг. 24 графически представлено парциальное давление (ось у) различных образцов композиции стекла как функция температуры (ось х) для одного из примеров щелочно-алюмосиликатного стекла в равновесии с метановым пламенем

5 стехиометрического состава;

На фиг. 25А графически представлена концентрация бора (ось у) как функция глубины от внутренней поверхности в пяточной части, донной части и боковой стенке стеклянного пузырька, изготовленного из традиционного боросиликатного стекла типа 1В;

10 На фиг. 25В графически представлена концентрация натрия (ось у) как функция глубины от внутренней поверхности в пяточной части, донной части и боковой стенке стеклянного пузырька, изготовленного из традиционного боросиликатного стекла типа 1В;

На фиг. 26 графически представлена концентрация натрия (ось у) как функция 15 глубины от внутренней поверхности в пяточной части, донной части и боковой стенке стеклянного пузырька, изготовленного из примерного варианта, не содержащего бор щелочно-алюмосиликатного стекла;

На фиг. 27 графически представлено атомное отношение (ось у) как функция 20 расстояния (ось х) для внутренней поверхности стеклянного пузырька, изготовленного из примерного щелочно-алюмосиликатного стекла, отражающее гомогенность поверхности;

На фиг. 28 графически представлено атомное отношение (ось у) как функция 25 расстояния (ось х) для внутренней поверхности стеклянного пузырька, изготовленного из традиционного стекла типа 1В, отражающее гомогенность поверхности;

На фиг. 29 графически представлена элементная доля (ось у) бора в газовой фазе как функция количества  $B_2O_3$  (ось х), добавленного в композицию стекла настоящего 30 изобретения, в равновесии с метановым пламенем стехиометрического состава при  $1500^{\circ}C$ ;

На фиг. 30А приведена оптическая микрофотография хлопьев, образующихся в ходе 35 испытаний на расслоение стеклянного пузырька, изготовленного из композиции стекла, подверженного расслоению;

На фиг. 30В приведена оптическая микрофотография хлопьев, образующихся в ходе испытаний на расслоение стеклянного пузырька, изготовленного из композиции стекла, 40 стойкого к расслоению;

На фиг. 31А приведена оптическая микрофотография хлопьев, образующихся в ходе 35 испытаний на расслоение ионозамещенного стеклянного пузырька, изготовленного из композиции стекла, подверженного расслоению;

На фиг. 31В приведена оптическая микрофотография хлопьев, образующихся в ходе 40 испытаний на расслоение ионозамещенного стеклянного пузырька, изготовленного из композиции стекла, стойкого к расслоению;

На фиг. 32 графически представлена концентрация ионов калия (ось у) как функция 45 глубины (ось х) для композиции стекла настоящего изобретения и традиционной композиции стекла типа 1В.

На фиг. 33 графически представлена вероятность разрушения от изгибающего 45 напряжения (ось у) как функция разрушающего напряжения (ось х) для стеклянных трубок, изготовленных из композиций стекла настоящего изобретения и традиционных композиций стекла типа 1В.

На фиг. 34 графически представлена вероятность разрушения от горизонтального

сжатия (ось y) как функция разрушающего напряжения (ось x) для стеклянных контейнеров с покрытием, изготовленных из композиций стекла настоящего изобретения и традиционных композиций стекла типа 1B.

На фиг. 35 графически представлена вероятность разрушения как функция приложенной нагрузки в ходе испытания пузырьков на горизонтальное сжатие в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 36 представлена таблица, содержащая величины нагрузки и измеренного коэффициента трения для пузырьков из стекла типа 1B и пузырьков, изготовленных из контрольной композиции стекла, подвергнутой ионному обмену и имеющей покрытие, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 37 графически представлена вероятность разрушения как функция приложенного напряжения в ходе испытания на четырехточечный изгиб трубок, изготовленных из контрольной композиции стекла в состоянии поставки, в ионозамещенном состоянии (без покрытия), в ионозамещенном состоянии (с покрытием и истиранием), в ионозамещенном состоянии (без покрытия и с истиранием), и трубок, изготовленных из стекла типа 1B в состоянии поставки и в ионозамещенном состоянии в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 38 представлены данные, полученные методом газовой хроматографии-массовой спектрометрии, для покрытия APS/Novastrat® 800, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 39 представлены данные, полученные методом газовой хроматографии-массовой спектрометрии, для покрытия DC806A, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 40 представлена таблица, в которой перечислены различные композиции теплостойких покрытий, которые были подвергнуты испытанию в условиях лиофилизации, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 41 представлена диаграмма, отображающая коэффициент трения для стеклянных пузырьков без покрытия и пузырьков с покрытием из силиконовой смолы, подвергнутых испытанию на испытательном стенде для определения коэффициента трения между двумя пузырьками, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 42 представлена диаграмма, отображающая коэффициент трения для пузырьков с покрытием из APS/полиимида каптон, подвергнутых истиранию несколько раз с различной приложенной нагрузкой на испытательном стенде для определения коэффициента трения между двумя пузырьками, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 43 представлена диаграмма, отображающая коэффициент трения для пузырьков с покрытием из APS, подвергнутых истиранию несколько раз с различной приложенной нагрузкой на испытательном стенде для определения коэффициента трения между двумя пузырьками, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 44 представлена диаграмма, отображающая коэффициент трения для пузырьков с покрытием из APS/полиимида каптон, подвергнутых истиранию несколько раз с различной приложенной нагрузкой на испытательном стенде для определения коэффициента трения между двумя пузырьками после того, как эти пузырьки 12 часов выдержали при 300°C, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 45 представлена диаграмма, отображающая коэффициент трения для пузырьков с покрытием из APS, подвергнутых истиранию несколько раз с различной приложенной нагрузкой на испытательном стенде для определения коэффициента трения между двумя пузырьками после того, как эти пузырьки 12 часов выдержали при 300°C, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 46 представлена диаграмма, отображающая коэффициент трения для пузырьков из стекла типа 1B с покрытием из полиимида каптон, подвергнутых истиранию несколько раз с различной приложенной нагрузкой на испытательном стенде для определения коэффициента трения между двумя пузырьками, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 47 представлена диаграмма, отображающая коэффициент трения для пузырьков с покрытием из APS/Novastrat® 800 до и после лиофилизации в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 48 представлена диаграмма, отображающая коэффициент трения для пузырьков с покрытием из APS/Novastrat® 800 до и после автоклавирования в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 49 графически представлен коэффициент трения для стеклянных контейнеров с покрытием, подвергнутых воздействию разных температурных условий, и для стеклянного контейнера без покрытия;

На фиг. 50 графически представлена вероятность разрушения как функция приложенной нагрузки в ходе испытания пузырьков на горизонтальное сжатие в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 51 представлена таблица, поясняющая изменение коэффициента трения с изменением состава связывающего агента теплостойкого покрытия, нанесенного на стеклянный контейнер, как описано в настоящем документе;

На фиг. 52 графически представлены коэффициент трения, приложенная сила и сила трения для стеклянных контейнеров с покрытием до и после депирогенизации;

На фиг. 53 графически представлены коэффициент трения, приложенная сила и сила трения для стеклянных контейнеров с покрытием до и после депирогенизации в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 54 графически представлена вероятность разрушения как функция приложенной нагрузки в ходе испытания пузырьков на горизонтальное сжатие в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 55 графически представлены коэффициент трения, приложенная сила и сила трения для стеклянных контейнеров с покрытием до и после депирогенизации в

соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 56 графически представлены коэффициент трения, приложенная сила и сила трения для стеклянных контейнеров с покрытием при различных условиях депирогенизации;

На фиг. 57 графически представлен коэффициент трения после изменения времени термической обработки в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 58 графически представлены величины светопропускания для пузырьков с покрытием и без покрытия, измеренные в спектре видимого излучения 400-700 нм в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 59 графически представлены коэффициент трения, приложенная сила и сила трения для стеклянных контейнеров с покрытием до и после депирогенизации в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 60 графически представлена вероятность разрушения как функция приложенной нагрузки в ходе испытания пузырьков на горизонтальное сжатие в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения,

показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 61 представлено изображение покрытия, полученное при помощи растрового электронного микроскопа, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 62 представлено изображение покрытия, полученное при помощи растрового электронного микроскопа, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 63 представлено изображение покрытия, полученное при помощи растрового электронного микроскопа, в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления изобретения, показанными и описанными в настоящем документе;

На фиг. 64 графически представлены коэффициент трения, глубина проникновения царапин, приложенная нормальная сила и сила трения (оси у) как функция длины нанесенной царапины (ось х) для пузырьков с только что нанесенным покрытием сравнительного примера;

На фиг. 65 графически представлены коэффициент трения, глубина проникновения царапин, приложенная нормальная сила и сила трения (оси у) как функция длины нанесенной царапины (ось х) для подвергнутых термической обработке пузырьков сравнительного примера;

На фиг. 66 графически представлены коэффициент трения, глубина проникновения царапин, приложенная нормальная сила и сила трения (оси у) как функция длины нанесенной царапины (ось х) для пузырьков с только что нанесенным покрытием сравнительного примера;

На фиг. 67 графически представлены коэффициент трения, глубина проникновения царапин, приложенная нормальная сила и сила трения (оси у) как функция длины нанесенной царапины (ось х) для подвергнутых термической обработке пузырьков сравнительного примера.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Далее более подробно описаны варианты осуществления стеклянных контейнеров, примеры которых поясняются прилагаемыми чертежами. Где это возможно, одинаковые

номера позиций использованы на всех чертежах для обозначения одних и тех же или подобных частей. В одном из вариантов осуществления изобретения стеклянный контейнер включает стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность, наружную поверхность и толщину стенки от внутренней поверхности до наружной поверхности.

- 5 По меньшей мере, внутренняя поверхность стеклянной основы является стойкой к расслоению. На наружную поверхность стеклянной основы может быть нанесено теплостойкое покрытие. Теплостойкое покрытие может включать слой связывающего агента, непосредственно контактирующий с наружной поверхностью стеклянной основы. Слой связывающего агента может содержать, по меньшей мере, одну силановую композицию. Теплостойкое покрытие также может включать слой фрикционного покрытия, непосредственно контактирующий со слоем связывающего агента. Теплостойкое покрытие может быть термостабильным при температуре, большей или равной 260°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие может быть термостабильным при температуре, меньшей или равной 400°C.
- 10 Наружная поверхность стеклянной основы с теплостойким покрытием может характеризоваться коэффициентом трения меньше, примерно, 0,7 относительно второго фармацевтического контейнера с таким же теплостойким покрытием. Данный стеклянный контейнер особенно хорошо подходит для упаковки фармацевтических составов. Данный стеклянный контейнер и свойства этого стеклянного контейнера
- 15 более подробно будут описаны в настоящем документе с конкретными ссылками на прилагаемые чертежи.

В вариантах осуществления стеклянных контейнеров, описываемых в настоящем документе, концентрация компонентов (например,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и т.п.), входящих в композицию стекла, из которой изготовлены стеклянные контейнеры, указана в мольных процентах (% мол.) относительно оксидов, если не указано иное.

Термин «по существу, не содержит», используемый для описания концентрации и/или присутствия конкретного компонента, входящего в композицию стекла, означает, что этот компонент специально не добавляют в композицию стекла. Однако композиция стекла может содержать следы этого компонента, являющегося загрязняющей примесью или случайной примесью, в количестве менее 0,05% мол.

Термин «химическая стойкость» в настоящем контексте означает способность композиции стекла противостоять разложению под воздействием определенных химических условий. А именно, химическую стойкость описываемых в данном документе композиций стекла оценивали в соответствии с 3 установленными стандартами

35 испытания материалов: DIN 12116, датированным мартом 2001 г. и озаглавленным «Испытание стекла - Стойкость к воздействию кипящего водного раствора соляной кислоты - Метод испытания и классификации»; ISO 695:1991, озаглавленным «Стекло - Стойкость к воздействию кипящего водного раствора смеси щелочей - Метод

40 испытания и классификации»; ISO 720:1985, озаглавленным «Стекло - Гидролитическая стойкость частиц стекла при 121°C - Метод испытания и классификации»; и ISO 719:1985, озаглавленным «Стекло - Гидролитическая стойкость частиц стекла при 98°C - Метод испытания и классификации». Каждый стандарт и классификация в рамках каждого стандарта более подробно описаны в настоящем документе. В качестве альтернативы, оценка химической стойкости композиции стекла может быть

45 осуществлена в соответствии с документами USP <660> (United States Pharmacopeia - Фармакопея США) «Испытание поверхности стекла» и/или Европейской фармакопеи 3.2.1 под заголовком Стеклянные контейнеры для использования в фармацевтическом производстве», посвященных оценке стойкости поверхности стекла.

Термин «температура размягчения» в настоящем контексте означает температуру, при которой вязкость композиции стекла равна  $1 \times 10^{7,6}$  Пуаз.

Термин «температура отжига» в настоящем контексте означает температуру, при которой вязкость композиции стекла равна  $1 \times 10^{13}$  Пуаз.

Термин «температура деформации» и « $T_{\text{strain}}$ » в настоящем контексте означает температуру, при которой вязкость композиции стекла равна  $1 \times 10^{14}$  Пуаз.

Термин «СТЕ» (Coefficient of Thermal Expansion) означает коэффициент термического расширения композиции стекла в диапазоне температур от, примерно, комнатной температуры (RT - Room Temperature) до, примерно,  $300^{\circ}\text{C}$ .

Традиционные стеклянные контейнеры или стеклянную упаковку для фармацевтических композиций, вообще, изготавливают из композиций стекла, которые, как известно, обладают химической стойкостью и малым термическим расширением, таких как щелочно-боросиликатные стекла. Хотя щелочно-боросиликатные стекла обладают приемлемой химической стойкостью, производителями контейнеров обнаружено наличие в растворе, содержащемся в стеклянных контейнерах, диспергированных обогащенных оксидом кремния стеклянных хлопьев. Это явление называют расслоением. Расслоение происходит, в частности, когда раствор продолжает храниться в непосредственном контакте с поверхностью стекла в течение длительного периода времени (месяцы и годы). Следовательно, стекло, обладающее приемлемой химической стойкостью, не обязательно может быть стойким к расслоению.

Расслоением называют явление, при котором частицы стекла отделяются от поверхности стекла вследствие ряда реакций выщелачивания, коррозии и/или разрушения в атмосферных условиях. Вообще говоря, частицы стекла представляют собой обогащенные оксидом кремния стеклянные хлопья, которые выделяются с внутренней поверхности упаковки в результате выщелачивания ионов модификатора в раствор, находящийся в упаковке. Это хлопья могут иметь размер, вообще, от, примерно, 1 нм до, примерно, 2 мкм в толщину при ширине более, примерно, 50 мкм. Поскольку эти хлопья состоят, главным образом, из оксида кремния, хлопья, как правило, после отделения от поверхности стекла не претерпевают дальнейшего разложения.

Следовательно, было выдвинуто предположение, что расслоение является следствием разделения фаз, которое происходит в щелочно-боросиликатных стеклах, когда стекла подвергаются действию повышенных температур, применяемых для придания стеклу формы контейнера.

Однако в настоящее время полагают, что отслоение обогащенных оксидом кремния стеклянных хлопьев от внутренних поверхностей стеклянных контейнеров является следствием композиционных параметров стеклянного контейнера сразу после формования. А именно, высокое содержание оксида кремния в щелочно-боросиликатных стеклах сообщает стеклу относительно высокую температуру плавления и формования. Однако щелочные и боратные компоненты композиции стекла плавятся и/или испаряются при много меньших температурах. В частности, боратные компоненты стекла очень летучи и испаряются с поверхности стекла при высокой температуре, необходимой для формования и повторного формования стекла.

А именно, исходному стеклу придают форму стеклянных контейнеров при высокой температуре в открытом пламени. При более высокой температуре, применяемой при большей скорости оборудования, с участков поверхности стекла испаряется больше летучих боратных компонентов. Когда такое испарение происходит во внутреннем объеме стеклянного контейнера, испарившиеся боратные компоненты снова осаждаются

на других участках поверхности стеклянного контейнера, вызывая гетерогенность состава поверхности стеклянного контейнера, в частности, это касается приповерхностных участков внутренней части стеклянного контейнера (т.е. тех участков, которые расположены рядом или непосредственно примыкают к внутренним поверхностям стеклянного контейнера). Например, когда один конец стеклянной трубки закрывают с целью формирования дна контейнера, боратные компоненты могут испаряться из донной части трубки и снова осаждаться в других частях трубки. Испарение материала с пяточной и донной частей контейнера особенно выражено в тех областях контейнера, где производится наиболее существенное повторное формование, и которые по этой причине подвергаются воздействию самых больших температур. В результате, области контейнера, нагреваемые до более высокой температуры, могут иметь обогащенные оксидом кремния поверхности. Другие области контейнера, доступные для осаждения бора, могут иметь обогащенный бором слой у поверхности. В областях, доступных для осаждения бора, температура которых выше, чем температура отжига композиции стекла, но меньше, чем максимальная температура стекла в ходе повторного формования, может происходить внедрение бора в поверхность стекла. Растворы, хранящиеся в контейнере, могут вызывать выщелачивание бора из обогащенного бором слоя. По мере того, как обогащенный бором слой выщелачивается из стекла, остается богатая оксидом кремния структура стекла (гель), которая при гидратации набухает, деформируется и в конце концов отслаивается от поверхности.

Одним из традиционных решений, направленных на преодоление расслоения, является нанесение на внутреннюю поверхность основы стеклянного контейнера неорганического покрытия, такого как  $\text{SiO}_2$ . Такое покрытие может иметь толщину от, примерно, 100 нм до 200 нм и препятствовать контакту содержимого контейнера с внутренней поверхностью основы и возникновению расслоения. Однако нанесение таких покрытий может быть трудоемким и требовать дополнительных стадий обработки и/или проверки, тем самым, увеличивая общие затраты на производство контейнера. Кроме того, если содержимое контейнера проникает сквозь покрытие и вступает в контакт с внутренней поверхностью основы, например, через разрывы в покрытии, из-за происходящего расслоения стеклянной основы части покрытия могут отделяться от внутренней поверхности основы.

Стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, являются химически стойкими и стойкими к разложению в соответствии со стандартами DIN 12116, ISO 695, ISO 719 и ISO 720. Кроме того, стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, имеют гомогенные композиционные параметры в состоянии сразу после формования и, вследствие этого, обладают повышенной стойкостью к расслоению без потребности в дополнительной обработке. Кроме того, стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, также имеют высокотемпературное покрытие, нанесенное на наружную поверхность стеклянного контейнера, которое повышает стойкость стеклянного контейнера к фрикционному разрушению, и также являются термостабильными при повышенных температурах. Кроме того, стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, также поддаются упрочнению путем ионного обмена, в результате которого дополнительно повышается механическая стойкость стеклянных контейнеров.

Теперь обратимся к фиг. 1, на которой схематично показано поперечное сечение стеклянного контейнера 100, предназначенного для хранения скоропортящихся продуктов, таких как фармацевтические составы, биологические препараты, вакцины,

пищевые продукты и т.п. Вообще, стеклянный контейнер 100 включает стеклянную основу 102. Стеклянная основа 102 расположена между внутренней поверхностью 104 и наружной поверхностью 106 и охватывает внутренний объем 108. В варианте осуществления стеклянного контейнера 100, показанном на фиг. 1, стеклянная основа 102, вообще, включает боковую стенку 110 и вторую стенку, такую как донная часть 112. Боковая стенка 110 может переходить во вторую стенку, такую как донная часть 112, через пяточную часть 114. Стеклянная основа 102 характеризуется толщиной стенки  $T_w$ , которая измеряется от внутренней поверхности 104 до наружной поверхности 106. Стеклянный контейнер 100 также включает теплостойкое покрытие 120, расположенное на наружной поверхности стеклянной основы 102. Теплостойкое покрытие является термостабильным. Выражение «термостабильный», используемое при описании неорганического покрытия, означает способность покрытия оставаться соединенным со стеклянным контейнером после воздействия в течение заданного периода времени повышенной температуры, а также способности покрытия сохранять свои физические свойства после воздействия в течение заданного периода времени повышенной температуры, что будет более подробно описано далее. Теплостойкое покрытие 120 может закрывать всю наружную поверхность 106 стеклянной основы 102 или, в качестве альтернативы, часть наружной поверхности 106 стеклянной основы 102. В описываемых в настоящем документе вариантах осуществления изобретения внутренняя поверхность 104 стеклянного контейнера может не иметь покрытия. Выражение «без покрытия» в настоящем контексте означает, что поверхность не имеет неорганических покрытий, органических покрытий или покрытий, которые включают сочетание неорганических и органических компонентов, так что содержимое, находящееся во внутреннем объеме 108 стеклянного контейнера 100, непосредственно контактирует со стеклом, из которого изготовлен стеклянный контейнер 100.

Хотя стеклянный контейнер 100 изображен на фиг. 1 как имеющий конкретную форму (т.е. форму пузырька), следует понимать, что стеклянный контейнер 100 может иметь другую форму, включая, помимо прочего, форму вакутейнера, картриджа, шприца, цилиндра шприца, ампулы, бутылки, колбы, склянки, трубки, мензурки и т.п.

Стеклянная основа 102 стеклянного контейнера 100 изготовлена из композиции щелочно-алюмосиликатного стекла, которая является стойкой к расслаиванию, так что, по меньшей мере, внутренняя поверхность 104 стеклянного контейнера 100 является стойкой к расслаиванию. Выражение «стойкий к расслаиванию» означает, что поверхность стекла характеризуется пониженной предрасположенностью к разложению и отделению хлопьев стекла под действием и при нахождении в тесном контакте с определенным раствором в определенных условиях. В некоторых вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, стойкость стеклянного контейнера к расслоению может быть охарактеризована при помощи коэффициента расслоения, что более подробно описано в настоящем документе.

В некоторых вариантах осуществления изобретения вся стеклянная основа 102 стеклянного контейнера изготовлена из композиции стекла, стойкой к расслоению. Однако в других вариантах осуществления только внутренняя поверхность стеклянной основы 102 может быть изготовлена из композиции стекла, стойкой к расслоению, например, в том случае, когда стеклянная основа имеет слоистую структуру. Варианты осуществления пригодных композиций стекла включают композиции щелочно-алюмосиликатного стекла, описанные в заявке на патент США № 13/660394, поданной 25 октября 2012 г. и озаглавленной «Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability» (Композиции стекла с повышенной химической и механической

стойкостью), во всей полноте включаемой в настоящий документ путем ссылки.

Композиция щелочно-алюмосиликатного стекла, как правило, включает сочетание  $\text{SiO}_2$  и одного или нескольких оксидов щелочных металлов, таких как  $\text{Na}_2\text{O}$  и/или  $\text{K}_2\text{O}$ .

Композиция стекла также может включать  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и, по меньшей мере, один оксид

щелочноземельного элемента. В некоторых вариантах осуществления изобретения композиция стекла может не содержать бор и соединения, включающие бор. Композиции стекла являются стойкими к химическому разложению, а также пригодными для химического упрочнения путем ионного обмена. В некоторых вариантах осуществления изобретения композиции стекла могут, кроме этого, включать незначительное количество одного или нескольких дополнительных оксидов, таких как, например,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  и т.п. Эти компоненты могут быть добавлены в качестве осветлителей и/или для дополнительного повышения химической стойкости композиции стекла.

В вариантах осуществления стеклянного контейнера 100, описываемых в настоящем документе, стеклянный контейнер изготовлен из композиции стекла, в которой  $\text{SiO}_2$  является доминирующим компонентом композиции и, по этой причине, является основным компонентом образующейся структуры стекла.  $\text{SiO}_2$  способствует повышению химической стойкости стекла и, в частности, стойкости композиции стекла к разложению в кислоте и стойкости композиции стекла к разложению в воде. Следовательно, высокая концентрация  $\text{SiO}_2$ , вообще, является желательной. Однако, если содержание  $\text{SiO}_2$  слишком высоко, может ухудшаться формуемость стекла, поскольку при более высоких концентрациях  $\text{SiO}_2$  затрудняется плавление стекла, что, в свою очередь, отрицательно сказывается на формуемости стекла. В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, композиция стекла, вообще, содержит  $\text{SiO}_2$  в количестве, большем или равном 67% мол. и меньшем или равном, примерно, 80% мол. или даже меньшем или равном 78% мол. В некоторых вариантах осуществления изобретения количество  $\text{SiO}_2$  в композиции стекла может быть больше, примерно, 68% мол., больше, примерно, 69% мол. или даже больше, примерно, 70% мол. В некоторых других вариантах осуществления изобретения количество  $\text{SiO}_2$  в композиции стекла может быть больше, примерно, 72% мол., больше, примерно, 73% мол. или даже больше, примерно, 74% мол. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения композиция стекла может включать от, примерно, 68% мол. до, примерно, 80% мол. или даже до 78% мол.  $\text{SiO}_2$ . В некоторых других вариантах осуществления изобретения композиция стекла может включать от примерно 69% мол. до примерно 80% мол. или даже до 78% мол.  $\text{SiO}_2$ . В некоторых других вариантах осуществления изобретения композиция стекла может включать от примерно 70% мол. до примерно 80% мол. или даже до 78% мол.  $\text{SiO}_2$ . В других вариантах осуществления изобретения композиция стекла содержит  $\text{SiO}_2$  в количестве, большем или равном 70% мол. и меньшем или равном 78% мол. В некоторых вариантах осуществления изобретения  $\text{SiO}_2$  может присутствовать в композиции стекла в количестве от примерно 73% мол. до примерно 78% мол. В других вариантах осуществления изобретения  $\text{SiO}_2$  может присутствовать в композиции стекла в количестве от, примерно, 74% мол. до примерно 78% мол. В других вариантах осуществления изобретения  $\text{SiO}_2$  может присутствовать в композиции стекла в количестве от примерно 70% мол. до примерно 76% мол.

Композиция стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, дополнительно содержит  $Al_2O_3$ .  $Al_2O_3$  в сочетании с оксидами щелочных металлов, присутствующими в композициях стекла, такими как  $Na_2O$  и т.п., повышает восприимчивость стекла к упрочнению путем ионного обмена. В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе,  $Al_2O_3$  присутствует в композициях стекла в количестве  $X\%$  мол., тогда как оксиды щелочных металлов присутствуют в композиции стекла в количестве  $Y\%$  мол. Отношение  $Y:X$  в композициях стекла, описываемых в настоящем документе, больше примерно 0,9 или даже больше или равно примерно 1 с целью повышения упоминаемой выше восприимчивости к упрочнению путем ионного обмена. А именно, коэффициент диффузии или диффузионная способность  $D$  композиции стекла связана со скоростью, с которой щелочные ионы проникают в поверхность стекла в ходе ионного обмена. Стекла с отношением  $Y:X$  больше примерно 0,9 или даже больше примерно 1, характеризуются большей диффузионной способностью, чем стекла с отношением  $Y:X$  меньше 0,9. Стекла, в которых щелочные ионы обладают большей диффузионной способностью, позволяют получить более глубокий слой за данное время и при данной температуре ионного обмена, чем стекла, в которых ионы щелочных металлов обладают меньшей диффузионной способностью. Кроме того, по мере увеличения отношения  $Y:X$  снижается температура деформации, температура отжига и температура размягчения стекла, поэтому формование стекла облегчается. Кроме того, было обнаружено, что для данного времени и данной температуры ионного обмена напряжение сжатия, порождаемое в стеклах, характеризующихся отношением  $Y:X$ , большим, примерно, 0,9 и меньшим или равным 2, как правило, больше по сравнению с напряжением сжатия, вызываемым в стеклах, в которых отношение  $Y:X$  меньше 0,9 или больше 2. Следовательно, в некоторых вариантах осуществления изобретения отношение  $Y:X$  больше 0,9 или даже больше 1. В некоторых вариантах осуществления изобретения отношение  $Y:X$  больше 0,9 или даже больше 1 и меньше или равно, примерно, 2. В других вариантах осуществления изобретения отношение  $Y:X$  может быть больше или равно, примерно, 1,3 и меньше или равно, примерно, 2,0, чтобы достичь максимального напряжения сжатия, вызываемого в стекле за конкретное время и при конкретной температуре ионного обмена.

Однако если количество  $Al_2O_3$  в композиции стекла слишком большое, уменьшается стойкость композиции стекла к воздействию кислот. Следовательно, композиции стекла, описываемые в настоящем документе, вообще, содержат  $Al_2O_3$  в количестве, большем или равном примерно 2% мол. и меньшем или равном примерно 10% мол. В некоторых вариантах осуществления изобретения количество  $Al_2O_3$  в композиции стекла больше или равно примерно 4% мол. и меньше или равно примерно 8% мол. В некоторых других вариантах осуществления изобретения количество  $Al_2O_3$  в композиции стекла больше или равно примерно 5% мол. и меньше или равно примерно 7% мол. В некоторых других вариантах осуществления изобретения количество  $Al_2O_3$  в композиции стекла больше или равно примерно 6% мол. и меньше или равно примерно 8% мол. В других вариантах осуществления изобретения количество  $Al_2O_3$  в композиции стекла больше или равно примерно 5% мол. и меньше или равно примерно 6% мол.

Композиция стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, также содержит один или несколько оксидов щелочных металлов, таких как  $Na_2O$  и/или  $K_2O$ . Наличие оксидов щелочных металлов облегчает ионный обмен в композиции стекла и, следовательно, упрощает осуществление химического упрочнения стекла. Оксид

щелочного металла может включать один из  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  или оба эти оксида. Оксиды щелочных металлов, как правило, присутствуют в композиции стекла в общей концентрации  $Y\%$  мол. В некоторых вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе,  $Y$  может быть больше, примерно,  $2\%$  мол. и меньше или равна, примерно,  $18\%$  мол. В некоторых других вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе,  $Y$  может быть больше примерно  $8\%$  мол., больше примерно  $9\%$  мол., больше примерно  $10\%$  мол. или даже больше примерно  $11\%$  мол. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе,  $Y$  больше или равна примерно  $8\%$  мол. и меньше или равна примерно  $18\%$  мол. В других вариантах осуществления изобретения  $Y$  может быть больше или равна примерно  $9\%$  мол. и меньше или равна примерно  $14\%$  мол.

Восприимчивость стеклянного контейнера 100 к ионному обмену, главным образом, придается стеклянному контейнеру 100 тем количеством оксида щелочного металла  $\text{Na}_2\text{O}$ , которое изначально присутствует в композиции стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, до упрочнения стеклянного контейнера путем ионного обмена. Следовательно, в вариантах осуществления стеклянных контейнеров, описываемых в настоящем документе, оксид щелочного металла, присутствующий в композиции стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, включает, по меньшей мере,  $\text{Na}_2\text{O}$ . А именно, для достижения заданной прочности на сжатие и глубины слоя в стеклянном контейнере при упрочнении путем ионного обмена, композиции стекла, из которых изготовлен стеклянный контейнер 100, содержат  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве от, примерно,  $2\%$  мол. до примерно  $15\%$  мол. В некоторых вариантах осуществления изобретения композиция стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, содержит, по меньшей мере, около  $8\%$  мол.  $\text{Na}_2\text{O}$  на основании молекулярного веса композиции стекла. Например, концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  может быть больше  $9\%$  мол., больше  $10\%$  мол. или даже больше  $11\%$  мол. В некоторых вариантах осуществления изобретения концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  может быть больше или равна  $9\%$  мол. или даже больше или равна  $10\%$  мол. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения композиция стекла может содержать  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве, большем или равном примерно  $9\%$  мол. и меньшем или равном примерно  $15\%$  мол. или даже большем или равном примерно  $9\%$  мол. и меньшем или равном  $13\%$  мол.

Как указано выше, оксид щелочного металла в композиции стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, может дополнительно включать  $\text{K}_2\text{O}$ . Количество  $\text{K}_2\text{O}$ , присутствующее в композиции стекла, также связано с восприимчивостью композиции стекла к ионному обмену. А именно, с увеличением количества  $\text{K}_2\text{O}$ , присутствующего в композиции стекла, напряжение сжатия, вызываемое посредством ионного обмена, снижается вследствие обмена ионов калия и натрия. Следовательно, желательно ограничить количество  $\text{K}_2\text{O}$ , присутствующее в композиции стекла. В некоторых вариантах осуществления изобретения количество  $\text{K}_2\text{O}$  больше или равно  $0\%$  мол и меньше или равно  $3\%$  мол. В некоторых вариантах осуществления изобретения количество  $\text{K}_2\text{O}$  меньше или равно  $2\%$  мол. или даже меньше или равно  $1,0\%$  мол. В тех вариантах осуществления изобретения, в которых композиция стекла содержит  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  может присутствовать в концентрации, большей или равной примерно  $0,01\%$  мол. и меньшей или равной примерно  $3,0\%$  мол. или даже большей или равной, примерно,  $0,01\%$  мол и меньшей или равной примерно  $2,0\%$  мол. В некоторых вариантах

осуществления изобретения количество  $K_2O$ , присутствующего в композиции стекла, больше или равно примерно 0,01% мол. и меньше или равно примерно 1,0% мол. Следовательно, следует понимать, что  $K_2O$  не обязательно должен присутствовать в композиции стекла. Однако, когда  $K_2O$  включается в композицию стекла, количество  $K_2O$ , вообще, меньше, примерно, 3% мол. на основании молекулярного веса композиции стекла.

Оксиды щелочноземельных элементов, присутствующие в композиции, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, как правило, улучшают плавкость стеклянной шихты и повышают химическую стойкость композиции стекла и стеклянного контейнера 100. В вариантах осуществления стеклянного контейнера 100, описываемых в настоящем документе, общая мольная доля оксидов щелочноземельных элементов, присутствующих в композициях стекла, вообще, меньше общей мольной доли оксидов щелочных металлов, присутствующих в композициях стекла, так как при этом повышается восприимчивость композиции стекла к ионному обмену. В некоторых вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, композиции стекла, из которых изготовлен стеклянный контейнер 100, как правило, содержат от, примерно, 3% мол. до примерно 13% мол. оксида щелочноземельного элемента. В некоторых из этих вариантов осуществления количество оксида щелочноземельного элемента в композиции стекла может составлять от примерно 4% мол. до примерно 8% мол. или даже от примерно 4% мол. до примерно 7% мол.

Оксид щелочноземельного элемента в композиции стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, может включать  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$  или их сочетания. В некоторых вариантах осуществления изобретения оксид щелочноземельного элемента включает  $MgO$ ,  $CaO$  или их сочетания. Например, в вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, оксид щелочноземельного элемента включает  $MgO$ .  $MgO$  присутствует в композиции стекла в количестве, большем или равном примерно 3% мол. и меньшем или равном примерно 8% мол.  $MgO$ . В некоторых вариантах осуществления изобретения  $MgO$  может присутствовать в композиции стекла в количестве, большем или равном примерно 3% мол. и меньшем или равном примерно 7% мол. или даже большем или равном примерно 4% мол. и меньшем или равном примерно 7% мол. на основании молекулярного веса композиции стекла.

В некоторых вариантах осуществления изобретения оксид щелочноземельного элемента может дополнительно включать  $CaO$ . В этих вариантах осуществления изобретения  $CaO$  присутствует в композиции стекла в количестве от, примерно, 0% мол. до меньше или равно 6% мол. на основании молекулярного веса композиции стекла. Например, количество  $CaO$ , присутствующее в композиции стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, может быть меньше или равно 5% мол., меньше или равно 4% мол., меньше или равно 3% мол. или даже меньше или равно 2% мол. В некоторых из этих вариантов осуществления изобретения  $CaO$  может присутствовать в композиции стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, в количестве, большем или равном примерно 0,1% мол. и меньшем или равном примерно 1,0% мол. Например,  $CaO$  может присутствовать в композиции стекла в количестве, большем или равном примерно 0,2% мол. и меньшем или равном примерно 0,7% мол. или даже в количестве, большем или равном примерно 0,3% мол. и меньшем или равном примерно 0,6% мол.

В некоторых вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, композиции стекла, из которых изготовлен стеклянный контейнер 100, как

правило, обогащены MgO (т.е. концентрация MgO в композиции стекла больше, чем концентрация в композиции стекла других оксидов щелочноземельных элементов, включая, помимо прочего, CaO). В случае формования стеклянного контейнера 100 из композиции стекла, которая обогащена MgO, повышается гидролитическая стойкость

5 получаемого стекла, в частности, после упрочнения путем ионного обмена. Кроме того, композиции стекла, обогащенные MgO, как правило, лучше поддаются ионному обмену по сравнению с композициями стекла, обогащенными другими оксидами щелочноземельных элементов. А именно, стекла, изготовленные из обогащенных MgO композиций стекла, как правило, характеризуются большей диффузионной способностью,

10 чем композиции стекла, обогащенные другими оксидами щелочноземельных элементов, такими как CaO. При большей диффузионной способности становится возможным формирование более глубокого слоя в стекле в ходе упрочнения путем ионного обмена. Обогащенные MgO композиции стекла также позволяют достичь более высокого напряжения сжатия на поверхности стекла по сравнению с композициями стекла,

15 обогащенными другими оксидами щелочноземельных элементов, такими как CaO. Кроме того, общепризнано, что по мере осуществления процесса ионного обмена и проникновения ионов щелочноземельных металлов все глубже в стекло, максимальное напряжение сжатия, достигаемое на поверхности стекла, со временем может уменьшаться. Однако стекла, изготовленные из композиций стекла, обогащенных MgO,

20 характеризуются меньшим снижением напряжения сжатия, чем стекла, изготовленные из композиций стекла, обогащенных CaO или обогащенных другими оксидами щелочноземельных элементов (т.е. стекла, обедненные MgO). Таким образом, обогащенные MgO композиции стекла позволяют получить стекла с более высоким напряжением сжатия на поверхности и более глубоким слоем, чем стекла, обогащенные

25 другими оксидами щелочноземельных элементов.

Было установлено, что для того, чтобы полностью реализовать преимущества наличия MgO в композициях стекла, описываемых в настоящем документе, отношение концентрации CaO к сумме концентрации CaO и концентрации MgO в % мол. (т.е.  $(CaO / (CaO + MgO))$ ) должно быть минимальным. А именно, было установлено, что  $(CaO / (CaO + MgO))$

30 должно быть меньше или равно 0,5. В некоторых вариантах осуществления изобретения  $(CaO / (CaO + MgO))$  меньше или равно 0,3 или даже меньше или равно 0,2. В некоторых других вариантах осуществления изобретения  $(CaO / (CaO + MgO))$  может быть даже меньше или равно 0,1.

Оксид бора ( $B_2O_3$ ) является флюсом, который может быть добавлен в композиции

35 стекла, из которых изготовлен стеклянный контейнер 100, с целью уменьшения вязкости при заданной температуре (например, температурах деформации, отжига и размягчения), и, тем самым, улучшения формуемости стекла. Однако было обнаружено, что добавление бора существенно снижает диффузионную способность ионов калия и натрия в композиции стекла, что, в свою очередь, отрицательно сказывается на способности к

40 ионному обмену получаемого стекла. В частности, было установлено, что при добавлении бора существенно увеличивается время, необходимое для достижения заданной глубины слоя по сравнению с композициями стекла, не содержащими бор. Следовательно, в некоторых вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, количество бора, добавляемое в композицию стекла, сведено к

45 минимуму, чтобы повысить способность композиции стекла к ионному обмену.

Например, было обнаружено, что влияние бора на способность композиции стекла к ионному обмену можно ослабить путем регулирования отношения концентрации  $B_2O_3$  к разности между общей концентрацией оксидов щелочных металлов (т.е.  $R_2O$ ,

где R означает щелочные металлы) и концентрацией оксида алюминия (т.е.  $B_2O_3$ (% мол.)/( $R_2O$ (% мол.)- $Al_2O_3$ (% мол.)). В частности, было установлено, что когда отношение  $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$  больше или равно примерно 0 и меньше примерно 0,3 или даже меньше примерно 0,2, диффузионная способность оксидов щелочных металлов в композициях стекла не снижается, и по этой причине восприимчивость композиции стекла к ионному обмену сохраняется. Следовательно, в некоторых вариантах осуществления изобретения отношение  $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$  больше 0 и меньше или равно 0,3. В некоторых из этих вариантов осуществления изобретения отношение  $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$  больше 0 и меньше или равно 0,2. В некоторых вариантах осуществления изобретения отношение  $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$  больше 0 и меньше или равно 0,15 или даже меньше или равно 0,1. В некоторых других вариантах осуществления изобретения отношение  $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$  может быть больше 0 и меньше или равно 0,05. Поддержание отношения  $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$  меньшим или равным 0,3 или даже меньшим или равным 0,2 позволяет включать  $B_2O_3$  в композиции стекла с меньшей температурой деформации, температурой отжига и температурой размягчения без отрицательного воздействия  $B_2O_3$  на восприимчивость стекла к ионному обмену.

В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, концентрация  $B_2O_3$  в композиции стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, вообще, меньше или равна примерно 4% мол., меньше или равна примерно 3% мол., меньше или равна примерно 2% мол. или даже меньше или равна 1% мол. Например, в тех вариантах осуществления изобретения, в которых  $B_2O_3$  присутствует в композиции стекла, концентрация  $B_2O_3$  может быть больше, примерно, 0,01% мол. и меньше или равна 4% мол. В некоторых из этих вариантов осуществления изобретения концентрация  $B_2O_3$  может быть больше, примерно, 0,01% мол. и меньше или равна 3% мол. В некоторых вариантах осуществления изобретения  $B_2O_3$  может присутствовать в количестве, большем или равном, примерно, 0,01% мол. и меньшем или равном 2% мол. или даже меньшем или равном 1,5% мол. В качестве альтернативы,  $B_2O_3$  может присутствовать в количестве, большем или равном, примерно, 1% мол. и меньшем или равном 4% мол., большем или равном, примерно 1% мол. и меньшем или равном 3% мол. или даже большем или равном, примерно 1% мол. и меньшем или равном 2% мол. В некоторых из этих вариантов осуществления изобретения концентрация  $B_2O_3$  может быть больше или равна примерно 0,1% мол. и меньше или равна 1,0% мол.

Хотя в некоторых вариантах осуществления изобретения концентрация  $B_2O_3$  в композиции стекла сведена к минимуму с целью улучшения формуемости стекла без ослабления восприимчивости стекла к ионному обмену, в некоторых других вариантах осуществления изобретения композиции стекла не содержат бор и соединения бора, такие как  $B_2O_3$ . А именно, было обнаружено, что составление композиции стекла без бора или соединений бора позволяет повысить способность композиций стекла к ионному обмену путем уменьшения времени обработки и/или температуры, необходимых для достижения определенной величины напряжения сжатия и/или глубины слоя.

В некоторых вариантах осуществления изобретения композиции стекла, из которых изготовлен стеклянный контейнер 100, не содержат фосфор и соединения, содержащие фосфор, включая, помимо прочего,  $P_2O_5$ . А именно, было обнаружено, что при составлении композиции стекла без фосфора или соединений фосфора повышается

химическая стойкость стеклянного контейнера.

Помимо  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксидов щелочных металлов и оксидов щелочноземельных элементов, композиция стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, может, необязательно, также содержать один или несколько осветлителей, таких как, например,

$\text{SnO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  и/или  $\text{Cl}^-$  (из  $\text{NaCl}$  и т.п.). Когда осветлитель присутствует в композиции стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, осветлитель может присутствовать в количестве, меньшем или равном, примерно, 1% мол. или даже меньшем или равном, примерно, 0,4% мол. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения композиция стекла в качестве осветлителя может включать  $\text{SnO}_2$ . В этих вариантах осуществления изобретения  $\text{SnO}_2$  может присутствовать в композиции стекла в количестве, большем или равном, примерно, 0% мол. и меньшем или равном, примерно, 1% мол. или даже в количестве, большем или равном, примерно, 0,01% мол. и меньшем или равном, примерно, 0,30% мол.

Кроме того, композиции стекла, описываемые в настоящем документе, могут содержать один или несколько дополнительных оксидов металлов с целью дополнительного повышения химической стойкости композиции стекла. Например, композиция стекла может дополнительно включать  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$ , каждый из которых способствует дополнительному повышению стойкости композиции стекла к химическому воздействию. В этих вариантах осуществления изобретения дополнительный оксид металла может присутствовать в количестве, большем или равном, примерно, 0% мол. и меньшем или равном, примерно, 2% мол. Например, когда дополнительным оксидом металла является  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}$  может присутствовать в количестве, большем или равном 1% мол. и меньшем или равном, примерно, 2% мол. Когда дополнительным оксидом металла является  $\text{ZrO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  или  $\text{TiO}_2$  могут присутствовать в количестве, меньшем или равном, примерно, 1% мол. Однако следует понимать, что эти компоненты являются необязательными, и что в некоторых вариантах осуществления изобретения композиции стекла могут быть составлены без этих компонентов. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения композиции стекла могут, по существу, не содержать цинк и/или соединения, содержащие цинк. Точно так же, композиция стекла может, по существу, не содержать титан и/или соединения, содержащие титан. Точно так же, композиция стекла может, по существу, не содержать цирконий и/или соединения, содержащие цирконий.

Хотя в настоящем документе были описаны различные диапазоны концентраций компонентов композиций стекла, следует понимать, что каждый диапазон концентраций может быть приложен к множеству вариантов осуществления композиций стекла. В одном примерном варианте своего осуществления композиция стекла может содержать от примерно 67% мол. до примерно 78% мол.  $\text{SiO}_2$ ; от примерно 3% мол. до примерно 13% мол. оксида щелочноземельного элемента, при этом оксид щелочноземельного элемента включает  $\text{CaO}$  в количестве, большем или равном 0,1% мол. и меньшем или равном 1,0% мол., и отношение  $(\text{CaO}(\% \text{ мол.})/(\text{CaO}(\% \text{ мол.})+\text{MgO}(\% \text{ мол.})))$  меньше или равно 0,5; X% мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом X больше или равно 2% мол. и меньше или равно примерно 10% мол.; и Y% мол. оксида щелочного металла, при этом отношение Y:X больше 1.

В другом примерном варианте своего осуществления композиция стекла может содержать от примерно 72% мол. до примерно 78% мол.  $\text{SiO}_2$ ; от примерно 4% мол. до примерно 8% мол. оксида щелочноземельного элемента, при этом оксид

щелочноземельного элемента включает  $MgO$  и  $CaO$ , и отношение  $(CaO(\% \text{ мол.})/(CaO(\% \text{ мол.})+MgO(\% \text{ мол.})))$  меньше или равно 0,5;  $X\%$  мол.  $Al_2O_3$ , при этом  $X$  больше или равно примерно 4% мол. и меньше или равно, примерно, 8% мол.; и  $Y\%$  мол. оксида щелочного металла, при этом, оксид щелочного металла включает  $Na_2O$  в количестве, 5  
 5 больше или равном, примерно 9% мол. и меньшем или равном, примерно 15% мол., и отношение  $Y:X$  больше 1.

В другом примерном варианте своего осуществления композиция стекла может содержать от примерно 74% мол. до примерно 78% мол.  $SiO_2$ ; от примерно 4% мол. до 10  
 10 примерно 8% мол. оксида щелочноземельного элемента, при этом оксид щелочноземельного элемента включает  $MgO$  и  $CaO$ , и отношение  $(CaO(\% \text{ мол.})/(CaO(\% \text{ мол.})+MgO(\% \text{ мол.})))$  меньше или равно 0,5;  $X\%$  мол.  $Al_2O_3$ , при этом  $X$  больше или равно примерно 2% мол. и меньше или равно примерно 10% мол.; и  $Y\%$  мол. оксида щелочного металла, при этом оксид щелочного металла включает  $Na_2O$  в количестве, 15  
 15 больше или равном, примерно, 9% мол. и меньшем или равном примерно 15% мол., и отношение  $Y:X$  больше 1, и композиция стекла не содержит бор и соединения бора.

В другом примерном варианте своего осуществления композиция стекла может содержать от примерно 74% мол. до примерно 78% мол.  $SiO_2$ ; от примерно 4% мол. до 20  
 20 примерно 8% мол. оксида щелочноземельного элемента, при этом оксид щелочноземельного элемента включает  $MgO$  и  $CaO$ , и отношение  $(CaO(\% \text{ мол.})/(CaO(\% \text{ мол.})+MgO(\% \text{ мол.})))$  меньше или равно 0,5;  $X\%$  мол.  $Al_2O_3$ , при этом  $X$  больше или равно примерно 4% мол. и меньше или равно примерно 8% мол.; и  $Y\%$  мол. оксида щелочного металла, при этом оксид щелочного металла включает  $Na_2O$  в количестве, 25  
 25 больше или равном примерно 9% мол. и меньшем или равном примерно 15% мол., и отношение  $Y:X$  больше 1.

В еще одном примерном варианте своего осуществления композиция стекла может содержать от, примерно, 74% мол. до примерно 78% мол.  $SiO_2$ ; оксид щелочноземельного 30  
 30 элемента, включающий и  $MgO$  и  $CaO$ , при этом оксид щелочноземельного элемента включает  $CaO$  в количестве, больше или равном примерно 0,1% мол. и меньшем или равном примерно 1,0% мол., и отношение  $(CaO(\% \text{ мол.})/(CaO(\% \text{ мол.})+MgO(\% \text{ мол.})))$  меньше или равно 0,5;  $X\%$  мол.  $Al_2O_3$ , при этом  $X$  больше или равно примерно 2% мол. и меньше или равно примерно 10% мол.; и  $Y\%$  мол. оксида щелочного металла, при этом оксид щелочного металла включает от, примерно, 0,01% мол. до примерно 1,0% 35  
 35 мол.  $K_2O$ , и отношение  $Y:X$  больше 1.

Кроме того, было установлено, что определенные частицы компонентов композиции стекла, из которой могут быть изготовлены стеклянные контейнеры, могут быть летучими при температурах формования и повторного формования стекла, что, в свою очередь, может вести к гетерогенности композиционных параметров и последующему 40  
 40 расслоению стеклянного контейнера. Температуры формования и повторного формования композиции стекла, вообще, представляют собой температуры, при которых композиция стекла обладает вязкостью в диапазоне от примерно 200 Пуаз до примерно 20 кПуаз или даже от примерно 1 кПуаз до примерно 10 кПуаз. Следовательно, в некоторых вариантах осуществления изобретения композиция стекла, из которой 45  
 45 изготовлены стеклянные контейнеры, не содержит компонентов, образующих частицы, летучие при температурах, соответствующих вязкости в диапазоне от примерно 200 Пуаз до примерно 50 кПуаз. В других вариантах осуществления изобретения композиции стекла, из которых изготовлены стеклянные контейнеры, не содержат компонентов,

образующих частицы, летучие при температурах, соответствующих вязкости в диапазоне от примерно 1 кПауаз до примерно 10 кПауаз.

Композиции стекла, описываемые в настоящем документе, составляют путем смешивания порции исходных материалов для варки стекла (например, порошкообразных  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксидов щелочных металлов, оксидов щелочноземельных элементов и т.п.) так, чтобы порция исходных материалов для варки стекла имела заданный состав. Затем, порцию исходных материалов для варки стекла нагревают, получая расплавленную композицию стекла, которую после этого охлаждают, в процессе чего она затвердевает с образованием композиции стекла. Во время затвердевания (т.е. когда композиция стекла поддается пластической деформации) композиции стекла может быть придана форма при помощи стандартных способов придания композиции стекла заданной конечной формы. В качестве альтернативы, композиции стекла может быть придана форма, подходящая для хранения, например, форма листа, трубки и т.п., впоследствии эти изделия могут быть еще раз нагреты и преобразованы в стеклянный контейнер 100.

Композициям стекла, описываемым в настоящем документе, может быть придана разнообразная форма, такая как, например, форма листов, трубок и т.п. Однако, учитывая химическую стойкость стеклянной композиции, композиции стекла, описываемые в настоящем документе, особенно хорошо подходят для использования при изготовлении упаковки фармацевтических препаратов, предназначенной для хранения фармацевтических составов, таких как жидкости, порошки и т.д. Например, композиции стекла, описываемые в настоящем документе, могут быть использованы для изготовления стеклянных контейнеров, таких как пузырьки, ампулы, картриджи, корпуса шприцев и/или других стеклянных контейнеров, предназначенных для хранения фармацевтических составов. Кроме того, восприимчивость стеклянных композиций к химическому упрочнению путем ионного обмена может быть использована для повышения механической стойкости такой упаковки фармацевтических препаратов. Таким образом, следует понимать, что, по меньшей мере, в одном варианте осуществления изобретения композиции стекла включаются в упаковку фармацевтических препаратов с целью повышения химической стойкости и/или механической стойкости упаковки фармацевтических препаратов.

Продолжим ссылаться на фиг. 1; присутствие оксидов щелочных металлов в композиции стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, облегчает химическое упрочнение стекла путем ионного обмена. А именно, ионы щелочных металлов, такие как ионы калия, ионы натрия и т.п. являются достаточно мобильными для того, чтобы облегчать ионный обмен. В некоторых вариантах осуществления изобретения композиция стекла является восприимчивой к ионному обмену с целью создания слоя напряжения сжатия глубиной, большей или равной примерно 3 мкм и до примерно 150 мкм. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения композиция стекла является восприимчивой к ионному обмену с целью создания слоя напряжения сжатия глубиной, большей или равной 10 мкм. В некоторых вариантах осуществления изобретения глубина слоя может быть больше или равна примерно 25 мкм или даже больше или равна примерно 50 мкм. В некоторых других вариантах осуществления изобретения глубина слоя может быть больше или равна 75 мкм или даже больше или равна 100 мкм. В некоторых других вариантах осуществления изобретения глубина слоя может быть больше или равна 10 мкм и меньше или равна, примерно, 100 мкм. В некоторых вариантах осуществления изобретения глубина слоя может быть больше или равна примерно 30 мкм и меньше или равна примерно 150

мкм. В некоторых вариантах осуществления изобретения глубина слоя может быть больше или равна примерно 30 мкм и меньше или равна примерно 80 мкм. В некоторых вариантах осуществления изобретения глубина слоя может быть больше или равна, примерно, 35 мкм и меньше или равна примерно 50 мкм. Напряжение сжатия на  
 5 поверхностях стеклянного контейнера (т.е. на наружной поверхности 106 и/или внутренней поверхности 104) больше или равно, примерно, 200 МПа. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения напряжение сжатия может быть больше или равно 300 МПа или даже больше или равно, примерно, 350 МПа после упрочнения путем ионного обмена. В некоторых вариантах осуществления изобретения  
 10 напряжение сжатия на поверхностях стеклянного контейнера может быть больше или равно, примерно, 300 МПа и меньше или равно, примерно, 750 МПа. В некоторых других вариантах осуществления изобретения напряжение сжатия на поверхностях стеклянного контейнера может быть больше или равно, примерно, 400 МПа и меньше или равно, примерно, 700 МПа. В других вариантах осуществления изобретения  
 15 напряжение сжатия на поверхностях стеклянного контейнера может быть больше или равно примерно 500 МПа и меньше или равно примерно 650 МПа.

Для достижения заданного напряжения сжатия и глубины слоя в стеклянном контейнере 100 могут быть использованы различные способы ионного обмена. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения стеклянный контейнер  
 20 подвергают упрочнению путем ионного обмена посредством погружения стеклянного контейнера в ванну солевого расплава и выдерживания стеклянного контейнера в солевой ванне в течение заданного периода времени при заданной температуре с целью замещения более крупными ионами щелочных металлов из солевой ванны меньших ионов щелочных металлов в стекле и, тем самым, достижения заданной глубины слоя  
 25 и напряжения сжатия. Солевая ванна может содержать 100%  $\text{KNO}_3$  или смесь  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ . Например, в одном из вариантов осуществления изобретения солевая ванна может содержать  $\text{KNO}_3$  и до 10%  $\text{NaNO}_3$ . Температура расплавленной соли в ванне может быть больше или равна  $350^\circ\text{C}$  и меньше или равна  $500^\circ\text{C}$ . В некоторых вариантах  
 30 осуществления изобретения температура расплавленной соли в ванне может быть больше или равна  $400^\circ\text{C}$  и меньше или равна  $500^\circ\text{C}$ . В других вариантах осуществления изобретения температура расплавленной соли в ванне может быть больше или равна  $450^\circ\text{C}$  и меньше или равна  $475^\circ\text{C}$ . Стеклянный контейнер может быть выдержан в соляной ванне в течение времени от больше или равного 0,5 часа до меньше или равного,  
 35 примерно 30 часов или даже меньше или равного 20 часов с целью достижения заданной глубины слоя и напряжения сжатия. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения стеклянный контейнер может быть выдержан в солевой ванне в течение времени, большего или равного 4 часа и меньшего или равного примерно 12 часов. В некоторых других вариантах осуществления изобретения стеклянный контейнер может  
 40 быть выдержан в солевой ванне в течение времени, большего или равного примерно 5 часов и меньшего или равного, примерно, 8 часов. В одном примерном варианте осуществления изобретения стеклянный контейнер может быть подвергнут ионному обмену в соляной ванне, содержащей 100%  $\text{KNO}_3$  при температуре, большей или равной  
 45 примерно  $400^\circ\text{C}$  и меньшей или равной примерно  $500^\circ\text{C}$  в течение периода времени, большего или равного примерно 5 часов и меньшего или равного примерно 8 часов.

Стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, могут обладать гидролитической стойкостью HGB2 или даже HGB1 в соответствии с ISO 719 и/или гидролитической стойкостью HGA2 или даже HGA1 в соответствии с ISO 720 (как

описано далее в настоящем документе) помимо того, что они обладают улучшенными механическими свойствами благодаря упрочнению путем ионного обмена. В некоторых вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, стеклянные изделия могут иметь слой напряжения сжатия, который простирается от поверхности внутрь стеклянного изделия на глубину, большую или равную 25 мкм или даже большую или равную 35 мкм. В некоторых вариантах осуществления изобретения глубина слоя может быть больше или равна 40 мкм или даже больше или равна 50 мкм. Поверхностное напряжение сжатия стеклянного изделия может быть больше или равно 250 МПа, больше или равно 350 МПа или даже больше или равно 400 МПа. В

стеклянных композициях, описываемых в настоящем документе, указанная выше глубина слоя и поверхностное напряжение сжатия достигаются легче за более короткое время и/или при более низкой температуре, чем в случае традиционных композиций стекла, благодаря повышенной диффузионной способности ионов щелочных металлов этих композиций стекла, как описано выше. Например, указанные глубина слоя (т.е. большая или равная 25 мкм) и напряжение сжатия (т.е. большее или равное 250 МПа) могут быть достигнуты путем осуществления ионного обмена в данном стеклянном изделии в солевой ванне из 100%  $\text{KNO}_3$  (или смешанной солевой ванне из  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ ) за период времени, меньший или равный 5 часов или даже меньший или равный 4,5 часа при температуре, меньшей или равной  $500^\circ\text{C}$  или даже меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ . В некоторых вариантах осуществления изобретения период времени для достижения таких глубины слоя и напряжения сжатия может быть меньше или равен 4 часа или даже меньше или равен 3,5 часа. Температуре, необходимая для достижения таких глубины слоя и напряжения сжатия, может быть меньше или равна  $400^\circ\text{C}$ .

Такие улучшенные параметры ионного обмена могут быть достигнуты в том случае, когда композиция стекла, из которой изготовлен стеклянный контейнер 100, обладает пороговой величиной диффузионной способности более, примерно,  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ , или даже большей или равной, примерно,  $20 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ . В некоторых вариантах осуществления изобретения пороговая величина диффузионной способности может быть больше или равна, примерно,  $25 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ , или даже  $30 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ . В некоторых других вариантах осуществления изобретения пороговая величина диффузионной способности может быть больше или равна, примерно,  $35 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ , или даже  $40 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ . В других вариантах осуществления изобретения пороговая величина диффузионной способности может быть больше или равна, примерно,  $45 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ , или даже  $50 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ .

Композиции стекла, из которых изготовлен стеклянный контейнер 100, могут вообще иметь температуру деформации, большую или равную примерно  $525^\circ\text{C}$  или меньшую или равную примерно  $650^\circ\text{C}$ . Эти стекла также могут иметь температуру отжига, большую или равную примерно  $560^\circ\text{C}$  или меньшую или равную примерно  $725^\circ\text{C}$ , и температуру размягчения, большую или равную примерно  $750^\circ\text{C}$  или меньшую или равную примерно  $960^\circ\text{C}$ .

В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе,

композиции стекла характеризуются СТЕ меньше, примерно,  $70 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  или даже меньше, примерно,  $60 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . При таких более низких величинах СТЕ повышается устойчивость стекла к условиям циклического изменения температуры или температурного напряжения по сравнению с композициями стекла с более высоким СТЕ.

Кроме того, композиции стекла, из которых может быть изготовлен стеклянный контейнер 100, являются химически стойкими и стойкими к разложению в соответствии со стандартами DIN 12116, ISO 695, ISO 719 и ISO 720.

В стандарте ISO 695 измеряется стойкость стекла к разложению при погружении в основной раствор. Коротко говоря, в стандарте ISO 695 используют полированный стеклянный образец, который взвешивают, после чего помещают в кипящий раствор  $1\text{M NaOH} + 0,5\text{M Na}_2\text{CO}_3$  на 3 часа. Затем образец вынимают из раствора, сушат и снова взвешивают. Убыль массы стекла во время воздействия основного раствора является мерой стойкости образца к основаниям, при этом, меньшие числа указывают на большую стойкость. Как и в стандарте DIN 12116, результаты измерений по ISO 695 выражаются в единицах массы на площадь поверхности, а именно,  $\text{мг/дм}^2$ . Стандарт ISO 695 разделен на отдельные классы. Класс A1 указывает на убыль массы до  $75 \text{ мг/дм}^2$ ; класс A2 указывает на убыль массы от  $75 \text{ мг/дм}^2$  до  $175 \text{ мг/дм}^2$ ; класс A3 указывает на убыль массы более  $175 \text{ мг/дм}^2$ .

В стандарте ISO 720 измеряется стойкость стекла к разложению в чистой, не содержащей  $\text{CO}_2$  воде. Коротко говоря, в соответствии с протоколом стандарта ISO 720 используют частицы стеклобоя, которые приводят в контакт с очищенной, не содержащей  $\text{CO}_2$  водой в условиях автоклавирувания ( $121^\circ\text{C}$ , 2 атм) на 30 минут. Раствор затем подвергают колориметрическому титрованию разбавленной  $\text{HCl}$  до нейтрального pH. Количество  $\text{HCl}$ , необходимое для титрования до получения нейтрального раствора, затем преобразуют в эквивалент  $\text{Na}_2\text{O}$ , извлеченного из стекла, и выражают в  $\text{мкг Na}_2\text{O}$  на единицу веса стекла, при этом, меньшие величины указывают на большую стойкость. Стандарт ISO 720 разделен на отдельные типы. Тип HGA1 указывает на извлечение до  $62 \text{ мкг}$  эквивалента  $\text{Na}_2\text{O}$  на грамм испытываемого стекла; тип HGA2 указывает на извлечение более  $62 \text{ мкг}$  и до  $527 \text{ мкг}$  эквивалента  $\text{Na}_2\text{O}$  на грамм испытываемого стекла; и тип HGA3 указывает на извлечение более  $527 \text{ мкг}$  и до  $930 \text{ мкг}$  эквивалента  $\text{Na}_2\text{O}$  на грамм испытываемого стекла.

В стандарте ISO 719 измеряется стойкость стекла к разложению в чистой, не содержащей  $\text{CO}_2$  воде. Коротко говоря, в соответствии с протоколом стандарта ISO 719 используют частицы стеклобоя, которые приводят в контакт с очищенной, не содержащей  $\text{CO}_2$  водой при температуре  $98^\circ\text{C}$  и 1 атм на 30 минут. Раствор затем подвергают колориметрическому титрованию разбавленной  $\text{HCl}$  до нейтрального pH. Количество  $\text{HCl}$ , необходимое для титрования до получения нейтрального раствора, затем преобразуют в эквивалент  $\text{Na}_2\text{O}$ , извлеченного из стекла, и выражают в  $\text{мкг Na}_2\text{O}$  на единицу веса стекла, при этом, меньшие величины указывают на большую стойкость. Стандарт ISO 719 разделен на отдельные типы. Тип HGB1 указывает на извлечение до  $31 \text{ мкг}$  эквивалента  $\text{Na}_2\text{O}$ ; тип HGB2 указывает на извлечение более  $31 \text{ мкг}$  и до  $62 \text{ мкг}$  эквивалента  $\text{Na}_2\text{O}$ ; тип HGB3 указывает на извлечение более  $62 \text{ мкг}$  и до  $264 \text{ мкг}$

эквивалента  $\text{Na}_2\text{O}$ ; тип HGB4 указывает на извлечение более 264 мкг и до 620 мкг эквивалента  $\text{Na}_2\text{O}$ ; и тип HGB5 указывает на извлечение более 620 мкг и до 1085 мкг эквивалента  $\text{Na}_2\text{O}$ . Композиции стекла, описываемые в настоящем документе,

5 характеризуются гидролитической стойкостью по ISO 719 типа HGB2 или лучше, причем некоторые варианты осуществления относятся к типу HGB1 гидролитической стойкости.

Композиции стекла, описываемые в настоящем документе, характеризуются стойкостью к кислотам, по меньшей мере, класса S3 в соответствии с DIN 12116 и до, и после упрочнения путем ионного обмена, причем некоторые варианты осуществления характеризуются стойкостью к кислотам класса S2 или даже класса S1 после упрочнения 10 путем ионного обмена. В некоторых вариантах своего осуществления композиции стекла могут характеризоваться стойкостью к кислотам, по меньшей мере, класса S2 и до, и после упрочнения путем ионного обмена, причем некоторые варианты осуществления характеризуются стойкостью к кислотам класса S1 после упрочнения 15 путем ионного обмена. Кроме того, композиции стекла, описываемые в настоящем документе, характеризуются стойкостью к основаниям в соответствии с ISO 695, по меньшей мере, класса A2 до и после упрочнения путем ионного обмена, причем некоторые варианты осуществления характеризуются стойкостью к основаниям класса A1, по меньшей мере, после упрочнения путем ионного обмена. Кроме того, композиции 20 стекла, описываемые в настоящем документе, характеризуются гидролитической стойкостью типа HGA2 в соответствии с ISO 720 и до, и после упрочнения путем ионного обмена, причем некоторые варианты осуществления характеризуются гидролитической стойкостью типа HGA1 после упрочнения путем ионного обмена, и некоторые другие варианты осуществления характеризуются гидролитической стойкостью типа HGA1 и 25 до, и после упрочнения путем ионного обмена. Композиции стекла, описываемые в настоящем документе, характеризуются гидролитической стойкостью типа HGB2 или выше в соответствии с ISO 719, причем некоторые варианты осуществления характеризуются гидролитической стойкостью типа HGB1. Следует понимать, что при ссылке на упоминаемые выше классификации в соответствии с DIN 12116, ISO 695, ISO 719 и ISO 720, описание композиции стекла или стеклянного изделия как 30 характеризующегося «по меньшей мере» указанным типом или классом означает, что параметры этой композиции стекла такие же или лучше, чем у указанного типа или класса. Например, стеклянное изделие, обладающее стойкостью к кислотам по DIN 12116 «по меньшей мере» класса S2 может иметь классификацию по DIN 12116 либо S1, либо S2. 35

Что касается испытаний по USP <660> и/или Европейской фармакопеи 3.2.1, стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, характеризуются типом 1 химической стойкости. Как указано выше, испытания в соответствии с USP <660> и/или Европейской фармакопеи 3.2.1 осуществляют в отношении неповрежденных 40 контейнеров, а не частиц стеклобоя, по этой причине испытания по USP <660> и/или Европейской фармакопеи 3.2.1 могут быть использованы для непосредственной оценки химической стойкости внутренней поверхности стеклянных контейнеров.

Помимо того, что стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, являются химически стойкими и стойкими к разложению в соответствии со стандартом 45 DIN 12116, стандартом ISO 695, стандартом ISO 719 и стандартом ISO 720, они обладают гомогенными композиционными параметрами в состоянии сразу после формования, как описано в заявке на патент США № 13/912457, поданной 7 июня 2013 г. и озаглавленной «Delamination Resistant Glass Containers», полностью включаемой в

настоящий документ путем ссылки. Как таковые, стеклянные контейнеры обладают повышенной стойкостью к расслоению. Считается, что причиной повышенной стойкости к расслоению стеклянных контейнеров является то, что стеклянные контейнеры изготовлены из композиций стекла, по существу, не содержащих летучих частиц, например, частиц, образованных из фосфора, что, в свою очередь, позволяет получить более однородный композиционный профиль и по толщине стеклянного контейнера, и на внутренних поверхностях стеклянных контейнеров.

Теперь обратимся к фиг. 1 и 2; стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, имеют однородный состав по толщине стеклянной основы в каждой стенке, пяточной и донной части. А именно, на фиг. 2 схематично показано частичное поперечное сечение стенки 110 стеклянного контейнера 100. Стеклянная основа 102 стеклянного контейнера 100 имеет внутреннюю область 160, занимающую пространство от, примерно, 10 нм за внутренней поверхностью 104 стеклянного контейнера 100 (на фиг. 2 обозначено как  $D_{LR1}$ ) вглубь стенки 110 до глубины  $D_{LR2}$  от внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера. Внутренняя область, начинающаяся на глубине, примерно, 10 нм от внутренней поверхности 104, отличается по составу от начальных 5-10 нм за поверхностью из-за экспериментальных артефактов. В начале анализа методом DSIMS (dynamic secondary-ion mass spectrometry - динамической масс-спектрометрия вторичных ионов) первые 5-10 нм не используются для анализа по трем соображением: переменной скорости распыления ионов с поверхности из-за побочного углерода, установления устойчивого состояния заряда отчасти из-за переменной скорости распыления и смешивания частиц во время установления устойчивого состояния распыления. В результате, первые две экспериментальные точки анализа исключают, как показано на примерных графиках на фиг. 25А, 25В и 26. Следовательно, следует понимать, что внутренняя область 160 имеет толщину  $T_{LR}$ , которая равна  $D_{LR2}-D_{LR1}$ . Композиция стекла внутри внутренней области имеет устойчивую однородность слоя, которой, в сочетании с толщиной  $T_{LR}$  внутренней области достаточно для предотвращения расслоения стеклянной основы после длительного воздействия раствора, находящегося во внутреннем объеме стеклянного контейнера. В некоторых вариантах осуществления изобретения толщина  $T_{LR}$  составляет, по меньшей мере, около 100 нм. В некоторых вариантах осуществления изобретения толщина  $T_{LR}$  составляет, по меньшей мере, около 150 нм. В некоторых вариантах осуществления изобретения толщина  $T_{LR}$  составляет, по меньшей мере, около 200 нм или даже около 250 нм. В некоторых других вариантах осуществления изобретения толщина  $T_{LR}$  составляет, по меньшей мере, около 300 нм или даже около 350 нм. В других вариантах осуществления изобретения толщина  $T_{LR}$  составляет, по меньшей мере, около 500 нм. В некоторых вариантах осуществления изобретения внутренняя область 160 может иметь толщину  $T_{LR}$ , по меньшей мере, около 1 мкм или даже, по меньшей мере, около 2 мкм.

Хотя внутренняя область описана выше в настоящем документе как занимающая пространство от 10 нм за внутренней поверхностью 104 стеклянного контейнера 100 вглубь стенки 110 до глубины  $D_{LR2}$  от внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера, следует понимать, что возможны другие варианты осуществления. Например, предполагается, что, несмотря на указанные выше экспериментальные артефакты, внутренняя область с устойчивой однородностью слоя, фактически, может занимать пространство от внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера 100

вглубь толщины стенки. Следовательно, в некоторых вариантах осуществления изобретения толщина  $T_{LR}$  может простирается от внутренней поверхности до глубины  $D_{LR2}$ . В этих вариантах осуществления изобретения толщина  $T_{LR}$  может составлять, по меньшей мере, около 100 нм. В некоторых вариантах осуществления изобретения толщина  $T_{LR}$  составляет, по меньшей мере, около 150 нм. В некоторых других вариантах осуществления изобретения толщина  $T_{LR}$  составляет, по меньшей мере, около 200 нм или даже около 250 нм. В некоторых других вариантах осуществления изобретения толщина  $T_{LR}$  составляет, по меньшей мере, около 300 нм или даже около 350 нм. В других вариантах осуществления изобретения толщина  $T_{LR}$  составляет, по меньшей мере, около 500 нм. В некоторых вариантах осуществления изобретения внутренняя область 160 может иметь толщину  $T_{LR}$ , по меньшей мере, около 1 мкм или даже, по меньшей мере, около 2 мкм.

В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, выражение «устойчивая гомогенность слоя» означает, что концентрация компонентов (например,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  и т.д.) композиции стекла во внутренней области не отклоняется от концентрации того же компонента в срединной точке толщины стеклянной основы (т.е. в точке на срединной линии МР, которая разделяет стеклянную основу между внутренней поверхностью 104 и наружной поверхностью 106 на две равные части) на величину, которая могла бы привести к расслоению стеклянной основы при длительном воздействии раствора, находящегося в стеклянном контейнере. В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, устойчивая гомогенность слоя во внутренней области стеклянной основы такова, что экстремум (т.е. минимум или максимум) концентрации каждого из компонентов композиции стекла в слое во внутренней области 160 больше или равен, примерно, 80% и меньше или равен, примерно, 120% концентрации этого же компонента в срединной точке толщины стеклянной основы, когда стеклянный контейнер 100 находится в состоянии сразу после формования. В других вариантах осуществления изобретения устойчивая гомогенность слоя во внутренней области стеклянной основы такова, что экстремум концентрации каждого из компонентов композиции стекла в слое во внутренней области 160 больше или равен примерно 90% и меньше или равен примерно 110% концентрации этого же компонента в срединной точке толщины стеклянной основы, когда стеклянный контейнер 100 находится в состоянии сразу после формования. В других вариантах осуществления изобретения устойчивая гомогенность слоя во внутренней области стеклянной основы такова, что экстремум концентрации каждого из компонентов композиции стекла в слое во внутренней области 160 больше или равен примерно 92% и меньше или равен примерно 108% концентрации этого же компонента в срединной точке толщины стеклянной основы, когда стеклянный контейнер 100 находится в состоянии сразу после формования. В некоторых вариантах осуществления изобретения устойчивая гомогенность слоя не относится к тем компонентам композиции стекла, которые присутствуют в количестве менее, примерно, 2% мол.

Термин «состояние сразу после формования» в настоящем контексте относится к составу стеклянного контейнера 100 после того, как стеклянный контейнер изготовлен из исходных изделий, но до того, как контейнер подвергнут обработке на каких-либо дополнительных технологических стадиях, таких как упрочнение путем ионного обмена, нанесение покрытия, обработка сульфатом аммония и т.п. В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, концентрация компонентов

композиции стекла в слое определена путем сбора результатов измерений состава по толщине стеклянной основы в представляющей интерес области методом динамической масс-спектрометрии вторичных ионов. В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, композиционный профиль определяли для областей внутренней поверхности 104 стеклянной основы 102. Исследованные области имели максимальную площадь поверхности  $1 \text{ мм}^2$ . Таким способом получен композиционный профиль компонентов стекла как функция глубины от внутренней поверхности стеклянной основы для исследованной области.

При формировании стеклянного контейнера с устойчивой гомогенностью слоя, как описано выше, как правило, повышается стойкость стеклянного контейнера к расслоению. А именно, обеспечение наличия внутренней области с гомогенным составом (т.е. экстремумы концентрации компонентов во внутренней области находятся в пределах  $\pm 20\%$  концентрации тех же компонентов в срединной точке толщины стеклянной основы) позволяет исключить локальные концентрации компонентов композиции стекла, которые могли бы быть подвержены выщелачиванию, что, в свою очередь, ослабляет убыль частиц стекла с внутренней поверхности стеклянного контейнера в случае, когда эти компоненты выщелачиваются с поверхности стекла.

Как указано в настоящем документе, контейнер в состоянии сразу после формования не имеет покрытий, включая неорганические и/или органические покрытия, наносимые на внутреннюю поверхность стеклянной основы. Следовательно, следует понимать, что основа стеклянного контейнера изготовлена, по существу, из единой композиции, которая занимает пространство от внутренней поверхности основы до глубины, по меньшей мере, 250 нм или даже, по меньшей мере, 300 нм. Термин «единая композиция» означает тот факт, что стекло, из которого изготовлена часть основы, занимающая пространство от внутренней поверхности основы до глубины, по меньшей мере, 250 нм или даже, по меньшей мере, 300 нм, представляет собой материал единого состава по сравнению с материалом покрытия, нанесенного на другой материал либо того же самого, либо отличного состава. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения основа контейнера может быть изготовлена из единой композиции стекла. В другом варианте осуществления изобретения основа контейнера может быть изготовлена из ламинированного стекла так, что внутренняя поверхность основы имеет единый состав от внутренней поверхности до глубины, по меньшей мере, 250 нм или даже, по меньшей мере, 300 нм. Стеклянный контейнер может иметь внутреннюю область, которая занимает пространство либо от внутренней поверхности, либо от 10 нм за внутренней поверхностью до глубины, по меньшей мере, 100 нм, как указано выше. Эта внутренняя область может характеризоваться устойчивой гомогенностью слоя.

Теперь обратимся к фиг. 1 и 3; стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, также могут характеризоваться гомогенным составом поверхности на внутренней поверхности 104 стеклянной основы 102, включая стеку, пятую и донную части. На фиг. 3 схематично показано частичное поперечное сечение стенки 110 стеклянного контейнера 100. Стеклянный контейнер 100 имеет поверхностную область 165, которая занимает всю внутреннюю поверхность стеклянного контейнера. Поверхностная область 165 имеет толщину  $D_{SR}$  от внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера 100 до толщины стеклянной основы в направлении наружной поверхности. Следовательно, следует понимать, что поверхностная область 165 имеет толщину  $T_{SR}$ , которая равна  $D_{SR}$ . В некоторых вариантах осуществления изобретения

поверхностная область простирается на глубину  $D_{SR}$ , по меньшей мере, около 10 нм от внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера 100. В некоторых других вариантах осуществления изобретения поверхностная область 165 может простирается до глубины  $D_{SR}$ , по меньшей мере, около 50 нм. В некоторых других вариантах

5 осуществления изобретения поверхностная область 165 может простирается до глубины  $D_{SR}$  от, примерно, 10 нм до, примерно, 50 нм. Следовательно, следует понимать, что поверхностная область простирается на меньшую глубину, чем внутренняя область 160. Композиция стекла в поверхностной области характеризуется устойчивой

10 гомогенностью поверхности, которой, в сочетании с глубиной  $D_{SR}$  внутренней области, достаточно для предотвращения расслоения стеклянной основы после длительного воздействия раствора, содержащегося во внутреннем объеме стеклянного контейнера.

В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, выражение «устойчивая гомогенность поверхности» означает, что концентрация

15 компонентов (например,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$  и т.д.) композиции стекла в отдельной точке поверхностной области не отклоняется от концентрации того же компонента в любой второй отдельной точке поверхностной области на величину, которая могла бы привести к расслоению стеклянной основы при длительном воздействии раствора, находящегося в стеклянном контейнере. В вариантах осуществления изобретения, описываемых в

20 настоящем документе, устойчивая гомогенность поверхности в поверхностной области стеклянной основы такова, что для отдельной точки на внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера экстремум (т.е. минимум или максимум) концентрации каждого из компонентов композиции стекла в отдельной точке поверхностной области 165 больше или равен примерно 70% и меньше или равен примерно 130% концентрации

25 тех же компонентов в любой второй точке поверхностной области 165 на внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера 100, когда стеклянный контейнер 100 находится в состоянии сразу после формования. Например, на Фиг. 3 отмечены три отдельных точки (А, В и С) на внутренней поверхности 104 стенки 110. Каждая точка отстоит от соседней точки, по меньшей мере, примерно, на 3 мм. Экстремум концентрации каждого

30 из компонентов на поверхности в поверхностной области 165 в точке «А» больше или равен, примерно, 70% и меньше или равен, примерно, 130% концентрации тех же компонентов в поверхностной области 165 в точках «В» и «С». Что касается пяточной части контейнера, отдельные точки могут быть приблизительно центрированы относительно гребня пяточной части так, чтобы соседние точки отстояли, по меньшей

35 мере, на 3 мм от гребня пяточной части вдоль донной части контейнера и вдоль стенки контейнера, при этом, расстояние между точками ограничивается радиусом пузырька и высотой боковой стенки (т.е. точкой перехода боковой стенки в плечо пузырька).

В некоторых вариантах осуществления изобретения устойчивая гомогенность поверхности в поверхностной области такова, что экстремумы концентрации на

40 поверхности каждого из компонентов композиции стекла в поверхностной области 165 для любой отдельной точки на внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера 100 больше или равны примерно 75% и меньше или равны примерно 125% концентрации того же компонента в поверхностной области в любой второй отдельной точке на внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера 100, когда стеклянный контейнер

45 100 находится в состоянии сразу после формования. В некоторых других вариантах осуществления изобретения устойчивая гомогенность поверхности в поверхностной области такова, что экстремумы концентрации на поверхности каждого из компонентов композиции стекла в поверхностной области 165 для любой отдельной точки на

внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера 100 больше или равны примерно 80% и меньше или равны примерно 120% концентрации того же компонента в поверхностной области в любой второй отдельной точке на внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера 100, когда стеклянный контейнер 100 находится в состоянии сразу после формования. В других вариантах осуществления изобретения устойчивая гомогенность поверхности в поверхностной области такова, что экстремумы концентрации на поверхности каждого из компонентов композиции стекла в поверхностной области 165 для любой отдельной точки на внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера 100 больше или равны, примерно, 85% и меньше или равны, примерно, 115% концентрации того же компонента в поверхностной области в любой второй отдельной точке на внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера 100, когда стеклянный контейнер 100 находится в состоянии сразу после формования. В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, концентрацию компонентов композиции стекла на поверхности в поверхностной области измеряют методом фотоэлектронной спектроскопии. В некоторых вариантах осуществления изобретения устойчивая гомогенность поверхности в поверхностной области не относится к тем компонентам композиции стекла, которые присутствуют в количестве менее, примерно, 2% мол.

Гомогенность концентрации компонентов композиции стекла на поверхности в поверхностной области 165, вообще, является показателем предрасположенности данной композиции стекла к расслоению и отделению частиц стекла от внутренней поверхности 104 стеклянного контейнера 100. Когда композиция стекла характеризуется устойчивой гомогенностью поверхности в поверхностной области 165 (т.е. когда экстремумы концентрации компонентов композиции стекла на поверхности в поверхностной области в отдельной точке внутренней поверхности 104 находятся в пределах +/-30% концентрации тех же компонентов в поверхностной области 165 в любой второй отдельной точке на внутренней поверхности 104), эта композиция обладает повышенной стойкостью к расслоению.

Следует понимать, что стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, характеризуются устойчивой гомогенностью слоя и/или устойчивой гомогенностью поверхности, каждая из которых означает повышение стойкости стеклянных контейнеров к расслоению. Устойчивая гомогенность слоя и/или устойчивая гомогенность поверхности свойственны не только боковым стенкам стеклянных контейнеров, но также и пяточным и донным частям стеклянного контейнера, так что поверхности стеклянного контейнера, ограничивающие его внутренний объем, являются стойкими к расслоению.

Как указано выше, расслоение может привести к выделению обогащенных оксидом кремния стеклянных хлопьев в раствор, содержащийся в стеклянном контейнере, после длительного воздействия этого раствора. Следовательно, стойкость к расслоению можно охарактеризовать через количество стеклянных частиц, присутствующих в растворе, содержащемся в стеклянном контейнере, после действия этого раствора в определенных условиях. Чтобы оценить долгосрочную стойкость стеклянного контейнера к расслоению, использовали ускоренное испытание на расслоение. Это испытание осуществляли в отношении и подвергнутых, и не подвергнутых обработке путем ионного обмена стеклянных контейнеров. Испытание состояло в промывке стеклянного контейнера при комнатной температуре в течение 1 минуты и депирогенизации контейнера, примерно, при 320°C в течение 1 часа. После этого раствор 20 мМ глицина с pH 10 в воде помещали в этот стеклянный контейнер до 80-90%

заполнения, стеклянный контейнер закрывали и быстро нагревали до 100°C, после чего нагревали от 100°C до 121°C со скоростью 1 градус/мин под давлением 2 атмосферы. Стеклянный контейнер и раствор выдерживали при этой температуре 60 минут, охлаждали до комнатной температуры со скоростью 0,5 градуса/мин и повторяли цикл

5 нагревания и выдерживания. Затем стеклянный контейнер нагревали до 50°C и выдерживали десять или более дней в условиях повышенной температуры. После нагревания стеклянный контейнер бросали с расстояния, по меньшей мере 18 дюймов (45,7 см) на твердую поверхность, такую как ламинированный плиточный пол, чтобы сдвинуть с места какие-либо хлопья или частицы, слабо связанные с внутренней

10 поверхностью стеклянного контейнера. Расстояние падения может быть должным образом масштабировано, чтобы предотвратить разрушение от удара пузырьков большего размера.

После этого, раствор, находящийся в стеклянном контейнере подвергали анализу с целью определения количества стеклянных частиц в литре раствора. А именно, раствор

15 из стеклянного контейнера непосредственно наливали в центр мембранного фильтра Millipore Isotope (Millipore #ATTP02500 удерживаемого в узле с деталями #AP1002500 и #M000025A0), соединенного с вакуум-отсосом с целью пропускания сквозь фильтр 5 мл раствора за 10-15 сек. Затем другие 5 мл воды использовали для промывки с целью удаления остатка буфера с фильтрующего материала. Хлопья в форме частиц затем

20 подсчитывали при помощи дифференциальной микроскопии по методу интерференционного контраста (differential interference contrast microscopy - DIC) в режиме отражения, как описано в статье «Differential interference contrast (DIC) microscopy and modulation contrast microscopy» из Fundamentals of light microscopy and digital imaging. New York: Wiley-Liss, pp 153-168. Поле зрения устанавливали равным, приблизительно, 1,5

25 мм × 1,5 мм, и частицы крупнее 50 микрон подсчитывали вручную. По 9 таких измерений проводили в центре каждой мембраны фильтра со структурой 3×3 без перекрывания между полями. При анализе большей площади фильтрующего материала результаты можно нормализовать по эквивалентной площади (т.е. 20,25 мм<sup>2</sup>). Изображения, полученные при помощи оптического микроскопа, исследовали посредством программы

30 анализа изображений (ImagePro Plus версия 6.1 от Media Cybernetic) с целью измерения и подсчета количества имеющихся стеклянных хлопьев. Это осуществляли следующим образом: выделяли все микрообъекты на изображении, производившие впечатление более темных, чем фон, при простой полутоновой сегментации; затем измеряли длину, ширину, площадь и периметр всех выделенных микрообъектов, длина которых

35 составляла больше 25 мкм; из этих данных исключали какие-либо очевидно не стеклянные частицы; данные измерений затем экспортировали в программу табличных вычислений. После этого выделяли и измеряли все микрообъекты длиной более 25 мкм и более светлые, чем фон; измеряли длину, ширину, площадь, периметр и аспектное

40 отношение X-Y всех выделенных микрообъектов, длина которых составляла больше 25 мкм; из этих данных исключали какие-либо очевидно не стеклянные частицы; данные измерений добавляли к ранее экспортированным в программу табличных вычислений. Данные в таблице сортировали по длине микрообъектов и разделяли по ячейкам в соответствии с размером. Представленные результаты относятся к микрообъектам длиной более 50 мкм. Каждую из групп подсчитывали, итог соотносили с каждым из

45 образцов.

Испытанию подвергали минимум 100 мл раствора. По этой причине раствор из множества небольших контейнеров мог быть объединен с получением общего количества раствора 100 мл. Для контейнеров объемом более 10 мл испытание повторяли

для серии из 10 контейнеров, изготовленных из одной и той же композиции стекла в одинаковых технологических условиях, результат подсчета частиц усредняли для 10 контейнеров с целью определения среднего количества частиц. В качестве альтернативы, в случае небольших контейнеров, испытание проводили для серии из 10 пузырьков, каждый из которых подвергали анализу, и количество частиц усредняли для нескольких серий с целью определения среднего количества частиц в серии. При усреднении количества частиц для множества контейнеров учитываются потенциальные вариации параметров расслоения индивидуальных контейнеров. В таблице 1 суммированы некоторые не имеющие ограничительного характера примеры объемов образцов и количеств контейнеров для испытания:

Таблица 1 Таблица примерных образцов для испытаний					
Номинальная вместимость пузырька, мл	Максимальный объем пузырька, мл	Минимум раствора в пузырьке, мл	Количество пузырьков в серии	Количество серий	Общий объем раствора в испытании, мл
2,0	4,0	3,2	10	4	128
3,5	7,0	5,6	10	2	112
4,0	6,0	4,8	10	3	144
5,0	10,0	8,0	10	2	160
6,0	10,0	8,0	10	2	160
8,0	11,5	9,2	10	2	184
10,0	13,5	10,8	10	1	108
20,0	26,0	20,8	10	1	208
30,0	37,5	30,0	10	1	300
50,0	63,0	50,4	10	1	504

Следует понимать, что описанное выше испытание использовано для идентификации частиц, которые отделились от внутренней стенки(стенок) стеклянного контейнера вследствие расслоения, а не случайных частиц, присутствующих в контейнере из-за процесса изготовления, или частиц, которые осаждаются из раствора, заключенного в стеклянном контейнере, в результате реакций между раствором и стеклом. А именно, отслоившиеся частицы можно отличить от случайных стеклянных частиц на основании аспектного отношения этих частиц (т.е. отношения максимальной длины частицы к толщине этой частицы, или отношения максимального и минимального измерений). При расслоении образуются частицы в виде хлопьев или пластинок, которые имеют неправильную форму и обычно обладают максимальной длиной более, примерно, 50 мкм, но часто более, примерно, 200 мкм. Толщина хлопьев обычно больше, примерно, 100 нм, но может быть и большей - около 1 мкм. Таким образом, минимальное аспектное отношение хлопьев обычно превышает примерно 50. Аспектное отношение может быть больше, примерно, 100 и иногда - больше, примерно, 1000. Напротив, случайные частицы стекла, вообще, характеризуются малым аспектным отношением, меньше, примерно, 3. Следовательно, частицы, образующиеся вследствие расслоения, при наблюдении в микроскоп можно отличить от случайных частиц на основании аспектного отношения. К другим распространенным не стеклянным частицам относятся волоски, волокна, металлические частицы, пластиковые частицы и другие загрязняющие примеси, исключаемые во время осмотра. Оценку результатов можно выполнить посредством оценки внутренних областей испытываемых контейнеров. При наблюдении отмечается очевидная поверхностная коррозия/точечная коррозия/отделение хлопьев, как описано в статье «Nondestructive Detection of Glass Vial Inner Surface Morphology with Differential Interference Contrast Microscopy» (Непразрушающий способ определения морфологии внутренней поверхности стеклянного пузырька при помощи дифференциальной микроскопии по методу интерференционного контраста) из Journal of Pharmaceutical

Sciences 101(4), 2012, pp 1378-1384.

[illegible]

среднем наличием менее, чем 1 стеклянной частицы с минимальной длиной примерно 50 мкм и аспектным отношением более, чем примерно 50 в серии после ускоренного испытания на расслоение, рассматриваются как имеющие коэффициент расслоения 1. В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, серии  
 5 стеклянных контейнеров, которые характеризуются наличием 0 стеклянных частиц с минимальной длиной примерно 50 мкм и аспектным отношением более, чем примерно 50 в серии после ускоренного испытания на расслоение, рассматриваются как имеющие коэффициент расслоения 0. Следовательно, следует понимать, что чем ниже коэффициент расслоения, тем выше стойкость стеклянного контейнера к расслоению. В вариантах  
 10 осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, стеклянные контейнеры, имеют коэффициент расслоения 10 или менее (например, коэффициент расслоения 3, 2, 1 или 0).

Стеклянные контейнеры, характеризующиеся параметрами, описанными выше (т.е. гомогенный состав по внутренней поверхности и по толщине, а также стойкость к  
 15 расслоению), получают путем формования стеклянных контейнеров из композиций стекла, в которых компоненты композиции стекла образуют частицы с относительно низким давлением паров (т.е. частицы с низкой летучестью) при температурах, необходимых для повторного формования стеклянных контейнеров из исходных изделий до заданной формы контейнера. Поскольку эти компоненты образуют частицы с  
 20 относительно низким давлением паров при температурах повторного формования, они с меньшей вероятностью улетучиваются и испаряются с поверхностей стекла, тем самым, изготавливается стеклянный контейнер с композиционно гомогенной поверхностью во всей внутренней части стеклянного контейнера и по толщине стеклянного контейнера.

Помимо того, что стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, являются химически стойкими и стойкими к разложению в соответствии со стандартом  
 25 DIN 12116, стандартом ISO 695, стандартом ISO 719 и стандартом ISO 720 и обладают повышенной стойкостью к расслоению, стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, также имеют теплостойкое покрытие, которое повышает  
 30 стойкость стеклянного контейнера к фрикционному разрушению. Это покрытие является термостабильным при повышенной температуре и, по этой причине, пригодно для использования в упаковке для фармацевтических препаратов, которую перед наполнением подвергают обработке при повышенной температуре.

Обратимся к фиг. 1 и 4; теплостойкое покрытие 120 расположено на наружной  
 35 поверхности 106 стеклянного контейнера 100. В некоторых вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие может включать слой 180 связывающего агента, находящийся в непосредственном контакте с наружной поверхностью 106 стеклянного контейнера 100, и может дополнительно включать слой 170 с низким коэффициентом трения, находящийся в непосредственном контакте со слоем 180 связывающего агента.  
 40 Однако следует понимать, что в некоторых вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие 120 может не включать слой 180 связывающего агента, и слой 170 с низким коэффициентом трения и может находиться в непосредственном контакте с наружной поверхностью 106 стеклянного контейнера 100. В некоторых вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие 120 представляет собой покрытие,  
 45 описанное в заявке на патент США № 13/780740, поданной 28 февраля 2013 г. и озаглавленной «Glass Articles with Low Friction Coatings» (Стеклянные изделия с покрытиями с низким коэффициентом трения), во всей полноте включаемой в настоящий документ путем ссылки.

В общем смысле, теплостойкое покрытие может быть нанесено на поверхность стеклянного изделия, такого как контейнер, которое может быть использовано в качестве упаковки фармацевтических препаратов. Теплостойкое покрытие может придавать стеклянному изделию с этим покрытием благоприятные свойства, такие как уменьшенный коэффициент трения и большая стойкость к разрушению. Уменьшенный коэффициент трения может вносить вклад в увеличение прочности и долговечности стеклянного изделия посредством уменьшения фрикционного разрушения стекла. Кроме того, теплостойкое покрытие может поддерживать указанные выше повышенную прочность и долговечность после воздействия повышенной температуры и других условий, таких как условия, имеющие место на стадиях упаковки и предварительной упаковки, используемых в ходе упаковки фармацевтических препаратов, такие как, например, депирогенизация, автоклавирование и т.п. Следовательно, теплостойкие покрытия и стеклянные изделия с теплостойкими покрытиями являются термостабильными.

Вообще, теплостойкое покрытие может включать связывающий агент, такой как силан, и полимерную химическую композицию, такую как полиимид. В некоторых вариантах осуществления изобретения связывающий агент может представлять собой слой связывающего агента, расположенный на поверхности стеклянного изделия, а полимерная химическая композиция может представлять собой слой с низким коэффициентом трения, расположенный на слое связывающего агента. Следовательно, следует понимать, что слой с низким коэффициентом трения включает полимерную химическую композицию. В других вариантах осуществления изобретения связывающий агент и полимерная химическая композиция могут быть смешаны и представлять собой единый слой, образующий теплостойкое покрытие.

На фиг. 1 схематично показано поперечное сечение стеклянного контейнера 100 с теплостойким покрытием 120. Теплостойкое покрытие 120 размещено, по меньшей мере, на части наружной поверхности 106 стеклянной основы 102. В некоторых вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие может быть нанесено, по существу, на всю наружную поверхность 106 стеклянной основы 102. Теплостойкое покрытие 120 имеет наружную поверхность 122 и поверхность 124 контакта со стеклянной основой на границе раздела между стеклянной основой 102 и теплостойким покрытием 120. Теплостойкое покрытие 120 может быть связано со стеклянной основой 102 на наружной поверхности 106.

Теперь обратимся к фиг. 1 и 4; в одном из вариантов осуществления изобретения теплостойкое покрытие 120 имеет двухслойную структуру. На фиг. 4 показано поперечное сечение стеклянного контейнера 100, где теплостойкое покрытие включает слой 170 с низким коэффициентом трения и слой 180 связывающего агента. Полимерная химическая композиция может находиться в слое 170 с низким коэффициентом трения, связывающий агент может находиться в слое 180 связывающего агента. Слой 180 связывающего агента может находиться в непосредственном контакте с наружной поверхностью 106 стенки 110. Слой 170 с низким коэффициентом трения может находиться в непосредственном контакте со слоем 180 связывающего агента и может образовывать наружную поверхность 122 теплостойкого покрытия 120. В некоторых вариантах осуществления изобретения слой 180 связывающего агента связан со стенкой 110, а слой 170 с низким коэффициентом трения связан со слоем 180 связывающего агента на границе раздела. Однако следует понимать, что в некоторых вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие 120 может не содержать связывающий агент, и полимерная химическая композиция может быть расположена

в виде слоя 170 с низким коэффициентом трения в непосредственном контакте с наружной поверхностью 106 стенки 110. В другом варианте осуществления изобретения полимерная химическая композиция и связывающий агент могут быть, по существу, смешаны в одном слое. В некоторых других вариантах осуществления изобретения

5 слой с низким коэффициентом трения может быть расположен поверх слоя связывающего агента, что означает, что слой 170 с низким коэффициентом трения является наружным слоем относительно слоя 180 связывающего агента и стенки 110

10 стеклянного контейнера 100. В контексте настоящего документа указание, что первый слой, расположен «поверх» второго слоя, означает, что первый слой может находиться в непосредственном контакте со вторым слоем или быть отделен от второго слоя, например, третьим слоем, расположенным между первым и вторым слоями.

Теперь обратимся к фиг. 5; в одном из вариантов осуществления изобретения теплостойкое покрытие 120 может дополнительно включать граничный слой 190, расположенный между слоем 180 связывающего агента и слоем 170 с низким

15 коэффициентом трения. Граничный слой 190 может включать одну или несколько химических композиций слоя 170 с низким коэффициентом трения, связанных с одной или несколькими химическими композициями слоя 180 связывающего агента. В этом варианте осуществления изобретения поверхность раздела слоя связывающего агента и слоя с низким коэффициентом трения образует граничный слой 190, в котором

20 происходит связывание полимерной химической композиции и связывающего агента. Однако следует понимать, что в некоторых вариантах осуществления изобретения заметный слой на границе раздела слоя 180 связывающего агента и слоя 170 с низким коэффициентом трения, где полимер и связывающий агент образуют химические связи друг с другом, как описано выше со ссылкой на фиг. 4, может отсутствовать.

25 Теплостойкое покрытие 120, нанесенное на стеклянную основу 102 может иметь толщину менее, примерно, 100 мкм или даже меньшую или равную примерно 1 мкм. В некоторых вариантах осуществления изобретения толщина теплостойкого покрытия 120 может быть меньше или равна примерно 100 нм. В других вариантах осуществления изобретения толщина теплостойкого покрытия 120 может быть меньше примерно 90

30 нм, меньше примерно 80 нм, меньше примерно 70 нм, меньше примерно 60 нм, меньше примерно 50 нм или даже меньше примерно 25 нм. В некоторых вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие 120 может не иметь однородную толщину на всей стеклянной основе. Например, стеклянный контейнер 100 может иметь в некоторых областях более толстое теплостойкое покрытие 120 из-за способа

35 приведения стеклянной основы 102 в контакт с одним или несколькими растворами покрытий, которые образуют теплостойкое покрытие 120. В некоторых вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие 120 может иметь неоднородную толщину. Например, толщина покрытия может изменяться в разных областях

40 стеклянного контейнера, благодаря чему может усиливаться защита в определенной области.

В тех вариантах осуществления изобретения, где имеется, по меньшей мере, два слоя, таких как слой 170 с низким коэффициентом трения, граничный слой 190 и/или слой 180 связывающего агента, каждый слой может иметь толщину меньше примерно 100 мкм или даже меньшую или равную примерно 1 мкм. В некоторых вариантах

45 осуществления изобретения толщина каждого слоя может быть меньше или равна примерно 100 нм. В других вариантах осуществления изобретения каждый слой может иметь толщину меньше, чем примерно 90 нм, меньше, чем примерно 80 нм, меньше, чем примерно 70 нм, меньше, чем примерно 60 нм, меньше, чем примерно 50 нм или

даже меньше, чем примерно 25 нм.

Как указано в настоящем документе, в некоторых вариантах осуществления изобретения теплоустойчивое покрытие 120 включает связывающий агент. Связывающий агент может улучшать сцепление или связывание полимерной химической композиции со стеклянной основой 102 и, вообще, расположено между стеклянной основой 102 и полимерной химической композицией или смешано с полимерной химической композицией. Сцепление в настоящем контексте относится к прочности сцепления или связывания теплоустойчивого покрытия, нанесенного на стеклянный контейнер до или после некоторой обработки, такой как термическая обработка. Термическая обработка включает, помимо прочего, автоклавирование, депирогенизацию, лиофилизацию и т.п.

В одном из вариантов осуществления изобретения связывающий агент может включать, по меньшей мере, одну силановую химическую композицию. В настоящем контексте «силановая» химическая композиция представляет собой любую химическую композицию, содержащую силановый фрагмент, включая функциональные органосиланы, а также силанолы, образуемые из силанов в водных растворах. Силановая химическая композиция связывающего агента может быть ароматической или алифатической. В некоторых вариантах осуществления изобретения, по меньшей мере, одна силановая химическая композиция может содержать аминовый фрагмент, такой как фрагмент первичного амина или фрагмент вторичного амина. Кроме того, связывающий агент может содержать гидролизаты и/или олигомеры таких силанов, такие как одна или несколько силсесквиоксановых химических композиций, образуемых из одной или нескольких силановых химических композиций. Силсесквиоксановые химические композиции могут иметь полную структуру «клетки», частичную структуру «клетки» или не иметь структуру «клетки».

Связывающий агент может включать любое число различных химических композиций, например, одну химическую композицию, две химических композиции или более двух различных химических композиций, включая олигомеры, образуемые из нескольких мономерных химических композиций. В одном из вариантов осуществления изобретения связывающий агент может включать, по меньшей мере, одно из следующего: (1) первую силановую химическую композицию, ее гидролизат или ее олигомер, и (2) химическую композицию, образованную путем олигомеризации, по меньшей мере, первой силановой химической композиции и второй силановой химической композиции. В другом варианте осуществления изобретения связывающий агент включает первый и второй силан. В настоящем контексте «первая» силановая химическая композиция и «вторая» силановая химическая композиция представляют собой силаны с разным химическим составом. Первая силановая химическая композиция может быть ароматической или алифатической химической композицией, необязательно, может включать аминовый фрагмент и, необязательно, может представлять собой алкоксисилан. Точно так же, вторая силановая химическая композиция может быть ароматической или алифатической химической композицией, необязательно, может включать аминовый фрагмент и, необязательно, может представлять собой алкоксисилан.

Например, в одном из вариантов осуществления изобретения только одна силановая химическая композиция наносится в качестве связывающего агента. В таком варианте осуществления изобретения связывающий агент может включать силановую химическую композицию, ее гидролизат или ее олигомер.

В другом варианте осуществления изобретения в качестве связывающего агента может быть нанесено множество силановых химических композиций. В таком варианте осуществления изобретения связывающий агент может включать, по меньшей мере,

одно из следующего: (1) смесь первой силановой химической композиции и второй силановой химической композиции, и (2) химическую композицию, образованную путем олигомеризации, по меньшей мере, первой силановой химической композиции и второй силановой химической композиции.

5 В отношении описанных выше вариантов осуществления изобретения, первая силановая химическая композиция, вторая силановая химическая композиция или обе эти композиции могут быть ароматическими химическими композициями. В настоящем контексте ароматическая химическая композиция включает одно или несколько  
10 шестичленных колец, характерных для бензольного ряда и соответствующих органических соединений. Ароматическая силановая химическая композиция может представлять собой алкоксисилан, такой как, помимо прочего, диалкоксисилановая химическая композиция, ее гидролизат или ее олигомер, или триалкоксисилановая химическая композиция ее гидролизат или ее олигомер. В некоторых вариантах осуществления изобретения ароматический силан может включать аминовый фрагмент  
15 и может представлять собой алкоксисилан, включающий аминовый фрагмент. В другом варианте осуществления изобретения ароматическая силановая химическая композиция может представлять собой ароматическую алкоксисилановую химическую композицию, ароматическую ацилоксисилановую химическую композицию, ароматическую галоген-силановую химическую композицию или ароматическую аminosилановую химическую  
20 композицию. В другом варианте осуществления изобретения ароматическая силановая химическая композиция может быть выбрана из группы, состоящей из аминофенил, 3-(м-аминофеноксипропил, н-фениламинопропил или (хлорметил)фенил замещенных алкокси-, ацилокси-, галоген- или аminosиланов. Например, ароматический алкоксисилан может представлять собой, помимо прочего, аминофенилтриметоксисилан  
25 (иногда именуемый «A<sub>Ph</sub>TMS»), аминофенилдиметоксисилан, аминофенилтриэтоксисилан, аминофенилдиэтоксисилан, 3-(м-аминофеноксипропилтриметоксисилан, 3-(м-аминофеноксипропилдиметоксисилан, 3-(м-аминофеноксипропилтриэтоксисилан, 3-(м-аминофеноксипропилдиэтоксисилан, н-фениламинопропилтриметоксисилан, н-фениламинопропилдиметоксисилан, н-фениламинопропилтриэтоксисилан, н-фениламинопропилдиэтоксисилан, их гидролизаты или их олигомеризованные химические композиции. В одном примерном варианте осуществления изобретения ароматическая силановая химическая композиция может представлять собой аминофенилтриметоксисилан.

В отношении описанных выше вариантов осуществления изобретения, первая  
35 силановая химическая композиция, вторая силановая химическая композиция или обе эти композиции могут быть алифатическими химическими композициями. В настоящем контексте алифатическая химическая композиция является неароматической, такой как химическая композиция с открытой цепью, например, помимо прочего, как алканы, алкены или алкины. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения  
40 связывающий агент может включать химическую композицию, которая представляет собой алкоксисилан, и может быть алифатическим алкоксисиланом, таким как, помимо прочего, диалкоксисилановая химическая композиция, ее гидролизат или ее олигомер, или триалкоксисилановая химическая композиция ее гидролизат или ее олигомер. В некоторых вариантах осуществления изобретения алифатический силан может включать  
45 аминовый фрагмент и может представлять собой алкоксисилан, включающий аминовый фрагмент, такой как аминоалкилтриалкоксисилан. В одном из вариантов осуществления изобретения алифатическая силановая композиция может быть выбрана из группы, состоящей из 3-аминопропил, н-(2-аминоэтил)-3-аминопропил, винил, метил, н-

фениламинопропил, (н-фениламино)метил, н-(2-винилбензиламиноэтил)-3-аминопропил замещенных алкокси-, ацилокси-, галоген- или аминосиланов, их гидролизатов или их олигомеров. Аминоалкилтриалкоксисиланы включают, помимо прочего, 3-аминопропилтриметоксисилан (иногда именуемый «GAPS»), 3-аминопропилдиметоксисилан, 3-аминопропилтриэтоксисилан, 3-аминопропилдиэтоксисилан, н-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан, н-(2-аминоэтил)-3-аминопропилдиметоксисилан, н-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриэтоксисилан, н-(2-аминоэтил)-3-аминопропилдиэтоксисилан, их гидролизаты и их олигомеризованные химические композиции. В других вариантах осуществления изобретения алифатическая алкоксисилановая химическая композиция может не содержать аминовый фрагмент, например, как алкилтриалкоксисилан или алкилбиалкоксисилан. Такие алкилтриалкоксисиланы или алкилбиалкоксисиланы включают, помимо прочего, винилтриметоксисилан, винилдиметоксисилан, винилтриэтоксисилан, винилдиэтоксисилан, метилтриметоксисилан, метилдиметоксисилан, метилтриэтоксисилан, метилдиэтоксисилан, их гидролизаты и их олигомеризованные химические композиции. В примерном варианте осуществления изобретения алифатическая силановая химическая композиция представляет собой 3-аминопропилтриметоксисилан.

Было обнаружено, что составление связывающего агента из сочетания различных химических композиций, в частности, сочетаний силановых химических композиций, может улучшить термостабильность теплостойкого покрытия 120. Например, было обнаружено, что сочетание ароматических силанов и алифатических силанов, таких как описанные выше, улучшает термостабильность теплостойкого покрытия и, тем самым, позволяет получить покрытие, которое сохраняет свои механические свойства, такие как коэффициент трения и адгезионные параметры, после термической обработки при повышенной температуре. Следовательно, в одном из вариантов осуществления изобретения связывающий агент включает сочетание ароматических и алифатических силанов. В таких вариантах осуществления изобретения отношение количества алифатических силанов в количестве ароматических силанов (алифатические: ароматические) может составлять от примерно 1:3 до примерно 1:0,2. Если связывающий агент содержит две или более химических композиции, таких как, по меньшей мере, алифатический силан и ароматические силан, весовое отношение двух химических композиций может быть любым отношением, таким как весовое отношение первой силановой химической композиции ко второй силановой химической композиции (первый силан:второй силан) от примерно 0,1:1 до примерно 10:1. Например, в некоторых вариантах осуществления изобретения это отношение может составлять от 0,5:1 до примерно 2:1, например, 2:1, 1:1, 0,5:1. В некоторых вариантах осуществления изобретения связывающий агент может включать сочетание множества алифатических силанов и/или множества ароматических силанов, которые могут быть нанесены на стеклянный контейнер за одну или несколько стадий с органическими или неорганическими наполнителями или без них. В некоторых вариантах осуществления изобретения связывающий агент содержит олигомеры, такие как силсесквиоксаны, образованные и из алифатических, и из ароматических силанов.

В примерном варианте осуществления изобретения первая силановая химическая композиция является ароматической силановой химической композицией, а вторая силановая химическая композиция является алифатической силановой химической композицией. В примерном варианте осуществления изобретения первая силановая химическая композиция является ароматической алкоксисилановой химической

композицией, содержащей, по меньшей мере, один аминовый фрагмент, и вторая  
 5      силановая химическая композиция является алкиатической алкоксисилановой  
 химической композицией, содержащей, по меньшей мере, один аминовый фрагмент. В  
 другом примерном варианте осуществления изобретения связывающий агент включает  
 10      олигомер одной или нескольких силановых химических композиций, при этом, олигомер  
 представляет собой силсесквиоксановую химическую композицию, и по меньшей мере,  
 одна из силановых химических композиций включает, по меньшей мере, один  
 ароматический фрагмент и, по меньшей мере, один аминовый фрагмент. В одном  
 конкретном примерном варианте осуществления изобретения первая силановая  
 15      химическая композиция представляет собой аминифенилтриметоксисилан, а вторая  
 силановая химическая композиция представляет собой 3-аминопропилтриметоксисилан.  
 Отношение ароматического силана к алифатическому силану может составлять около  
 1:1. В другом конкретном примерном варианте осуществления изобретения  
 связывающий агент включает олигомер, образованный из аминифенилтриметокси- и  
 20      3-аминопропилтриметокси-. В другом варианте осуществления изобретения  
 связывающий агент может включать и смесь аминифенилтриметокси- и 3-  
 аминопропилтриметокси-, и олигомеры, образованные из них.

В другом варианте осуществления изобретения связывающий агент может включать  
 химическую композицию, представляющую собой аминоалкилсилсесквиоксан. В одном  
 25      из вариантов осуществления изобретения связывающий агент включает олигомер  
 аминоалкилсилсесквиоксана (APS) (серийно выпускаемый в виде водного раствора  
 компанией Gelest).

В одном из вариантов осуществления изобретения ароматическая силановая  
 химическая композиция представляет собой хлорсилановую химическую композицию.

В другом варианте осуществления изобретения связывающий агент может включать  
 30      химическую композицию, которая является гидролизованным аналогом  
 аминоалкоксисиланов, такую как, помимо прочего, (3-аминопропил)силантриол, н-(2-  
 аминоэтил)-3-аминопропилсилантриол и/или их смеси.

В другом варианте осуществления изобретения связывающий агент может  
 35      представлять собой неорганический материал, такой как металлическая и/или  
 керамическая пленка. К не имеющим ограничительного характера неорганическим  
 материалам, используемым в качестве связывающего агента, относятся титанаты,  
 цирконаты, олово, титан и/или их оксиды.

В одном из вариантов осуществления изобретения связывающий агент нанесено на  
 40      наружную поверхность 106 стеклянной основы 102 путем приведения ее в контакт с  
 разбавленным связывающим агентом при помощи процесса погружения. При нанесении  
 на стеклянную основу 102 связывающий агент может быть смешан в растворителе. В  
 другом варианте осуществления изобретения связывающий агент нанесен на стеклянную  
 основу 102 путем разбрызгивания или другим приемлемым способом. Стеклянная  
 45      основа 102 со связывающим агентом затем может быть высушена при примерно 120°C  
 за примерно 15 мин или при любой другой температуре и за другое время, достаточные  
 для адекватного высвобождения воды и/или других органических растворителей,  
 присутствующих на наружной поверхности 106 стенки 110.

Как показано на фиг. 4, в одном из вариантов осуществления изобретения  
 50      связывающий агент расположен на стеклянном контейнере в виде слоя 180  
 связывающего агента и нанесен в форме раствора, содержащего примерно 0,5% вес.  
 первого силана и примерно 0,5% вес. второго силана (всего 1% вес. силана), смешанных,  
 по меньшей мере, с одним из следующего: водой и органическим растворителем, таким

как, помимо прочего, метанол. Однако следует понимать, что общая концентрация силана в растворе может быть больше или меньше примерно 1% вес., например, от примерно 0,1% вес. до примерно 10% вес., от примерно 0,3% вес. до примерно 5,0% вес., от примерно 0,2% вес. до примерно 2,0% вес. Например, в одном из вариантов осуществления изобретения весовое отношение органического растворителя к воде (органический растворитель:вода) может быть от примерно 90:10 до примерно 10:90, а в одном из вариантов осуществления изобретения может составлять около 75:25. Весовое отношение силана к растворителю может влиять на толщину слоя связывающего агента, при этом, при повышенном процентном содержании силановой химической композиции в растворе связывающего агента толщина слоя 180 связывающего агента может увеличиваться. Однако следует понимать, что на толщину слоя 180 связывающего агента могут влиять различные переменные, такие как, помимо прочего, особенности процесса нанесения покрытия погружением, например, скорость вынимания из ванны. Например, при большей скорости вынимания может образовываться более тонкий слой 180 связывающего агента.

В другом варианте осуществления изобретения слой 180 связывающего агента может быть нанесен в форме раствора, содержащего 0,1% об. выпускаемого серийно олигомера аминопропилсилесквioxсана. Могут быть использованы растворы слоя связывающего агента с другими концентрациями, включая, помимо прочего, растворы с концентрацией 0,01-10,0% об. олигомера аминопропилсилесквioxсана.

Как указано в настоящем документе, слой с низким коэффициентом трения теплостойкого покрытия, включает полимерную химическую композицию. Полимерная химическая композиция может представлять собой термостабильный полимер или смесь полимеров, таких как, помимо прочего, полиимиды, полибензимидазолы, полисульфоны, полиэфирэфиркетоны, полиэфиримиды, полиамиды, полифенилы, полибензотиазолы, полибензоксазолы, полибистиазолы и полиароматические гетероциклические полимеры с органическими или неорганическими наполнителями или без них. Полимерная химическая композиция может быть образована из других термостабильных полимеров, таких как полимеры, которые не разлагаются при температуре в диапазоне от 200°C до 400°C, включая 250°C, 300°C и 350°C. Эти полимеры могут быть нанесены со связывающим агентом или без него.

В одном из вариантов осуществления изобретения полимерная химическая композиция является полиимидной химической композицией. Если теплостойкое покрытие 120 включает полиимид, полиимидная композиция может быть получена из полиаминовой кислоты, которая получена в растворе путем полимеризации мономеров. Одной из таких полиаминовых кислот является Novastrat® 800 (серийно выпускается NeXolve). На стадии отверждения полиаминовая кислота имидируется с образованием полиимида. Полиаминовая кислота может быть получена по реакции диаминового мономера, такого как диамин, и ангидридного мономера, такого как диангидрид. В настоящем контексте полиимидные мономеры описаны как диаминовые мономеры и диангидридные мономеры. Однако следует понимать, что хотя диаминовый мономер включает два аминовых фрагмента, в последующем описании в качестве диаминового мономера считается пригодным любой мономер, включающий, по меньшей мере, два аминовых фрагмента. Точно так же, следует понимать, что хотя диангидридный мономер включает два ангидридных фрагмента, в последующем описании в качестве диангидридного мономера считается пригодным любой мономер, включающий, по меньшей мере, два ангидридных фрагмента. В результате реакции между ангидридными фрагментами ангидридного мономера и аминовыми фрагментами диаминового

мономера образуется полиаминовая кислота. Следовательно, в настоящем контексте полиимидная химическая композиция, которая получена путем полимеризации определенных мономеров, относится к полиимиду, который образуется после имидирования полиаминовой кислоты, полученной из этих указанных мономеров. Как правило, молярное отношение всех ангидридных мономеров и диаминовых мономеров может составлять около 1:1. Хотя полиимид может быть получен только из двух различных химических композиций (одного ангидридного мономера и одного диаминового мономера), может быть полимеризован с образованием полиимида, по меньшей мере, один ангидридный мономер и, по меньшей мере, один диаминовый мономер. Например, один ангидридный мономер может быть полимеризован с двумя различными диаминовыми мономерами. Может быть использовано любое количество сочетаний мономерных фрагментов. Кроме того, отношение одного ангидридного мономера к другому ангидриднему мономеру или одного или нескольких диаминовых мономеров к отличному диаминовому мономеру может иметь любую величину, например, от примерно 1:0,1 до 0,1:1, как то около 1:9, 1:4, 3:7, 2:3, 1:1, 3:2, 7:3, 4:1 или 1:9.

Ангидридный мономер из которого, наряду с диаминовым мономером, образован полиимид, может включать любой ангидридный мономер. В одном из вариантов осуществления изобретения ангидридный мономер включает бензофеноновую структуру.

В одном примерном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, одним ангидридным мономером, из которого образован полиимид, может являться диангидрид бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты. В других вариантах осуществления изобретения диаминовый мономер может иметь антраценовую структуру, фенантреновую структуру, пиреновую структуру или пентаценовую структуру, включая замещенные варианты указанных выше диангидридов.

Диаминовый мономер, из которого, наряду с ангидридным мономером, образован полиимид, может включать любой диаминовый мономер. В одном из вариантов осуществления изобретения диаминовый мономер включает, по меньшей мере, один фрагмент с ароматическим кольцом. На фиг. 6 и 7 показаны примеры диаминовых мономеров, которые, наряду с одним или несколькими подобранными ангидридными мономерами, могут образовывать полиимид, составляющий полимерную химическую композицию. Диаминовый мономер может включать два ароматических кольца, соединенных одной или несколькими углеродными молекулами, как показано на фиг. 6, при этом, R на фиг. 7 соответствует алкильному фрагменту, включающему один или несколько атомов углерода. В качестве альтернативы, диаминовый мономер может включать два ароматических кольца, непосредственно соединенных друг с другом и не разделенных, по меньшей мере, одним атомом углерода, как показано на фиг. 7. Диаминовый мономер может включать один или несколько алкильных фрагментов, обозначенных на фиг. 6 и 7 как R' и R''. Например, R' и R'' на фиг. 6 и 7 могут означать алкильный фрагмент, такой как метил, этил, пропил или бутил, соединенный с одним или несколькими фрагментами с ароматическим кольцом. Например, диаминовый мономер может включать два фрагмента с ароматическим кольцом, при этом, с каждым фрагментом с ароматическим кольцом соединен алкильный фрагмент, и с тем же фрагментом с ароматическим кольцом соединен смежный аминовый фрагмент. Следует понимать, что R' и R'' на фиг. 6 и 7 могут быть одним и тем же химическим фрагментом или разными химическими фрагментами. В качестве альтернативы, R' и/или R'' на фиг. 6 и 7 могут вообще не означать никаких атомов.

Полиимид могут образовывать две различные химические композиции. В одном из

вариантов осуществления изобретения первый диаминовый мономер включает два ароматических кольца, непосредственно соединенных друг с другом и не разделенных связующей углеродной молекулой, а второй диаминовый мономер включает два ароматических кольца, которые соединены, по меньшей мере, одной углеродной молекулой, связывающей эти два фрагмента с ароматическим кольцом. В одном  
 5 примерном варианте осуществления изобретения первый диаминовый мономер, второй диаминовый мономер и ангидридный мономер присутствуют в молярном отношении (первый диаминовый мономер:второй диаминовый мономер:ангидридный мономер) примерно 0,465:0,035:0,5. Однако отношение первого диаминового мономера и второго  
 10 диаминового мономера может изменяться в диапазоне от примерно 0,01:0,49 до примерно 0,40:0,10, тогда как соотношение с ангидридным мономером остается равным примерно 0,5.

В одном из вариантов осуществления изобретения полиимидная композиция получена путем полимеризации, по меньшей мере, первого диаминового мономера, второго  
 15 диаминового мономера и ангидридного мономера, при этом, первый и второй диаминовые мономеры представляют собой разные химические композиции. В одном из вариантов осуществления изобретения ангидридный мономер представляет собой бензофенон, первый диаминовый мономер включает два ароматических кольца, непосредственно соединенных друг с другом, а второй диаминовый мономер включает  
 20 два ароматических кольца, соединенных друг с другом, по меньшей мере, одной углеродной молекулой, связывающей первое и второе ароматические кольца. Первый диаминовый мономер, второй диаминовый мономер и ангидридный мономер могут присутствовать в молярном отношении (первый диаминовый мономер:второй диаминовый мономер:ангидридный мономер) примерно 0,465:0,035:0,5.

В примерном варианте осуществления изобретения первый диаминовый мономер представляет собой орто-толидин, второй диаминовый мономер представляет собой 4,4'-метилден-бис(2-метиланилин), ангидридный мономер представляет собой диангидрид бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты. Первый диаминовый мономер, второй  
 25 диаминовый мономер и ангидридный мономер могут присутствовать в молярном отношении (первый диаминовый мономер:второй диаминовый мономер:ангидридный мономер) примерно 0,465:0,035:0,5.  
 30

В некоторых вариантах осуществления изобретения полиимид может быть получен путем полимеризации одного или нескольких соединений из следующих: диангидрид бицикло[2.2.1]гептан-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты, 1,2:3,4-диангидрид циклопентан-  
 35 1,2,3,4-тетракарбоновой кислоты, диангидрид бицикло[2.2.2]октан-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты, 2,3:6,7-диангидрид 4ArH,8AcH-декагидро-1t,4t:5c,8c-диметанонфтален-2t,3t,6c,7c-тетракарбоновой кислоты, 2,3:6,7-диангидрид 2c,3c,6c,7c-тетракарбоновой кислоты, 2,3:5,5-диангидрид 5-эндокарбоксиметилбицикло[2.2.1]гептан-2-экзо,3-экзо,5-экзо-трикарбоновой кислоты, ангидрид 5-(2,5-диоксотетрагидро-  
 40 3-фуранил)-3-метил-3-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты, изомеры бис(аминометил) [2.2.1]гептана или 4,4'-метилден-бис(2-метиланилин)а, пиромеллитовый диангидрид (PMDA), 3,3',4,4'-бифенилдиангидрид (4,4'-BPDA), 3,3',4,4'-бензофеноновый диангидрид (4,4'-BTDA) 3,3',4,4'-оксидифталевый ангидрид (4,4'-ODPA), 1,4-бис(3,4-дикарбоксилфеноксид)бензоловый диангидрид (4,4'-HQDPA), 1,3-бис(2,3-  
 45 дикарбоксилфеноксид)бензоловый диангидрид (3,3'-HQDPA), 4,4'-бис(3,4-дикарбоксилфеноксид)бензоловый диангидрид (3,3'-HQDPA), 4,4'-бис(3,4-дикарбоксилфеноксид)бензоловый диангидрид (3,3'-HQDPA), 4,4'-(2,2,2-трифтор-1-пентафторфенил)этилендиен)дифталевый диангидрид (3FDA), 4,4'-оксидианилин (ODA), м-фенилендиамин (MPD), п-фенилендиамин (PPD), м-толуолдиамин

(TDA), 1,4-бис(4-аминофенокс)бензол (1,4,4-APB), 3,3'-(м-фениленбис(окси))дианилин (APB), 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан (DMMDA), 2,2'-бис(4-(4-аминофенокс)фенил)пропан (BAPP), 1,4-циклогександиамин-2,2'-бис[4-(4-аминофенокс)фенил]гексафторизопропилиден (4-BDAF), 6-амино-1-(4'-аминофенил)-1,3,3-триметилиндан (DAPI), малеиновый ангидрид (МА), цитраконовый ангидрид (СА), надикангидрид (НА), ангидрид 4-(фенилэтинил)-1,2-бензендикарбоновой кислоты (PEPA), 4,4'-диаминобензанилид (DABA), 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевый ангидрид (6-FDA), пиромеллитовый диангидрид, диангидрид бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты, диангидрид 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты, 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевый ангидрид, диангидрид перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты, 4,4'-оксидифталевый ангидрид, 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевый ангидрид, 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокс)бис(фталевый ангидрид), диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, диангидрид 2,3,6,7-нафталинтетракарбоновой кислоты, а также материалы, описанные в патенте США № 7619042, патенте США № 8053492, патенте США № 4880895, патенте США № 6232428, патенте США № 4595548, публикации WO № 2007/016516, патентной публикации США № 2008/0214777, патенте США № 6444783, патенте США № 6277950 и патенте США № 4680373. На фиг. 8 показана химическая структура некоторых пригодных мономеров, которые могут быть использованы для создания полиимидного покрытия, наносимого на стеклянную основу 102. В другом варианте осуществления изобретения раствор полиаминовой кислоты, из которого получают полиимид, может содержать поли(пиромеллитовый диангидрид-со-4,4'-оксидианилин)аминовую кислоту (серийно выпускаемую фирмой Aldrich).

В другом варианте осуществления изобретения полимерная химическая композиция может содержать фторполимер. Фторполимер может представлять собой сополимер, в котором оба мономера сильно фторированы. Некоторые из мономеров фторполимера могут представлять собой фторэтилен. В одном из вариантов осуществления изобретения полимерная химическая композиция содержит аморфный фторполимер, такой как, помимо прочего, Teflon AF (серийно выпускаемый фирмой DuPont). В другом варианте осуществления изобретения полимерная химическая композиция содержит частицы перфторалкокси смолы (PFA), такие как, помимо прочего, Teflon PFA TE-7224 (серийно выпускаемый фирмой DuPont).

В другом варианте осуществления изобретения полимерная химическая композиция может включать силиконовую смолу. Силиконовая смола может являться сильно разветвленным 3-мерным полимером, образованным разветвленными олигосилоксанами со структурой типа «клетки» общей формулы  $R_nSi(X)_mO_y$ , где R означает нереакционноспособный заместитель, обычно метил или фенил, а X означает OH или H. Без связи с определенной теорией полагают, что отверждение смолы происходит посредством реакции конденсации фрагментов Si-OH с образованием связей Si-O-Si. Силиконовая смола может иметь, по меньшей мере, одно из четырех возможных функциональных силоксановых мономерных звеньев, к которым относятся М-смолы, D-смолы, Т-смолы и Q-смолы, при этом, М-смолы - это смолы общей формулы  $R_3SiO$ , D-смолы - это смолы общей формулы  $R_2SiO_2$ , Т-смолы - это смолы общей формулы  $RSiO_3$ , Q-смолы - это смолы общей формулы  $SiO_4$  (плавленый кварц). В некоторых вариантах осуществления изобретения смолы изготовлены из звеньев D и Т (DT-смолы) или из М и Q (MQ-смолы). В других вариантах осуществления изобретения также использованы другие сочетания (MDT, MTQ, QDT).

В одном из вариантов осуществления изобретения полимерная химическая композиция содержит фенилметилсиликоновые смолы из-за их более высокой термостабильности по сравнению с метил- или фенилсиликоновыми смолами. Отношение количества фенильных фрагментов к количеству метильных фрагментов в силиконовых смолах в полимерной химической композиции может варьироваться. В одном из вариантов осуществления изобретения отношение фенила к метилу составляет около 1,2. В другом варианте осуществления изобретения отношение фенила к метилу составляет около 0,84. В других вариантах осуществления изобретения отношение фенильных фрагментов к метильным фрагментам может быть около 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,3, 1,4, или 1,5. В одном варианте осуществления изобретения силиконовая смола представляет собой DC 255 (серийно выпускаемая компанией Dow Corning). В другом варианте осуществления изобретения силиконовая смола представляет собой DC 806A (серийно выпускаемая компанией Dow Corning). В других вариантах осуществления изобретения полимерная химическая композиция может включать любые смолы серии DC (серийно выпускаемые компанией Dow Corning) и/или смолы AP и AR серии HardSil (серийно выпускаемые компанией Gelest). Силиконовые смолы могут быть использованы без связывающего агента или со связывающим агентом.

В другом варианте осуществления изобретения полимерная химическая композиция может включать полимеры на основе силсесквиоксана, такие как, помимо прочего, T-214 (серийно выпускаемые компанией Honeywell), SST-3M01 (серийно выпускаемые компанией Gelest), POSS Imiclear (серийно выпускаемые компанией Hybrid Plastics) и FOX-25 (серийно выпускаемые компанией Dow Corning). В одном из вариантов осуществления изобретения полимерная химическая композиция может включать силанольный фрагмент.

Снова обратимся к фиг. 1 и 4; теплостойкое покрытие 120 может быть нанесено в ходе многостадийного процесса, при этом, стеклянную основу 102 приводят в контакт с раствором связывающего агента с целью формирования слоя 180 связывающего агента (как описано выше) и сушат, после чего приводят в контакт с раствором полимерной химической композиции, таким как раствор полимера или прекурсора полимера, например, способом погружения или, в качестве альтернативы, слой 170 полимерной химической композиции может быть нанесен обрызгиванием или другим приемлемым способом и высушен, после чего отвержден при повышенной температуре. В качестве альтернативы, если слой 180 связывающего агента не используют, полимерная химическая композиция слоя 170 с низким коэффициентом трения может быть нанесена непосредственно на наружную поверхность 106 стеклянной основы 102. В другом варианте осуществления изобретения полимерная химическая композиция и связывающий агент могут быть смешаны в теплостойкое покрытие 120, и раствор, содержащий полимерную химическую композицию и связывающий агент, может быть нанесен на стеклянную основу 102 за одну стадию нанесения покрытия.

В одном из вариантов осуществления изобретения полимерная химическая композиция включает полиимид, при этом, раствор полиаминовой кислоты наносят поверх слоя 180 связывающего агента. В других вариантах осуществления изобретения может быть использовано производное полиаминовой кислоты, такое как, например, соль полиаминовой кислоты, сложный эфир полиаминовой кислоты и т.п. В одном из вариантов осуществления изобретения раствор полиаминовой кислоты может содержать смесь 1% об. полиаминовой кислоты и 99% об. органического растворителя.

Органический растворитель может включать смесь толуола и, по меньшей мере, один из следующих растворителей: н,н-диметилацетамид (DMAc), н,н-диметилформамид

(DMF) и 1-метил-2-пирролидинон (NMP) или их смесь. В одном из вариантов осуществления изобретения раствор органического растворителя содержит примерно 85% об., по меньшей мере, одного из DMAc, DMF и NMP и примерно 15% об. толуола. Однако могут быть использованы другие подходящие органические растворители.

5 Стекланный контейнер 100 может быть затем высушен примерно при 150°C за примерно 20 минут или любое другое время и при другой температуре, которых достаточно для адекватного высвобождения органического растворителя, присутствующего в теплостойком покрытии 120.

В варианте осуществления изобретения со слоистым теплостойким покрытием после  
10 приведения стекланный основы 102 в контакт со связывающим агентом с образованием слоя 180 связывающего агента и раствором полиаминовой кислоты с образованием слоя 170 с низким коэффициентом трения стекланный контейнер 100 может быть подвергнут отверждению при высокой температуре. Отверждение стекланный контейнера 100 может проводиться при 300°C в течение примерно 30 минут или менее  
15 или при температуре выше, чем 300°C, такой как, по меньшей мере, 320°C, 340°C, 360°C, 380°C или 400°C за более короткое время. Без связи с определенной теорией полагают, что на стадии отверждения происходит имидирование полиаминовой кислоты слоя 170 с низким коэффициентом трения по реакции между фрагментами карбоновой кислоты и амидными фрагментами с образованием слоя 170 с низким коэффициентом трения,  
20 содержащего полиимид. Отверждение также может интенсифицировать связывание между полиимидом и связывающим агентом. Стекланный контейнер 100 затем охлаждают до комнатной температуры.

Кроме того, без каких-либо ограничений полагают, что отверждение связывающего агента, полимерной химической композиции или и того, и другого способствует  
25 выделению летучих материалов, таких как вода и другие органические молекулы. По этой причине эти летучие материалы, которые высвобождаются при отверждении, уже отсутствуют, когда изделие, если оно используется в качестве контейнера, подвергают термической обработке (такой как депирогенизация), или когда оно контактирует с материалом, для которого оно является упаковкой, таким как фармацевтический  
30 препарат. Следует понимать, что процессы отверждения, описанные в данном документе, представляют собой отдельную обработку нагреванием, отличную от других типов обработки нагреванием, описанных в данном документе, таких как тепловая обработка, подобная или идентичная процессам, осуществляемым в упаковочной промышленности лекарственных средств, таким как депирогенизация, или тепловой обработке,  
35 используемой для определения термостабильности, как описано в настоящем документе.

В одном из вариантов осуществления изобретения связывающий агент включает силановую химическую композицию, такую как алкоксисилан, которая может повышать адгезию полимерной химической композиции к стекланный основе. Без связи с определенной теорией полагают, что молекулы алкоксисилана в воде быстро  
40 гидролизуются, образуя изолированные мономеры, циклические олигомеры и крупные внутримолекулярные циклы. В различных вариантах осуществления изобретения регулирование того, какие частицы преобладают, может осуществлять посредством типа силана, концентрации, pH, температуры, условий хранения и времени. Например, при низких концентрациях в водном растворе аминопропилтриалкоксисилан (APS)  
45 может быть стабильным и образовывать трисиланольные мономеры и олигомерные циклы с очень малым молекулярным весом.

Также без связи с определенной теорией полагают, что реакция одной или нескольких силановых химических композиций со стекланный основой может включать несколько

стадий. Как показано на фиг. 9, в некоторых вариантах осуществления изобретения, после гидролиза силановой химической композиции может образоваться реакционноспособный силанольный фрагмент, который может вступать в реакцию конденсации с другими силанольными фрагментами, например, на поверхности

5 стеклянной основы. После гидролиза первого и второго гидролизуемого фрагмента инициируется реакции конденсации. В некоторых вариантах осуществления изобретения тенденцию к самоконденсации можно регулировать, используя свежие растворы, спиртовые растворители, разбавление и путем тщательного выбора диапазонов pH. Например, силантриолы наиболее стабильны при pH 3-6, но быстро конденсируются

10 при pH 7-9,3, при частичной конденсации силанольных мономеров могут образовываться силсесквиоксаны. Как показано на фиг. 9, силанольные фрагменты образовавшихся молекул могут образовывать водородные связи с силанольными фрагментами основы, и в ходе сушки или отверждения могут образовываться ковалентные связи с основой с выделением воды. Например, после цикла умеренного отверждения (110°C, 15 мин)

15 силанольные фрагменты могут оставаться в свободной форме и, наряду с какими-либо силановыми органофункциональными группами, могут образовывать связи с наносимым позже верхним покрытием, обеспечивая улучшенную адгезию.

В некоторых вариантах осуществления изобретения одна или несколько силановых химических композиций связывающего агента может включать аминовый фрагмент.

20 Также без связи с какой-либо теорией полагают, что этот аминовый фрагмент может выполнять роль основного катализатора гидролиза и конденсационной полимеризации и увеличивать скорость адсорбции силанов, имеющих аминовый фрагмент, на поверхности стекла. При этом в водном растворе также может возникать высокий pH (9,0-10,0), модифицирующий состояние поверхности стекла и повышающий плотность

25 поверхностных силанольных фрагментов. Благодаря сильному взаимодействию с водой и протонными растворителями поддерживается растворимость и стабильность силановой химической композиции с аминовым фрагментом, такой как APS.

В примерном варианте осуществления изобретения стеклянная основа может включать ионозамещенное стекло, а связывающий агент может представлять собой

30 силан. В некоторых вариантах осуществления изобретения адгезия теплостойкого покрытия к стеклянной основе из ионозамещенного стекла может быть сильнее, чем адгезия теплостойкого покрытия к стеклянной основе, не обработанной посредством ионного обмена. Без связи с определенной теорией полагают, что любая из нескольких отличительных особенностей ионозамещенного стекла может влиять на ускорение

35 связывания и/или адгезии по сравнению с неионозамещенным стеклом. Во-первых, ионозамещенное стекло может характеризоваться повышенной химической/гидролитической стабильностью, что может влиять на стабильность связывающего агента и/или его адгезию к поверхности стекла. Неионозамещенное стекло обычно обладает худшей гидролитической стабильностью, и во влажных условиях и/или в

40 условиях повышенной температуры щелочные металлы могут мигрировать из стеклянной основы к поверхности раздела между стеклянной основой и слоем связывающего агента (если он имеется) или даже мигрировать в слой связывающего агента, если он имеется. Если щелочные металлы мигрируют, как описано выше, и имеет место изменение pH, вследствие гидролиза связей Si-O-Si на поверхности раздела

45 стекло/слой связывающего агента или в самом слое связывающего агента, могут либо ухудшаться механические свойства связывающего агента, либо ослабевать его адгезия к стеклу. Во-вторых, когда ионозамещенное стекло подвергают обработке в ванне с сильным окислителем, такой как ванна нитрита калия, при повышенной температуре,

например, от 400°C до 450°C, после вынимания из ванны органические химические композиции удаляются с поверхности стекла, делая ее особенно хорошо подходящей для нанесения силановых связывающих агентов без дополнительной очистки. Например, для неионозамещенного стекла может потребоваться дополнительная очистка

5 поверхности, что увеличивает длительность и стоимость процесса.

В одном примерном варианте осуществления изобретения связывающий агент может включать, по меньшей мере, один силан с аминным фрагментом, и полимерная химическая композиция может включать полиимидную химическую композицию.

Обратимся к фиг. 10; без связи с определенной теорией полагают, что взаимодействие между этим аминным фрагментом и полиаминовой кислотой - прекурсором полиимида, происходит постадийно. Как показано на фиг. 10, первой стадией является образование соли полиаминовой кислоты в результате реакции между карбоксильным фрагментом полиаминовой кислоты и аминным фрагментом. Вторая стадия заключается в термической конверсии соли в амидный фрагмент. Третья стадия представляет собой

10 дальнейшее преобразование амидного фрагмента в имидный фрагмент с расщеплением амидных связей полимера. Результатом является ковалентное связывание имида с укороченной полимерной цепью (полиимидной цепи) с аминным фрагментом связывающего агента, как показано на фиг. 10.

Различные свойства стеклянных контейнеров (например, коэффициент трения, прочность при горизонтальном сжатии, прочность при четырехточечном изгибе) могут быть определены количественно, когда стеклянные контейнеры находятся в состоянии нанесенного покрытия (т.е. после нанесения покрытия без какой-либо дополнительной обработки) или после одной или нескольких стадий технологической обработки, такой как подобные или идентичные процессам обработки, применяемым на линии расфасовки

15 фармацевтических препаратов, включая, помимо прочего, промывку, лиофилизацию, депирогенизацию, автоклавирование и т.п.

Депирогенизация представляет собой процесс, в ходе которого из вещества удаляют пирогенные вещества. Депирогенизация стеклянных изделий, таких как упаковка фармацевтических препаратов, может быть осуществлена путем термической обработки, которой подвергают образец, который нагревают до повышенной температуры на

30 определенный период времени. Например, депирогенизация может включать нагревание стеклянного контейнера до температуры от примерно 250°C до примерно 380°C на период времени от примерно 30 секунд до примерно 72 часов, включая, помимо прочего, 20 минут, 30 минут, 40 минут, 1 час, 2 часа, 4 часа, 8 часов, 12 часов, 24 часа, 48 часов

35 и 72 часа. После термической обработки стеклянный контейнер охлаждают до комнатной температуры. Одним из обычных условий депирогенизации, широко применяемых в фармацевтической промышленности, является термическая обработки при температуре примерно 250°C в течение, примерно, 30 минут. Однако предусматривается, что термическая обработка может быть сокращена, если

40 используются более высокие температуры. Стеклянные контейнеры, как описано в настоящем документе, могут подвергаться воздействию повышенной температуры в течение некоторого периода времени. Величины повышенной температуры и времени нагревания, описанные в настоящем документе, могут быть или не быть достаточными для депирогенизации стеклянного контейнера. Однако следует понимать, что некоторые

45 из величин температуры и времени нагревания, указанные в настоящем документе, являются достаточными для депирогенизации стеклянного контейнера, такого как стеклянные контейнеры, описанные в настоящем документе. Например, как указано в настоящем документе, стеклянные контейнеры могут быть подвергнуты воздействию

температуры 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.

5 В настоящем контексте под условиями лиофилизации (т.е. сублимационной сушки) понимается процесс, в ходе которого образец заполняют жидкостью, содержащей белок, после чего замораживают при -100°C с последующей сублимацией воды в течение 20 часов при -15°C в вакууме.

10 В настоящем контексте под условиями автоклавирования понимается отпаривание образца в течение 10 минут при 100°C с последующим выдерживанием в течение 20 минут, на протяжении которых образец находится в атмосфере с температурой 121°C, и последующей тепловой обработкой при 121°C в течение 30 минут.

Коэффициент трения ( $\mu$ ) части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может быть меньше, чем поверхности стеклянного контейнера без покрытия, 15 изготовленной из той же композиции стекла. Коэффициент трения ( $\mu$ ) является количественной мерой трения между двумя поверхностями и является функцией механических и химических свойств первой и второй поверхностей, включая шероховатости поверхности, а также условия окружающей среды, такие как, помимо прочего, температура и влажность. В настоящем контексте измеряемый коэффициент 20 трения для стеклянного контейнера 100 выражается как коэффициент трения между наружной поверхностью первого стеклянного контейнера (имеющего наружный диаметр от примерно 16,00 мм до примерно 17,00 мм) и наружной поверхностью второго стеклянного контейнера, идентичного первому стеклянному контейнеру, при этом, первый и второй стеклянные контейнеры имеют одинаковую стеклянную основу и 25 покрытие одинакового состава (когда оно нанесено) и подвергаются воздействию одинаковых условий среды до изготовления, во время изготовления и после изготовления. Если не указано иное, коэффициент трения относится к максимальному коэффициенту трения, измеренному с нормальной нагрузкой 30 Н при помощи испытательного стенда для определения коэффициента трения между двумя пузырьками, 30 как описано в настоящем документе. Однако следует понимать, что стеклянный контейнер, характеризующийся максимальным коэффициентом трения при определенной приложенной нагрузке, также будет характеризоваться тем же или лучшим (т.е. меньшим) максимальным коэффициентом трения при меньшей нагрузке. Например, если стеклянный контейнер характеризуется максимальным коэффициентом трения 0,5 35 или меньше при приложенной нагрузке 50 Н, этот стеклянный контейнер также будет характеризоваться максимальным коэффициентом трения 0,5 или меньше при приложенной нагрузке 25 Н.

В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, коэффициент трения стеклянных контейнеров (и с покрытием, и без покрытия) измеряют 40 при помощи испытательного стенда для определения коэффициента трения между двумя пузырьками. Испытательный стенд 200 схематично показан на фиг. 11. То же устройство может быть также использовано для измерения силы трения между двумя стеклянными контейнерами, размещенными на стенде. Испытательный стенд 200 для определения коэффициента трения между двумя пузырьками включает первую лапку 45 212 и вторую лапку 222, размещенные перекрестно. Первая лапка 212 включает первый удерживающий рычаг 214, соединенный с первым основанием 216. Первый удерживающий рычаг 214 прикрепляется к первому стеклянному контейнеру 210 и удерживает первый стеклянный контейнер 210 неподвижно относительно первой лапки

212. Точно так же, вторая лапка 222 включает второй удерживающий рычаг 224, соединенный со вторым основанием 226. Вторым удерживающий рычаг 224 прикрепляется ко второму стеклянному контейнеру 220 и удерживает его неподвижно относительно второй лапки 222. Первый стеклянный контейнер 210 установлен на первой лапке 212, второй стеклянный контейнер 220 установлен на второй лапке 222 так, что длинная ось первого стеклянного контейнера 210 и длинная ось второго стеклянного контейнера 220 находятся под углом примерно  $90^\circ$  друг к другу и на горизонтальной плоскости, образуемой осями x-y.

Первый стеклянный контейнер 210 установлен так, что контактирует со вторым стеклянным контейнером 220 в точке 230 контакта. Нормальная сила приложена в направлении, перпендикулярном горизонтальной плоскости, образуемой осями x-y. Нормальная сила может быть приложена при помощи неподвижного веса или другой силы, приложенной ко второй лапке 222, находящейся сверху неподвижной первой лапки 212. Например, некоторый вес может быть размещен на втором основании 226, а первое основание 216 может быть помещено на устойчивую поверхность, таким образом, между первым стеклянным контейнером 210 и вторым стеклянным контейнером 220 в точке 230 контакта возникает измеримая сила. В качестве альтернативы, сила может быть приложена механическим устройством, таким как UMT (универсальная испытательная машина).

Первая лапка 212 или вторая лапка 222 могут перемещаться друг относительно друга в направлении, составляющем угол  $45^\circ$  с длинной осью первого стеклянного контейнера 210 и второго стеклянного контейнера 220. Например, первая лапка 212 может быть неподвижной, а вторая лапка 222 может перемещаться так, чтобы второй стеклянный контейнер 220 перемещался поперек первого стеклянного контейнера 210 в направлении оси x. Аналогичный стенд описан R.L. De Rosa и др. в статье «Scratch Resistant Polyimide Coatings for Alumino Silicate Glass Surfaces» в журнале The Journal of Adhesion, 78: 113-127. 2002. Для измерения коэффициента трения при помощи динамометрических датчиков измеряют силу, необходимую для перемещения второй лапки 222, и нормальную силу, приложенную к первому и второму стеклянным контейнерам 210, 220; коэффициент трения рассчитывают как отношение силы трения и нормальной силы. Стенд эксплуатируют в условиях  $25^\circ\text{C}$  и 50% относительной влажности.

В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, часть стеклянного контейнера с теплостойким покрытием характеризуется коэффициентом трения, меньшим или равным примерно 0,7 относительно стеклянного контейнера с аналогичным покрытием при измерении при помощи испытательного стенда, описанного выше. В других вариантах осуществления изобретения коэффициент трения может быть меньше или равен примерно 0,6 или даже меньше или равен примерно 0,5. В некоторых вариантах осуществления изобретения часть стеклянного контейнера с теплостойким покрытием характеризуется коэффициентом трения, меньшим или равным примерно 0,4 или даже меньшим или равным примерно 0,3. Стеклянные контейнеры с коэффициентом трения, меньшим или равным примерно 0,7, как правило, обладают повышенной стойкостью к фрикционному разрушению и, в результате, имеют улучшенные механические свойства. Например, обычные стеклянные контейнеры (без теплостойкого покрытия) могут характеризоваться коэффициентом трения больше 0,7.

В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием, по меньшей мере, на 20% меньше, чем коэффициент трения поверхности стеклянного

контейнера без покрытия, изготовленного из той же композиции стекла. Например, коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким 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 даже, по меньшей мере, на 50% меньше, чем коэффициент трения поверхности стеклянного контейнера без покрытия, изготовленного из той же композиции стекла.

В некоторых вариантах осуществления изобретения часть стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может иметь коэффициент трения, меньший или равный примерно 0,7, после воздействия температуры около 260°C, около 270°C, около 280°C, около 290°C, около 300°C, около 310°C, около 320°C, около 330°C, около 340°C, около 350°C, около 360°C, около 370°C, около 380°C, около 390°C или около 400°C в течение периода времени 30 минут. В других вариантах осуществления изобретения стеклянный контейнер с теплостойким покрытием может иметь коэффициент трения, меньший или равный примерно 0,7 (т.е. меньший или равный примерно 0,6, меньший или равный примерно 0,5, меньший или равный примерно 0,4 или даже меньший или равный примерно 0,3), после воздействия температуры около 260°C, около 270°C, около 280°C, около 290°C, около 300°C, около 310°C, около 320°C, около 330°C, около 340°C, около 350°C, около 360°C, около 370°C, около 380°C, около 390°C или около 400°C в течение периода времени 30 минут. В некоторых вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может не увеличиваться более, чем на примерно 30% после воздействия температуры около 260°C в течение 30 минут. В других вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может не увеличиваться более, чем на примерно 30% (т.е. примерно, 25%, примерно 20%, примерно, 15% или даже примерно 10%) после воздействия температуры около 260°C, около 270°C, около 280°C, около 290°C, около 300°C, около 310°C, около 320°C, около 330°C, около 340°C, около 350°C, около 360°C, около 370°C, около 380°C, около 390°C или около 400°C в течение периода времени 30 минут. В других вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может не увеличиваться более, чем на, примерно, 0,5 (т.е. 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 даже примерно 0,5) после воздействия температуры около 260°C, около 270°C, около 280°C, около 290°C, около 300°C, около 310°C, около 320°C, около 330°C, около 340°C, около 350°C, около 360°C, около 370°C, около 380°C, около 390°C или около 400°C в течение периода времени 30 минут. В некоторых вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может не увеличиваться после воздействия температуры около 260°C, около 270°C, около 280°C, около 290°C, около 300°C, около 310°C, около 320°C, около 330°C, около 340°C, около 350°C, около 360°C, около 370°C, около 380°C, около 390°C или около 400°C в течение периода времени 30 минут.

В некоторых вариантах осуществления изобретения часть стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может иметь коэффициент трения, меньший или равный, примерно, 0,7, после погружения в водяную баню с температурой около 70°C на 10 минут. В других вариантах осуществления изобретения часть стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может иметь коэффициент трения, меньший или равный, примерно, 0,7 (т.е. меньший или равный, примерно, 0,6, меньший или равный, примерно, 0,5, меньший или равный, примерно, 0,4 или меньший или равный, примерно, 0,3), после погружения в водяную баню с температурой около 70°C на 5 минут, 10 минут, 20 минут,

30 минут, 40 минут, 50 минут или даже 1 час. В некоторых вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может не увеличиваться более, чем на, примерно, 30% после погружения в водяную баню с температурой около 70°C на 10 минут. В других вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может не увеличиваться более, чем на, примерно, 30% (т.е. примерно, 25%, примерно 20%, примерно 15% или даже примерно 10%) после погружения в водяную баню с температурой около 70°C на 5 минут, 10 минут, 20 минут, 30 минут, 40 минут, 50 минут или даже 1 час. В некоторых вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может вообще не увеличиваться после погружения в водяную баню с температурой около 70°C на 5 минут, 10 минут, 20 минут, 30 минут, 40 минут, 50 минут или даже 1 час.

В некоторых вариантах осуществления изобретения часть стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может иметь коэффициент трения, меньший или равный, примерно, 0,7, после воздействия условий лиофилизации. В других вариантах осуществления изобретения часть стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может иметь коэффициент трения, меньший или равный, примерно, 0,7 (т.е. меньший или равный примерно 0,6, меньший или равный примерно 0,5, меньший или равный примерно 0,4 или меньший или равный примерно 0,3), после воздействия условий лиофилизации. В некоторых вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может не увеличиваться более, чем на примерно 30% после воздействия условий лиофилизации. В некоторых вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может не увеличиваться более, чем на примерно 30% (т.е. примерно 25%, примерно 20%, примерно, 15% или даже примерно 10%) после воздействия условий лиофилизации. В некоторых вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может вообще не увеличиваться после воздействия условий лиофилизации.

В некоторых вариантах осуществления изобретения часть стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может иметь коэффициент трения, меньший или равный примерно 0,7, после воздействия условий автоклавирования. В других вариантах осуществления изобретения часть стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может иметь коэффициент трения, меньший или равный, примерно, 0,7 (т.е. меньший или равный примерно 0,6, меньший или равный примерно 0,5, меньший или равный примерно 0,4 или меньший или равный примерно 0,3), после воздействия условий автоклавирования. В некоторых вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может не увеличиваться более, чем на примерно 30% после воздействия условий автоклавирования. В других вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может не увеличиваться более, чем на, примерно, 30% (т.е. примерно 25%, примерно 20%, примерно 15% или даже примерно 10%) после воздействия условий автоклавирования. В некоторых вариантах осуществления изобретения коэффициент трения части стеклянного контейнера с теплостойким покрытием может вообще не увеличиваться после воздействия условий автоклавирования.

Стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, обладают прочностью при горизонтальном сжатии. В соответствии с фиг 1, прочность при горизонтальном

сжатии, как описано в настоящем документе, измеряют, располагая стеклянный контейнер 100 горизонтально между двумя параллельными пластинами, которые ориентированы параллельно длинной оси стеклянного контейнера. Затем при помощи этих пластин к стеклянному контейнеру 100 прикладывают механическую нагрузку в направлении, перпендикулярном длинной оси стеклянного контейнера. Скорость нагружения для сжатия пузырька составляет 0,5 дюймов/мин (12,7 мм/мин), что означает, что пластины движутся друг к другу со скоростью 0,5 дюймов/мин. Прочность при горизонтальном сжатии измеряют при 25°C и 50% относительной влажности. Измерение прочности при горизонтальном сжатии может быть выражено как вероятность разрушения при заданном нормальном нагружении сжатия. В настоящем контексте разрушение считается наступившим, когда стеклянный контейнер разрушается при горизонтальном сжатии, по меньшей мере, для 50% образцов. В некоторых вариантах осуществления изобретения стеклянный контейнер с покрытием может обладать прочностью при горизонтальном сжатии, по меньшей мере, на 10%, 20% или 30% больше, чем пузырек без покрытия.

Теперь обратимся к фиг. 1 и 11; измерение прочности при горизонтальном сжатии также может быть осуществлено для истертого стеклянного контейнера. А именно, функционирование испытательного стенда 200 может вызывать повреждение наружной поверхности 122 стеклянного контейнера с покрытием, такое как царапание или истирание поверхности, которое снижает прочность стеклянного контейнера 100 с покрытием. После этого стеклянный контейнер подвергают процедуре горизонтального сжатия, описанной выше, при этом, контейнер помещают между двумя пластинами так, чтобы царапина была направлена наружу параллельно пластинам. Царапина может быть охарактеризована определенным нормальным давлением, приложенным на испытательном стенде для определения коэффициента трения между двумя поверхностями, и длиной царапины. Если не указано иное, царапины для истертых стеклянных контейнеров, предназначенных для испытания на горизонтальное сжатие, характеризуются длиной царапины 20 мм, созданной с нормальной нагрузкой 30 Н.

Оценка прочности при горизонтальном сжатии стеклянных контейнеров с покрытием может быть осуществлена после тепловой обработки. Тепловая обработка может представлять собой воздействие температуры около 260°C, около 270°C, около 280°C, около 290°C, около 300°C, около 310°C, около 320°C, около 330°C, около 340°C, около 350°C, около 360°C, около 370°C, около 380°C, около 390°C или около 400°C в течение периода времени 30 минут. В некоторых вариантах осуществления изобретения прочность при горизонтальном сжатии стеклянного контейнера с покрытием не уменьшается более, чем на примерно 20%, 30% или даже 40% после тепловой обработке, такой как описанная выше, и затем истирания, как описано выше. В одном из вариантов осуществления изобретения прочность при горизонтальном сжатии стеклянного контейнера с покрытием не уменьшается более, чем на примерно 20% после тепловой обработки при температуре около 260°C, около 270°C, около 280°C, около 290°C, около 300°C, около 310°C, около 320°C, около 330°C, около 340°C, около 350°C, около 360°C, около 370°C, около 380°C, около 390°C или около 400°C в течение периода времени 30 минут и последующего истирания.

Стеклянные контейнеры с покрытием, описываемые в настоящем документе, могут быть термостабильными после нагревания до температуры, по меньшей мере, 260°C в течение периода времени 30 минут. Выражение «термостабильный» в настоящем контексте означает, что теплостойкое покрытие, нанесенное на стеклянный контейнер, остается, по существу, неповрежденным на поверхности стеклянного контейнера после

воздействия повышенной температуры, так что после воздействия механические свойства стеклянного контейнера с покрытием, а именно, коэффициент трения и прочность при горизонтальном сжатии, ухудшаются лишь в минимальной степени, если вообще ухудшаются. Это означает, что теплостойкое покрытие остается сцепленным с поверхностью стекла после воздействия повышенной температуры и продолжает защищать стеклянный контейнер от механических повреждений, таких как царапание, удары и т.п.

В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, стеклянный контейнер с покрытием рассматривается как термостабильный, если стеклянное изделие с покрытием удовлетворяет и стандарту на коэффициент трения, и стандарту на прочность при горизонтальном сжатии после нагревания до определенной температуры и выдерживания при этой температуре в течение указанного времени. Для определения того, удовлетворяются ли требования стандарта на коэффициент трения, определяют коэффициент трения для первого стеклянного контейнера с покрытием в состоянии поставки (т.е. до какого-либо термического воздействия) используя испытательный стенд, изображенный на фиг. 11 при приложении нагрузки 30 Н. Второй стеклянный контейнер с покрытием (т.е. стеклянный контейнер из той же композиции стекла и с покрытием того же состава, что и первый стеклянный контейнер с покрытием) подвергают термическому воздействию в предписанных условиях и охлаждают до комнатной температуры. После этого при помощи испытательного стенда, изображенного на фиг. 11, определяют коэффициент трения второго стеклянного контейнера с целью истирания стеклянного контейнера с покрытием при приложенной нагрузке 30 Н, получая истертую область (т.е. «царапину») длиной, приблизительно, 20 мм. Если коэффициент трения второго стеклянного контейнера с покрытием менее 0,7, и поверхность стекла второго стеклянного контейнера в истертой области не имеет заметного повреждения, то стандарт на коэффициент трения считается соблюденным в целях определения термостабильности теплостойкого покрытия. Термин «заметное повреждение» в настоящем контексте означает, что поверхность стекла в истертой области стеклянного контейнера имеет менее шести царапин на 0,5 см дины истертой области при наблюдении методом Номарского или дифференциальной микроскопии по методу интерференционного контраста при увеличении 100X при свете светодиода или галогенного источника. Стандартное определение трещины стекла или растрескивания стекла описано в G.D. Quinn, «NIST Recommended Practice Guide: Fractography of Ceramics and Glasses», NIST special publication 960-17 (2006).

Для определения того, соблюдается ли стандарт на прочность при горизонтальном сжатии, первый стеклянный контейнер с покрытием подвергают истиранию на испытательном стенде, показанном на фиг. 11, с нагрузкой 30 Н с целью получения царапины 20 мм. Затем первый стеклянный контейнер с покрытием подвергают испытанию на прочность при горизонтальном сжатии, как описано в настоящем документе, и определяют остаточную прочность первого стеклянного контейнера. Второй стеклянный контейнер с покрытием (т.е. стеклянный контейнер из той же композиции стекла и с покрытием того же состава, что и первый стеклянный контейнер с покрытием) подвергают термическому воздействию в предписанных условиях и охлаждают до комнатной температуры. После этого второй стеклянный контейнер с покрытием подвергают истиранию на испытательном стенде, показанном на фиг. 11, с нагрузкой 30 Н. Затем второй стеклянный контейнер с покрытием подвергают испытанию на горизонтальное сжатие, как описано в настоящем документе, и определяют остаточную прочность второго стеклянного контейнера с покрытием.

Если остаточная прочность второго стеклянного контейнера с покрытием не уменьшилась более, чем, примерно, на 20% относительно первого стеклянного контейнера с покрытием, то стандарт на прочность при горизонтальном сжатии считается соблюденным в целях определения термостабильности теплостойкого

5 покрытия.

В вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, стеклянные контейнеры с покрытием считаются термостабильными, если требования стандарта на коэффициент трения и стандарта на прочность при горизонтальном сжатии удовлетворяются после воздействия на стеклянные контейнеры с покрытием

10 температуры, по меньшей мере, около 260°C в течение периода времени, примерно, 30 минут (т.е. стеклянные контейнеры с покрытием являются термостабильными при температуре, по меньшей мере, около 260°C в течение периода времени, примерно, 30 минут). Оценка термостабильности также может быть выполнена при температурах от примерно 260°C до примерно 400°C. Например, в некоторых вариантах

15 осуществления изобретения стеклянные контейнеры с покрытием считаются термостабильными, если требования стандартов удовлетворяются при температуре, по меньшей мере, около 270°C или даже около 280°C в течение периода времени, примерно, 30 минут. В других вариантах осуществления изобретения стеклянные контейнеры с покрытием считаются термостабильными, если требования стандартов

20 удовлетворяются при температуре, по меньшей мере, около 290°C или даже около 300°C в течение периода времени, примерно, 30 минут. В других вариантах осуществления изобретения стеклянные контейнеры с покрытием считаются термостабильными, если требования стандартов удовлетворяются при температуре, по меньшей мере, около 310°C или даже около 320°C в течение периода времени,

25 примерно, 30 минут. В других вариантах осуществления изобретения стеклянные контейнеры с покрытием считаются термостабильными, если требования стандартов удовлетворяются при температуре, по меньшей мере, около 330°C или даже около 340°C в течение периода времени, примерно, 30 минут. В других вариантах осуществления изобретения стеклянные контейнеры с покрытием считаются

30 термостабильными, если требования стандартов удовлетворяются при температуре, по меньшей мере, около 350°C или даже около 360°C в течение периода времени, примерно, 30 минут. В некоторых других вариантах осуществления изобретения стеклянные контейнеры с покрытием считаются термостабильными, если требования стандартов удовлетворяются при температуре, по меньшей мере, около 370°C или даже

35 около 380°C в течение периода времени, примерно, 30 минут. В других вариантах осуществления изобретения стеклянные контейнеры с покрытием считаются термостабильными, если требования стандартов удовлетворяются при температуре, по меньшей мере, около 390°C или даже около 400°C в течение периода времени, примерно, 30 минут.

40 Стеклянные контейнеры с покрытием, описываемые в настоящем документе, также могут быть термостабильными в некотором диапазоне температур, что означает, что стеклянные контейнеры с покрытием являются термостабильными так, что удовлетворяют требованиям стандарта на коэффициент трения и стандарта на прочность при горизонтальном сжатии при каждой величине температуры из этого диапазона.

45 Например, в вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, стеклянные контейнеры с покрытием могут быть термостабильными от температуры, по меньшей мере, около 260°C до температуры, меньшей или равной примерно 400°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения, стеклянные

контейнеры с покрытием могут быть термостабильными в диапазоне температур от, по меньшей мере, около 260°C до примерно 350°C. В некоторых других вариантах осуществления изобретения, стеклянные контейнеры с покрытием могут быть термостабильными в диапазоне температур от, по меньшей мере, около 280°C до температуры, меньшей или равной примерно 350°C. В некоторых других вариантах осуществления изобретения, стеклянные контейнеры с покрытием могут быть термостабильными в диапазоне температур от, по меньшей мере, около 290°C до примерно 340°C. В другом варианте осуществления изобретения, стеклянный контейнер с покрытием может быть термостабильным в диапазоне температур от примерно 300°C до примерно 380°C. В другом варианте осуществления изобретения, стеклянный контейнер с покрытием может быть термостабильным в диапазоне температур от примерно 320°C до примерно 360°C.

Стеклянные контейнеры с покрытием, описываемые в настоящем документе, обладают прочностью при четырехточечном изгибе. Для измерения прочности при четырехточечном изгибе стеклянного контейнера используют стеклянную трубку, которая является полуфабрикатом для изготовления стеклянного контейнера 100 с покрытием. Эта стеклянная трубка имеет тот же диаметр, что и стеклянный контейнер, но не имеет основания стеклянного контейнера или горлышка стеклянного контейнера (т.е. до формования трубки в стеклянный контейнер). Стеклянную трубку подвергают испытанию на четырехточечный изгиб до наступления механического разрушения. Испытание проводят при 50% относительной влажности, расстоянии между наружными контактными элементами 9" (228,6 мм) и расстоянии между внутренними контактными элементами 3" (76,2 мм) и скорости нагружения 10 мм/мин.

Измерение усилия четырехточечного изгиба также может быть проведено для трубки с покрытием и истиранием. В результате функционирования испытательного стенда 200 на поверхности трубки может быть создано истирание, такое как поверхностная царапина, которое снижает прочность трубки, как описано в отношении измерения прочности на горизонтальное сжатие истертого пузырька. После этого стеклянную трубку подвергают испытанию на четырехточечный изгиб до наступления механического разрушения. Испытание проводят при 25°C и 50% относительной влажности, расстоянии между наружными контактными элементами 9" (228,6 мм) и расстоянии между внутренними контактными элементами 3" (76,2 мм) и скорости нагружения 10 мм/мин, при этом, трубка расположена так, что царапина в ходе испытания находится под напряжением.

В некоторых вариантах осуществления изобретения прочность на четырехточечный изгиб стеклянной трубки с теплостойким покрытием после истирания является, в среднем, по меньшей мере, на 10%, 20% или даже 50% выше, чем механическая прочность стеклянной трубки без покрытия, подвергнутой истиранию в тех же условиях.

В некоторых вариантах осуществления изобретения после того, как стеклянный контейнер 100 с покрытием подвергнут истиранию идентичным стеклянным контейнером с нормальным усилием 30 Н, коэффициент трения истертой области стеклянного контейнера 100 с покрытием не увеличивается более, чем на примерно 20% после другого истирания идентичным стеклянным контейнером с нормальным усилием 30 Н в том же месте, если вообще увеличивается. В других вариантах осуществления изобретения после того, как стеклянный контейнер 100 с покрытием подвергнут истиранию идентичным стеклянным контейнером с нормальным усилием 30 Н, коэффициент трения истертой области стеклянного контейнера 100 с покрытием не увеличивается более, чем на примерно 15% или даже 10% после другого истирания

идентичным стеклянным контейнером с нормальным усилием 30 Н в том же месте, если вообще увеличивается. Однако не обязательно все варианты осуществления стеклянного контейнера 100 с покрытием обладают такими свойствами.

Убыль массы означает поддающееся измерению свойство стеклянного контейнера 100 с покрытием, которое соответствует количеству летучих соединений, высвобождающихся из стеклянного контейнера 100 с покрытием, когда стеклянный контейнер с покрытием подвергается воздействию выбранной повышенной температуры в течение определенного периода времени. Убыль массы, вообще, указывает на механическое разложение покрытия во время термического воздействия. Поскольку 10 стеклнная основа стеклянного контейнера с покрытием не претерпевает измеримой убыли массы при указанных температурах, испытание на убыль массы, описанное более подробно в настоящем документе, позволяет получить данные только для 10 теплостойкого покрытия, нанесенного на стеклянный контейнер. На убыль массы может влиять множество факторов. Например, на убыль массы может влиять количество 15 органического материала, которое может быть удалено из покрытия. Разрушение главных и боковых углеродных цепей полимера приводит теоретически к 100% удалению покрытия. Металлорганические полимерные материалы, обычно, теряют весь органический компонент, но неорганический компонент остается. Таким образом, результаты измерения убыли массы были нормализованы на основании того, насколько 20 покрытие является органическим или неорганическим (например, % оксида кремния в покрытии) по завершении теоретического окисления.

Для определения убыли массы образец с покрытием, такой как стеклянный пузырек с покрытием, сначала нагревают до 150°C, выдерживают при этой температуре 30 минут с целью сушки покрытия, при этом из покрытия интенсивно выделяется H<sub>2</sub>O. 25 Затем образец нагревают от 150°C до 350°C со скоростью 10°C/мин в окислительной атмосфере, такой как воздух. При определении убыли массы учитывают только данные, полученные от 150°C до 350°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие характеризуется убылью массы менее, примерно, 5% его массы при нагревании от температуры 150°C до 350°C со скоростью, примерно, 10°C/мин. В 30 других вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие характеризуется убылью массы менее, примерно, 3% или даже менее, примерно, 2% при нагревании от температуры 150°C до 350°C со скоростью, примерно, 10°C/мин. В некоторых других вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие характеризуется убылью массы менее, примерно, 1,5% при нагревании от температуры 150°C до 350°C со 35 скоростью, примерно, 10°C/мин. В некоторых других вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие, по существу, не теряет массу при нагревании от температуры 150°C до 350°C со скоростью, примерно, 10°C/мин.

Результаты измерения убыли массы основаны на применении процедуры, в соответствии с которой сравнивают вес стеклянного контейнера с покрытием до и 40 после тепловой обработки, такой как увеличение температуры со скоростью 10°C/мин от 150°C до 350°C, как описано в настоящем документе. Разность веса пузырька до тепловой обработки и после тепловой обработки представляет собой уменьшение веса покрытия, которое может быть приведено к стандартному виду убыли веса покрытия в процентах, так как вес покрытия до тепловой обработки (вес без учета стеклянной 45 основы контейнера после предварительной стадии нагревания) известен из сравнения веса стеклянного контейнера без покрытия и стеклянного контейнера с покрытием до обработки. В качестве альтернативы, общая масса покрытия может быть определена при помощи испытания на общее содержание органического углерода или другими

подобными способами.

Газовыделение представляет собой измеримое свойство стеклянного контейнера 100 с покрытием, которое относится к количеству летучих соединений, высвобождающихся из стеклянного контейнера 100 с покрытием, когда стеклянный контейнер с покрытием

5 подвергается действию определенной повышенной температуры в течение определенного периода времени. В настоящем документе измеренные величины газовыделения выражены как весовое количество летучих соединений, высвободившихся на единицу площади поверхности стеклянного контейнера с покрытием во время воздействия повышенной температуры в течение некоторого периода времени.

10 Поскольку стеклянная основа стеклянного контейнера с покрытием не претерпевает измеримого газовыделения при указанных для испытания на газовыделение температурах, то испытание на газовыделение, как описано более подробно выше, позволяет получить данные, по существу, только для покрытия с низким коэффициентом трения, нанесенного на стеклянный контейнер. Результаты измерения газовыделения

15 основаны на использовании процедуры, в соответствии с которой стеклянный контейнер 100 с покрытием помещают в стеклянную камеру 402 для образцов устройства 400, изображенного на фиг. 12. Фоновое измерение для пустой камеры для образцов проводят перед каждым измерением с образцом. В камере для образцов поддерживают постоянную скорость продувки воздухом 100 мл/мин, измеряемую ротометром 406, в

20 это время печь 404 нагревают до 350°C и выдерживают при этой температуре 1 час с целью снятия фонового измерения для камеры. Затем, стеклянный контейнер 100 с покрытием помещают в камеру 402 для образцов, в камере для образцов поддерживают постоянную скорость продувки воздухом 100 мл/мин, проводят нагревание до повышенной температуры и выдерживают при этой температуре некоторое время с

25 целью снятия измерения для образца стеклянного контейнера 100 с покрытием. Стеклянная камера 402 для образцов изготовлена из стекла Ругех, ограничивающего максимальную температуру анализа величиной 600°C. Адсорбционная ловушка 408 Carbotrap 300 присоединена к выходному отверстию камеры для образцов для

адсорбирования летучих компонентов по мере того, как они высвобождаются из образца

30 и проносятся газообразным продувочным воздухом 410 через поглощающую смолу, где и адсорбируются. Поглощающую смолу затем помещают непосредственно в термодесорбер Gerstel, напрямую соединенный с газовым хроматографом Hewlett Packard 5890 Series II/масс-спектрометром Hewlett Packard 5989. Выделившиеся газообразные вещества термическим способом десорбируют из адсорбирующей смолы

35 при 350°C и криогенным способом фокусируют в начало неполярной газохроматографической колонки (DB-5MS). Температуру в газовом хроматографе увеличивают со скоростью 10°C/мин до конечной температуры 325°C с целью разделения и очистки летучих и полу-летучих органических соединений. Было показано, что механизм разделения основывается на величинах теплоты испарения различных

40 органических соединений, позволяя получить, по существу, хроматограмму температур кипения или дистилляционную хроматограмму. После разделения очищенные соединения подвергают анализу в соответствии с обычными протоколами масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом. При работе в стандартизованных условиях полученные масс-спектры можно сравнить с имеющимися в библиотеке масс-спектрами.

45 В некоторых вариантах осуществления изобретения стеклянные контейнеры с покрытием, описываемые в настоящем документе, характеризуются газовыделением, которое меньше или равно, примерно, 54,6 нг/см<sup>2</sup>, меньше или равно, примерно, 27,3 нг/см<sup>2</sup> или даже меньше или равно, примерно, 5,5 нг/см<sup>2</sup> во время воздействия

повышенной температуры около 260°C, около 275°C, около 300°C, около 320°C, около 360°C или даже около 400°C в течение периода времени, примерно, 15 минут, примерно, 30 минут, примерно, 45 минут или, примерно, 1 час. Кроме того, стеклянные контейнеры с покрытием могут быть термостабильными в указанном диапазоне температур, что  
 5 означает, что контейнеры с покрытием характеризуются определенным газовыделением, как описано выше, при каждом значении температуры в указанном диапазоне. До измерения газовыделения стеклянные контейнеры с покрытием могут находиться в состоянии нанесенного покрытия (т.е. немедленно после нанесения теплостойкого покрытия) или после какой-либо обработки - депирогенизации, лиофилизации или  
 10 автоклавирования. В некоторых вариантах осуществления изобретения стеклянный контейнер 100 с покрытием может, по существу, не проявлять газовыделения.

В некоторых вариантах осуществления изобретения данные измерения газовыделения могут быть использованы для определения убыли массы теплостойкого покрытия. Масса покрытия до тепловой обработки может быть определена по толщине покрытия  
 15 (определяется на изображении, полученном при помощи сканирующего электронного микроскопа, или иным способом), плотности теплостойкого покрытия, площади поверхности покрытия. В дальнейшем стеклянный контейнер с покрытием может быть подвергнут испытанию на газовыделение, после чего убыль массы определяют как отношение массы, выделившейся при газовыделении, к массе до тепловой обработки.

Обратимся к фиг. 13; прозрачность и цвет контейнера с покрытием можно оценить  
 20 путем измерения светопропускания контейнера в диапазоне длин волн 400-700 нм при помощи спектрофотометра. При осуществлении измерений луч света направляют перпендикулярно к стенке контейнера так, что луч проходит через теплостойкое покрытие дважды, первый раз, когда входит в контейнер, и второй - когда выходит из  
 25 него. В некоторых вариантах осуществления изобретения светопропускание стеклянного контейнера с покрытием может быть больше или равно примерно 55% светопропускания стеклянного контейнера без покрытия для длин волн от примерно 400 нм до примерно 700 нм. Как описано в настоящем документе, светопропускание может быть измерено до термической обработки или после термической обработки, такой как виды  
 30 термической обработки, описанные в данном документе. Например, для каждой длины волны от примерно 400 нм до примерно 700 нм светопропускание может быть больше или равно, примерно, 55% светопропускания стеклянного контейнера без покрытия. В других вариантах осуществления изобретения светопропускание стеклянного контейнера с покрытием больше или равно примерно 55%, примерно 60%, примерно  
 35 65%, примерно 70%, примерно 75%, примерно 80% или даже примерно 90% светопропускания стеклянного контейнера без покрытия для длин волн от примерно 400 нм до примерно 700 нм.

Как описано в настоящем документе, светопропускание может быть измерено до  
 40 обработки в определенных условиях окружающей среды, такой как термическая обработка, описанная в настоящем документе, или после какой-либо обработки в условиях окружающей среды. Например, после тепловой обработки при 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  
 45 периода времени 30 минут или после воздействия условий лиофилизации или после воздействия условий автоклавирования светопропускание стеклянного контейнера с покрытием больше или равно, примерно 55%, примерно 60%, примерно 65%, примерно 70%, примерно 75%, примерно 80% или даже примерно 90% светопропускания

стеклянного контейнера без покрытия для длин волн от, примерно, 400 нм до примерно 700 нм.

В некоторых вариантах осуществления изобретения стеклянный контейнер 100 с покрытием может восприниматься невооруженным человеческим глазом как бесцветный и прозрачный под любым углом. В некоторых других вариантах осуществления изобретения теплостойкое покрытие 120 может иметь заметный оттенок, который имеет место тогда, когда теплостойкое покрытие 120 содержит полиимид, образованный из поли(пиромеллитовый диангидрид-со-4,4'-оксидианилин)аминовой кислоты, выпускаемой серийно компанией Aldrich.

В некоторых вариантах осуществления изобретения стеклянный контейнер 100 может иметь теплостойкое покрытие 120, на которое может быть приклеена этикетка. То есть, на поверхность с покрытием стеклянного контейнера 100 может быть приклеена этикетка, при этом, клейкая этикетка прикрепляется надежно. Однако возможность приклеивания этикеток не является требованием ко всем вариантам осуществления стеклянных контейнеров 100 с покрытием, описываемым в настоящем документе.

### ПРИМЕРЫ

Варианты осуществления стеклянных контейнеров, описываемых в настоящем документе, дополнительно пояснены нижеследующими примерами.

#### *Пример 1*

Изготовили шесть примерных композиций стекла настоящего изобретения (композиции А-Е). Конкретный состав каждой примерной композиции стекла приведен далее в таблице 2. Изготовили множество образцов каждой примерной композиции стекла. Одну группу образцов каждой композиции подвергли обработке путем ионного обмена в ванне расплавленной соли 100%  $\text{KNO}_3$  при температуре 450°C в течение, по меньшей мере, 5 часов с целью создания слоя сжимающих напряжений на поверхности образца. Этот слой характеризовался поверхностным напряжением сжатия, по меньшей мере, 500 МПа и глубиной слоя, по меньшей мере, 45 мкм.

Затем определили химическую стойкость каждой примерной композиции стекла, используя стандарт DIN 12116, стандарт ISO 695, стандарт ISO 719 и стандарт ISO 720, описанные выше. А именно, ионозамещенные образцы для испытаний каждой примерной композиции стекла подвергли испытанию в соответствии с одним из стандартов: стандартом DIN 12116, стандартом ISO 695, стандартом ISO 719 или стандартом ISO 720 с целью определения стойкости к кислотам, стойкости к основаниям или гидролитической стойкости образца для испытаний, соответственно. Гидролитическую стойкость ионозамещенных образцов каждой примерной композиции стекла определяли в соответствии со стандартом ISO 720. Для определения гидролитической стойкости ионозамещенных образцов стекло размалывали до размера частиц, требуемого стандартом ISO 720, подвергали ионному обмену в ванне расплавленной соли 100%  $\text{KNO}_3$  при температуре 450°C в течение, по меньшей мере, 5 часов с целью создания слоя сжимающих напряжений на отдельных частицах стекла, после чего испытывали в соответствии со стандартом ISO 720. Усредненные результаты для всех испытанных образцов приведены далее в таблице 2.

Как показано в таблице 2, примерные композиции стекла А-Е продемонстрировали убыль массы стекла менее 5 мг/дм<sup>2</sup> и более 1 мг/дм<sup>2</sup> после испытания в соответствии со стандартом DIN 12116, причем, примерная композиция стекла Е характеризовалась наименьшей потерей массы стекла 1,2 мг/дм<sup>2</sup>. Следовательно, каждая из примерных композиций стекла была классифицирована, по меньшей мере, как класс S3 в

соответствии со стандартом DIN 12116, причем примерная композиция стекла Е соответствовала классу S2. На основании этих результатов испытаний полагают, что стойкость к кислотам стеклянных образцов увеличивается с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$ .

Кроме того, все примерные композиции стекла А-Е продемонстрировали убыль массы стекла менее  $80 \text{ мг/дм}^2$  после испытания в соответствии со стандартом ISO 695, причем, примерная композиция стекла А характеризовалась наименьшей убылью массы стекла  $60 \text{ мг/дм}^2$ . Следовательно, каждую примерную композицию стекла классифицировали, по меньшей мере, как класс А2 в соответствии со стандартом ISO 695, причем, композиции А, В, D и F классифицировали как класс А1. Вообще, композициям с более высоким содержанием оксида кремния свойственна меньшая стойкость к основаниям, а композициям с более высоким содержанием щелочных/щелочноземельных элементов свойственна большая стойкость к основаниям.

В таблице 2 также показано, что все ионозамещенные образцы для испытаний примерных композиций стекла А-Е продемонстрировали гидролитическую стойкость, по меньшей мере, типа HGA2 после испытания в соответствии со стандартом ISO 720, причем, примерные композиции стекла С-Е характеризовались гидролитической стойкостью типа HGA1. Считается, что гидролитическая стойкость примерных композиций стекла С-Е является следствием более высокого содержания  $\text{SiO}_2$  и более низкого содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в композициях стекла по сравнению с примерными композициями стекла А и В.

Кроме того, ионозамещенные образцы для испытаний примерных композиций стекла В-Е характеризовались меньшим количеством экстрагируемого  $\text{Na}_2\text{O}$  на грамм стекла, чем не-ионозамещенные образцы для испытаний тех же примерных композиций стекла после испытания в соответствии со стандартом ISO 720.

Таблица 2  
Состав и свойства примерных композиций стекла

		Состав в % мол.					
		А	В	С	Д	Е	Е
	$\text{SiO}_2$	70,8	72,8	74,8	76,8	76,8	77,4
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,5	7	6,5	6	6	7
	$\text{Na}_2\text{O}$	13,7	12,7	11,7	10,7	11,6	10
	$\text{K}_2\text{O}$	1	1	1	1	0,1	0,1
	$\text{MgO}$	6,3	5,8	5,3	4,8	4,8	4,8
	$\text{CaO}$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	$\text{SnO}_2$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	DIN 12116 ( $\text{мг/дм}^2$ )	3,2	2,0	1,7	1,6	1,2	1,7
	Классификация	S3	S3	S3	S3	S2	S3
	ISO 695 ( $\text{мг/дм}^2$ )	60,7	65,4	77,9	71,5	76,5	62,4
	Классификация	A1	A1	A2	A1	A2	A1
	ISO 720 ( $\text{мг Na}_2\text{O/г стекла}$ )	100,7	87,0	54,8	57,5	50,7	37,7
	Классификация	HGA2	HGA2	HGA1	HGA1	HGA1	HGA1
	ISO 720 (с ионообменом) ( $\text{мг Na}_2\text{O/г стекла}$ )	60,3	51,9	39,0	30,1	32,9	23,3
	Классификация	HGA1	HGA1	HGA1	HGA1	HGA1	HGA1

### Пример 2

Изготовили три примерных композиций стекла настоящего изобретения (композиции

G-I) и три сравнительных композиции стекла (композиции 1-3). Отношение количества оксидов щелочных металлов к количеству оксида алюминия (т.е. Y:X) изменяли в каждой из композиций для оценки влияния этого отношения на различные свойства получаемого расплава стекла и стекла. Конкретный состав каждой из примерных композиций стекла настоящего изобретения и сравнительных композиций стекла приведены в таблице 3. Определили температуру деформации, температуру отжига и температуру размягчения расплавов, полученных из каждой композиции стекла, результаты приведены в таблице 3. Кроме того, определили коэффициент термического расширения (СТЕ), плотность и оптический коэффициент напряжения (stress optic coefficient - SOC) полученных стекол, результаты также приведены в таблице 3. Гидролитическую стойкость стеклянных образцов, изготовленных из каждой примерной композиции стекла настоящего изобретения и каждой сравнительной композиции стекла, определяли в соответствии со стандартом ISO 720 как до ионного обмена, так и после ионного обмена в ванне расплавленной соли 100% KNO<sub>3</sub> при температуре 450°C в течение 5 часов. Для ионозамещенных образцов, напряжение сжатия определяли при помощи прибора Fundamental stress meter (FSM), при этом величина напряжения сжатия основывалась на измеренном оптическом коэффициенте напряжения (SOC). В приборе FSM соединяется свет, входящий и выходящий из двоякопреломляющей поверхности стекла. Измеренное двоякое лучепреломление затем соотносили с напряжением посредством постоянной материала, оптического коэффициента напряжения или фотоэлектрического коэффициента (SOC или PEC), получая два параметра: максимальное поверхностное напряжение сжатия (compressive stress - CS) и глубину ионозамещенного слоя (depth of layer - DOL). Также определяли диффузионную способность ионов щелочных металлов в стекле и изменение напряжения на квадратный корень времени. Диффузионную способность стекла (D) рассчитывали на основании измеренной глубины слоя (DOL) и времени ионного обмена (t) по уравнению:  $DOL \sim 1,4 \cdot \sqrt{4 \cdot D \cdot t}$ . Диффузионная способность увеличивается с температурой в соответствии с законом Аррениуса и, по этой причине, указана при определенной температуре.

Таблица 3  
Свойства стекла как функция соотношения щелочных металлов и оксида алюминия

Состав в % мол.						
	G	H	I	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	76,965	76,852	76,962	76,919	76,960	77,156
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,943	6,974	7,958	8,950	4,977	3,997
Na <sub>2</sub> O	11,427	10,473	9,451	8,468	12,393	13,277
K <sub>2</sub> O	0,101	0,100	0,102	0,105	0,100	0,100
MgO	4,842	4,878	4,802	4,836	4,852	4,757
CaO	0,474	0,478	0,481	0,480	0,468	0,462
SnO <sub>2</sub>	0,198	0,195	0,197	0,197	0,196	0,196
Деформация (°C)	578	616	654	683	548	518
Отжиг (°C)	633	674	716	745	600	567
Размягчение (°C)	892	946	1003	1042	846	798
Расширение (10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	67,3	64,3	59,3	55,1	71,8	74,6
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	2,388	2,384	2,381	2,382	2,392	2,396
SOC (нм/мм/МПа)	3,127	3,181	3,195	3,232	3,066	3,038
ISO 720 (без ионоземещения)	88,4	60,9	47,3	38,4	117,1	208,1
ISO 720 (ионозамещение: 450°C, 5	25,3	26	20,5	17,8	57,5	102,5

ч)						
$R_2O/Al_2O_3$	1,940	1,516	1,200	0,958	2,510	3,347
CS при $t=0$ (МПа)	708	743	738	655	623	502
$CS/t$ (МПа/ч <sup>1/2</sup> )	-35	-24	-14	-7	-44	-37
D (мкм <sup>2</sup> /ч)	52,0	53,2	50,3	45,1	51,1	52,4

Данные, представленные в таблице 3, показывают, что отношение количества оксидов щелочных металлов к количеству оксида алюминия Y:X оказывает влияние на варочные характеристики стекла, гидролитическую стойкость и напряжение сжатия, которого можно достичь при упрочнении путем ионного обмена. В частности, на фиг. 14 графически представлены температура деформации, температура отжига и температура размягчения как функция отношения Y:X для композиций стекла из таблицы 3. На фиг. 14 видно, что когда отношение Y:X становится меньше 0,9, температура деформации, температура отжига и температура размягчения стекла быстро увеличиваются. Следовательно, для получения стекла, легко плавящегося и подвергающегося формованию, отношение Y:X должно быть больше или равно 0,9 или даже больше или равно 1.

Кроме того, данные таблицы 3 указывают на то, что диффузионная способность композиций стекла, вообще, снижается вместе с отношением Y:X. Следовательно, для получения стекол, легко поддающихся ионному обмену, с целью уменьшения времени производства (и себестоимости), отношение Y:X должно быть больше или равно 0,9 или даже больше или равно 1.

Кроме того, на фиг. 15 видно, что для данного времени ионного обмена и температуры ионного обмена максимум напряжения сжатия достигается тогда, когда отношение Y:X больше или равно, примерно, 0,9 или даже больше или равно, примерно, 1 и меньше или равно, примерно, 2, более конкретно, больше или равно, примерно, 1,3 и меньше или равно, примерно, 2,0. Следовательно, максимальное повышение прочности стекла под нагрузкой может быть достигнуто при отношении Y:X, большем или равном, примерно, 1 и меньшем или равном, примерно, 2. Общеизвестно, что максимальное напряжение, достижимое путем ионного обмена, снижается с увеличением длительности ионного обмена, на что указывает скорость изменения напряжения (т.е. измеренная величина напряжения сжатия, деленная на квадратный корень времени ионного обмена). На фиг. 15 в целом показано, что скорость изменения напряжения уменьшается с уменьшением отношения Y:X.

На фиг. 16 графически представлена гидролитическая стойкость (ось y), как функция отношения Y:X (ось x). Как показано на фиг. 16, гидролитическая стойкость стекол, как правило, увеличивается с уменьшением отношения Y:X.

На основании вышеизложенного следует понимать, что стекла с приемлемыми варочными характеристиками, превосходными параметрами ионного обмена и отличной гидролитической стойкостью могут быть получены при условии сохранения отношения Y:X в стекле от большего или равного, примерно, 0,9 или даже большего или равного примерно 1, до меньшего или равного примерно 2.

### Пример 3

Изготовили три примерных композиции стекла настоящего изобретения (композиции J-L) и три сравнительных композиции стекла (композиции 4-6). Изменяли концентрацию MgO и CaO в композициях стекла с целью получения обогащенных MgO композиций (т.е. композиции J-L и 4) и обогащенный CaO композиций (т.е. композиции 5-6). Относительные количества MgO и CaO также изменяли так, чтобы композиции стекла

имели разные величины отношения ( $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ ). Конкретный состав каждой примерной композиции стекла настоящего изобретения и сравнительной композиции стекла приведен далее в таблице 4. Свойства каждой композиции определяли так же, как описано выше в примере 2.

Таблица 4 Свойства стекла как функция содержания CaO						
Состав в % мол.						
	J	K	L	4	5	6
$\text{SiO}_2$	76,99	77,10	77,10	77,01	76,97	77,12
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,98	5,97	5,96	5,96	5,97	5,98
$\text{Na}_2\text{O}$	11,38	11,33	11,37	11,38	11,40	11,34
$\text{K}_2\text{O}$	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
$\text{MgO}$	5,23	4,79	3,78	2,83	1,84	0,09
$\text{CaO}$	0,07	0,45	1,45	2,46	3,47	5,12
$\text{SnO}_2$	0,20	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
Деформация (°C)	585	579	568	562	566	561
Отжиг (°C)	641	634	620	612	611	610
Размягчение (°C)	902	895	872	859	847	834
Расширение ( $10^{-7} \text{ K}^{-1}$ )	67,9	67,1	68,1	68,8	69,4	70,1
Плотность ( $\text{г/см}^3$ )	2,384	2,387	2,394	2,402	2,41	2,42
SOC ( $\text{нм/мм/МПа}$ )	3,12	3,08	3,04	3,06	3,04	3,01
ISO 720 (без ионоземещения)	83,2	83,9	86	86	88,7	96,9
ISO 720 (ионозамещение: 450°C, 5 ч)	29,1		28,4	33,2	37,3	40,1
Доля RO как CaO	0,014	0,086	0,277	0,465	0,654	0,982
CS при $t=0$ (МПа)	707	717	713	689	693	676
$\text{CS}/\sqrt{t}$ ( $\text{МПа}/\text{ч}^{1/2}$ )	-36	-37	-39	-38	-43	-44
D ( $\text{мкм}^2/\text{ч}$ )	57,2	50,8	40,2	31,4	26,4	20,7

На фиг. 17 графически представлена диффузионная способность D композиций, перечисленных в таблице 4, как функция отношения ( $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ ). А именно, на фиг. 17 показано, что по мере увеличения отношения ( $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ ) диффузионная способность ионов щелочных металлов в получаемом стекле уменьшается, тем самым, ухудшаются параметры ионного обмена стекла. Эту тенденцию подтверждают данные, приведенные в таблице 4 и на фиг. 18. На фиг. 18 графически представлено максимальное напряжение сжатия и скорость изменения напряжения (оси y) как функция отношения ( $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ ). На фиг. 18 показано, что по мере увеличения отношения ( $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ ) максимальное достижимое напряжение сжатия для данной температуры ионного обмена и времени ионного обмена снижается. На фиг. 18 также показано, что по мере того, как отношение ( $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ ) увеличивается, скорость изменения напряжения также увеличивается (т.е. становится более отрицательной и менее желательной).

Следовательно, на основании данных, представленных в таблице 4 и на фиг. 17 и 18, понятно, что стекла с более высокой диффузионной способностью могут быть изготовлены при условии сведения к минимуму отношения ( $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ ). Было установлено, что стекла с приемлемой диффузионной способностью могут быть получены, когда отношение ( $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ ) меньше, примерно, 0,5. Величины диффузионной способности стекла, в котором отношение ( $\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO})$ ) меньше, примерно, 0,5, позволяют уменьшить время проведения ионного обмена, необходимое

для достижения заданного напряжения сжатия и глубины слоя. В качестве альтернативы, могут быть использованы стекла с более высокой диффузионной способностью благодаря отношению  $(\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO}))$  с целью достижения большего напряжения сжатия и глубины слоя при данной температуре ионного обмена и времени ионного обмена.

Кроме того, приведенные в таблице 4 данные также указывают на то, что уменьшение отношения  $(\text{CaO}/(\text{CaO}+\text{MgO}))$  путем увеличения концентрации  $\text{MgO}$ , как правило, ведет к увеличению стойкости стекла к гидролитическому разложению, измеренной в соответствии со стандартом ISO 720.

#### Пример 4

Изготовили три примерных композиции стекла настоящего изобретения (композиции М-О) и три сравнительных композиции стекла (композиции 7-9). Концентрацию  $\text{B}_2\text{O}_3$  в композициях стекла изменяли от 0% мол. до, примерно, 4,6% мол. так, что получаемые стекла имели разные величины отношения  $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)$ . Конкретный состав каждой примерной композиции стекла настоящего изобретения и сравнительной композиции стекла приведен далее в таблице 5. Свойства каждой композиции определяли так же, как описано выше в примерах 2 и 3.

Таблица 5  
Свойства стекла как функция содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$

Состав в % мол.						
	М	Н	О	7	8	9
$\text{SiO}_2$	76,860	76,778	76,396	74,780	73,843	72,782
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,964	5,948	5,919	5,793	5,720	5,867
$\text{Na}_2\text{O}$	0,000	0,214	0,777	2,840	4,443	4,636
$\text{K}_2\text{O}$	11,486	11,408	11,294	11,036	10,580	11,099
$\text{MgO}$	0,101	0,100	0,100	0,098	0,088	0,098
$\text{CaO}$	4,849	4,827	4,801	4,754	4,645	4,817
$\text{SnO}_2$	0,492	0,480	0,475	0,463	0,453	0,465
	0,197	0,192	0,192	0,188	0,183	0,189
Деформация (°C)						
Отжиг (°C)	579	575	572	560	552	548
Размягчение (°C)	632	626	622	606	597	590
Расширение ( $10^{-7} \text{ K}^{-1}$ )	889	880	873	836	816	801
Плотность ( $\text{г/см}^3$ )	68,3	67,4	67,4	65,8	64,1	67,3
SOC ( $\text{нм/мм/МПа}$ )	2,388	2,389	2,390	2,394	2,392	2,403
	3,13	3,12	3,13	3,17	3,21	3,18
ISO 720 (без ионоземещения)						
ISO 720 (ионозамещение: 450°C, 5 ч)	86,3	78,8	68,5	64,4	52,7	54,1
	32,2	30,1	26	24,7	22,6	26,7
$\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)$						
CS при $t=0$ (МПа)	0,000	0,038	0,142	0,532	0,898	0,870
$\text{CS}/\sqrt{t}$ ( $\text{МПа}/\text{ч}^{1/2}$ )	703	714	722	701	686	734
D ( $\text{мкм}^2/\text{ч}$ )	-38	-38	-38	-33	-32	-39
$\text{SiO}_2$	51,7	43,8	38,6	22,9	16,6	15,6

На фиг. 19 графически представлена диффузионная способность D (ось y) композиций стекла из таблицы 5 как функция отношения  $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)$  (ось x) для композиций стекла таблицы 5. Как показано на фиг. 19, диффузионная способность ионов щелочных металлов в стекле, вообще, уменьшается с увеличением отношения  $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)$ .

На фиг. 20 графически представлена гидролитическая стойкость в соответствии со стандартом ISO 720 (ось y) как функция отношения  $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$  (ось x) для композиций стекла таблицы 5. Как показано на фиг. 20, гидролитическая стойкость композиций стекла, вообще, повышается с увеличением отношения  $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$ .

На основании фиг. 19 и 20 понятно, что сведение к минимуму отношения  $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$  способствует повышению диффузионной способности ионов щелочных металлов в стекле и, тем самым, улучшению параметров ионного обмена стекла. Кроме того, увеличение отношения  $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$  также, вообще, способствует повышению стойкости стекла к гидролитическому разложению. Кроме того, было обнаружено, что стойкость стекла к разложению в кислых растворах (измеренная в соответствии со стандартом DIN 12116), вообще, повышается с уменьшением концентрации  $B_2O_3$ .

Следовательно, было обнаружено, что при поддержании отношения  $B_2O_3/(R_2O-Al_2O_3)$  меньшим или равным, примерно, 0,3 можно получить стекло с повышенной гидролитической стойкостью и стойкостью к кислоте, а также с улучшенными параметрами ионного обмена.

#### Сравнительный пример 1

Для иллюстрации летучести бора и натрия в обычной композиции боросиликатного стекла типа 1А провели термохимические расчеты для стекла типа 1А, находящегося в равновесии с пламенем стехиометрического состава при отношении кислорода к метану, равному 2. Смоделированная композиция стекла типа 1А содержала 83,4% мол.  $SiO_2$ , 1,5% мол.  $Al_2O_3$ , 11,25% мол.  $B_2O_3$ , и 3,8% мол.  $Na_2O$ . Состав газовой фазы, находящейся в равновесии со стеклом в метановом пламени стехиометрического состава, рассчитали методами химической термодинамики при помощи программного обеспечения FACTsage как функцию температуры. На фиг. 21 графически представлено парциальное давление (ось y) основных компонентов газовой фазы как функция температуры (ось x). Как показано на фиг. 21, и бор, и натрий обладают относительно высоким парциальным давлением в диапазоне температуры от 1000°C до 1600°C. Этот диапазон температуры, вообще, соответствует температурам, применяемым для повторного формования исходных изделий в стеклянный контейнер. Следовательно, полагают, что и бор, и натрий в стекле типа 1А будут улетучиваться и испаряться с нагретых внутренних поверхностей стекла при повторном формовании стекла, а затем конденсироваться на более холодных частях внутренней поверхности стекла. Такой процесс вызывает гетерогенность состава поверхности стекла, что может быть причиной расслоения.

#### Сравнительный пример 2

Для иллюстрации летучести бора и натрия в обычной композиции боросиликатного стекла типа 1В провели термохимические расчеты для стекла типа 1В, находящегося в равновесии с пламенем стехиометрического состава при отношении кислорода к метану, равному 2. Эта смоделированная композиция содержала 76,2% мол.  $SiO_2$ , 4,2% мол.  $Al_2O_3$ , 10,5% мол.  $B_2O_3$ , 8,2% мол.  $Na_2O$ , 0,4% мол.  $MgO$  и 0,5% мол.  $CaO$ . Состав газовой фазы, находящейся в равновесии со стеклом в метановом пламени стехиометрического состава, рассчитали методами химической термодинамики при помощи программного обеспечения FACTsage как функцию температуры. На фиг. 22 графически представлено парциальное давление (ось y) основных компонентов газовой фазы как функция температуры (ось x). Как и в сравнительном примере 1, в сравнительном примере 2 и бор, и натрий обладают относительно высоким парциальным давлением в диапазоне

температуры от 1000°C до 1600°C. Этот диапазон температуры, вообще, соответствует температурам, применяемым для повторного формования исходных изделий в стеклянный контейнер. Следовательно, полагают, что и бор, и натрий в стекле типа 1В будут улетучиваться и испаряться с нагретых внутренних поверхностей стекла при повторном формовании стекла, а затем конденсироваться на более холодных частях внутренней поверхности стекла. Такой процесс вызывает гетерогенность состава поверхности стекла, что может быть причиной расслоения.

#### Сравнительный пример 3

Для иллюстрации летучести цинка в композиции стекла, содержащего ZnO, провели термохимические расчеты для стекла, содержащего ZnO, находящегося в равновесии с пламенем стехиометрического состава при отношении кислорода к метану, равному 2. Эта композиция стекла содержала 74,3% мол. SiO<sub>2</sub>, 7,4% мол. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,1% мол. Na<sub>2</sub>O, 5,0% мол. MgO, 5,1% мол. CaO и 3,1% мол. ZnO. Состав газовой фазы, находящейся в равновесии со стеклом в метановом пламени стехиометрического состава, рассчитали методами химической термодинамики при помощи программного обеспечения FACTsage как функцию температуры. На фиг. 23 графически представлено парциальное давление (ось y) основных компонентов газовой фазы как функция температуры (ось x). В сравнительном примере 3 частицы цинка обладали относительно высоким парциальным давлением в диапазоне температуры от 1000°C до 1600°C. Этот диапазон температуры, вообще, соответствует температурам, применяемым для повторного формования исходных изделий в стеклянный контейнер. Следовательно, полагают, что цинк в этой композиции стекла будет улетучиваться и испаряться с нагретых внутренних поверхностей стекла при повторном формовании стекла, а затем конденсироваться на более холодных частях внутренней поверхности стекла. Испарение цинка из стекла, подвергнутого действию пламени, наблюдали экспериментально. Такой процесс вызывает гетерогенность состава поверхности стекла, что может быть причиной расслоения.

#### Пример 5

Для иллюстрации относительно малой летучести примерной композиции щелочно-алюмосиликатного стекла провели термохимические расчеты для такого стекла, находящегося в равновесии с пламенем стехиометрического состава при отношении кислорода к метану, равному 2. Эта композиция стекла содержала 76,8% мол. SiO<sub>2</sub>, 6,0% мол. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,7% мол. Na<sub>2</sub>O, 0,5% мол. CaO и 4,8% мол. MgO. Состав газовой фазы, находящейся в равновесии со стеклом в метановом пламени стехиометрического состава, рассчитали методами химической термодинамики при помощи программного обеспечения FACTsage как функцию температуры. На фиг. 24 графически представлено парциальное давление (ось y) основных компонентов газовой фазы как функция температуры (ось x). Как показано на фиг. 24, парциальное давление натрия, магния и кальция щелочно-алюмосиликатного стекла было относительно низким в диапазоне температуры от 1000°C до 1600°C по сравнению с бором и натрием стекла типа 1А (сравнительный пример 1) и типа 1В (сравнительный пример 2). Это указывает на то, что натрий, магний и кальций с меньшей вероятностью испаряются при температурах повторного формования, и, следовательно, стеклянные контейнеры, изготовленные из этого щелочно-алюмосиликатного стекла, с большей вероятностью будут иметь гомогенный состав на поверхности и по толщине стеклянного контейнера.

#### Сравнительный пример 4

Провели оценку композиционных параметров стеклянного пузырька, изготовленного

из обычной композиции боросиликатного стекла типа 1В в состоянии сразу после формования. Стекланный пузырек изготовили из трубки боросиликатного стекла типа 1В наружным диаметром, приблизительно, 17 мм и с толщиной стенки, приблизительно, 1,1 мм. Для преобразования стекланный трубки в стандартные пузырьки объемом 3-4

5 мл применили традиционный процесс формования пузырьков из трубки с использованием открытого пламени и стандартного технологического оборудования. Образец материала пузырька отобрали с внутренней поверхности пяточной части между боковой стенкой и донной частью пузырька из точки, отстоящей, приблизительно, на 1,5 мм от донной части пузырька. Второй образец материала пузырька отобрали с

10 внутренней поверхности донной части пузырька у центра донной части. Третий образец отобрали с боковой стенки из точки, расположенной на 15 мм выше донной части. Каждый образец проанализировали методом DSIMS. Анализ DSIMS проводили при помощи прибора HPI Adept-1010 с квадрупольным масс-спектрометром. Поскольку стекло является электроизоляционным материалом, на поверхности имеется тенденция

15 накопления заряда в ходе длительной бомбардировки энергетичными ионами. В результате, эффект зарядки может быть должным образом нейтрализован путем использования вторичной ионной пушки или электронного пучка с целью предотвращения миграции мобильных ионов натрия в матрице поверхности стекла. В данном исследовании параметры оборудования, позволяющие свести к минимуму

20 миграцию натрия, были достигнуты путем профилирования поверхностей свежих разломов стекланных стержней, изготовленных из сравнительной стекланный шихты типа 1В и стекланный шихты композиций щелочно-алюмосиликатного стекла, таких как композиция стекла, описанная в примере 5 выше. Надлежащие условия гарантировали за счет достижения постоянного (плоского) профиля Na от самой дальней

25 от центра поверхности стекла, используя ионы положительной полярности. Коэффициенты относительной чувствительности для квантизации каждого из элементов стекла (Si, Al, B, Na, K, Ca, Mg) также были получены при помощи анализа поверхностей разломов стекланных стержней и калибровки по составу стекланный шихты, измеренному методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (inductively

30 coupled plasma mass spectrometry - ICP-MS). Поскольку электронные свойства матрицы и поверхности стекланных пузырьков не идентичны свойствам поверхностей разлома, ожидаемая относительная ошибка составляет около 10%. Масштаб по глубине был основан на скорости распыления, рассчитанной на основании глубины аналитических кратеров в стекле, измеренной профилометрическим щупом, поверенным по стандартам

35 NIST (National Institute of Standards and Technology - Национальный институт по стандартизации и технологии, США). Точность калибровки глубины, соответствующая одному среднеквадратическому отклонению, находилась в пределах  $\pm 1-10\%$  (т.е.  $\pm 0,01-0,1 \times [\text{глубина}]$ ). На фиг. 25А показана концентрация бора образца, взятого из донной, пяточной частей и боковой стенки, (ось y) как функция глубины (ось x) от поверхности.

40 Состав образца в пяточной части указывает на то, что обогащенные бором и натрием слои присутствовали на внутренней поверхности пяточной части до глубины 100 нм. Однако концентрация и бора, и натрия была значительно ниже на глубинах более 100 нм, что указывает на дополнительное обогащение бором и натрием пяточной части пузырька во время формования. На фиг. 25А и 25В видно, что концентрация бора и

45 натрия в донной части пузырька увеличивается с глубиной, что означает, что бор и натрий испарились из донной части во время формования. Следовательно, данные фиг. 25А и 25В показывают, что пузырек из боросиликатного стекла характеризовался композиционной гетерогенностью по толщине стекла, а также в поверхностной области

стеклянного пузырька.

#### Пример 7

Провели оценку композиционных параметров стеклянного пузырька, изготовленного из не содержащей бор композиции щелочно-алюмосиликатного стекла в состоянии сразу после формования. Стеклянные пузырьки изготовили из трубки не содержащего бор щелочно-алюмосиликатного стекла (т.е. стеклянной трубки того же состава, что и стекла примера 5) наружным диаметром, приблизительно, 17 мм и с толщиной стенки, приблизительно, 1,1 мм. Для преобразования стеклянной трубки в стандартные пузырьки объемом 3-4 мл применили традиционный процесс формования пузырьков из трубки с использованием открытого пламени и стандартного технологического оборудования. Образец материала пузырька отобрали с внутренней поверхности донной части, пяточной части (между боковой стенкой и донной частью пузырька из точки, отстоящей, приблизительно, на 1,5 мм от донной части пузырька) и боковой стенки. Каждый образец проанализировали методом DSIMS, как описано выше. На фиг. 26 видно, что концентрация натрия в образцах из донной части, пяточной части и боковой стенки была однородной и гомогенной от внутренней поверхности пузырька до глубины, по меньшей мере, 500 нм и обычно достигала глубины, по меньшей мере, 2 мкм. Следовательно, фиг. 26 показывает, что состав стеклянного пузырька, изготовленного из не содержащего бор щелочно-алюмосиликатного стекла был, по существу, гомогенным по всей толщине стеклянного пузырька, а также в поверхностной области стеклянного пузырька. Считается, что такая композиционная гомогенность непосредственно связана с уменьшенным расслоением, наблюдаемым в пузырьках из не содержащего бор щелочно-алюмосиликатного стекла.

#### Пример 8

Стеклянный пузырек изготовили из композиции щелочно-алюмосиликатного стекла, содержащей 76,8% мол.  $\text{SiO}_2$ , 6,0% мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11,6% мол.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,1% мол.  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,5% мол.  $\text{CaO}$ , 4,8% мол.  $\text{MgO}$  и 0,2% мол.  $\text{SnO}_2$ . Стеклянные пузырьки изготовили из стеклянной трубки наружным диаметром, приблизительно, 17 мм и с толщиной стенки, приблизительно, 1,1 мм. Для преобразования стеклянной трубки в стандартные пузырьки объемом 3-4 мл применили традиционный процесс формования пузырьков из трубки с использованием открытого пламени и стандартного технологического оборудования. Поверхностную концентрацию компонентов композиции стекла измерили в отдельных точках поверхностной области, простирающейся до глубины 10 нм от внутренней поверхности композиции стекла, как функцию расстояния от пяточной части пузырька методом рентгеноэлектронной спектроскопии (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS). Поверхностную концентрацию тех элементов, концентрация которых в композиции стекла составляет менее 2% мол., не анализировали. Для точного количественного определения поверхностной концентрации для данной композиции стекла при помощи XPS применили коэффициенты относительной чувствительности, полученные для стандартных материалов сравнения. Объем анализа при измерении равен произведению площади анализа (размер пятна или апертуры) на глубину сбора информации. Фотоэлектроны генерируются в пределах глубины проникновения рентгеновского луча (обычно, довольно много микронов), но обнаружимы только те фотоэлектроны, которые обладают кинетической энергией, достаточной для того, чтобы покинуть поверхность (приблизительно, трехкратная глубина выхода фотоэлектрона). Глубина выхода имеет порядок 15-35 Å, что дает глубину анализа, приблизительно, 50-100 Å. Обычно, 95% сигналов поступает из диапазона этой глубины. Анализатор энергии электронов и детектор использовали для регистрации фотоэлектронов, эмитированных

с поверхности стекла и измерения их кинетической энергии. Удельная кинетическая энергия каждого эмитированного фотоэлектрона является уникальной характеристикой элемента и внутренней электронной оболочки, из которой он эмитирован. Количество эмитированных фотоэлектронов подсчитывают (интенсивность сигнала) и наносят на график как функцию кинетической энергии с целью создания фотоэлектронного спектра. Пики этого спектра уникальны для внутренних электронных оболочек индивидуальных элементов. Площадь под каждым пиком суммируют и делят на соответствующий коэффициент относительной чувствительности (полученный для стандартных материалов сравнения) с целью количественного определения атомной доли каждого компонента на поверхности стекла. При анализе данных методом XPS имеется множество линий, соответствующих каждому элементу. Для элементов с низкой объемной концентрацией следует использовать линии с наибольшим отношением сигнала элемента к сигналу шума. Например, следует использовать линию Mg KLL, а не Mg (2p) даже при том, что последнюю используют чаще, поскольку ее легко учитывать с другими элементами. Подвергали измерению образцы с содержанием углерода менее 5% ат. Поверхность образцов могла быть очищена УФ/озоном, спиртами или другими неводными средствами. Элементный состав (в атомных %), определенный методом XPS, соотнесли с Si. Это атомное отношение затем нанесли на график как функцию расстояния от пятточной части в мм, как показано на фиг. 27. Как показано на фиг. 27, состав стеклянного контейнера в поверхностной области изменялся менее, чем на 25% от средней величины.

#### Сравнительный пример 5

Стеклянный пузырек изготовили из трубки боросиликатного стекла типа 1B наружным диаметром, приблизительно, 17 мм и с толщиной стенки, приблизительно, 1,1 мм. Для преобразования стеклянной трубки в стандартные пузырьки объемом 3-4 мл применили традиционный процесс формования пузырьков из трубки с использованием открытого пламени и стандартного технологического оборудования. Поверхностную концентрацию компонентов композиции стекла измерили в отдельных точках поверхностной области, простирающейся до глубины 10 нм от внутренней поверхности композиции стекла, как функцию расстояния от пятточной части пузырька методом XPS, как описано выше. Поверхностную концентрацию тех элементов, концентрация которых в композиции стекла составляет менее 2% мол., не анализировали. Элементный состав (в атомных %), определенный методом XPS, соотнесли с Si. Это атомное отношение затем нанесли на график как функцию расстояния от пятточной части в мм, как показано на фиг. 28. Как показано на фиг. 28, состав стеклянного контейнера в поверхностной области изменялся более, чем на 30% для бора и натрия.

#### Пример 9

Для иллюстрации летучести бора в композиции щелочно-алюмосиликатного стекла провели термохимические расчеты для такого стекла, находящегося в равновесии с пламенем стехиометрического состава при отношении кислорода к метану, равному 2, и температуре 1500°C. Смоделированная композиция стекла содержала 76,8% мол. SiO<sub>2</sub>, 6,0% мол. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,7% мол. Na<sub>2</sub>O, 0,5% мол. CaO и 4,8% мол. MgO. Состав газовой фазы, находящейся в равновесии со стеклом в метановом пламени стехиометрического состава, рассчитали методами химической термодинамики при помощи программного обеспечения FAcTsage как функцию добавленного B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Количество B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, добавленного в композицию дополнительно, изменяли от, примерно, 0,001% мол. до, примерно, 10% мол. В этом примере состав равновесной газовой фазы выражали как доли элементов.

Вместо реальных конкретных соединений (например,  $\text{HBO}_2$ ,  $\text{NaBO}_2$  и т.д.), газовую фазу представили как состоящую из элементов (например, H, B, Na, O и т.д.). Все эти частицы в газовой фазе разделяются на составляющие их элементы (например, 1 моль  $\text{HBO}_2$  становится 1 моле H+1 моль B+2 моля O), затем их концентрации выразили

относительно элементов. Например, рассмотрим стекло сравнительного примера 1 в пламени стехиометрического состава (фиг. 21). Количество молей Na в равновесном газе таково:

$$n\text{Na} = n\text{NaBO}_2 + n\text{Na} + n\text{NaOH} + n\text{NaO} + n\text{NaH} + 2n\text{Na}_2$$

и элементная доля Na равна:

$$n\text{Na}/(n\text{Na} + n\text{B} + n\text{Si} + n\text{Al} + n\text{O} + n\text{H} + n\text{C}),$$

где n означает количество молей. Элементная доля бора в равновесном газе данного примера была рассчитана аналогично.

На фиг. 29 графически представлена элементная доля бора в газовой фазе как функция количества  $\text{B}_2\text{O}_3$ , добавленного в композицию стекла. На фиг. 29 также показана элементная доля Na для конкретной композиции стекла, а также элементная доля бора для обычного боросиликатного стекла типа 1В. Без добавления  $\text{B}_2\text{O}_3$  натрий является наиболее летучим компонентом этой композиции стекла. Однако, когда  $\text{B}_2\text{O}_3$  добавлен в композицию, бор быстро становится наиболее летучим компонентом стекла, обгоняя натрий при концентрации, приблизительно, 0,01% мол. При помощи данных моделирования было обнаружено, что в некоторых концентрациях  $\text{B}_2\text{O}_3$  может быть введен в композицию стекла без существенного повышения предрасположенности к расслоению. Как указано выше, порог добавления  $\text{B}_2\text{O}_3$  в вариантах осуществления изобретения, описываемых в настоящем документе, меньше или равен 1,0% мол.

#### Пример 10

Провели сравнение пузырьков, подверженных расслоению, с пузырьками, не подверженными расслоению, изготовив трубки из композиции боросиликатного стекла (композиция А) и композиции алюмосиликатного стекла (композиция В), преобразовав эти трубки в пузырьки и подвергнув пузырьки ускоренному испытанию на расслоение. Композиция А содержала 75,9% мол.  $\text{SiO}_2$ , 4,1% мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10,5  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 6,6% мол.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,6% мол.  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,5% мол.  $\text{MgO}$ , 0,6% мол.  $\text{CaO}$  и 0,1% мол. Cl. Композиция В содержала 76,8% мол.  $\text{SiO}_2$ , 6,0% мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11,6% мол.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,1% мол.  $\text{K}_2\text{O}$ , 4,8% мол.  $\text{MgO}$ , 0,5% мол.  $\text{CaO}$  и 0,2% мол.  $\text{SnO}_2$ . Непосредственно из расплавленных композиций изготовили трубки, которые затем преобразовали в пузырьки объемом, приблизительно, 3 мл при помощи стандартного технологического оборудования, такого как установка AMBEG. Стекланные трубки имели наружный диаметр, приблизительно, 17 мм и толщину стенки, приблизительно, 1,1 мм. Преобразование трубок осуществляли при усиленном нагревании, но все же, сохраняя способность к формованию с получением качественного пузырька. Затем пузырьки подвергли ускоренному испытанию на расслоение, описываемому в настоящем документе. Тридцать пузырьков каждого типа промыли от инородных частиц в раковине, подвергли депирогенизации при 320°C в течение 1 часа и заполнили 20 mM раствором глицина, доведенного до pH=10 при помощи NaOH. Пузырьки закупорили и закрыли колпачками. Пузырьки подвергли автоклавному в течение 2 часов при 121°C, после чего поместили в конвекционную печь при 50°C на 10 дней. Хлопья подсчитали также, как описано в настоящем документе выше. Результаты этого испытания приведены в таблице 6 ниже.

Таблица 6 Результаты испытания на расслоение пузырьков, изготовленных из композиции А и композиции В			
Тип пузырька	№ испытания	Количество хлопьев крупнее 50 мкм	Коэффициент расслоения
Композиция А	1	137	71
	2	116	
	3	128	
Композиция В	1	1*	1
	2	0	
	3	1*	

Результаты показывают, что композиция В не расслаивалась в условиях испытаний, тогда как композиция А расслаивалась. Кроме того, обнаруженные в композиции В частицы (помечены \* в таблице 6) имели длину даже более 50 мкм. При помощи оптического микроскопа можно ясно установить, являются ли эти обнаруженные частицы хлопьями или случайными частицами. Таким образом, эти частицы учитывали как хлопья. Аналогичные доводы можно привести для одной или нескольких частиц композиции А. Однако большее количество хлопьев, последовательно наблюдаемое в пузырьках, изготовленных из композиции А, указывает на то, что эти хлопья образуются, главным образом, вследствие расслоения и не являются случайными частицами. Примеры хлопьев, наблюдаемых для каждой композиции, показаны на фиг. 30А (композиция А) и 30В (композиция В). На фиг. 30А имеются хлопья с блестящей поверхностью и черные хлопья, имеющие шероховатую поверхность, и те, и другие просматриваются на пятнистом сером фоне. Считается, что блестящие поверхности частиц указывают на внутреннюю поверхность пузырька, тогда как шероховатые поверхности черных хлопьев, наиболее вероятно, являются обратной стороной блестящих частиц. На фиг. 30В изображение представляет собой, по существу, поверхность использованной фильтрующей среды, так как хлопья, отделившиеся от поверхности пузырьков, изготовленных из композиции В, отсутствуют.

#### Пример 11

Провели сравнение ионозамещенных (ion exchanged - IOX) пузырьков, подверженных расслоению, с ионозамещенными пузырьками, не подверженными расслоению, изготовив трубки из композиции боросиликатного стекла (композиция А) и композиции алюмосиликатного стекла (композиция В), преобразовав эти трубки в пузырьки, осуществив ионообменную обработку пузырьков и подвергнув пузырьки ускоренному испытанию на расслоение. Композиция А до ионного обмена содержала 75,9% мол.  $\text{SiO}_2$ , 4,1% мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10,5  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 6,6% мол.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,6% мол.  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,5% мол.  $\text{MgO}$ , 0,6% мол.  $\text{CaO}$  и 0,1% мол.  $\text{Cl}$ . Композиция В до ионного обмена содержала 76,8% мол.  $\text{SiO}_2$ , 6,0% мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11,6% мол.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,1% мол.  $\text{K}_2\text{O}$ , 4,8% мол.  $\text{MgO}$ , 0,5% мол.  $\text{CaO}$  и 0,2% мол.  $\text{SnO}_2$ . Непосредственно из расплавленных композиций изготовили трубки, которые затем преобразовали в пузырьки объемом, приблизительно, 3 мл при помощи стандартного технологического оборудования, такого как установка AMBEG. Стекланные трубки имели наружный диаметр, приблизительно, 17 мм и толщину стенки, приблизительно, 1,1 мм. Преобразование трубок осуществляли при усиленном нагревании, но все же, сохраняя способность к формованию с получением качественного пузырька. Пузырьки, изготовленные из композиции А и композиции В, подвергли ионообменной обработке в соляной ванне 100%  $\text{KNO}_3$  от 3 до 10 часов при температуре 400-500°C. Затем пузырьки подвергли ускоренному испытанию на расслоение, описываемому в настоящем документе. Тридцать пузырьков каждого типа промыли от инородных частиц в раковине, подвергли депирогенизации при 320°C в течение 1

часа и заполнили 20 мМ раствором глицина, доведенного до pH=10 при помощи NaOH. Пузырьки закупорили и закрыли колпачками. Пузырьки подвергли автоклавированию в течение 2 часов при 121°C, после чего поместили в конвекционную печь при 50°C на 10 дней. Хлопья подсчитали также, как описано в настоящем документе выше.

5 Результаты этого испытания приведены в таблице 7 ниже.

Таблица 7 Результаты испытания на расслоение ионозамещенных пузырьков, изготовленных из композиции А и композиции В			
Тип пузырька	№ испытания	Количество хлопьев крупнее 50 мкм	Коэффициент расслоения
Композиция А	1	125	94
	2	226	
	3	151	
Композиция В	1	1*	1
	2	1*	
	3	0	

15 Результаты показывают, что ионозамещенные пузырьки, изготовленные из композиции В, не расслаивались в условиях испытаний, тогда как ионозамещенные пузырьки, изготовленные из композиции А, расслаивались. Кроме того, в ионозамещенных пузырьках, изготовленных из композиции В, обнаруженные частицы (помечены \* в таблице 7) имели длину даже более 50 мкм. При помощи оптического  
20 микроскопа можно ясно установить, являются ли эти обнаруженные частицы хлопьями или случайными частицами. Таким образом, эти частицы учитывали как хлопья. Аналогичные доводы можно привести для одной или нескольких частиц ионозамещенных пузырьков, изготовленных из композиции А. Однако большее количество хлопьев, последовательно наблюдаемое в ионозамещенных пузырьках, изготовленных из композиции А, указывает на то, что эти хлопья образуются, главным  
25 образом, вследствие расслоения и не являются случайными частицами. Примеры хлопьев, наблюдаемых для каждой композиции, показаны на фиг. 31А (композиция А) и 31В (композиция В). На фиг. 31А имеются хлопья с блестящей поверхностью и черные хлопья, имеющие шероховатую поверхность, и те, и другие просматриваются на  
30 пятнистом сером фоне. Считается, что блестящие поверхности частиц указывают на внутреннюю поверхность пузырька, тогда как шероховатые поверхности черных хлопьев, наиболее вероятно, являются обратной стороной блестящих частиц. На фиг. 31В изображение представляет собой, по существу, поверхность использованной фильтрующей среды, так как хлопья, отделившиеся от поверхности ионозамещенных  
35 пузырьков, изготовленных из композиции В, отсутствуют.

#### Пример 12

Стекло изготовили из композиции щелочно-алюмосиликатного стекла, описываемой в настоящем документе, и подвергли ионному обмену. Стекло имело композицию, содержащую 76,8% мол. SiO<sub>2</sub>, 6,0% мол. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,6% мол. Na<sub>2</sub>O, 0,1% мол. K<sub>2</sub>O, 4,8%  
40 мол. MgO, 0,5% мол. CaO и 0,2% мол. SnO<sub>2</sub>. Стекло подвергли ионообменной обработке в соляной ванне 100% KNO<sub>3</sub> при 450°C в течение 5 часов. Затем измерили концентрацию ионов калия (% мол.) как функцию глубины от поверхности стекла. Результаты графически представлены на фиг. 32, при этом концентрация ионов калия нанесена на  
45 ось у, глубина в микронах - на ось х. Напряжение сжатия, вызываемое на поверхности стекла, вообще, пропорционально концентрации ионов калия на этой поверхности.

Для сравнения изготовили и подвергли ионному обмену обычное стекло типа 1В. Композиция стекла содержала 74,6% мол. SiO<sub>2</sub>, 5,56% мол. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6,93% мол. Na<sub>2</sub>O,

10,9% мол.  $B_2O_3$ , и 1,47% мол.  $CaO$ . Стекло типа 1В подвергли ионному обмену в тех же условиях, что и щелочно-алюмосиликатное стекло, описанных выше. А именно, стекло типа 1В подвергли ионообменной обработке в соляной ванне 100%  $KNO_3$  при 475°C в течение 6 часов. Затем измерили концентрацию ионов калия (% мол.) как функцию глубины от поверхности стекла. Результаты графически представлены на фиг. 32, при этом концентрация ионов калия нанесена на ось у, глубина в микронах - на ось х. Как показано на фиг. 32, композиция щелочно-алюмосиликатного стекла настоящего изобретения характеризовалась более высокой концентрацией ионов калия на поверхности стекла, чем стекло типа 1В, что, в общем, указывает на более высокое напряжение сжатия, развиваемое на поверхности щелочно-алюмосиликатного стекла настоящего изобретения при обработке в аналогичных условиях. На фиг. 32 также видно, что композиция щелочно-алюмосиликатного стекла настоящего изобретения развивает большее напряжение сжатия на больших глубинах, чем стекло типа 1В, обработанное в тех же условиях. Следовательно, ожидается, что стеклянные контейнеры, изготовленные из композиций щелочно-алюмосиликатного стекла настоящего изобретения, описываемых в настоящем документе, будут обладать улучшенными механическими свойствами и большей стойкостью к разрушению, чем стекла типа 1В, обработанные в тех же условиях.

#### Пример 13

Из композиции щелочно-алюмосиликатного стекла, описываемой в настоящем документе, изготовили стеклянные трубки. Композиция стеклянных трубок настоящего изобретения содержала 76,8% мол.  $SiO_2$ , 6,0% мол.  $Al_2O_3$ , 11,6% мол.  $Na_2O$ , 0,1% мол.  $K_2O$ , 4,8% мол.  $MgO$ , 0,5% мол.  $CaO$  и 0,2% мол.  $SnO_2$ . Некоторые образцы стеклянных трубок подвергли ионообменной обработке в соляной ванне 100%  $KNO_3$  при 450°C в течение 8 часов. Другие образцы стеклянных трубок остались в состоянии поставки (неионозамещенные). Для сравнения изготовили трубки из композиции стекла типа 1В. Эта композиция стеклянной трубки содержала 74,6% мол.  $SiO_2$ , 5,56% мол.  $Al_2O_3$ , 6,93% мол.  $Na_2O$ , 10,9% мол.  $B_2O_3$ , и 1,47% мол.  $CaO$ . Некоторые образцы сравнительных стеклянных трубок подвергли ионному обмену в соляной ванне 100%  $KNO_3$  при 450°C в течение 8 часов. Другие образцы стеклянных трубок остались в состоянии поставки (неионозамещенные).

Все образцы подвергли испытанию на четырехточечный изгиб с целью определения прочности при изгибе индивидуальных трубок. Стенд для испытания на четырехточечный изгиб характеризовался расстоянием между точками приложения нагрузки 3 дюйма (76,2 мм) и расстоянием между опорами 9 дюймов (228,6 мм), как показано на фиг. 33. На фиг. 33 также представлен график распределения Вейбулла для вероятности разрушения (ось у) как функции напряжения разрушения (ось х). Как показано на фиг. 33, трубки из щелочно-алюмосиликатного стекла настоящего изобретения обладали немного большей прочностью при изгибе в состоянии поставки по сравнению с трубками из стекла типа 1В в состоянии поставки. Однако после упрочнения путем ионного обмена трубки из щелочно-алюмосиликатного стекла настоящего изобретения имели значительно большую прочность, чем трубки из стекла типа 1В, что означает, что стеклянные контейнеры, изготовленные из стеклянных трубок настоящего изобретения, будут иметь более совершенные механические свойства, чем стеклянные контейнеры, изготовленные из стеклянных трубок типа 1В.

#### Пример 14

Обратимся к фиг. 34, поясняющей влияние высокотемпературного покрытия на остаточную прочность пузырьков, измеренную в ходе испытания на горизонтальное сжатие. А именно, пузырьки, изготовленные из боросиликатного стекла типа 1В без покрытия, имеющие состав 74,6% мол.  $\text{SiO}_2$ , 5,56% мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6,93% мол.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10,9%  
 5 мол.  $\text{B}_2\text{O}_3$ , и 1,47% мол.  $\text{CaO}$ , и пузырьки с покрытием, изготовленные из композиции стекла настоящего изобретения, содержащей 76,8% мол.  $\text{SiO}_2$ , 6,0% мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11,6% мол.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,1% мол.  $\text{K}_2\text{O}$ , 4,8% мол.  $\text{MgO}$ , 0,5% мол.  $\text{CaO}$  и 0,2% мол.  $\text{SnO}_2$ , были подвергнуты испытанию в состоянии с царапинами и без царапин. Царапины наносили  
 10 на пузырьки при помощи трения пузырька о пузырек с приложенной нагрузкой 30 Н. Как показано на фиг. 34, пузырьки с покрытием имели большую остаточную прочность после фрикционного разрушения, чем пузырьки без покрытия, изготовленные из композиции боросиликатного стекла типа 1В.

#### Пример 15

15 Стекланные пузырьки изготовили из стекла Schott типа 1В и стеклнной композиции, обозначенной в таблице 2 «пример Е» (далее «контрольная композиция стекла»). Пузырьки промыли деионизированной водой, продули азотом и нанесли покрытие погружением в 0,1% раствор APS (аминопропилсилесквиоксан). Покрытие APS высушили при 100°C в конвекционной печи за 15 минут. Затем пузырьки погрузили в  
 20 0,1% раствор Novastrat® 800 полиаминовой кислоты в 15/85 толуол/DMF или в раствор 0,1-1% поли(пиромеллитовый диангидрид-со-4,4'-оксидианилин)аминовой кислоты (прекурсор Kapton) в н-метил-2-пироллидоне (NMP). Пузырьки с покрытием нагрели до 150°C и выдержали 20 минут для испарения растворителя. Затем, покрытия подвергли отверждению путем помещения пузырьков с покрытием в предварительно нагретую  
 25 печь при 300°C на 30 минут. После отверждения пузырьки с покрытием 0,1% раствора Novastrat® 800 не имели видимого цвета. Однако пузырьки с покрытием поли(пиромеллитовый диангидрид-со-4,4'-оксидианилин)а имели заметный желтый цвет. Оба покрытия имели низкий коэффициент трения в испытаниях на контакт пузырек-пузырек.

#### Пример 16

30 Провели сравнение стеклнных пузырьков, изготовленных из стекла Schott типа 1В (в состоянии поставки/без покрытия) и пузырьков с теплостойким покрытием с целью оценки уменьшения механической прочности из-за истирания. Пузырьки с покрытием изготовили путем, во-первых, упрочнения посредством ионного обмена стеклнных  
 35 пузырьков, изготовленных из контрольной композиции стекла. Ионообменное упрочнение проводили в ванне 100%  $\text{KNO}_3$  при 450°C 8 часов. Затем, пузырьки промыли деионизированной водой, продули азотом и нанесли покрытие погружением в 0,1% раствор APS (аминопропилсилесквиоксан). Покрытие APS высушили при 100°C в конвекционной печи за 15 минут. Затем пузырьки погрузили в 0,1% раствор Novastrat®  
 40 800 полиаминовой кислоты в растворе 15/85 толуол/DMF. Пузырьки с покрытием нагрели до 150°C и выдержали 20 минут для испарения растворителя. Затем, покрытия подвергли отверждению путем помещения пузырьков с покрытием в предварительно нагретую печь при 300°C на 30 минут. После этого пузырьки с покрытием выдержали при 70°C в деионизированной воде 1 час и нагрели в атмосфере воздуха до 320°C на 2  
 45 часа для моделирования реальных технологических условий.

Пузырьки без истирания, изготовленные из стекла Schott типа 1В, и пузырьки без истирания, изготовленные из упрочненной путем ионного обмена контрольной композиции стекла, с покрытием подвергли испытанию на разрушение в ходе испытания

на горизонтальное сжатие (т.е. одну пластину помещали на верхнюю часть пузырька, а другую - под дно пузырька, пластины сжимали друг с другом, приложенную нагрузку в момент разрушения определяли при помощи динамометрического датчика). На фиг. 35 графически представлена вероятность разрушения как функция приложенной нагрузки в ходе испытания на горизонтальное сжатие для пузырьков, изготовленных из контрольной композиции стекла, пузырьков, изготовленных из контрольной композиции стекла, с покрытием и в истертом состоянии, пузырьков, изготовленных из стекла Schott типа 1B, и пузырьков, изготовленных из стекла Schott типа 1B, в истертом состоянии. Нагрузка в момент разрушения пузырьков без истирания представлена графически на графиках распределения Вейбулла. Образцы пузырьков, изготовленные из стекла Schott типа 1B, и пузырьки без истирания, изготовленные из упрочненного путем ионного обмена стекла с покрытием затем поместили на испытательный стенд, показанный на фиг. 11, с целью абразивного истирания пузырьков и определения коэффициента трения между пузырьками, когда они трутся друг о друга на площади контакта диаметром 0,3 мм. В ходе испытания нагрузку к пузырькам прикладывали при помощи УМТ (универсальной испытательной машины) и изменяли от 24 Н до 44 Н. Приложенная нагрузка и соответствующий максимальный коэффициент трения приведены в таблице на фиг. 36. Для пузырьков без покрытия максимальный коэффициент трения изменялся от 0,54 до 0,71 (на фиг. 36 обозначены как образцы пузырьков «3 и 4» и «7 и 8», соответственно), тогда как для пузырьков с покрытием максимальный коэффициент трения изменялся от 0,19 до 0,41 (на фиг. 36 обозначены как образцы пузырьков «15 и 16» и «12 и 14», соответственно). Затем пузырьки с царапинами испытали на горизонтальное сжатие с целью оценки снижения механической прочности относительно пузырьков без истирания. Разрушающая нагрузка, приложенная к пузырькам без истирания, графически представлена на графиках распределения Вейбулла на фиг. 35.

Как видно на фиг. 35, пузырьки без покрытия имели значительно меньшую прочность после истирания, тогда как пузырьки с покрытием характеризовались относительно меньшим снижением прочности после истирания. На основании этих результатов полагают, что коэффициент трения между пузырьками должен быть меньше 0,7 или 0,5 или даже меньше 0,45, чтобы ослабить снижение прочности после трения пузырька о пузырек.

#### Пример 17

В данном примере множество групп стеклянных трубок подвергли испытанию на четырехточечный изгиб с целью оценки их соответствующей прочности. Первую группу трубок, изготовленных из контрольной композиции стекла, подвергли испытанию на четырехточечный изгиб в состоянии поставки (без покрытия, без упрочнения путем ионного обмена). Вторую группу трубок, изготовленных из контрольной композиции стекла, подвергли испытанию на четырехточечный изгиб после упрочнения путем ионного обмена в ванне 100%  $\text{KNO}_3$  при 450°C в течение 8 часов и нанесения покрытия 0,1% APS/0,1% Novastrat® 800, как описано в примере 16. Трубки с покрытием также выдержали 1 час при 70°C в деионизированной воде и нагрели в атмосфере воздуха до 320°C на 2 часа для моделирования реальных технологических условий. Эти трубки с покрытием также подвергли истиранию на испытательном стенде, показанном на фиг. 11 с нагрузкой 30 Н до испытания на изгиб. Четвертую группу трубок, изготовленных из контрольной композиции стекла, подвергли испытанию на четырехточечный изгиб после ионообменной обработки в ванне 100%  $\text{KNO}_3$  при 450°C в течение 1 часа. Эти ионозамещенные трубки без покрытия также подвергли истиранию на испытательном

стенде, показанном на фиг. 11 с нагрузкой 30 Н до испытания на изгиб. Пятую группу трубок, изготовленных из стекла Schott типа 1В, испытали на четырехточечный изгиб в состоянии поставки (без покрытия, без упрочнения путем ионного обмена). Шестую группу трубок, изготовленных из стекла Schott типа 1В, испытали на четырехточечный изгиб после ионообменной обработки в ванне 100% KNO<sub>3</sub> при 450°C в течение 1 часа. Результаты испытания графически представлены на графиках распределения Вейбулла на фиг. 37.

Как видно на фиг. 37, вторая группа трубок, без царапин, изготовленных из контрольной композиции стекла и подвергнутых обработке путем ионного обмена, выдерживала наибольшее напряжение перед разрушением. Третья группа трубок, на которые перед истиранием было нанесено покрытие 0,1% APS/0,1% Novastrat® 800, продемонстрировали небольшое снижение прочности относительно их эквивалентов без покрытия и истирания (т.е. второй группы трубок). Однако это снижение прочности было относительно небольшим, несмотря на истирание после нанесения покрытия.

#### Пример 18

Изготовили две группы пузырьков и пропустили их по линии расфасовки фармацевтических препаратов. Ленту, чувствительную к давлению (серийно выпускаемую компанией FujiFilm), вставили между пузырьками для измерения силы контакта/ударов между пузырьками и между пузырьками и оборудованием. Первую группу пузырьков изготовили из контрольной композиции стекла, покрытие не наносили. Вторую группу пузырьков изготовили из контрольной композиции стекла и нанесли полиимидное покрытие с низким коэффициентом трения, характеризующееся коэффициентом трения около 0,25, как описано выше. Ленту, чувствительную к давлению, проанализировали после того, как пузырьки прошли по линии расфасовки фармацевтических препаратов; результаты показали, что пузырьки с покрытием из второй группы характеризовались 2-3 кратным снижением напряжения по сравнению с пузырьками без покрытия из первой группы.

#### Пример 19

Изготовили три группы из четырех пузырьков каждая. Все пузырьки были изготовлены из контрольной композиции стекла. На пузырьки первой группы нанесли покрытие APS/Novastrat® 800, как описано в примере 16. Пузырьки второй группы обработали погружением в 0,1% DC806A в толуоле. Растворитель выпарили при 50°C, покрытие отвердили при 300°C за 30 минут. Каждую группу пузырьков поместили в трубу и нагрели до 320°C на 2,5 часа при продувке воздухом для удаления следовых загрязняющих примесей, адсорбированных на пузырьках в атмосфере лаборатории. Затем каждую группу образцов нагревали в трубе еще 30 минут, и выделившиеся газообразные летучие соединения улавливали при помощи адсорбционной ловушки с активированным углем. Затем ловушку нагревали при 350°C 30 минут с целью десорбции какого-либо захваченного материала, который подавали в газовый хроматограф/масс-спектрометр. На фиг. 38 представлены выходные данные газового хроматографа/масс-спектрометра для покрытия APS/Novastrat® 800. На фиг. 38 представлены выходные данные газового хроматографа/масс-спектрометра для покрытия DC806A. Газовыделения из покрытия APS/Novastrat® 800 или DC806A не зафиксировано.

На группу из четырех пузырьков нанесли частичное покрытие, используя раствор 0,5%/0,5% GAPS/APhTMS в смеси метанол/вода. На каждом пузырьке площадь поверхности с покрытием составляла около 18,3 см<sup>2</sup>. Растворитель выпаривали из пузырьков с покрытием при 120°C 15 мин. Затем на эти образцы нанесли растворы 0,5% Novastrat® 800 в диметилацетамиде. Растворитель выпаривали при 150°C 20 мин.

Эти неотвержденные пузырьки подвергли испытанию на газовыделение, описанному выше. Пузырьки нагрели до 320°C в потоке воздуха (100 мл/мин), по достижении 320°C выделяющиеся летучие соединения улавливали при помощи адсорбционной ловушки с активированным углем. Затем ловушку нагревали при 350°C 30 минут с целью десорбции какого-либо захваченного материала, который подавали в газовый хроматограф/масс-спектрометр. В таблице 8 приведено количество захваченных материалов в соответствии с отрезками времени, которое образцы выдерживали при 320°C. Нулевой момент соответствует времени, когда температура образца впервые достигла 320°C. Как видно из таблицы 8, спустя 30 мин нагревания количество летучих веществ снизилось до менее обнаружимого прибором предела в 100 нг. В таблице 8 также приведено уменьшение количества летучих соединений на квадратный сантиметр поверхности с покрытием.

Таблица 8 Количество летучих соединений на один пузырек и на единицу площади покрытия		
Период времени при 320°C	Количество, нг/пузырек	Количество, нг/см <sup>2</sup>
Нагревание 25°C-320°C (t=0)	60404	3301
от t=0 до 15 мин	9371	512
от t=15 до 30 мин	321	18
от t=30 до 45 мин	<100	<5
от t=45 до 60 мин	<100	<5
от t=60 до 90 мин	<100	<5

#### Пример 20

Изготовили множество пузырьков с различными покрытиями, основанными на силиконовой смоле или полиимидах, с различными связывающими агентами. Когда связывающие агенты использовали, эти связывающие агенты включали APS и GAPS (3-аминопропилтриалкоксисилан), который представляет собой прекурсор APS. Наружный слой покрытия был изготовлен из Novastrat® 800, поли(пиромеллитовый диангидрид-со-4,4'-оксидианилин)а, описанного выше, или силиконовых смол, таких как DC806A и DC255. Покрытия APS/Kapton изготовили с использованием 0,1% раствора APS (аминопропилсилсесквиоксана) и 0,1% раствора, 0,5% раствора или 1,0% раствора поли(пиромеллитовый диангидрид-со-4,4'-оксидианилин)аминовой кислоты (прекурсор Kapton) в н-метил-2-пирролидоне (NMP). Покрытия Kapton также наносили без связывающего агента, используя 0,1% раствор поли(пиромеллитовый диангидрид-со-4,4'-оксидианилин)а в NMP. Покрытия APS/Novastrat® 800 изготовили, используя 0,1% раствор полиаминовой кислоты Novastrat® 800 в 15/85 растворе толуол/DMF. Покрытия DC255 наносили непосредственно на стекло без связывающего агента, используя 1,0% раствор DC255 в толуоле. Покрытия APS/DC806A изготовили путем, во-первых, нанесения 0,1% раствора APS в воде и затем - 0,1% раствора или 0,5% раствора DC806A в толуоле. Покрытия GAPS/DC806A нанесли, используя 1,0% раствор GAPS в 95% вес. этанола в воде в качестве связывающего агента и затем - 1,0% раствора DC806A в толуоле. Связывающие агенты и покрытия наносили, используя способ нанесения погружением, как описано в настоящем документе, при этом, связывающие агенты после нанесения подвергали тепловой обработке, силиконовую смолу и полиимидные покрытия после нанесения сушили и отверждали. Толщину покрытия оценивали на основании концентраций использованных растворов. В таблице, представленной на фиг. 40, перечислены различные композиции покрытий, оценочная толщина покрытий и условия испытаний.

После этого некоторые из пузырьков были подвергнуты обработке в барабане с

целью моделирования условий разрушения покрытия, а другие были подвергнуты истиранию с нагрузкой 30 Н и 50 Н на испытательном стенде, показанном на фиг. 11. Затем, все пузырьки были подвергнуты лиофилизации (процессу сублимационной сушки), в ходе которого пузырьки наполняли 0,5 мл раствора хлорида натрия, после чего замораживали при  $-100^{\circ}\text{C}$ . Затем проводили лиофилизацию в течение 20 часов при  $-15^{\circ}\text{C}$  в вакууме. Пузырьки инспектировали при помощи прибора контроля оптического качества и под микроскопом. Разрушения покрытий вследствие лиофилизации не обнаружено.

#### Пример 21

Для оценки влияния повышения нагрузки на коэффициент трения для пузырьков без покрытия и пузырьков с покрытием из силиконовой смолы Dow Corning DC255 изготовили три группы по шесть пузырьков. Первую группу пузырьков изготовили из стекла типа 1В и оставили без покрытия. Вторую группу пузырьков изготовили из контрольной композиции стекла, нанесли покрытие из 1% раствора DC255 в толуоле и подвергли отверждению при  $300^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут. Третью группу пузырьков изготовили из стекла Schott типа 1В и нанесли покрытие из 1% раствора DC255 в толуоле. Пузырьки каждой группы поместили на испытательный стенд, показанный на фиг. 11, и измерили коэффициент трения относительно пузырька с аналогичными покрытием в ходе истирания со статической нагрузкой 10 Н, 30 Н и 50 Н. Результаты графически представлены на фиг. 41. Как показано на фиг. 41, пузырьки с покрытием демонстрировали заметно меньший коэффициент трения, чем пузырьки без покрытия, при истирании в тех же условиях независимо от композиции стекла.

#### Пример 22

Изготовили три группы по два стеклянных пузырька с покрытием APS/Kapton. Сначала на каждый из пузырьков наносили покрытие способом погружения в 0,1% раствор APS (аминопропилсилсесквиоксан). Покрытие APS сушили при  $100^{\circ}\text{C}$  в конвекционной печи 15 минут. Затем пузырьки погружали в 0,1% раствор поли(пиромеллитовый диангидрид-со-4,4'-оксидианилин)аминовой кислоты (прекурсор Kapton) в н-метил-2-пирролидоне (NMP). После этого покрытия отверждали, помещая пузырьки с покрытием в предварительно разогретую печь с температурой  $300^{\circ}\text{C}$  на 30 минут.

Два пузырька помещали на испытательный стенд, показанный на фиг. 11, и подвергали истиранию с нагрузкой 10 Н. Процедуру истирания повторяли еще 4 раза в той же области, для каждого истирания определяли коэффициент трения. Между процедурами истирания пузырьки протирали, и начальную точку каждого истирания помещали на ранее неистертую область. Однако каждое истирание проходило по одному «маршруту». Ту же процедуру повторили для нагрузок 30 Н и 50 Н. Коэффициенты трения для каждого истирания (т.е. А1-А5) графически представлены на фиг. 42 для каждой величины нагрузки. Как показано на фиг. 42, коэффициент трения пузырьков с покрытием APS/Kapton был, как правило, меньше 0,30 для всех процедур истирания при всех нагрузках. Эти примеры демонстрируют повышенную стойкость к истиранию полиимидного покрытия, когда оно нанесено на поверхность стекла, обработанную связывающим агентом.

#### Пример 23

Изготовили три группы по два стеклянных пузырька с покрытием APS. На каждый из пузырьков наносили покрытие способом погружения в 0,1% раствор APS (аминопропилсилсесквиоксан) и нагревали до  $100^{\circ}\text{C}$  в конвекционной печи на 15 минут. Два пузырька помещали на испытательный стенд, показанный на фиг. 11, и подвергали

истиранию с нагрузкой 10 Н. Процедуру истирания повторяли еще 4 раза в той же области, для каждого истирания определяли коэффициент трения. Между процедурами истирания пузырьки протирали, и начальную точку каждого истирания помещали на ранее неистертую область. Однако каждое истирание проходило по одному «маршруту».

5 Ту же процедуру повторили для нагрузок 30 Н и 50 Н.

Коэффициенты трения для каждого истирания (т.е. А1-А5) графически представлены на фиг. 43 для каждой величины нагрузки. Как показано на фиг. 43, коэффициент трения пузырьков, покрытых только APS, был, как правило, больше 0,30 и часто достигал 0,6 или даже более высоких величин.

10 Пример 24

Изготовили три группы по два стеклянных пузырька с покрытием APS/Kapton. Сначала на каждый из пузырьков наносили покрытие способом погружения в 0,1% раствор APS (аминопропилсилсесквиоксан). Покрытие APS сушили при 100°C в конвекционной печи 15 минут. Затем пузырьки погружали в 0,1% раствор поли

15 (пиромеллитовый диангидрид-со-4,4'-оксидианилин)аминовой кислоты (прекурсор Kapton) в н-метил-2-пирролидоне (NMP). После этого покрытия отверждали, помещая пузырьки с покрытием в предварительно разогретую печь с температурой 300°C на 30 минут. Затем пузырьки с покрытием подвергали депирогенизации (нагревали) до 300°C на 12 часов.

20 Два пузырька помещали на испытательный стенд, показанный на фиг. 11, и подвергали истиранию с нагрузкой 10 Н. Процедуру истирания повторяли еще 4 раза в той же области, для каждого истирания определяли коэффициент трения. Между процедурами истирания пузырьки протирали, и начальную точку каждого истирания помещали на ранее истертую область, и каждое истирание проводили по одному

25 «маршруту». Ту же процедуру повторяли для нагрузок 30 Н и 50 Н. Коэффициенты трения для каждого истирания (т.е. А1-А5) графически представлены на фиг. 44 для каждой величины нагрузки. Как показано на фиг. 44, коэффициент трения пузырьков с покрытием APS/Kapton был, как правило, однородным и равным, приблизительно, 0,20 или менее для истирания, вызванного нагрузкой 10 Н и 30 Н. Однако, когда

30 прикладываемую нагрузку увеличивали до 50 Н, коэффициент трения увеличивался для каждого последующего истирания, при этом пятое истирание характеризовалось коэффициентом трения, немного меньшим 0,40.

Пример 25

Изготовили три группы по два стеклянных пузырька с покрытием APS. На каждый

35 из пузырьков наносили покрытие способом погружения в 0,1% раствор APS (аминопропилсилсесквиоксан) и нагревали до 100°C в конвекционной печи на 15 минут. Затем пузырьки с покрытием подвергали депирогенизации (нагревали) до 300°C на 12 часов. Два пузырька помещали на испытательный стенд, показанный на фиг. 11, и подвергали истиранию с нагрузкой 10 Н. Процедуру истирания повторяли еще 4 раза

40 в той же области, для каждого истирания определяли коэффициент трения. Между процедурами истирания пузырьки протирали, и начальную точку каждого истирания помещали на ранее истертую область, и проводили каждое истирание по одному «маршруту». Ту же процедуру повторили для нагрузок 30 Н и 50 Н. Коэффициенты трения для каждого истирания (т.е. А1-А5) графически представлены на фиг. 45 для

45 каждой величины нагрузки. Как показано на фиг. 43, коэффициенты трения пузырьков, покрытых APS и прошедших депирогенизацию в течение 12 часов, были значительно выше, чем коэффициенты трения для покрытых APS пузырьков, представленные на фиг. 43, и были подобны коэффициентам трения, свойственным стеклянным пузырькам

без покрытия, что указывает на то, что пузырьки могли испытывать существенное уменьшение механической прочности из-за истирания.

#### Пример 26

Изготовили три группы по два стеклянных пузырька из стекла Schott типа 1B с покрытием Kapton. Пузырьки погружали в 0,1% раствор поли(пиромеллитовый диангидрид-со-4,4'-оксидианилин)аминовой кислоты (прекурсор Kapton) в н-метил-2-пирролидоне (NMP). После этого покрытие сушили при 150°C 20 мин, после чего отверждали, помещая пузырьки с покрытием в предварительно разогретую печь с температурой 300°C на 30 минут.

Два пузырька помещали на испытательный стенд, показанный на фиг. 11, и подвергали истиранию с нагрузкой 10 Н. Процедуру истирания повторяли еще 4 раза в той же области, для каждого истирания определяли коэффициент трения. Между процедурами истирания пузырьки протирали, и начальную точку каждого истирания помещали на ранее неистертую область. Однако каждое истирание проходило по одному «маршруту». Ту же процедуру повторяли для нагрузок 30 Н и 50 Н. Коэффициенты трения для каждого истирания (т.е. A1-A5) графически представлены на фиг. 46 для каждой величины нагрузки. Как показано на фиг. 46, коэффициент трения пузырьков с покрытием Kapton, как правило, увеличивался после первого истирания, демонстрируя плохую стойкость к истиранию полиимидного покрытия, нанесенного на стекло без связывающего агента.

#### Пример 27

Пузырьки с покрытием APS/Novastrat® 800 примера 20 подвергли испытанию на коэффициент трения после лиофилизации с использованием испытательного стенда, показанного на фиг. 11, с нагрузкой 30 Н. После лиофилизации увеличения коэффициента трения не обнаружено. На фиг. 47 приведены таблицы, в которых показан коэффициент трения для пузырьков с покрытием APS/Novastrat® 800 до и после лиофилизации.

#### Пример 28

Пузырьки из контрольной композиции стекла подвергли ионному обмену и нанесли покрытие, как описано в примере 16. Пузырьки с покрытием обработали в автоклаве по следующему протоколу: 10 минут продувки паром при 100°C, затем 20 минут выдерживания, при этом, стеклянный контейнер 100 с покрытием находился при 121°C, затем 30 минут обработки при 121°C. Коэффициент трения для автоклавированных и неавтоклавированных пузырьков измеряли при помощи испытательного стенда, показанного на фиг. 11, с нагрузкой 30 Н. На фиг. 48 приведен коэффициент трения для пузырьков с покрытием APS/Novastrat® 800 до и после автоклавирования.

#### Пример 29

Для оценки эффективности покрытий по уменьшению разрушения пузырьков изготовили три группы пузырьков. На пузырьки первой группы нанесли полиимидное наружное покрытие после промежуточного слоя связывающего агента. Наружный слой состоял из полиимида Novastrat® 800, который наносили как раствор полиаминовой кислоты в диметилацетамиде и имидировали путем нагревания до 300°C. Слой связывающего агента состоял из APS и аминофенилтриметоксисилана (APhTMS) в соотношении 1:8. Эти пузырьки подвергли 12-часовой депирогенизации при 320°C. Как и в первой группе пузырьков, на пузырьки второй группы нанесли полиимидный наружный слой покрытия с промежуточным слоем связывающего агента. Вторую группу пузырьков подвергли 12-часовой депирогенизации при 320°C, после чего автоклавировали 1 час при 121°C. Пузырьки третьей группы оставили без покрытия. Затем, каждую группу пузырьков подвергли испытанию на истирание пузырек о пузырек

с нагрузкой 30 Н. Коэффициент трения для каждой группы пузырьков приведен на фиг. 49. На фиг. 49 также приведены фотографии поверхности пузырьков, демонстрирующие разрушение (или отсутствие разрушения) для каждого пузырька. Как показано на фиг. 49, пузырьки без покрытия, как правило, характеризовались коэффициентом трения

5 более, примерно, 0,7. Пузырьки без покрытия в результате испытания также претерпевали видимое разрушение. Однако пузырьки без покрытия характеризовались коэффициентом трения менее 0,45 без какого-либо видимого разрушения поверхности.

Пузырьки с покрытием также подвергли депирогенизации, как описано выше, автоклавированию или и тому, и другому. На фиг. 50 графически представлена

10 вероятность разрушения как функция приложенной нагрузки в ходе испытания на горизонтальное сжатие для этих пузырьков. Между депирогенизированными пузырьками и депирогенизированными и автоклавированными пузырьками никакой статистической разницы не было.

#### Пример 30

15 Обратимся к фиг. 51; были изготовлены пузырьки с тремя различными композициями покрытий с целью оценки влияния различного соотношения силанов на коэффициент трения нанесенного покрытия. Первая композиция покрытия включала слой связывающего агента с соотношением 1:1 GAPS к аминофенилтриметил оксисилану и наружный слой покрытия, состоявший из 1,0% полиимида Novastrat® 800. Вторая

20 композиция покрытия включала слой связывающего агента с соотношением 1:0,5 GAPS к аминофенилтриметил оксисилану и наружный слой покрытия, состоявший из 1,0% полиимида Novastrat® 800. Третья композиция покрытия включала слой связывающего агента с соотношением 1:0,2 GAPS к аминофенилтриметил оксисилану и наружный слой покрытия, состоявший из 1,0% полиимида Novastrat® 800. Все пузырьки подвергли 12-

25 часовой депирогенизации при 320°C. Затем, пузырьки подвергли испытанию на истирание пузырек о пузырек с нагрузкой 20 Н и 30 Н. Средняя приложенная нормальная сила, коэффициент трения, максимальная сила трения ( $F_x$ ) для каждого пузырька приведены на фиг. 51. Как показано на фиг. 51, снижение количества ароматического силана (т.е. аминофенилтриметил оксисилана) способствует повышению коэффициента

30 трения между пузырьками, а также силы трения, испытываемого пузырьками.

#### Пример 31

Подготовили пузырьки, изготовленные из ионозамещенных стекол типа 1В, с теплостойкими покрытиями с различным соотношением силанов.

Подготовили образцы с составом покрытия, включавшим слой связывающего агента

35 из 0,125% APS и 1,0% аминофенилтриметил оксисилана (APhTMS) с соотношением 1:8 и наружный слой покрытия, состоявший из 0,1% полиимида Novastrat® 800. Оценку термостабильности нанесенного покрытия проводили путем определения коэффициента трения и силы трения для пузырьков до и после депирогенизации. А именно, пузырьки с покрытием подвергали испытанию на истирание пузырек о пузырек с нагрузкой 30

40 Н. Коэффициент трения и силу трения измеряли и наносили на график, представленный на фиг. 52, как функцию времени. Вторую группу пузырьков подвергли 12-часовой депирогенизации при 320°C, а затем - такому же испытанию на истирание пузырек о пузырек с нагрузкой 30 Н. Коэффициент трения оставался одинаковым как до, так и после депирогенизации, что указывает на термостабильность покрытий. На фигуре

45 также представлена фотография области контакта.

Подготовили образцы с составом покрытия, включавшим слой связывающего агента из 0,0625% APS и 0,5% аминофенилтриметил оксисилана (APhTMS) с соотношением 1:8 и наружный слой покрытия, состоявший из 0,05% полиимида Novastrat® 800. Оценку

термостабильности нанесенного покрытия проводили путем определения коэффициента трения и силы трения для пузырьков до и после депирогенизации. А именно, пузырьки с покрытием подвергали испытанию на истирание пузырек о пузырек с нагрузкой 30 Н. Коэффициент трения и силу трения измеряли и наносили на график, представленный на фиг. 53, как функцию времени. Вторую группу пузырьков подвергли 12-часовой депирогенизации при 320°C, а затем - такому же испытанию на истирание пузырек о пузырек с нагрузкой 30 Н. Коэффициент трения оставался одинаковым как до, так и после депирогенизации, что указывает на термостабильность покрытий. На фигуре также представлена фотография области контакта.

На фиг. 54 графически представлена вероятность разрушения как функция приложенной нагрузки в ходе испытания на горизонтальное сжатие для пузырьков с теплостойкими покрытиями, изготовленными из 0,125% APS и 1,0% аминофенилтриметилоросисилана (APhTMS) с соотношением 1:8 и наружным слоем покрытия из 0,1% полиимида Novastrat® 800 (на фиг. 54 показаны как «260»), и изготовленными из 0,0625% APS и 0,5% аминофенилтриметилоросисилана (APhTMS) с соотношением 1:8 и наружным слоем покрытия из 0,05% полиимида Novastrat® 800 (на фиг. 54 показаны как «280»). На фигуре также представлена фотография области контакта на стекле. Эти данные указывают на то, что разрушающая нагрузка остается неизменной при переходе от образцов без покрытия и царапин к образцам с покрытием, прошедшим депирогенизацию и истирание, то есть, покрытие защищает стекло от разрушения.

Были изготовлены пузырьки с теплостойкими покрытиями с различным соотношением силанов. Подготовили образцы с составом покрытия, включавшим слой связывающего агента из 0,5% Dynasylan® Hydrosil 1151 и 0,5% аминофенилтриметилоросисилана (APhTMS) с соотношением 1:1 и наружный слой покрытия, состоявший из 0,05% полиимида Novastrat® 800. Оценку термостабильности нанесенного покрытия проводили путем определения коэффициента трения и силы трения для пузырьков до и после депирогенизации. А именно, пузырьки с покрытием подвергали испытанию на истирание пузырек о пузырек с нагрузкой 30 Н. Коэффициент трения и силу трения измеряли и наносили на график, представленный на фиг. 55, как функцию времени. Вторую группу пузырьков подвергли 12-часовой депирогенизации при 320°C, а затем - такому же испытанию на истирание пузырек о пузырек с нагрузкой 30 Н. Коэффициент трения оставался одинаковым как до, так и после депирогенизации, что указывает на термостабильность покрытий. На фигуре также представлена фотография области контакта. Эти данные позволяют предположить, что гидролизаты аминосиланов, такие как аминосилесквиоксаны, также полезны для состава покрытия.

Также провели оценку термостабильности нанесенного покрытия для группы условий депирогенизации. А именно, подготовили пузырьки из ионозамещенного стекла типа 1В с покрытием, состав которого включал слой связывающего агента с соотношением 1:1 GAPS (0,5%) к аминофенилтриметилоросисилану (0,5%) и наружный слой покрытия, состоявший из 0,5% полиимида Novastrat® 800. Образцы пузырьков подвергли одному из следующих циклов депирогенизации: 12 часов при 320°C; 24 часа при 320°C; 12 часов при 360°C; 24 часа при 360°C. Коэффициент трения и силу трения измеряли в ходе испытания на истирание пузырек о пузырек и наносили на график, представленный на фиг. 56, как функцию времени для каждого цикла депирогенизации. Как видно на фиг. 56, коэффициент трения для пузырьков не изменялся при различных условиях депирогенизации, что указывает на термостабильность покрытий. На фиг. 57 графически представлен коэффициент трения после различного времени тепловой обработки при

360°C и 320°C.

#### Пример 32

Покрытие APS/Novastrat® 800 нанесли на пузырьки, как описано в примере 16.

Светопропускание пузырьков с покрытием, а также пузырьков без покрытия, измеряли в диапазоне длин волн 400-700 нм при помощи спектрофотометра. При осуществлении измерений луч света направляли перпендикулярно к стенке контейнера так, что луч проходил через теплостойкое покрытие дважды, первый раз при входе в контейнер, и второй - при выходе из него. На фиг. 13 графически представлены величины светопропускания для пузырьков с покрытием и без покрытия, полученные в спектре видимого излучения 400-700 нм. Линия 440 относится к стеклянному контейнеру без покрытия, линия 442 относится к стеклянному контейнеру с покрытием.

#### Пример 33

На пузырьки нанесли покрытие из связывающего агента 0,25% GAPS/0,25% APhTMS и 1,0% полиимида Novastrat® 800 и подвергли их испытанию на светопропускание до и после депирогенизации при 320°C в течение 12 часов. Испытанию подвергли также пузырек без покрытия. Результаты представлены на фиг. 58.

#### Пример 34

Для повышения однородности полиимидного покрытия полиаминовую кислоту Novastrat® 800 преобразовали в соль полиаминовой кислоты и растворили в метаноле, значительно быстрее испаряющемся растворителе, чем диметилацетамид, добавив 4 г триэтиламина в 1 л метанола, после чего добавили полиаминовую кислоту Novastrat® 800 с получением 0,1% раствора.

На ионозамещенные пузырьки из стекла типа 1В нанесли покрытие из 1,0% GAPS/1,0% APhTMS в смеси метанол/вода и 0,1% соли полиаминовой кислоты Novastrat® 800 в метаноле. Пузырьки с покрытием депирогенизировали 12 ч при 360°C, не депирогенизированные и депирогенизированные образцы подвергли истиранию на испытательном стенде трением пузырька о пузырек с нормальной нагрузкой 10, 20 и 30 Н. При нормальной силе 10 Н, 20 Н и 30 Н разрушения стекла не наблюдалось. На фиг. 59 показан коэффициент трения, приложенная сила и сила трения для образцов после тепловой обработки при 360°C в течение 12 часов. На фиг. 60 графически представлена вероятность разрушения как функция приложенной нагрузки в ходе испытания на горизонтальное сжатие для этих образцов. Статистически группы образцов при 10 Н, 20 Н и 30 Н были неотличимы друг от друга. Образцы, разрушавшиеся при малой нагрузке, разбивались из-за дефектов, находящихся далеко от царапин.

Толщину слоев покрытия оценивали методами эллипсометрии и сканирующей электронной микроскопии (scanning electron microscopy - SEM), результаты представлены на фиг. 61-63, соответственно. Образцы для измерения толщины покрытия изготовили с использованием кремниевой пластины (эллипсометрия) и стеклянной пластины (SEM). Этими методами установлено, что толщина изменялась от 55 до 180 нм для связующего слоя из силсесквиоксана и 35 нм для соли полиаминовой кислоты Novastrat® 800.

#### Пример 35

На очищенные плазмой кусочки кремниевых пластинок методом погружения нанесли покрытие, используя раствор 0,5% GAPS/0,5% APhTMS в смеси 75/25 об./об. метанол/вода. Покрытие подвергли нагреванию до 120°C на 15 минут. Толщину покрытия определяли при помощи эллипсометрии. Подготовили три образца, толщина составила 92,1 нм, 151,7 нм и 110,2 нм, соответственно, со стандартным отклонением 30,6 нм.

На стеклянные пластинки нанесли покрытие методом погружения и исследовали методом SEM. На фиг. 61 показано полученное методом SEM изображение стеклянной

пластинки, погруженной в раствор покрытия, содержащий 1,0% GAPS, 1,0% APhTMS и 0,3% NMP при скорости вынимания из ванны 8 мм/с после отверждения при 150°C в течение 15 минут. Толщина покрытия оказалась равной, примерно, 93 нм. На фиг. 62 показано полученное методом SEM изображение стеклянной пластинки, погруженной в раствор покрытия, содержащий 1,0% GAPS, 1,0% APhTMS и 0,3% NMP при скорости вынимания из ванны 4 мм/с после отверждения при 150°C в течение 15 минут. Толщина покрытия оказалась равной, примерно, 55 нм. На фиг. 63 показано полученное методом SEM изображение стеклянной пластинки, погруженной в раствор 0,5% Novastrat® 800 при скорости вынимания из ванны 2 мм/с после отверждения при 150°C в течение 15 минут и тепловой обработки при 320°C в течение 30 минут. Толщина покрытия оказалась равной, примерно, 35 нм.

#### Сравнительный пример 6

На стеклянные пузырьки, изготовленные из стекла типа 1В, нанесли разбавленное покрытие из водной эмульсии Bayer Silicone от Baysilone М с содержанием твердой фазы, примерно, 1-2%. Пузырьки подвергли обработке при 150°C в течение 2 часов для отгонки воды с поверхности, после чего на наружной поверхности стекла осталось покрытие из полидиметилсилоксана. Номинальная толщина покрытия составила около 200 нм. Первую группу пузырьков оставили без обработки (т.е. пузырьки «в состоянии нанесенного покрытия»). Вторую группу пузырьков подвергли обработке при 280°C в течение 30 минут (т.е. пузырьки «после обработки»). Некоторые пузырьки из каждой группы сначала подвергли механическим испытаниям путем нанесения царапин с линейно увеличивающейся от 0 до 48 Н нагрузкой и длиной, приблизительно, 20 мм при помощи трибометра UMT-2. Царапины оценивали по коэффициенту трения и морфологии с целью определения того, разрушалось ли в ходе нанесения царапины стекло, или покрытие защищало стекло от разрушения при царапании.

На фиг. 64 представлен график изменения коэффициента трения, проникновения царапин, приложенной нормальной силы и силы трения (оси у) как функции длины нанесенной царапины (ось х) для пузырьков в состоянии нанесенного покрытия. Как графически показано на фиг. 64, пузырьки в состоянии нанесенного покрытия характеризовались коэффициентом трения, приблизительно, 0,03 при нагрузке до, примерно, 30 Н. Данные показывают, что при нагрузке менее, приблизительно, 30 Н, коэффициент трения всегда меньше 0,1. Однако при нормальной силе более 30 Н покрытие начинает нарушаться, на что указывает наличие поверхностных трещин стекла вдоль длины царапины. Поверхностные трещины стекла указывают на разрушение поверхности стекла и повышенной предрасположенности стекла к отказам в результате разрушения.

На фиг. 65 представлен график изменения коэффициента трения, проникновения царапин, приложенной нормальной силы и силы трения (оси у) как функции длины нанесенной царапины (ось х) для пузырьков после обработки. Для пузырьков после обработки коэффициент трения оставался низким, пока приложенная нагрузка не достигала величины, приблизительно, 5 Н. В этот момент покрытие начинало нарушаться, и поверхность стекла сильно повреждалась, на что указывает повышение числа поверхностных трещин стекла с увеличением нагрузки. Коэффициент трения пузырьков после обработки увеличился до, примерно, 0,5. Однако покрытие не защищало поверхность стекла при нагрузке 30 Н после термического воздействия, что указывает на то, что это покрытие не было термостабильным.

Затем пузырьки подвергли испытанию путем приложения статической нагрузки 30 Н по всей длине царапины (20 мм). Десять образцов пузырьков в состоянии нанесенного

покрытия и десять образцов пузырьков после обработки подвергли испытанию на горизонтальное сжатие путем приложения статической нагрузки 30 Н по всей длине царапины (20 мм). Ни один из пузырьков в состоянии нанесенного покрытия не разрушился по царапине, тогда как 6 из 10 пузырьков после обработки разрушились в месте царапины, указывая на то, что пузырьки после обработки имеют меньшую остаточную прочность.

#### Сравнительный пример 7

Раствор Wacker Silers MP50 (серия № 60078465, партия № EB21192) разбавили до 2% и нанесли на пузырьки, изготовленные из контрольной композиции стекла. Эти пузырьки перед нанесением покрытия подвергли очистке при помощи плазмы в течение 10 секунд. После нанесения покрытия пузырьки сушили при 315°C 15 минут с целью отгонки воды из покрытия. Первую группу пузырьков оставили в состоянии «нанесенного покрытия». Вторую группу пузырьков подвергли обработке в течение 30 минут при температуре в диапазоне от 250°C до 320°C (это пузырьки «после обработки»). Некоторые пузырьки из каждой группы сначала подвергли механическому испытанию путем нанесения царапины с линейно увеличивающейся от 0 до 48 Н нагрузкой и длиной, приблизительно, 20 мм при помощи трибометра UMT-2. Царапины оценивали по коэффициенту трения и морфологии с целью определения того, разрушалось ли в ходе нанесения царапины стекло, или покрытие защищало стекло от разрушения при царапании.

На фиг. 66 представлен график изменения коэффициента трения, проникновения царапин, приложенной нормальной силы и силы трения (оси y) как функции длины нанесенной царапины (ось x) для пузырьков в состоянии нанесенного покрытия. Пузырьки в состоянии нанесенного покрытия были подвержены разрушению покрытия, но не разрушению стекла.

На фиг. 67 представлен график изменения коэффициента трения, проникновения царапин, приложенной нормальной силы и силы трения (оси y) как функции длины нанесенной царапины (ось x) для пузырьков, прошедших обработку при 280°C. Пузырьки после обработки были подвержены значительному разрушению поверхности стекла при приложенной нагрузке более, примерно, 20 Н. Также обнаружено, что порог нагрузки для разрушения стекла снижался при увеличении температуры термической обработки, указывая на то, что покрытия при увеличении температуры разрушались (т.е. это покрытие не является термостабильным). Образцы, подвергнутые обработке при температуре менее 280°C, были склонны к разрушению стекла при нагрузке более 30 Н.

#### Сравнительный пример 8

Пузырьки, изготовленные из контрольной композиции стекла, обработали Evonik Silikophen P 40/W, разбавленным до 2% твердой фазы в воде. Эти пузырьки затем сушили при 150°C 15 минут, после чего отверждали при 315°C 15 минут. Первую группу пузырьков оставили в состоянии «нанесенного покрытия». Вторую группу пузырьков подвергли обработке в течение 30 минут при температуре 260°C (т.е. пузырьки «после обработки при 260°C»). Третью группу пузырьков подвергли обработке в течение 30 минут при температуре 280°C (т.е. пузырьки «после обработки при 280°C»). На пузырьки нанесли царапины со статической нагрузкой 30 Н при помощи испытательного стенда, показанного на фиг. 11. После этого пузырьки подвергли испытанию на горизонтальное сжатие. Пузырьки после обработки при 260°C и пузырьки после обработки при 280°C разрушались при сжатии, тогда как 2 из 16 пузырьков в состоянии нанесенного покрытия разрушилось при нанесении царапин. Это указывает на разложение покрытия под действием повышенной температуры и, в результате, покрытие не может адекватно

защищать поверхность от нагрузки 30 Н.

Следует понимать, что стеклянные контейнеры с теплостойкими покрытиями, описанные в настоящем документе, обладают химической стойкостью, стойкостью к расслоению и повышенной механической прочностью после ионного обмена. Также  
5 следует понимать, что стеклянные контейнеры с теплостойкими покрытиями обладают повышенной стойкостью к механическому разрушению благодаря нанесению теплостойкого покрытия и, следовательно, эти контейнеры обладают улучшенной механической стойкостью. Эти свойства делают описываемые стеклянные контейнеры хорошо пригодными для использования в различных вариантах применения, включая,  
10 помимо прочего, фармацевтическую упаковку, предназначенную для хранения фармацевтических препаратов.

Следует понимать, что стеклянные контейнеры, описываемые в настоящем документе, могут объединять ряд различных аспектов. В первом аспекте стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную  
15 поверхность. По меньшей мере, внутренняя поверхность стеклянной основы может характеризоваться коэффициентом расслоения, меньшим или равным 10, и пороговой величиной диффузионной способности более, примерно,  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ . Теплостойкое покрытие может быть связано, по меньшей мере, с частью наружной поверхности стеклянной основы. Теплостойкое покрытие  
20 может быть термостабильным при температуре, по меньшей мере,  $260^\circ\text{C}$  в течение 30 минут.

Во втором аспекте, стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. По меньшей мере, внутренняя поверхность стеклянной основы может характеризоваться коэффициентом  
25 расслоения, меньшим или равным 10, и пороговой величиной диффузионной способности более примерно  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ . Теплостойкое покрытие может быть связано, по меньшей мере, с частью наружной поверхности стеклянной основы. Наружная поверхность стеклянной основы с теплостойким  
30 покрытием может характеризоваться коэффициентом трения менее примерно 0,7.

В третьем аспекте, стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. По меньшей мере, внутренняя поверхность стеклянной основы может характеризоваться пороговой  
величиной диффузионной способности более примерно  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ . Внутренняя область может располагаться между внутренней  
35 поверхностью стеклянной основы и наружной поверхностью стеклянной основы. Внутренняя область может характеризоваться устойчивой гомогенностью слоя. Теплостойкое покрытие может быть связано, по меньшей мере, с частью наружной поверхности стеклянной основы. Теплостойкое покрытие может быть термостабильным  
40 при температуре, по меньшей мере,  $260^\circ\text{C}$  в течение 30 минут.

В четвертом аспекте, стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. Внутренняя поверхность может характеризоваться устойчивой гомогенностью слоя. По меньшей мере, внутренняя  
поверхность стеклянной основы может характеризоваться пороговой величиной  
45 диффузионной способности более, примерно,  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ . Теплостойкое покрытие может быть связано, по меньшей мере, с частью наружной поверхности стеклянной основы. Теплостойкое покрытие может быть термостабильным при температуре, по меньшей мере,  $260^\circ\text{C}$  в течение 30 минут.

В пятом аспекте, стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. Стеклянная основа может быть изготовлена из композиции щелочно-алюмосиликатного стекла, пороговая величина диффузионной способности которой более, примерно,  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ , и которая относится к типу HGA1 гидролитической стойкости в соответствии с ISO 720. Композиция стекла может, по существу, не содержать бор и соединения бора, так что, по меньшей мере, внутренняя поверхность стеклянной основы характеризуется коэффициентом расслоения, меньшим или равным 10. Теплостойкое покрытие может быть связано, по меньшей мере, с частью наружной поверхности стеклянной основы. Теплостойкое покрытие может быть термостабильным при температуре, по меньшей мере,  $260^\circ\text{C}$  в течение 30 минут.

В шестом аспекте, стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. Стеклянная основа может быть изготовлена из композиции стекла, содержащей: от примерно 74% мол. до, примерно, 78% мол.  $\text{SiO}_2$ ; от примерно 4% мол. до примерно 8% мол. оксида щелочноземельного элемента, при этом, оксид щелочноземельного элемента включает  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ , и отношение  $(\text{CaO}(\% \text{ мол.})/(\text{CaO}(\% \text{ мол.})+\text{MgO}(\% \text{ мол.})))$  меньше или равно 0,5; X% мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом, X больше или равно примерно 4% мол. и меньше или равно примерно 8% мол.; и Y% мол. оксида щелочного металла, при этом оксид щелочного металла включает  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве, большем или равном примерно 9% мол. и меньшем или равном, примерно, 15% мол.; и отношение Y:X больше 1. Стеклянная основа может характеризоваться коэффициентом расслоения, меньшим или равным 10. Теплостойкое покрытие может быть нанесено на наружную поверхность стеклянной основы и может включать слой с низким коэффициентом трения и слой связывающего агента, при этом, слой с низким коэффициентом трения включает полимерную химическую композицию, и слой связывающего агента включает, по меньшей мере, одно из следующего: смесь первой силановой химической композиции, ее гидролизата или ее олигомера и второй силановой химической композиции, ее гидролизата или ее олигомера, при этом, первая силановая химическая композиция представляет собой ароматическую силановую химическую композицию, и вторая силановая химическая композиция представляет собой алифатическую силановую химическую композицию; и химическую композицию, образованную путем олигомеризации, по меньшей мере, первой силановой химической композиции и второй силановой химической композиции.

В седьмом аспекте, стеклянный контейнер может включать стеклянную основу, имеющую внутреннюю поверхность и наружную поверхность. Стеклянная основа может быть изготовлена из композиции стекла, содержащей: от, примерно, 74% мол. до, примерно, 78% мол.  $\text{SiO}_2$ ; оксид щелочноземельного элемента, включающий и  $\text{MgO}$ , и  $\text{CaO}$ , при этом, оксид щелочноземельного элемента включает  $\text{CaO}$  в количестве, большем или равном, примерно, 0,1% мол. и меньшем или равном, примерно, 1,0% мол., и отношение  $(\text{CaO}(\% \text{ мол.})/(\text{CaO}(\% \text{ мол.})+\text{MgO}(\% \text{ мол.})))$  меньше или равно 0,5; X% мол.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом X больше или равно, примерно, 2% мол. и меньше или равно, примерно, 10% мол.; и Y% мол. оксида щелочного металла, при этом, оксид щелочного металла включает от примерно 0,01% мол. до примерно 1,0% мол.  $\text{K}_2\text{O}$ ; и отношение Y:X больше 1, при этом коэффициент расслоения стеклянной основы меньше или равен 10. Теплостойкое покрытие может быть нанесено на наружную поверхность стеклянной основы и включает слой с низким коэффициентом трения и слой связывающего агента. Слой с низким коэффициентом трения может включать полимерную химическую

композицию, и слой связывающего агента может включать, по меньшей мере, одно из следующего: смесь первой силановой химической композиции, ее гидролизата или ее олигомера и второй силановой химической композиции, ее гидролизата или ее олигомера, при этом первая силановая химическая композиция представляет собой ароматическую  
 5 силановую химическую композицию, и вторая силановая химическая композиция представляет собой алифатическую силановую химическую композицию; и химическую композицию, образованную путем олигомеризации, по меньшей мере, первой силановой химической композиции и второй силановой химической композиции.

Восьмой аспект включает стеклянный контейнер любого из первого и от третьего  
 10 до седьмого аспектов, при этом, наружная поверхность стеклянной основы с теплостойким покрытием характеризуется коэффициентом трения менее примерно 0,7.

Девятый аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до восьмого, аспекта, при этом теплостойкое покрытие характеризуется убылью массы менее  
 15 примерно 5% его массы при нагревании от температуры 150°C до 350°C со скоростью примерно 10°C/мин.

Десятый аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до второго и от четвертого до седьмого, аспекта, при этом, в стеклянной основе имеется внутренняя область, расположенная между внутренней поверхностью стеклянной основы и  
 20 наружной поверхностью стеклянной основы, при этом, внутренняя область характеризуется устойчивой гомогенностью слоя.

Одиннадцатый аспект включает стеклянный контейнер любого из третьего и десятого аспектов, при этом, внутренняя область имеет толщину  $T_{LR}$ , по меньшей мере, около  
 100 нм.

Двенадцатый аспект включает стеклянный контейнер любого из третьего и десятого  
 25 аспектов, при этом, внутренняя область начинается от 10 нм под внутренней поверхностью стеклянной основы и имеет толщину  $T_{LR}$ , по меньшей мере, около 100 нм.

Тринадцатый аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до третьего или от пятого до двенадцатого, аспекта, при этом, внутренняя поверхность стеклянной  
 30 основы характеризуется устойчивой гомогенностью поверхности.

Четырнадцатый аспект включает стеклянный контейнер любого из четвертого или тринадцатого аспектов, при этом устойчивая гомогенность поверхности распространяется в толщу стеклянной основы на глубину, меньшую или равную  
 35 примерно 50 нм, в том числе, от примерно 10 нм до примерно 50 нм от внутренней поверхности стеклянной основы.

Пятнадцатый аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до четырнадцатого, аспекта, при этом, стеклянная основа имеет поверхностную область, идущую от внутренней поверхности стеклянной основы вглубь стенки стеклянной  
 40 основы, при этом поверхностная область характеризуется устойчивой гомогенностью поверхности.

Шестнадцатый аспект включает стеклянный контейнер пятнадцатого аспекта, при этом, поверхностная область распространяется вглубь стенки стеклянной основы на глубину, по меньшей мере, 10 нм от внутренней поверхности стеклянной основы.

Семнадцатый аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до  
 45 шестнадцатого, аспекта, при этом, теплостойкое покрытие включает слой связывающего агента.

Восемнадцатый аспект включает стеклянный контейнер семнадцатого аспекта, при этом, слой связывающего агента включает, по меньшей мере, одну силановую

химическую композицию.

Девятнадцатый аспект включает стеклянный контейнер любого из семнадцатого или восемнадцатого аспектов, при этом, теплостойкое покрытие включает слой с низким коэффициентом трения, контактирующий со слоем связывающего агента.

5 Двадцатый аспект включает стеклянный контейнер девятнадцатого аспекта, при этом теплостойкое покрытие включает слой с низким коэффициентом трения, содержащий полимерную химическую композицию.

Двадцать первый аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до двадцатого, аспекта, при этом, светопропускание части стеклянного контейнера с  
10 покрытием больше или равно, примерно, 55% светопропускания стеклянного изделия без покрытия для длин волн от примерно 400 нм до примерно 700 нм.

Двадцать второй аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до двадцать первого, аспекта, при этом стеклянная основа относится, по меньшей мере, к классу S3 стойкости к кислотам в соответствии с DIN 12116.

15 Двадцать третий аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до двадцать второго, аспекта, при этом, стеклянная основа относится, по меньшей мере, к классу A2 стойкости к основаниям в соответствии с ISO 695.

Двадцать четвертый аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до двадцать третьего, аспекта, при этом, стеклянная основа относится, по меньшей мере,  
20 к типу HGB2 гидролитической стойкости в соответствии с ISO 719.

Двадцать пятый аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до двадцать четвертого, аспекта, при этом, стеклянная основа относится, по меньшей мере, к типу HGA2 гидролитической стойкости в соответствии с ISO 720.

Двадцать шестой аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до двадцать пятого, аспекта, при этом стеклянный контейнер является упаковкой для  
25 фармацевтических препаратов.

Двадцать седьмой аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до двадцать шестого, аспекта, при этом, стеклянная основа характеризуется напряжением сжатия, большим или равным 300 МПа, по меньшей мере, на наружной поверхности  
30 стеклянной основы и в слое глубиной, по меньшей мере, 30 мкм.

Двадцать восьмой аспект включает стеклянный контейнер любого из первого и от шестого до седьмого, аспекта, при этом теплостойкое покрытие является термостабильным при температуре, по меньшей мере, 260°C в течение 30 минут.

Двадцать девятый аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до двадцать седьмого, аспекта, при этом теплостойкое покрытие является термостабильным  
35 при температуре, по меньшей мере, 320°C в течение 30 минут.

Тридцатый аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до двадцать девятого, аспекта, при этом, стеклянная основа включает композицию щелочно-алюмосиликатного стекла.

40 Тридцать первый аспект включает стеклянный контейнер тридцатого аспекта, при этом, стеклянная основа, по существу, не содержит бор и соединения, содержащие бор.

Тридцать второй аспект включает стеклянный контейнер любого из четвертого или тринадцатого аспектов, при этом устойчивая гомогенность поверхности распространяется вглубь стенки стеклянной основы на глубину, по меньшей мере, 10  
45 нм от внутренней поверхности стеклянной основы.

Тридцать третий аспект включает стеклянный контейнер тридцать второго аспекта, при этом глубина устойчивой гомогенности поверхности меньше или равна 50 нм.

Тридцать четвертый аспект включает стеклянный контейнер тридцать третьего

аспекта, при этом стеклянная основа имеет поверхностную область, которая распространяется от внутренней поверхности стеклянной основы вглубь стенки стеклянной основы на глубину  $D_{SR}$ ; и устойчивая гомогенность поверхности распространяется на глубину  $D_{SR}$  поверхностной области по всей поверхностной области.

Тридцать пятый аспект включает стеклянный контейнер тридцать четвертого аспекта, при этом глубина  $D_{SR}$  поверхностной области составляет, по меньшей мере, 10 нм от внутренней поверхности стеклянной основы.

Тридцать шестой аспект включает стеклянный контейнер тридцатого аспекта, при этом, композиция щелочно-алюмосиликатного стекла, по существу, не содержит фосфор и соединения, содержащие фосфор.

Тридцать седьмой аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до пятого, аспекта, при этом стеклянный контейнер изготовлен из композиции щелочно-алюмосиликатного стекла, содержащей от, примерно, 74% мол. до примерно 78% мол.  $SiO_2$ ; от примерно 4% мол. до примерно 8% мол. оксида щелочноземельного элемента, при этом оксид щелочноземельного элемента включает  $MgO$  и  $CaO$ , и отношение  $(CaO(\% \text{мол.})/(CaO(\% \text{мол.})+MgO(\% \text{мол.})))$  меньше или равно 0,5;  $X\%$  мол.  $Al_2O_3$ , при этом,  $X$  больше или равно примерно 2% мол. и меньше или равно примерно 10% мол.; и  $Y\%$  мол. оксида щелочного металла, при этом оксид щелочного металла включает  $Na_2O$  в количестве, большем или равном примерно 9% мол. и меньшем или равном примерно 15% мол., отношение  $Y:X$  больше 1, и композиция стекла не содержит бор и соединения бора.

Тридцать седьмой аспект включает стеклянный контейнер тридцать шестого аспекта, при этом  $X$  равно от примерно 4% мол. до примерно 8% мол.

Тридцать восьмой аспект включает стеклянный контейнер любого, от тридцать шестого до тридцать седьмого, аспекта, при этом, оксид щелочноземельного элемента включает  $CaO$  в количестве, большем или равном примерно 0,1% мол. и меньшем или равном примерно 1,0% мол.

Тридцать девятый аспект включает стеклянный контейнер любого, от тридцать шестого до тридцать седьмого, аспекта, при этом, оксид щелочноземельного элемента включает от, примерно, 3% мол. до примерно 7% мол.  $MgO$ .

Сороковой аспект включает стеклянный контейнер любого, от тридцать шестого до тридцать девятого, аспекта, при этом оксид щелочного металла дополнительно включает  $K_2O$  в количестве, большем или равном 0,01% и меньшем или равном 1,0% мол.

Сорок первый аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до сорокового, аспекта, при этом стеклянная основа подвергнута упрочнению путем ионного обмена.

Сорок второй аспект включает стеклянный контейнер сорок первого аспекта, при этом стеклянная основа характеризуется напряжением сжатия, большим или равным 300 МПа, по меньшей мере, на наружной поверхности стеклянной основы и в слое глубиной, по меньшей мере, 3 мкм.

Сорок третий аспект включает стеклянный контейнер любого, от первого до сорок второго, аспекта, при этом, теплостойкое покрытие включает слой связывающего агента, содержащий, по меньшей мере, одно из следующего: первую силановую химическую композицию, ее гидролизат или ее олигомер; и химическую композицию, образованную путем олигомеризации, по меньшей мере, первой силановой химической

композиции и второй силановой химической композиции, при этом, первая силановая химическая композиция и вторая силановая химическая композиция являются разными химическими композициями.

5 Сорок четвертый аспект включает стеклянный контейнер сорок третьего аспекта, при этом, первая силановая химическая композиция представляет собой ароматическую силановую химическую композицию.

Сорок пятый аспект включает стеклянный контейнер сорок четвертого аспекта, при этом, первая силановая химическая композиция включает, по меньшей мере, один аминовый фрагмент.

10 Сорок шестой аспект включает стеклянный контейнер сорок четвертого аспекта, при этом, первая силановая химическая композиция представляет собой ароматическую алкоксисилановую химическую композицию, ароматическую ацилоксисилановую химическую композицию, ароматическую галоген-силановую химическую композицию или ароматическую аминосилановую химическую композицию.

15 Сорок седьмой аспект включает стеклянный контейнер сорок четвертого аспекта, при этом, связывающий агент включает, по меньшей мере, одно из следующего: смесь первой силановой химической композиции и второй силановой химической композиции, при этом, вторая силановая химическая композиция представляет собой алифатическую силановую химическую композицию; и химическую композицию, образованную путем  
20 олигомеризации, по меньшей мере, первой силановой химической композиции и второй силановой химической композиции.

Сорок восьмой аспект включает стеклянный контейнер сорок седьмого аспекта, при этом первая силановая химическая композиция является ароматической алкоксисилановой химической композицией, содержащей, по меньшей мере, один  
25 аминовый фрагмент, и вторая силановая химическая композиция является алифатической алкоксисилановой химической композицией, содержащей, по меньшей мере, один аминовый фрагмент.

Сорок девятый аспект включает стеклянный контейнер сорок седьмого аспекта, при этом, первая силановая химическая композиция подобрана из группы, состоящей из  
30 аминифенил, 3-(м-аминофеноксипропил, н-фениламинопропил или (хлорметил)фенил замещенных алкокси-, ацилокси-, галоген- или аминосиланов, их гидролизатов или их олигомеров, а вторая силановая химическая композиция подобрана из группы, состоящей из 3-аминопропил, н-(2-аминоэтил)-3-аминопропил, винил, метил, н-фениламинопропил, (н-фениламино)метил, н-(2-винилбензиламиноэтил)-3-аминопропил  
35 замещенных алкокси-, ацилокси-, галоген- или аминосиланов, их гидролизатов или их олигомеров.

Пятидесятый аспект включает стеклянный контейнер сорок седьмого аспекта, при этом, первая силановая химическая композиция представляет собой аминифенилтриметоксисилан, а вторая силановая химическая композиция представляет  
40 собой 3-аминопропилтриметоксисилан.

Пятьдесят первый аспект включает стеклянный контейнер сорок третьего аспекта, при этом, теплостойкое покрытие дополнительно включает слой с низким коэффициентом трения, содержащий полимерную химическую композицию.

Пятьдесят второй аспект включает стеклянный контейнер пятьдесят первого аспекта,  
45 при этом, полимерная химическая композиция представляет собой полиимидную химическую композицию.

Пятьдесят третий аспект включает стеклянный контейнер пятьдесят второго аспекта, при этом, полиимидная химическая композиция образована путем полимеризации, по

меньшей мере, одной мономерной химической композиции, содержащей, по меньшей мере, два аминных фрагмента, и, по меньшей мере, одной мономерной химической композиции, содержащей, по меньшей мере, два ангидридных фрагмента и имеющей структуру бензофенона.

5     Пятьдесят четвертый аспект включает стеклянный контейнер шестого аспекта, при этом, композиция стекла не содержит бор и соединения бора.

Пятьдесят пятый аспект включает стеклянный контейнер любого из шестого и пятьдесят четвертого аспектов, при этом, композиция стекла содержит  $B_2O_3$ , при этом, отношение  $B_2O_3(\% \text{ мол.})/(Y\% \text{ мол.} - X\% \text{ мол.})$  больше 0 и меньше 0,3.

10     Пятьдесят шестой аспект включает стеклянный контейнер любого из шестого и от пятьдесят четвертого до пятьдесят пятого аспектов, при этом композиция стекла, по существу, не содержит фосфор и соединения, содержащие фосфор.

15     Пятьдесят седьмой аспект включает стеклянный контейнер любого из шестого и от пятьдесят четвертого до пятьдесят шестого аспектов, при этом CaO присутствует в композиции стекла в количестве, большем или равном 0,1% мол. и меньшем или равном 1,0% мол.

20     Пятьдесят восьмой аспект включает стеклянный контейнер любого из шестого и от пятьдесят четвертого до пятьдесят седьмого аспектов, при этом MgO присутствует в композиции стекла в количестве от примерно 3% мол. до примерно 7% мол.

25     Пятьдесят девятый аспект включает стеклянный контейнер любого из шестого и от пятьдесят четвертого до пятьдесят восьмого аспектов, при этом оксид щелочного металла в композиции стекла дополнительно включает  $K_2O$  в количестве, большем или равном 0,01% мол. и меньшем или равном 1,0% мол.

30     Шестидесятый аспект включает стеклянный контейнер шестого аспекта, при этом первая силановая химическая композиция представляет собой ароматическую алкоксисилановую химическую композицию, содержащую, по меньшей мере, один аминный фрагмент, и вторая силановая химическая композиция представляет собой алифатическую алкоксисилановую химическую композицию, содержащую, по меньшей мере, один аминный фрагмент.

35     Шестидесят первый аспект включает стеклянный контейнер шестого аспекта, при этом, первая силановая химическая композиция подобрана из группы, состоящей из аминофенил, 3-(м-аминофеноксипропил, н-фениламинопропил или (хлорметил)фенил замещенных алкокси-, ацилокси-, галоген- или аminosиланов, их гидролизатов или их олигомеров, и вторая силановая химическая композиция подобрана из группы, состоящей из 3-аминопропил, н-(2-аминоэтил)-3-аминопропил, винил, метил, н-фениламинопропил, (н-фениламино)метил, н-(2-винилбензиламиноэтил)-3-аминопропил замещенных алкокси-, ацилокси-, галоген- или аminosиланов, их гидролизатов или их олигомеров.

40     Шестидесят второй аспект включает стеклянный контейнер седьмого аспекта, при этом первая силановая химическая композиция представляет собой аминофенилтриметоксисилан, а вторая силановая химическая композиция представляет собой 3-аминопропилтриметоксисилан.

45     Шестидесят третий аспект включает стеклянный контейнер любого из шестого или седьмого аспектов, при этом полимерная химическая композиция является полиимидной химической композицией.

Шестидесят четвертый аспект включает стеклянный контейнер шестидесят третьего аспекта, при этом полиимидная химическая композиция образована путем

полимеризации, по меньшей мере, одной мономерной химической композиции, содержащей, по меньшей мере, два аминных фрагмента, и, по меньшей мере, одной мономерной химической композиции, содержащей, по меньшей мере, два ангидридных фрагмента и имеющей структуру бензофенона.

5 Шестьдесят пятый аспект включает стеклянный контейнер седьмого аспекта, при этом композиция стекла содержит  $B_2O_3$ , при этом, отношение  $B_2O_3(\% \text{ мол.})/(Y\% \text{ мол.} - X\% \text{ мол.})$  больше 0 и меньше 0,3.

Шестьдесят шестой аспект включает стеклянный контейнер любого из седьмого и шестьдесят пятого аспектов, при этом оксид щелочного металла включает больше или  
10 равно 9% мол.  $Na_2O$  и меньше или равно 15% мол.  $Na_2O$ .

Шестьдесят седьмой аспект включает стеклянный контейнер любого из седьмого и от шестьдесят четвертого до шестьдесят шестого аспектов, при этом, первая силановая химическая композиция представляет собой ароматическую алкоксисилановую химическую композицию, содержащую, по меньшей мере, один аминный фрагмент,  
15 и вторая силановая химическая композиция представляет собой алифатическую алкоксисилановую химическую композицию, содержащую, по меньшей мере, один аминный фрагмент.

Шестьдесят восьмой аспект включает стеклянный контейнер седьмого аспекта, при этом, первая силановая химическая композиция подобрана из группы, состоящей из  
20 аминофенил, 3-(м-аминофеноксипропил, н-фениламинопропил или (хлорметил)фенил замещенных алкокси-, ацилокси-, галоген- или аminosиланов, их гидролизатов или их олигомеров, и вторая силановая химическая композиция подобрана из группы, состоящей из 3-аминопропил, н-(2-аминоэтил)-3-аминопропил, винил, метил, н-  
25 фениламинопропил, (н-фениламино)метил, н-(2-винилбензиламиноэтил)-3-аминопропил замещенных алкокси-, ацилокси-, галоген- или аminosиланов, их гидролизатов или их олигомеров.

Шестьдесят девятый аспект включает стеклянный контейнер седьмого аспекта, при этом, первая силановая химическая композиция представляет собой  
30 аминофенилтриметоксисилан, и вторая силановая химическая композиция представляет собой 3-аминопропилтриметоксисилан.

Специалистам в данной области очевидно, что возможны различные модификации и изменения вариантов осуществления изобретения, описанных в настоящем документе, не выходящие за рамки существа и объема заявленного изобретения. Таким образом,  
35 подразумевается, что данное описание охватывает модификации и изменения различных описанных в данном документе вариантов осуществления изобретения при условии, что такие модификации и изменения находятся в пределах прилагаемой формулы изобретения и ее эквивалентов.

#### (57) Формула изобретения

40 1. Стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов, включающий:

алюмосиликатное стекло, характеризующееся классом гидролитической стойкости HGA1 в соответствии со стандартом ISO 720-1985,

45 слой напряжения сжатия с глубиной слоя, большей или равной 3 мкм и меньшей или равной 150 мкм,

при этом поверхностное напряжение сжатия больше или равно 200 МПа и меньше или равно 750 МПа,

при этом стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки

фармацевтических составов является упрочненным путем ионного обмена, и при этом упрочнение ионным обменом стойкого к расслоению стеклянного контейнера для упаковки фармацевтических составов осуществляют посредством погружения контейнера в ванну солевого расплава и выдерживания контейнера в солевой ванне в течение времени больше или равного 0,5 часа и менее или равного 30 часам при температуре, меньшей или равной 450°C.

2. Контейнер по п.1, где стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов характеризуется классом гидrolитической стойкости HGA1 в соответствии с ISO 720-1985 после упрочнения ионным обменом.

3. Контейнер по п.1, где стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов характеризуется пороговой величиной диффузионной способности более 16 мкм<sup>2</sup>/ч при температуре, меньшей или равной 450°C.

4. Контейнер по п.1, где стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов характеризуется пороговой величиной диффузионной способности, большей или равной 20 мкм<sup>2</sup>/ч, при температуре, меньшей или равной 450°C.

5. Контейнер по п.1, где стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов свободен от бора и соединений бора.

6. Контейнер по п.1, где концентрация В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в стойком к расслоению стеклянном контейнере для упаковки фармацевтических составов больше или равна 0,01% мол.

7. Контейнер по п.6, где концентрация В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в стойком к расслоению стеклянном контейнере для упаковки фармацевтических составов меньше 4% мол.

8. Стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов, включающий по меньшей мере одно из:

стекла, характеризующегося классом гидrolитической стойкости HGB1 в соответствии с ISO 719-1985,

стекла, характеризующегося стойкостью к основаниям по меньшей мере класса A2 или выше в соответствии с ISO 695:1991, или

стекла, характеризующегося стойкостью к кислотам по меньшей мере класса S2 в соответствии с DIN 12116:2001, и

при этом стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов имеет слой напряжения сжатия с глубиной слоя, большей или равной 3 мкм и меньшей или равной 150 мкм, и

при этом поверхностное напряжение сжатия больше или равно 200 МПа и меньше или равно 750 МПа,

при этом стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов является упрочненным путем ионного обмена, и при этом упрочнение ионным обменом стойкого к расслоению стеклянного контейнера для упаковки фармацевтических составов осуществляют посредством погружения стеклянного контейнера в ванну солевого расплава и выдерживания стеклянного контейнера в солевой ванне в течение времени больше или равного 0,5 часа и менее или равного 30 часам при температуре, меньшей или равной 450°C.

9. Контейнер по п.8, где стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов характеризуется классом гидrolитической стойкости HGA1 в соответствии с ISO 720-1985 после упрочнения ионным обменом.

10. Контейнер по п.8, где стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов характеризуется пороговой величиной диффузионной

способности более  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ .

11. Контейнер по п.8, где стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов характеризуется пороговой величиной диффузионной способности, большей или равной  $20 \text{ мкм}^2/\text{ч}$ , при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ .

12. Контейнер по п.8, где стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов свободен от бора и соединений бора.

13. Контейнер по п.8, где концентрация  $\text{B}_2\text{O}_3$  в стойком к расслоению стеклянном контейнере для упаковки фармацевтических составов больше или равна  $0,01\%$  мол.

14. Контейнер по п.13, где концентрация  $\text{B}_2\text{O}_3$  в стойком к расслоению стеклянном контейнере для упаковки фармацевтических составов меньше  $4\%$  мол.

15. Стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов, включающий по меньшей мере одно из:

стекла, характеризующегося классом гидролитической стойкости HGB1 в соответствии с ISO 719-1985, или

стекла, характеризующегося классом гидролитической стойкости HGA1 в соответствии с ISO 720-1985,

при этом стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов является упрочненным путем ионного обмена и содержит слой напряжения сжатия с глубиной слоя, большей или равной  $3 \text{ мкм}$  и меньшей или равной  $150 \text{ мкм}$ , и поверхностным напряжением сжатия, большим или равным  $200 \text{ МПа}$  и меньшим или равным  $750 \text{ МПа}$ ,

при этом упрочнение ионным обменом стойкого к расслоению стеклянного контейнера для упаковки фармацевтических составов осуществляют посредством погружения стеклянного контейнера в ванну солевого расплава и выдерживания указанного стеклянного контейнера в солевой ванне в течение времени больше или равного  $0,5$  часа и менее или равного  $30$  часам при температуре, меньшей или равной  $500^\circ\text{C}$ ,

и при этом стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов содержит композицию стекла, свободную от бора и соединений бора, так что указанный контейнер для упаковки фармацевтических составов не расслаивается.

16. Контейнер по п.15, где стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов характеризуется классом гидролитической стойкости HGA1 в соответствии с ISO 720-1985 после упрочнения ионным обменом.

17. Контейнер по п.15, где стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов характеризуется пороговой величиной диффузионной способности более  $16 \text{ мкм}^2/\text{ч}$  при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ .

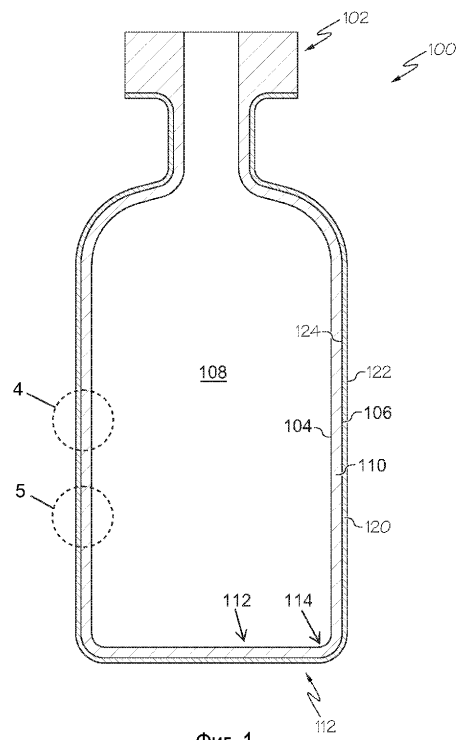
18. Контейнер по п.15, где стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов характеризуется пороговой величиной диффузионной способности, большей или равной  $20 \text{ мкм}^2/\text{ч}$ , при температуре, меньшей или равной  $450^\circ\text{C}$ .

19. Контейнер по п.15, где стойкий к расслоению стеклянный контейнер для упаковки фармацевтических составов свободен от бора и соединений бора.

20. Контейнер по п.15, где концентрация  $\text{B}_2\text{O}_3$  в стойком к расслоению стеклянном контейнере для упаковки фармацевтических составов больше или равна  $0,01\%$  мол.

1

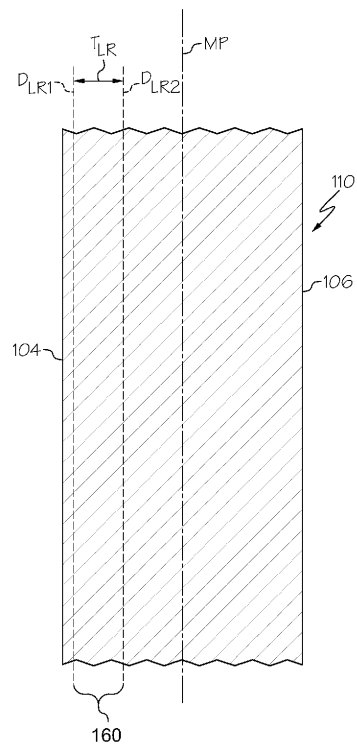
1 / 60



Фиг. 1

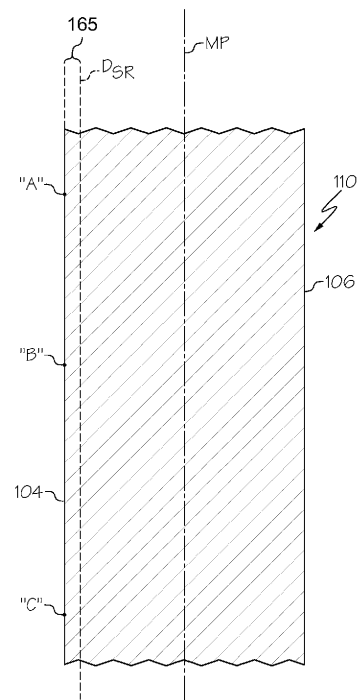
2

2 / 60



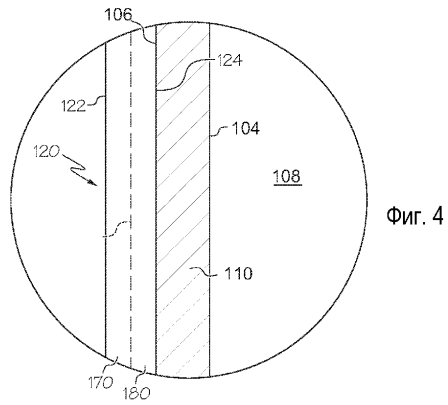
Фиг. 2

3 / 60

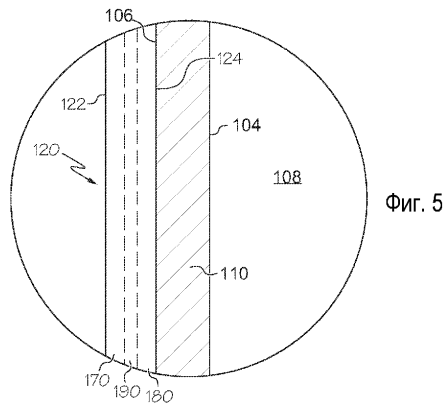


Фиг. 3

4 / 60

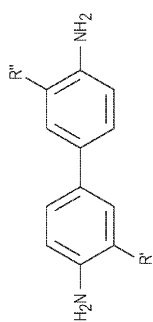


Фиг. 4

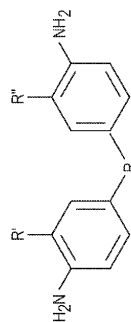


Фиг. 5

5 / 60

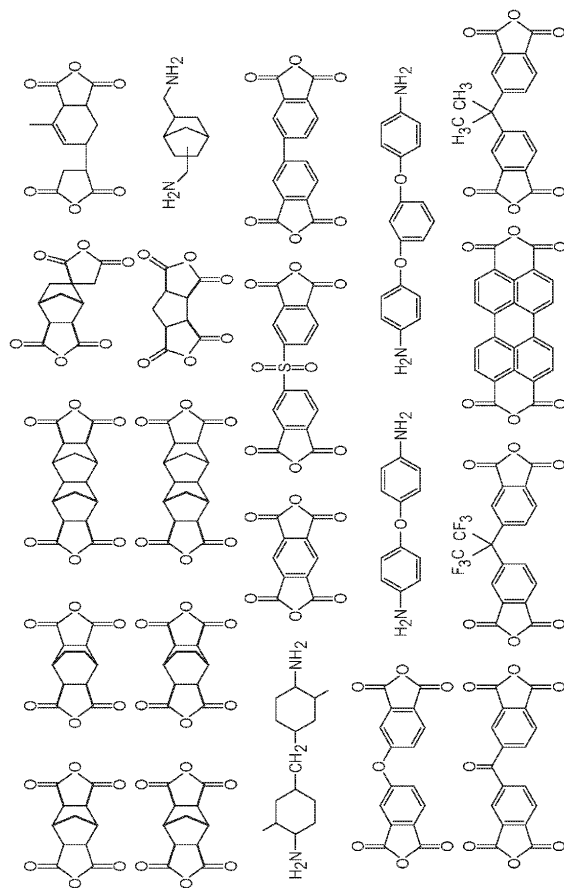


Фиг. 6



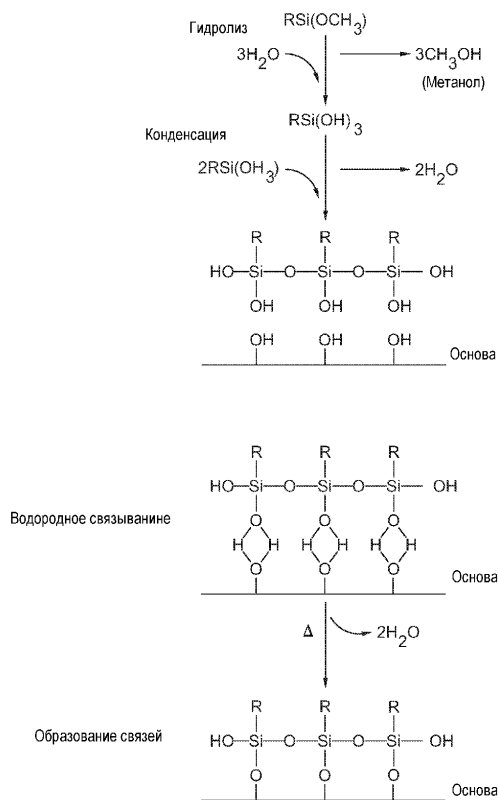
Фиг. 7

6 / 60



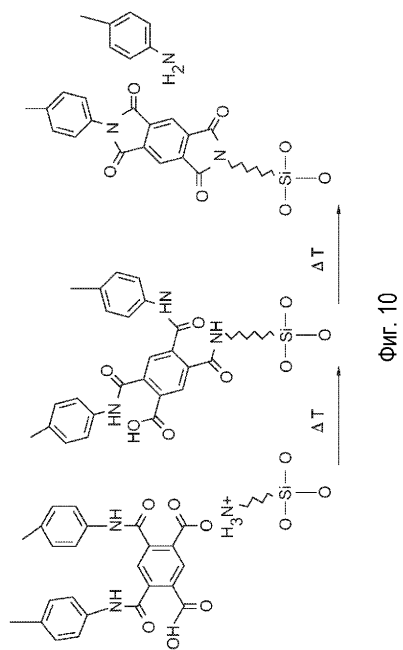
Фиг. 8

7 / 60

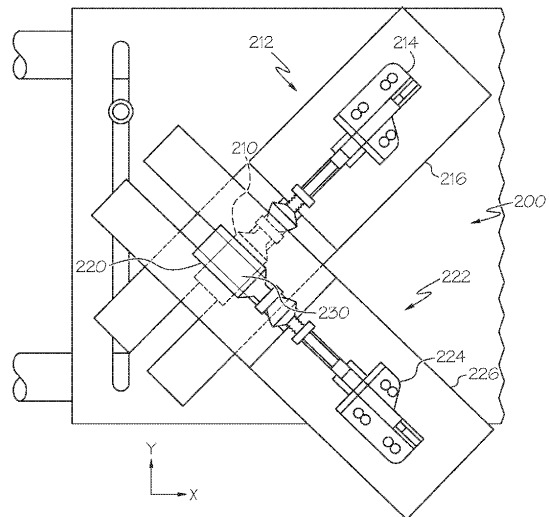


Фиг. 9

8 / 60

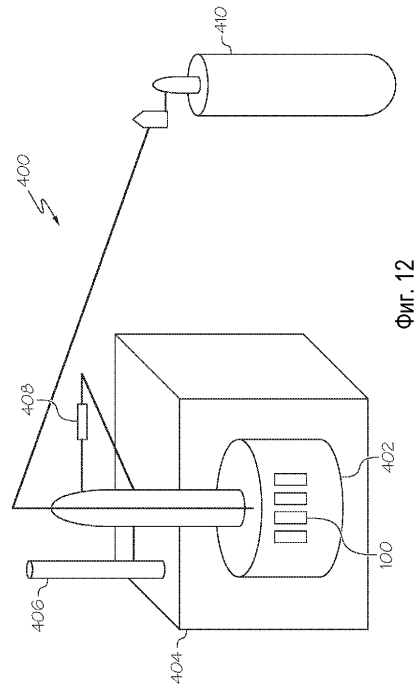


9 / 60

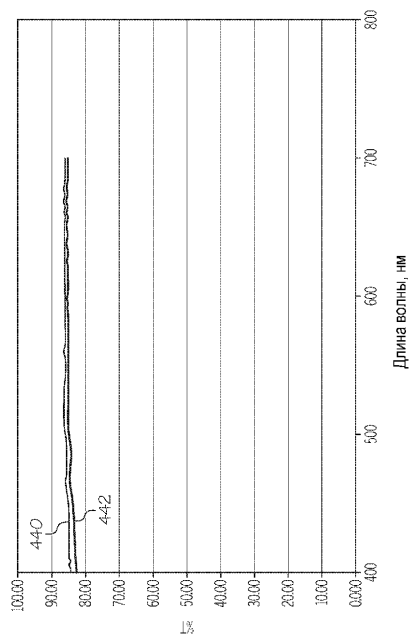


Фиг. 11

10 / 60

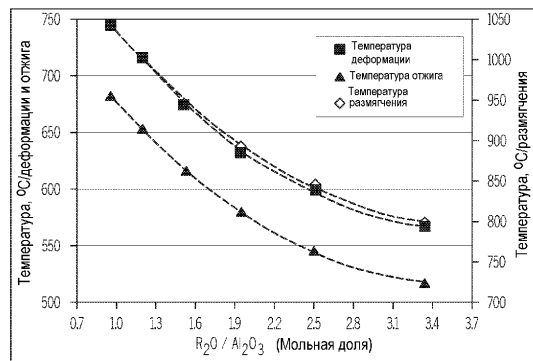


Фиг. 12

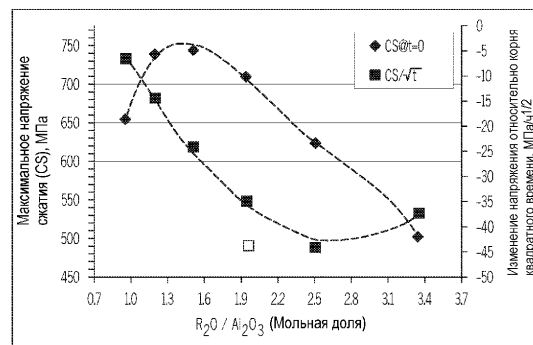


Фиг. 13

12 / 60

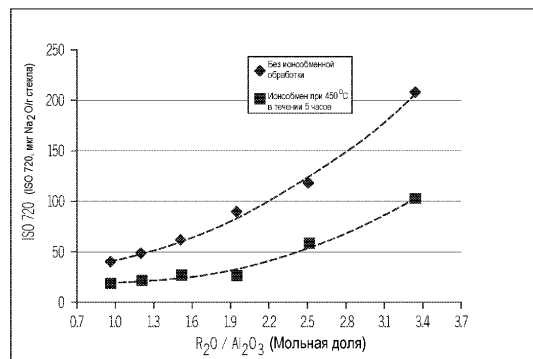


Фиг. 14

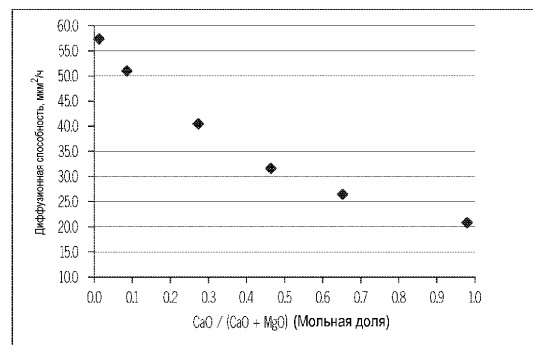


Фиг. 15

13 / 60

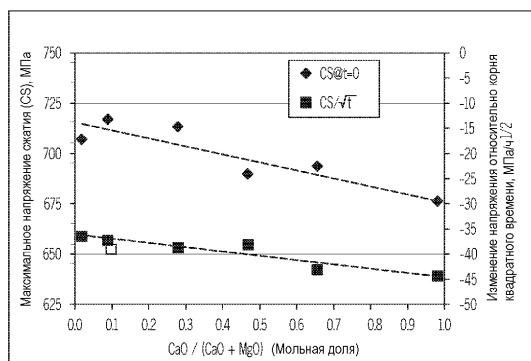


Фиг. 16

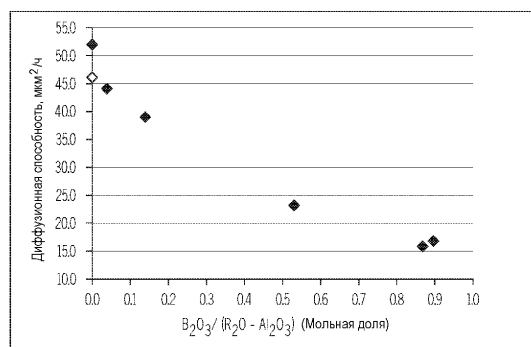


Фиг. 17

14 / 60

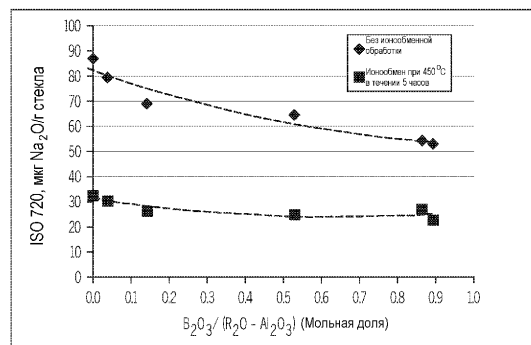


Фиг. 18

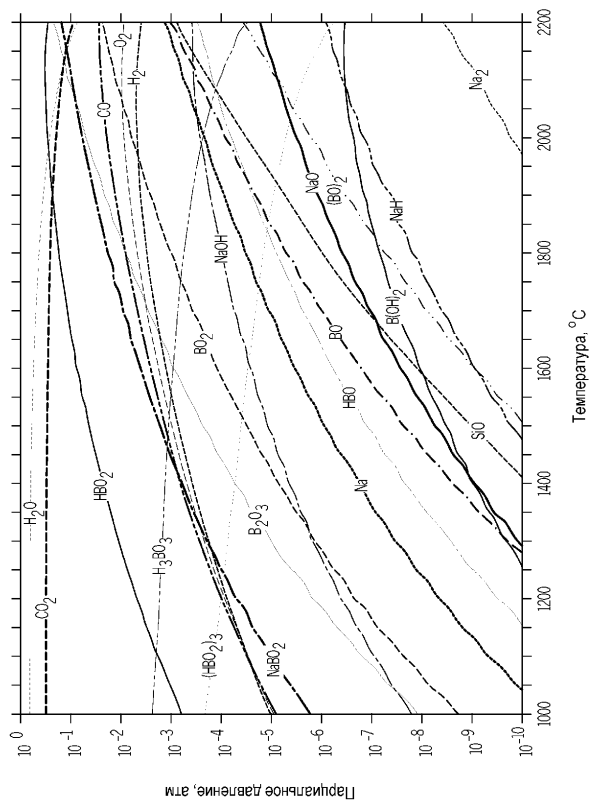


Фиг. 19

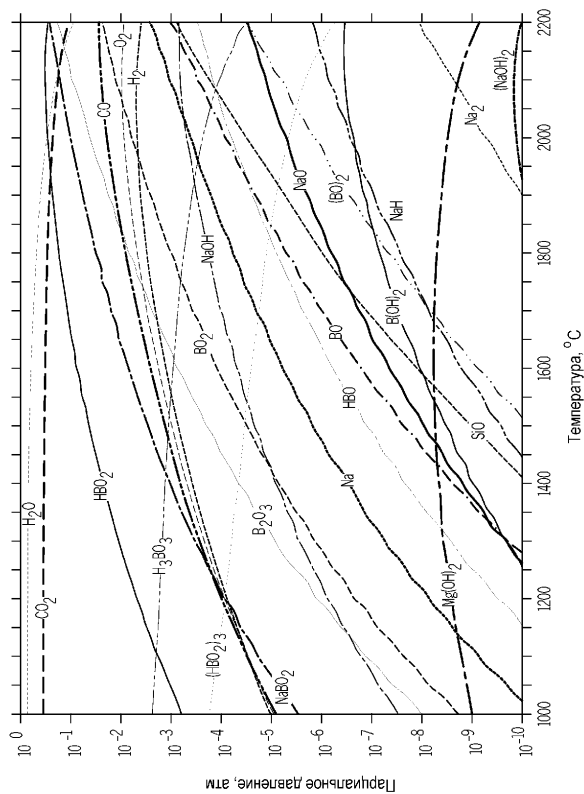
15 / 60



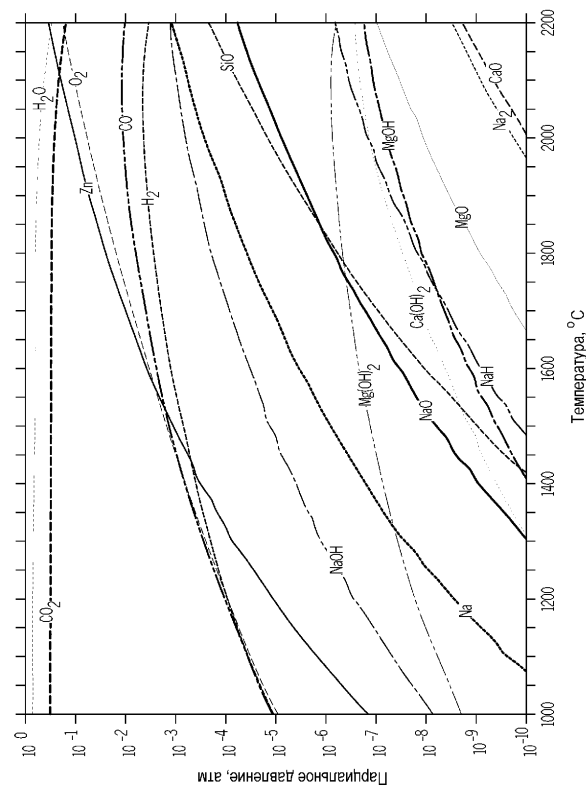
Фиг. 20



Фиг. 21

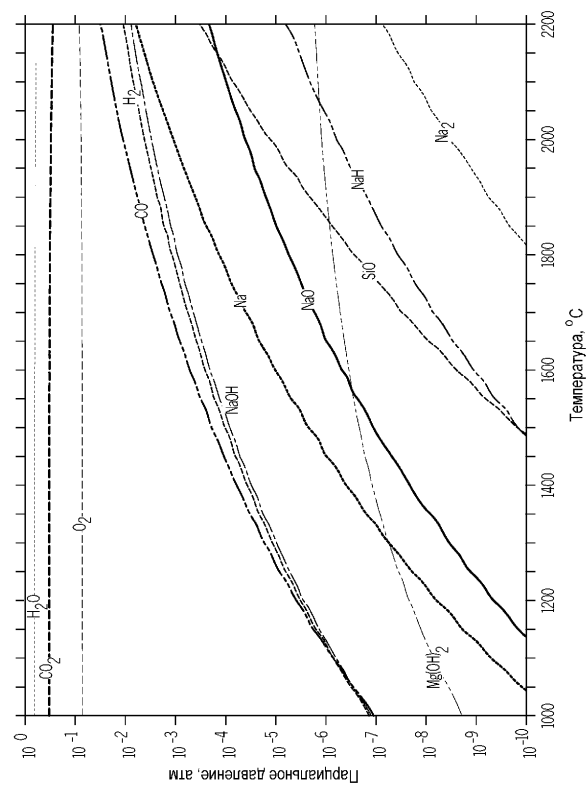


Фиг. 22



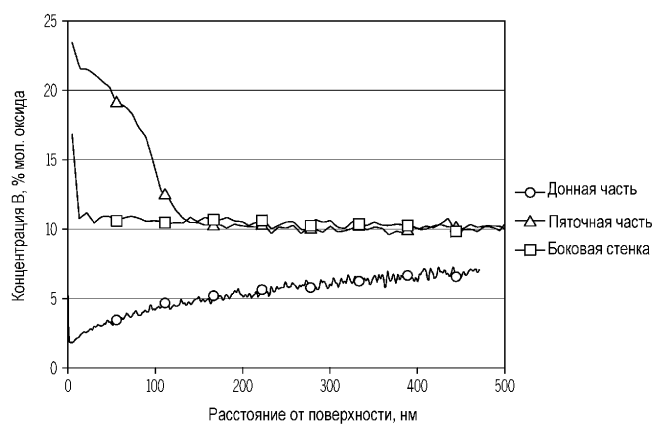
Фиг. 23

19 / 60

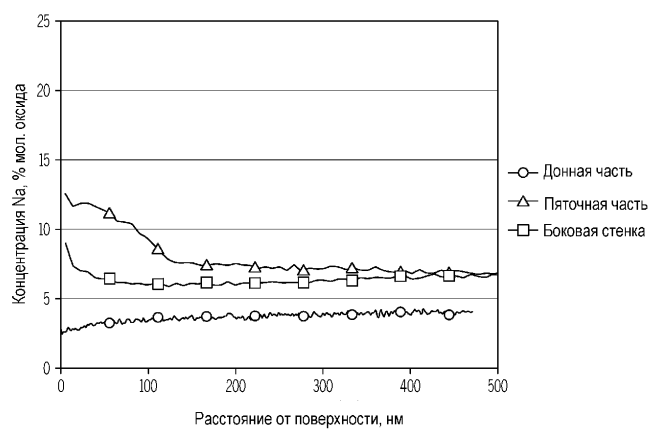


Фиг. 24

20 / 60

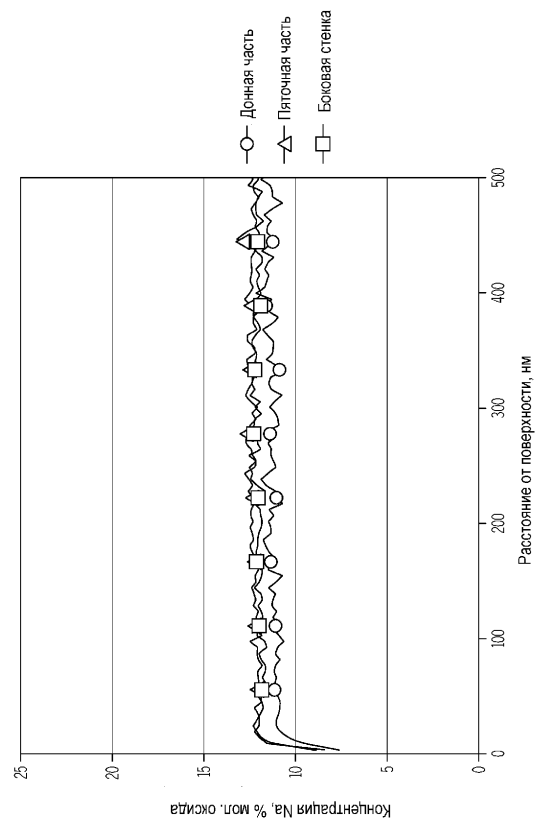


Фиг. 25А



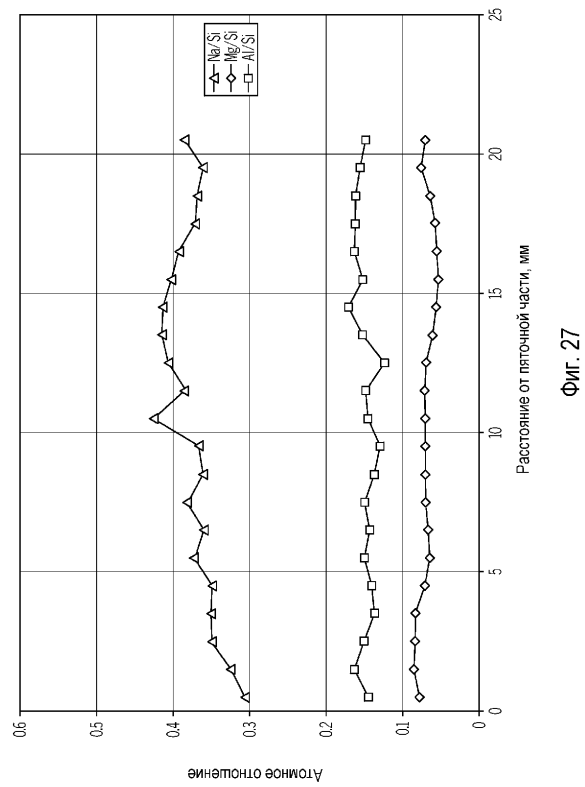
Фиг. 25В

21 / 60

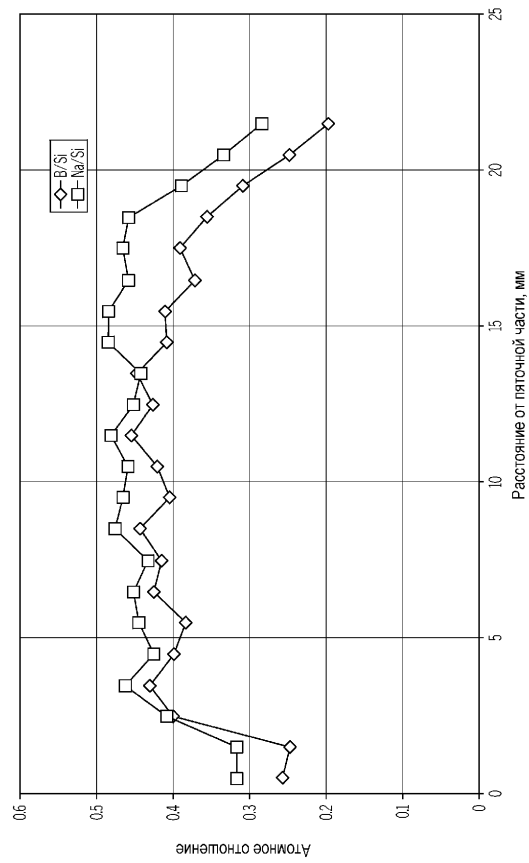


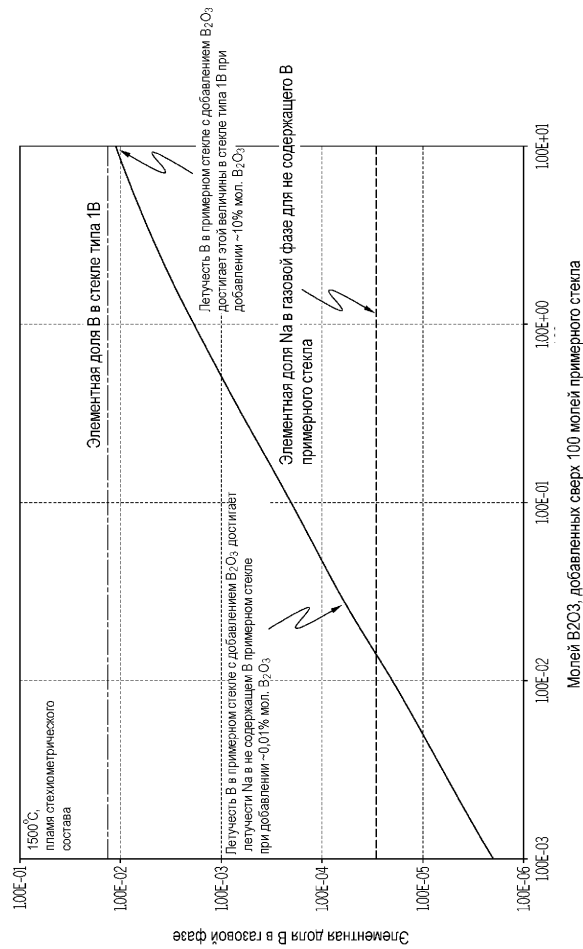
Фиг. 26

22 / 60



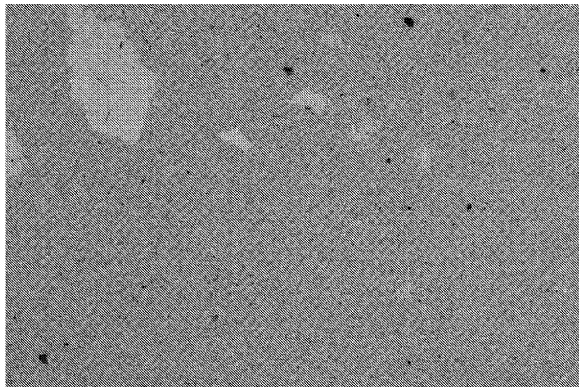
23 / 60



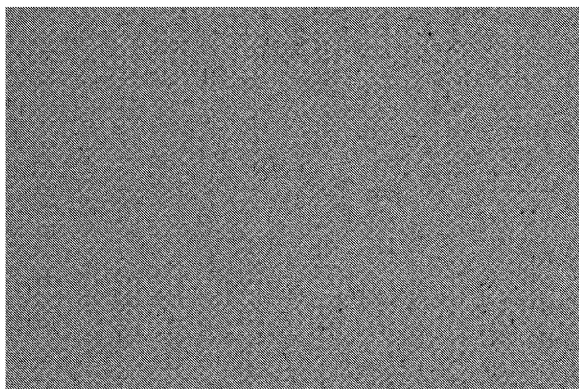


Фиг. 29

25 / 60

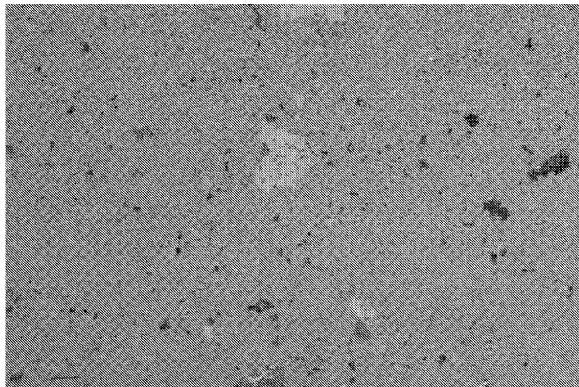


Фиг. 30А

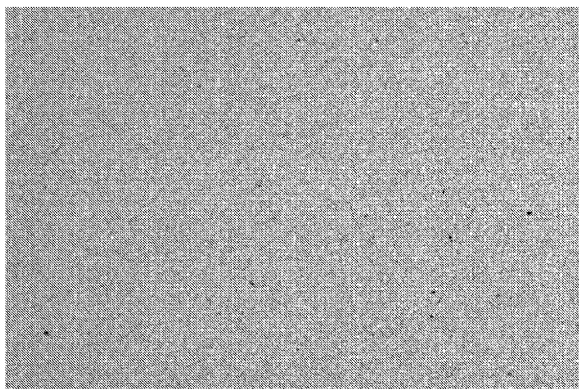


Фиг. 30В

26 / 60

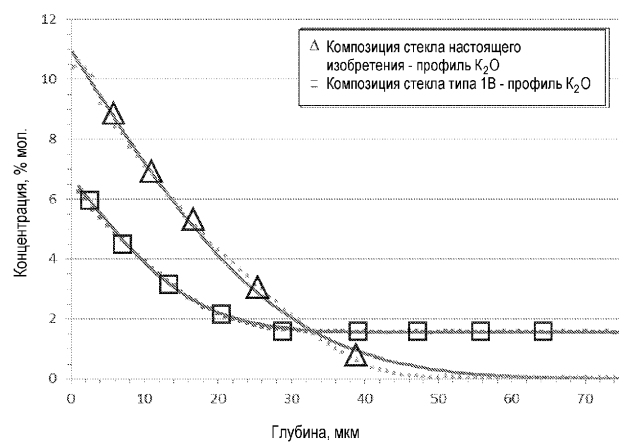


Фиг. 31А

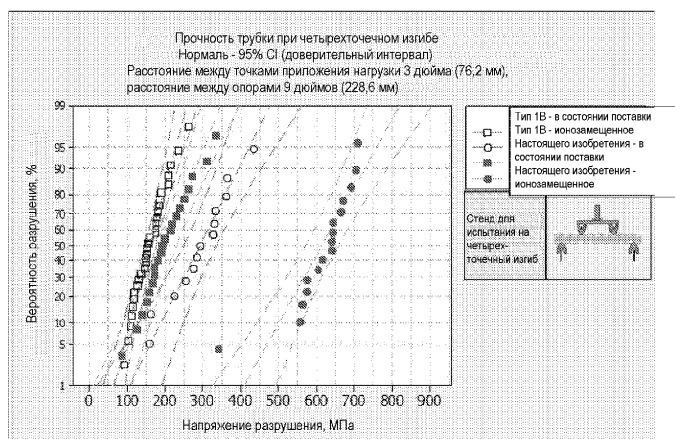


Фиг. 31В

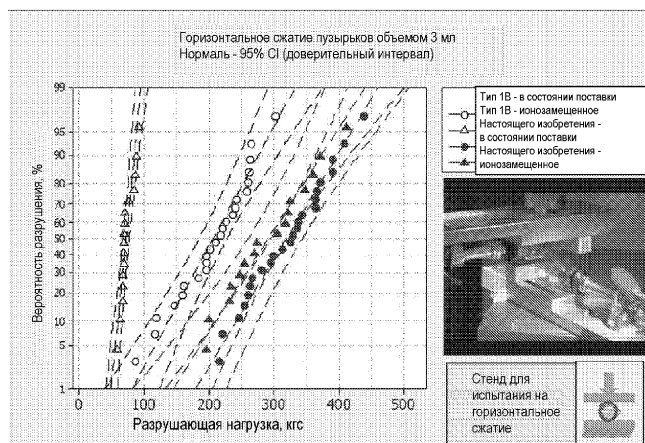
27 / 60



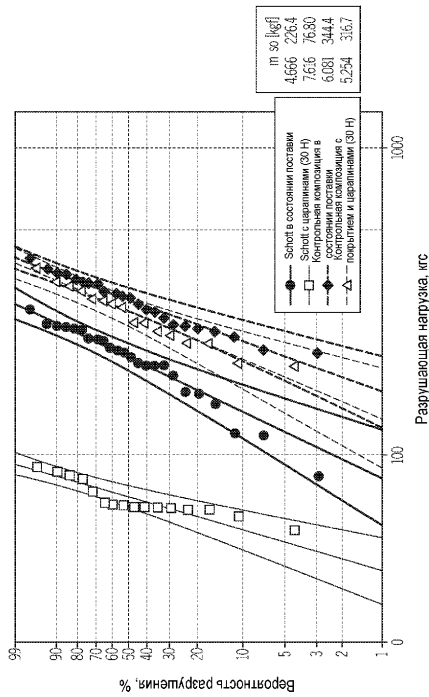
Фиг. 32



Фиг. 33



Фиг. 34

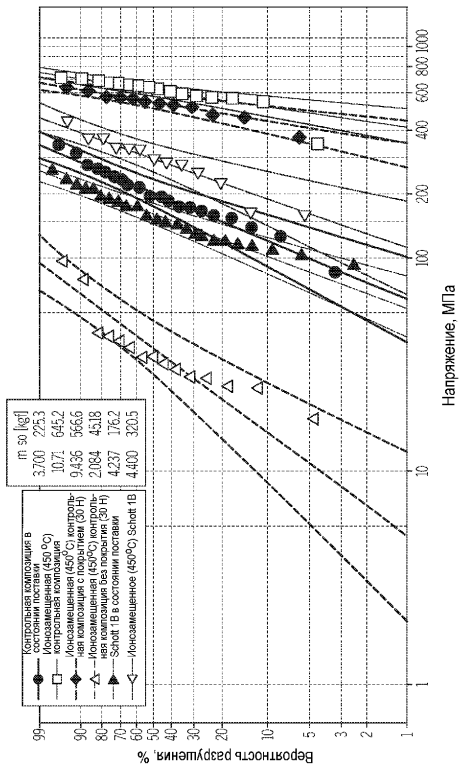


Фиг. 35

Испытание царапанием (30 Н) двух типов пузырьков

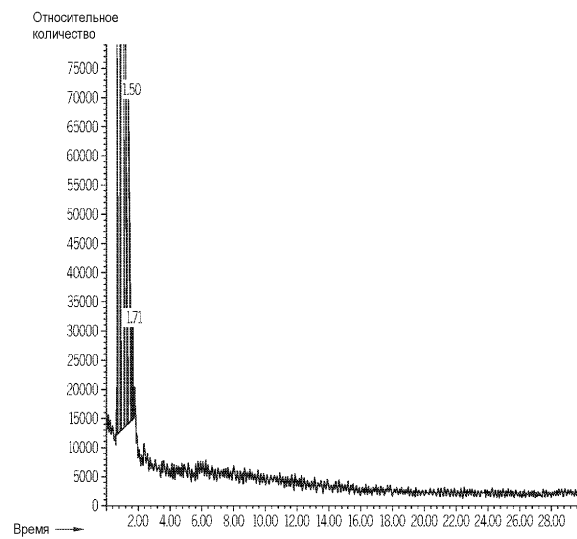
	Не пузырьков	Нормальная нагрузка			Коэффициент трения		
		Средняя	Мин.	Макс.	Средняя	Стандартное отклонение	Макс.
	1&2	31	28	34	0,42	0,18	0,66
	3&4	31	29	36	0,45	0,18	0,7
	5&6	30	28	34	0,45	0,11	0,64
	7&8	29	26	32	0,33	0,14	0,54
	9&10	30	28	33	0,16	0,15	0,59
	11&12	28	25	33	0,16	0,09	0,6
	12&14	30	29	33	0,22	0,16	0,61
	15&16	31	28	35	0,53	0,11	0,71
	Среднее	30	28	34	0,38	0,14	0,63
	Контрольная композиция, моноамещен. при 450 °С, полярные 0,1/0,1 APS/Nov 800	30	28	31	0,12	0,04	0,34
	3&4	28	24	31	0,16	0,08	0,34
	5&6	40	30	44	0,08	0,02	0,19
	7&8	30	27	31	0,08	0,06	0,38
	9&10	30	28	30	0,08	0,03	0,22
	11&12	31	30	33	0,12	0,04	0,23
	12&14	30	29	32	0,15	0,07	0,41
	15&16	30	28	32	0,09	0,02	0,19
	Среднее	31	28	33	0,11	0,04	0,29

Фиг. 36

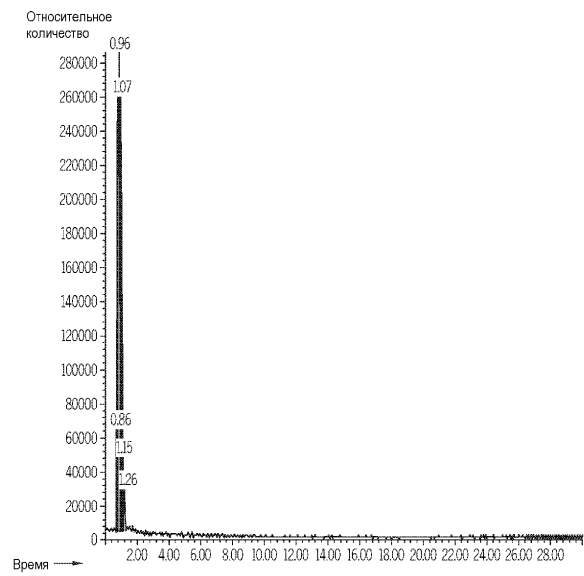


Фиг. 37

33 / 60



Фиг. 38

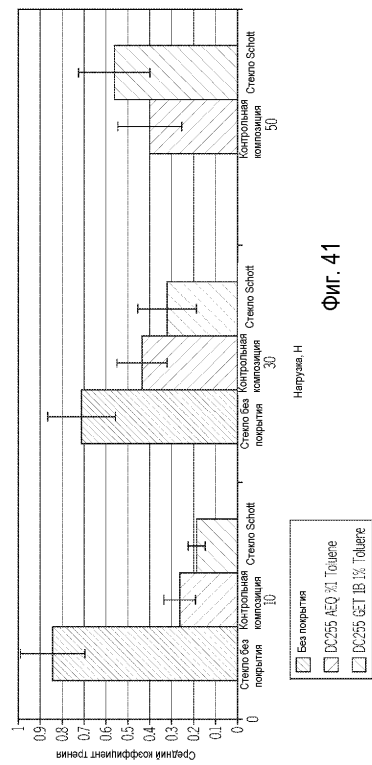


Фиг. 39

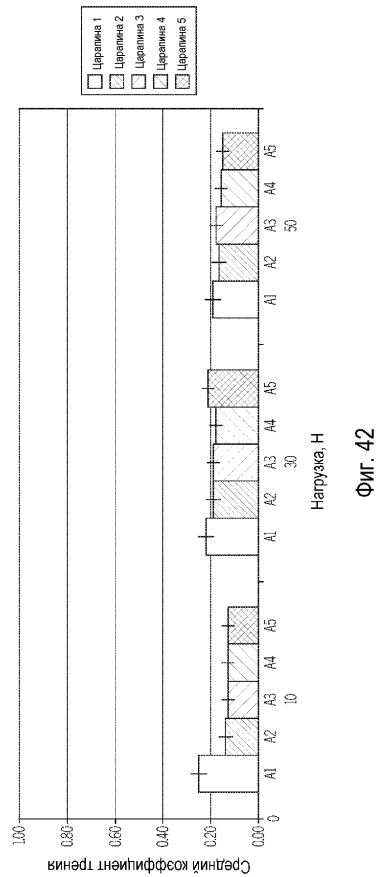
35 / 60

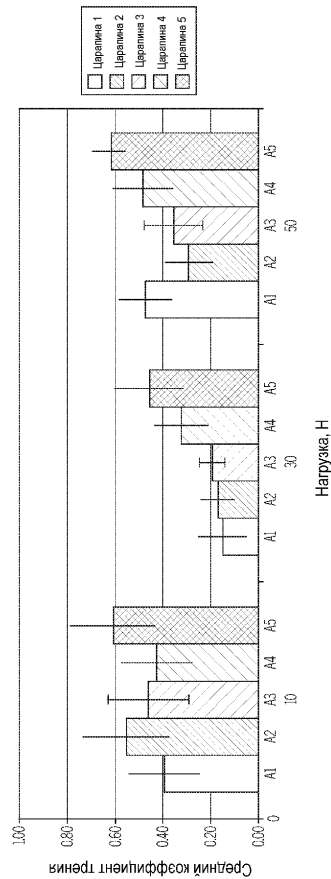
Состав	Относительная толщина	Условия
0.1% APS/1.0% KAPTON	10	как есть
0.1% APS/0.1% KAPTON	1	как есть
0.1 APS 0.5 DC806A	5	1 ч в барабане
0.1 APS 0.1 DC806A	1	1 ч в барабане
0.1 APS 0.1 KAPTON	1	1 ч в барабане
0.1 APS 0.5 KAPTON	5	1 ч в барабане
1.0% DC255	10	0.5 ч в барабане
1.0% DC255	10	1 ч в барабане
1.0% DC255	10	2 ч в барабане
1.0% DC255	10	как есть
1.0% KAPTON	10	линия заполнения
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	6 мин в барабане
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	15 мин в барабане
1.0 GAPS/1.0 DC806A	10	6 мин в барабане
1.0 GAPS/1.0 DC806A	10	15 мин в барабане
1.0 GAPS/1.0 DC806A	10	как есть
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	как есть
Тип 1B без покрытия	0	30N (3), 50N (1)
1.0 GAPS/1.0 DC806A	10	3 царапины 30 Н
1.0 GAPS/1.0 DC806A	10	1 царапина 50 Н
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	3 царапины 30 Н
0.1 APS 0.1 NOVA800	1	1 царапина 50 Н

Фиг. 40



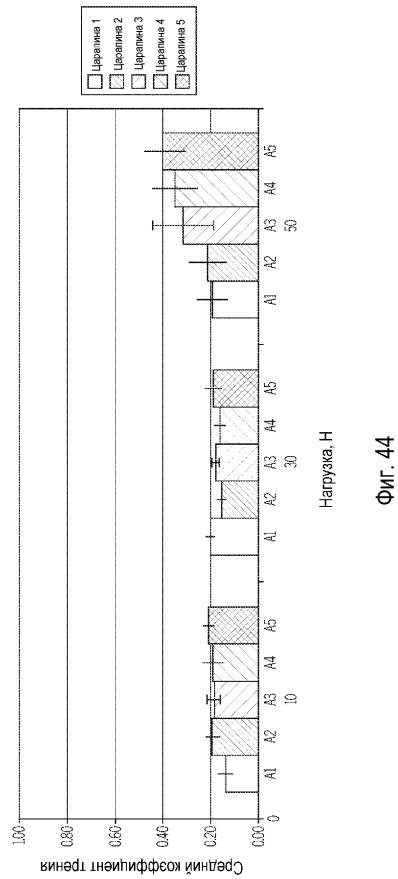
Фиг. 41



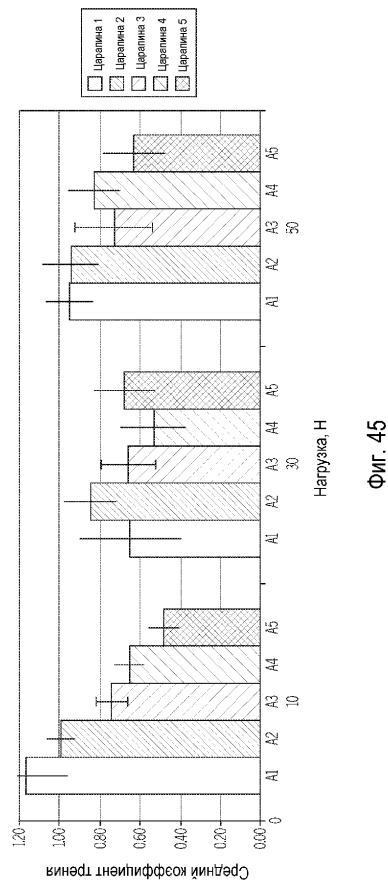


Фиг. 43

39 / 60

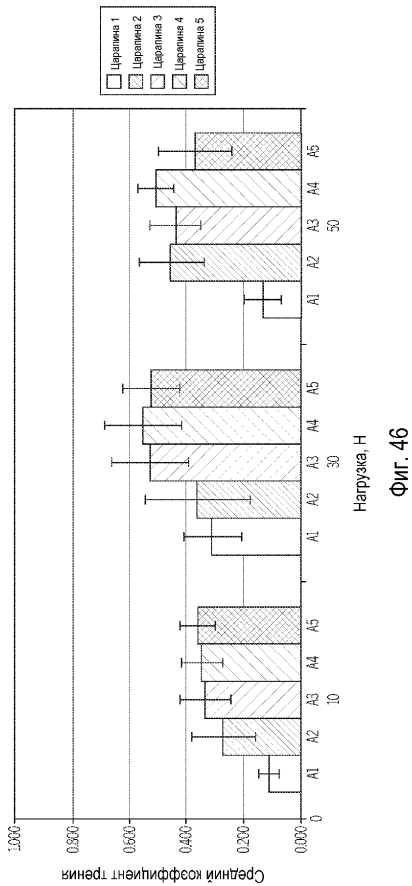


40 / 60



Фиг. 45

41 / 60



ДО

Пункты	Нагрузка (ос-г)		Коэффициент трения		Максимальная сила трения
	Средняя	Максим.	Средний	Ст. откл.	Максим.
1&2	34	36	0.11	0.03	0.23
3&4	30	32	0.14	0.02	0.18
5&6	34	36	0.09	0.02	0.19
7&8	31	33	0.07	0.01	0.02
9&10	31	33	0.08	0.01	0.14

ПОСТЕ

3) люфтизации, покрытие APSNova

Пункты	Нагрузка (ос-г)		Коэффициент трения		Максимальная сила трения
	Средняя	Максим.	Средний	Ст. откл.	Максим.
1&2	37	39	0.06	0.01	0.09
3&4	40	43	0.06	0.01	0.14
5&6	30	31	0.05	0.01	0.09
7&8	30	31	0.05	0.01	0.07
9&10	30	32	0.05	0.01	0.16

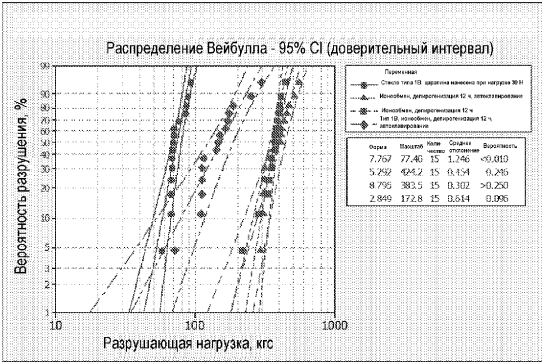
Фиг. 47

Пункты	Нагрузка (ось z)		Коэффициент трения		Максимальная сила трения
	Средняя	Максим.	Средний	Ст. откл.	Максим.
1&2	34	36	0.11	0.03	0.23
3&4	30	32	0.14	0.02	0.08
5&6	34	36	0.09	0.02	0.19
7&8	31	33	0.07	0.01	0.02
9&10	31	33	0.08	0.01	0.14

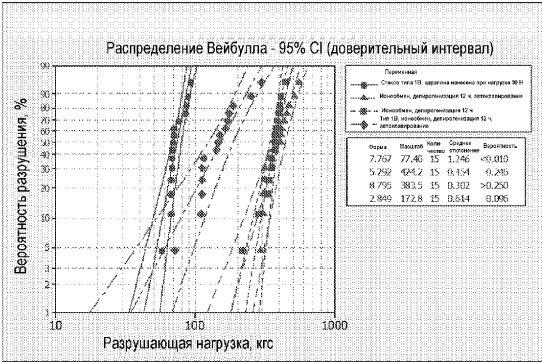
2) автоклиривания, покрытие APS/Nova

Пункты	Нагрузка (ось z)		Коэффициент трения		Максимальная сила трения
	Средняя	Максим.	Средний	Ст. откл.	Максим.
1&2	36	39	0.08	0.02	0.18
3&4	37	40	0.09	0.01	0.16
5&6	30	31	0.06	0.01	0.1
7&8	30	31	0.07	0.01	0.1
9&10	30	31	0.07	0.01	0.14

Фиг. 48



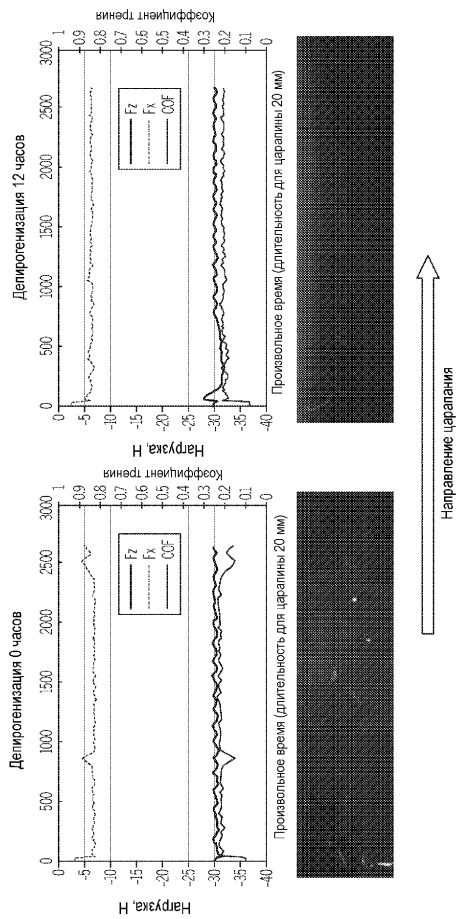
Фиг. 50



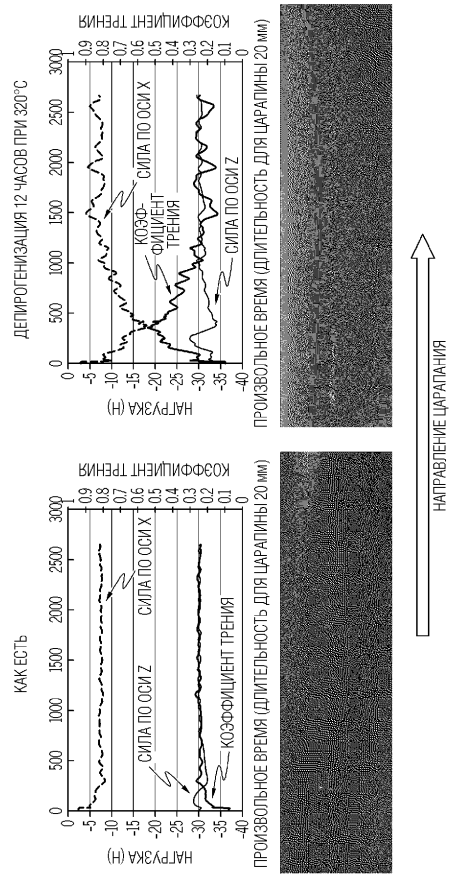
Фиг. 50

Образец после 12-час. депирогенизации		Соотношение силанов		Состав покрытия		
540 #1	1:1	0,5 GAPSO,5 аминофенилтриметилгосилана+1,0% Nova				
		0,5 GAPSO,25 аминофенилтриметилгосилана+1,0% Nova				
		0,5 GAPSO,1 аминофенилтриметилгосилана+1,0% Nova				
540 #2	1:0,5					
540 #3	1:0,2					
Целевая нагрузка	Группа пузырьков	Нагрузка (ось Z), Н		Коэффициент трения		F <sub>x</sub> макс., Н
		Средняя	Максим.	Средний	Ст. откл.	
30	1	30	32	0,21	0,02	0,26
	2	30	32	0,21	0,04	0,41
	3	30	33	0,32	0,1	0,68
20	1	20	22	0,21	0,02	0,24
	2	20	21	0,22	0,02	0,31
	3	21	23	0,29	0,1	0,61

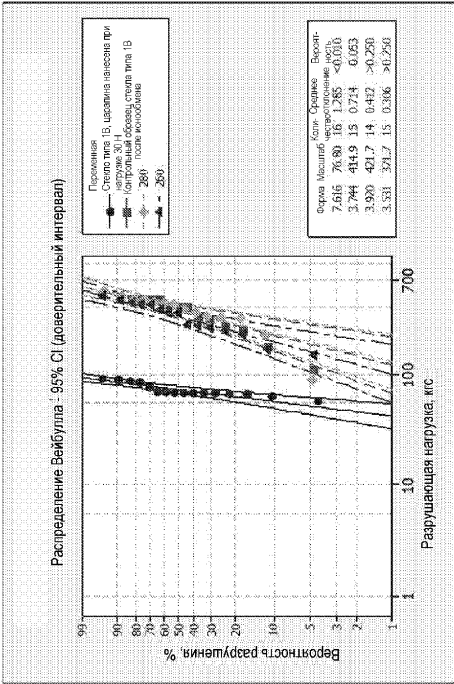
Фиг. 51



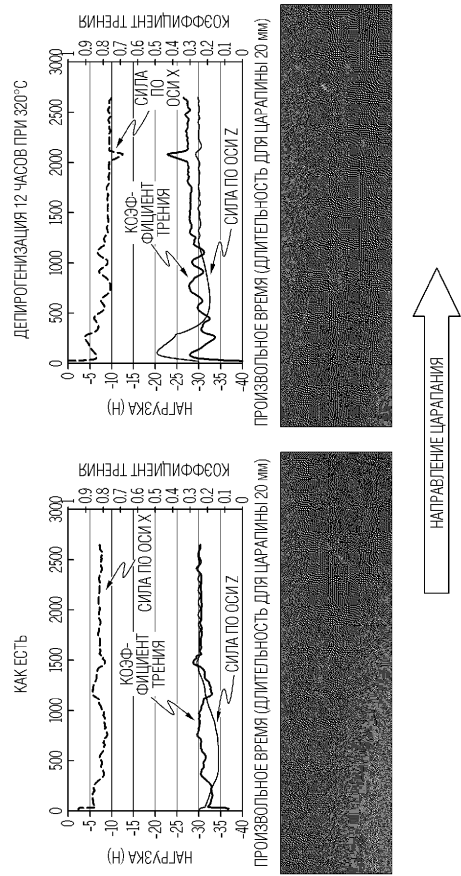
Фиг. 52



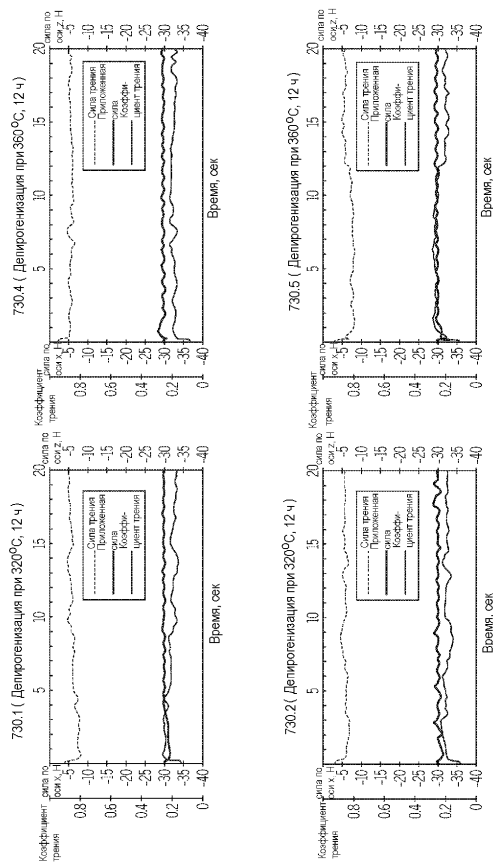
Фиг. 53



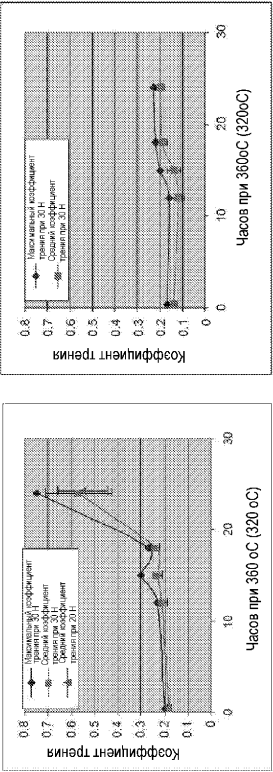
Фиг. 54



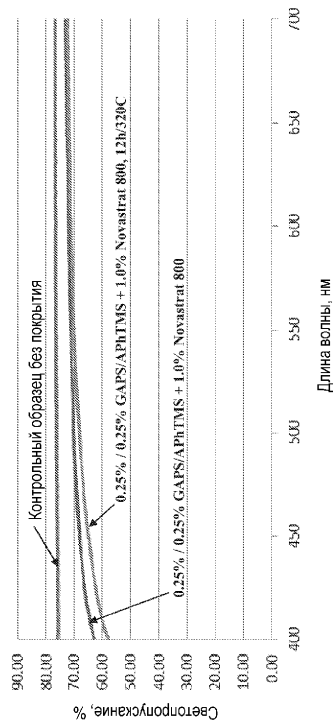
Фиг. 55



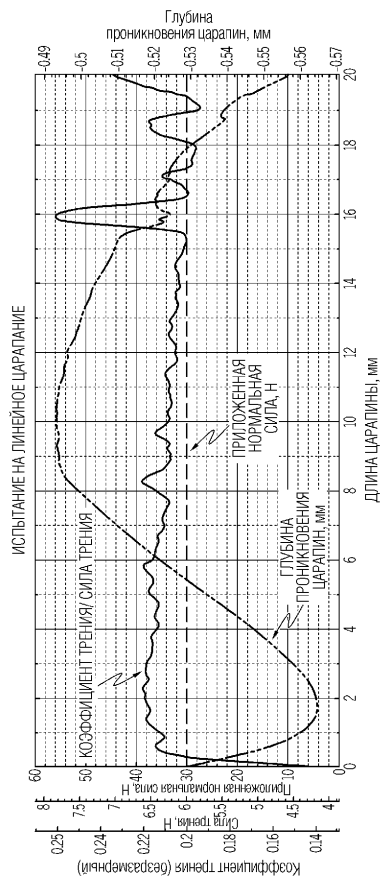
Фиг. 56



Фиг. 57



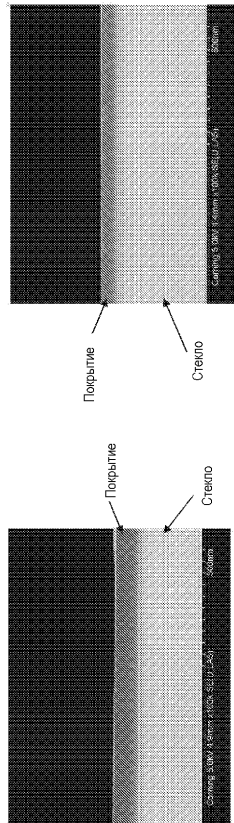
Фиг. 58



Фиг. 59

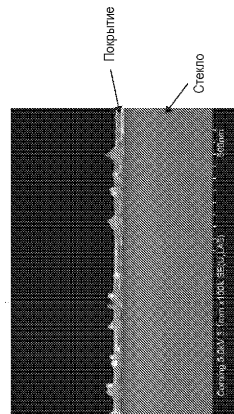


56 / 60



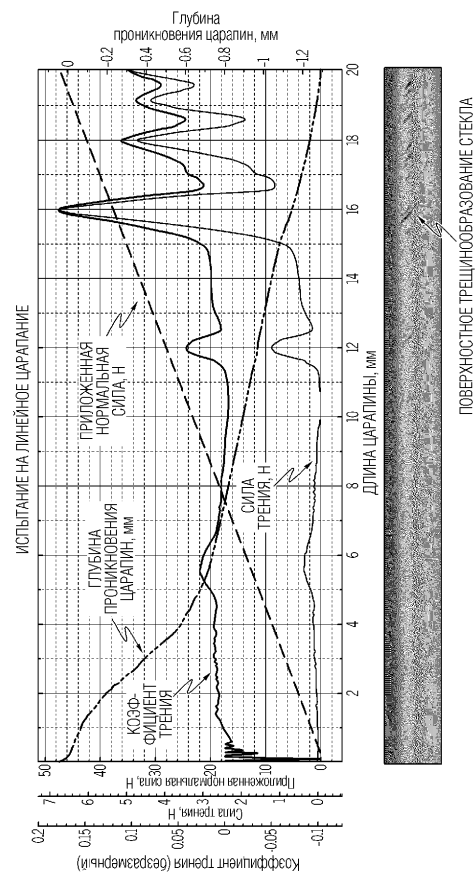
Фиг. 62

Фиг. 61

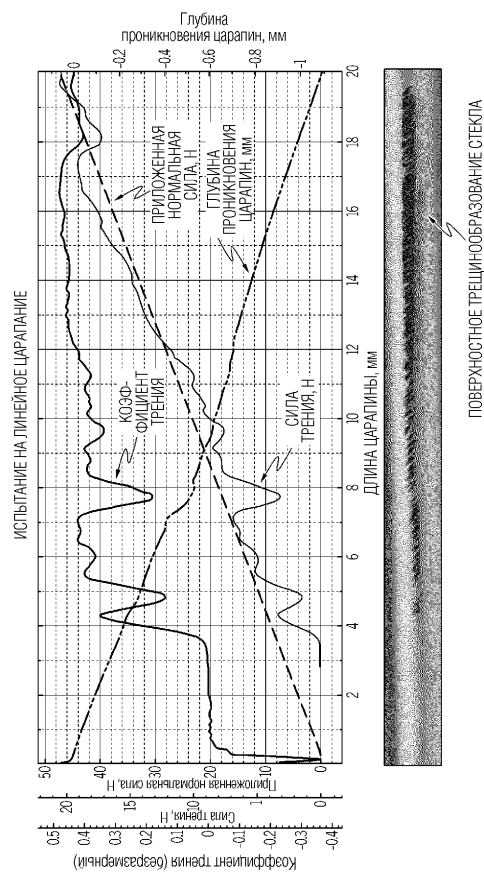


Фиг. 63

57/60

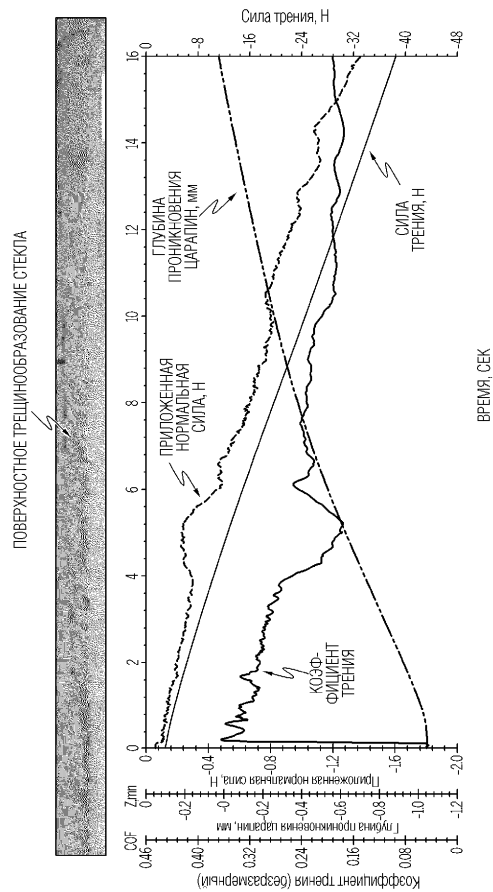


Фиг. 64

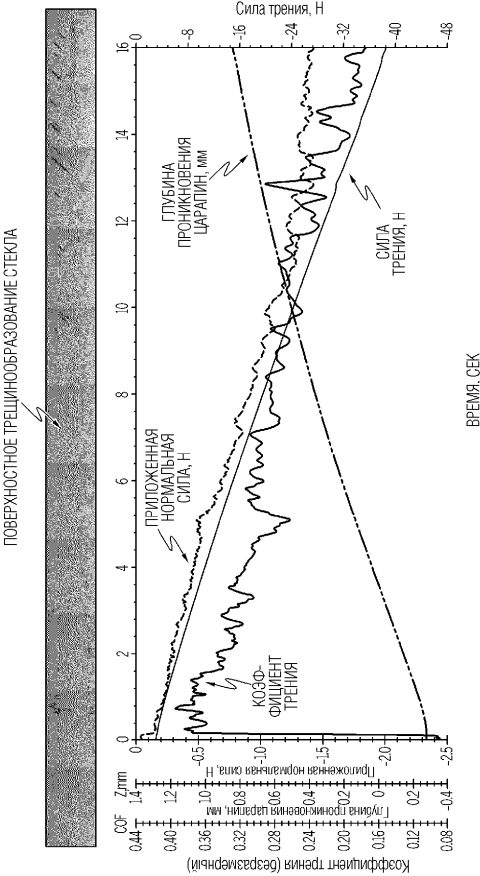


Фиг. 65

59/60



Фиг. 66



Фиг. 67