



(21)申請案號：108128704

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl. : C03C21/00 (2006.01)

C03C3/091 (2006.01)

(30)優先權：2018/08/13 美國

62/718,213

(71)申請人：美商康寧公司 (美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：史喬特 羅伯特安東尼 SCHAUT, ROBERT ANTHONY (US) ; 威克斯二世 溫德爾波特 WEEKS JR., WENDELL PORTER (US)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：34 項 圖式數：3 共 48 頁

(54)名稱

可離子交換之硼矽酸玻璃組成物及由其所製成之玻璃物件

(57)摘要

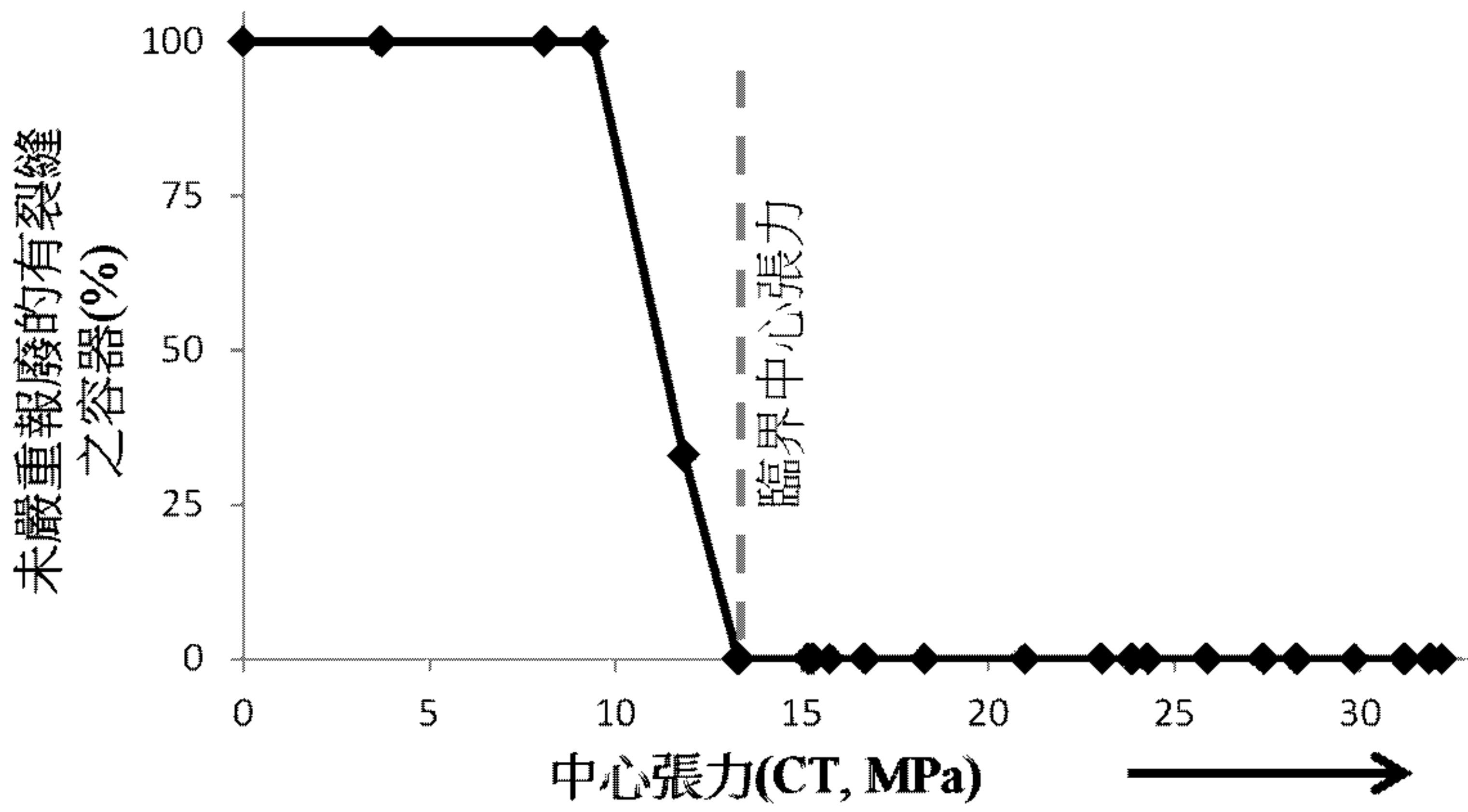
一種玻璃物件可包括  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、至少一種鹼金屬氧化物、及至少一種鹼土金屬氧化物。該玻璃物件可以藉由離子交換來強化。該玻璃物件具有厚度  $t$ 。該玻璃之構成組分之濃度可以使得： $13 \quad 0.0308543 \cdot (188.5 + ((23.84 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + (-16.97 \cdot \text{B}_2\text{O}_3) + (69.10 \cdot \text{Na}_2\text{O}) + (-213.3 \cdot \text{K}_2\text{O})) + ((\text{Na}_2\text{O} - 7.274)^2 \cdot (-7.3628) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.863) \cdot (\text{K}_2\text{O} - 0.520) \cdot (321.5) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.668) \cdot (\text{K}_2\text{O} - 0.520) \cdot (-39.74))) / t$ 。

A glass article may include  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , at least one alkali oxide, and at least one alkaline earth oxide. The glass article may be capable of being strengthened by ion exchange. The glass article has a thickness  $t$ . The concentration(s) of the constituent components of the glass may be such that:  $13 \quad 0.0308543 \cdot (188.5 + ((23.84 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + (-16.97 \cdot \text{B}_2\text{O}_3) + (69.10 \cdot \text{Na}_2\text{O}) + (-213.3 \cdot \text{K}_2\text{O})) + ((\text{Na}_2\text{O} - 7.274)^2 \cdot (-7.3628) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.863) \cdot (\text{K}_2\text{O} - 0.520) \cdot (321.5) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.668) \cdot (\text{K}_2\text{O} - 0.520) \cdot (-39.74))) / t$ .

指定代表圖：

符號簡單說明：

無



第2圖



202017884

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】可離子交換之硼矽酸玻璃組成物及由其所製成之玻璃物件

【英文發明名稱】ION EXCHANGEABLE BOROSILICATE GLASS

COMPOSITIONS AND GLASS ARTICLES FORMED FROM THE SAME

【中文】

一種玻璃物件可包括  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、至少一種鹼金屬氧化物、及至少一種鹼土金屬氧化物。該玻璃物件可以藉由離子交換來強化。該玻璃物件具有厚度  $t$ 。該玻璃之構成組分之濃度可以使得： $13 \leq 0.0308543 * (188.5 + ((23.84 * \text{Al}_2\text{O}_3) + (-16.97 * \text{B}_2\text{O}_3) + (69.10 * \text{Na}_2\text{O}) + (-213.3 * \text{K}_2\text{O})) + ((\text{Na}_2\text{O} - 7.274)^2 * (-7.3628) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.863) * (\text{K}_2\text{O} - 0.520) * (321.5) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.668) * (\text{K}_2\text{O} - 0.520) * (-39.74))) / t$ 。

【英文】

A glass article may include  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , at least one alkali oxide, and at least one alkaline earth oxide. The glass article may be capable of being strengthened by ion exchange. The glass article has a thickness  $t$ . The concentration(s) of the constituent components of the glass may be such that:  $13 \leq 0.0308543 * (188.5 + ((23.84 * \text{Al}_2\text{O}_3) + (-16.97 * \text{B}_2\text{O}_3) + (69.10 * \text{Na}_2\text{O}) + (-213.3 * \text{K}_2\text{O})) + ((\text{Na}_2\text{O} - 7.274)^2 * (-7.3628) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.863) * (\text{K}_2\text{O} - 0.520) * (321.5) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.668) * (\text{K}_2\text{O} - 0.520) * (-39.74))) / t$ .

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】可離子交換之硼矽酸玻璃組成物及由其所製成之玻璃物件

【英文發明名稱】ION EXCHANGEABLE BOROSILICATE GLASS

COMPOSITIONS AND GLASS ARTICLES FORMED FROM THE SAME

【技術領域】

【0001】 本申請案根據專利法主張2018年8月13日申請之美國臨時申請案序列號第62/718213號之優先權權益，該申請案之內容為本文之基礎且以全文引用方式併入本文中。

【0002】 本說明書總體上係關於玻璃組成物並且更具體而言，係關於離子可交換之硼矽酸玻璃組成物及由其製成之玻璃物件，諸如玻璃醫藥封裝。

【先前技術】

【0003】 在歷史上，玻璃一直用作封裝藥品之較佳材料，此歸因於其密封性、光學透明性及相對於其他材料之極好化學耐久性。具體而言，用於藥品封裝之玻璃必須具有適當化學耐久性以便不影響其中包含之醫藥組成物之穩定性。具有合適化學耐久性之玻璃包括ASTM標準『1A型』及『1B型』玻璃組成物內之彼等玻璃組成物，該等組成物具有經證實的化學耐久性歷史。

【0004】 藥品製造商關注於在自裝填到運輸及儲存直到使用之過程中保持封裝內容物之無菌性。雖然玻璃容器優於許多替代材料，但是其並非不可破損的，並且偶爾會由於搬運及運輸而受到損壞。由此損壞所產生的裂縫可損

害內容物之密封性及無菌性，但是不會導致封裝之嚴重報廢。當健康照護專業人員或患者在使用地點偵測到此類裂縫時，可導致召回，並且可造成藥品製造商的很大損失。

【0005】 因此，需要用於玻璃物件諸如玻璃藥品封裝及類似應用的替代玻璃組成物。

# 【發明內容】

【0006】 根據一實施例，玻璃物件可包括  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、至少一種鹼金屬氧化物、及至少一種鹼土金屬氧化物。玻璃物件可以藉由離子交換來強化。玻璃物件具有厚度  $t$ 。玻璃之構成組分之濃度可以使得： $13 \leq 0.0308543 * (188.5 + ((23.84 * \text{Al}_2\text{O}_3) + (-16.97 * \text{B}_2\text{O}_3) + (69.10 * \text{Na}_2\text{O}) + (-213.3 * \text{K}_2\text{O})) + ((\text{Na}_2\text{O} - 7.274)^2 * (-7.3628) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.863) * (\text{K}_2\text{O} - 0.520) * (321.5) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.668) * (\text{K}_2\text{O} - 0.520) * (-39.74))) / T$ 。

【0007】 根據另一個實施例，玻璃物件可包括：大於或等於 72 mol.% 並且小於或等於 82 mol.%  $\text{SiO}_2$ ；大於或等於 1 mol.% 並且小於或等於 6 mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；大於或等於 3 mol.% 並且小於或等於 16 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ；大於或等於 5 mol.% 並且小於或等於 12 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ；大於或等於 0.30 mol.% 並且小於或等於 1.5 mol.%  $\text{K}_2\text{O}$ ；大於或等於 0.10 mol.% 並且小於或等於 6.00 mol.%  $\text{MgO}$ ；及大於或等於 0.50 mol.% 並且小於或等於 4.0 mol.%  $\text{CaO}$ 。玻璃物件可以藉由離子交換

來強化並且可具有厚度  $t$ 。玻璃之構成組分之濃度可以使得：

$$13 \leq 0.0308543 * (188.5 + ((23.84 * Al_2O_3) + (-16.97 * B_2O_3) + (69.10 * Na_2O) + (-213.3 * K_2O)) + ((Na_2O - 7.274)^2 * (-7.3628) + (Al_2O_3 - 2.863) * (K_2O - 0.520) * (321.5) + (B_2O_3 - 9.668) * (K_2O - 0.520) * (-39.74))) / t。$$

【0008】 本文所述的硼矽酸玻璃組成物及由其所製成之玻璃物件之其他特徵及優勢將在以下詳述中闡述，且在部分程度上，熟習此項技術者將根據該描述而容易明白該等特徵及優勢，或藉由實踐本文(包括後續實施方式、發明申請專利範圍以及隨附圖式)所述的實施例來認識該等特徵及優勢。

【0009】 應理解，前述的一般描述及以下詳述描述各種實施例，且意欲提供用於理解所請求標的之性質及特徵的概述或框架。隨附圖式係納入來提供對各種實施例之進一步理解，且併入本說明書中並構成本說明書之一部分。圖式例示本文所述的各種實施例，且與說明書一起用於解釋所請求標的之原理及操作。

# 【圖式簡單說明】

【0010】 第1圖係描繪先前技術玻璃藥品封裝中有裂縫而玻璃藥品封裝未嚴重報廢的照片；

【0011】 第2圖圖形化描繪隨著中心張力( $x$ -坐標)而變化之具有裂縫而未嚴重報廢之容器之百分比( $y$ -坐標)；及

【0012】 第3圖圖形化描繪標稱1 mm (或1.1 mm) 壁厚之先前技術鋁矽酸玻璃組成物及兩種先前技術硼矽酸玻璃組成物之壓縮應力(y - 坐標)、中心張力(輪廓線)、及層深度(x - 坐標)。

# 【實施方式】

【0013】 現在詳細地參考適宜於離子交換強化並且適合於用作藥品封裝的硼矽酸玻璃組成物及由其製成之玻璃物件之實施例。在任何可能的情況下，整個圖式中將使用相同元件符號來指代相同或相似部件。根據一實施例，玻璃物件可包括 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、至少一種鹼金屬氧化物、及至少一種鹼土金屬氧化物。玻璃物件可以藉由離子交換來強化。玻璃物件具有厚度t。玻璃之構成組分之濃度可以使得： $13 \leq 0.0308543 * (188.5 + ((23.84 * \text{Al}_2\text{O}_3) + (-16.97 * \text{B}_2\text{O}_3) + (69.10 * \text{Na}_2\text{O}) + (-213.3 * \text{K}_2\text{O})) + ((\text{Na}_2\text{O} - 7.274)^2 * (-7.3628) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.863) * (\text{K}_2\text{O} - 0.520) * (321.5) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.668) * (\text{K}_2\text{O} - 0.520) * (-39.74))) / t$ 。硼矽酸玻璃組成物及由其所製成之玻璃物件諸如玻璃藥品封裝之各種實施例在本文中具體參考隨附圖式來進一步詳細地描述。

【0014】 本文中可將範圍表述為自「約」一個特定值，及/或至「約」另一特定值。當表述此範圍時，另一實施例包括自該一個特定值及/或至該另一特定值。類似地，當藉由使用先行詞「約」將值表述為近似值時，應理解，特定值形成另一實施例。應進一步理解，範圍中每一者之

端點相對於另一端點而言及獨立於另一端點而言均有意義。

【0015】 如本文所使用的方向性用詞——例如，上、下、右、左、前、後、頂部、底部——僅係參考所繪製之圖式而言，且不意欲暗示絕對定向。

【0016】 除非另外明確地說明，否則絕不意欲將本文中所闡述的任何方法解釋為需要其步驟以特定順序進行，亦不意欲對於任何裝置而言，要求特定定向。因此，當方法請求項實際上未敘述其步驟遵循之順序，或任何裝置請求項實際上未敘述個別組件之順序或定向，或在請求項或說明書中未另外具體規定該等步驟限於具體順序，或未敘述某個裝置之組件之具體順序或定向時，絕不意欲在任何方面推斷出順序或定向。這適用於任何可能的用於解釋的非表達基礎，包括：相對於步驟、操作流程、組件順序或組件定向之佈置的邏輯事宜；自語法組織或標點符號得到的簡單意義；在本說明書中描述的實施例的數量或類型。

【0017】 除非上下文另外明確指定，否則本文所使用的單數形式「一」及「該」包括複數個參照物。因此，例如，除非上下文另外明確指示，否則提及「一」組分包括具有兩種或兩種以上此等組分之態樣。

【0018】 如本文使用之術語「軟化點」係指玻璃組成物之黏度為  $1 \times 10^{7.6}$  泊時之溫度。

【0019】 如本文使用之術語「退火點」係指玻璃組成物之黏度為  $1 \times 10^{13}$  泊時之溫度。

【0020】如本文使用之術語「應變點」及「 $T_{\text{應變}}$ 」係指玻璃組成物之黏度為  $3 \times 10^{14}$  泊時之溫度。

【0021】如本文使用之術語「CTE」係指在約室溫 (room temperature; RT) 至約  $300^{\circ}\text{C}$  之溫度範圍內之玻璃組成物之熱膨脹係數。

【0022】壓縮應力使用基本應力計 (FSM) 儀器，諸如由 Orihara Co., Ltd. (Tokyo, Japan) 製造之 FSM-6000 來決定，並且壓縮應力值基於所測量的應力光學係數 (stress optical coefficient; SOC)。FSM 儀器將光耦合至雙折射玻璃表面中並且將光自雙折射玻璃表面中耦合出來。然後，所測量的雙折射率經由材料常數，亦即應力光學或光彈性係數 (SOC 或 PEC) 來與應力相關聯，並且獲得兩個參數：最大表面壓縮應力 (compressive stress; CS) 及交換層深度 (depth of layer; DOL)。

【0023】玻璃組成物可按照其常見成分來分組。更具體而言，將玻璃之 2 或 3 種最豐富成分之名稱通常以遞升順序來排列，從而獲得玻璃組名。例如，含有實質性濃度之鈉、鋁、硼及矽的玻璃可被稱為：硼矽酸鈉、硼矽酸鹽、或鋁硼矽酸鹽。然而，該組名不限於一種或兩種特定玻璃組成物，而是實情為涵蓋含有彼等元素作為主要成分之任何玻璃。因而，許多含有硼及矽之玻璃可被稱為硼矽酸鹽，但是並非所有硼矽酸鹽一定滿足 I 型玻璃之 ASTM E 438 要求。如本文使用之術語「硼矽酸玻璃」及「硼矽

酸玻璃組成物」係指包含超過 1 wt.% 之玻璃組成物之濃度的硼的玻璃組成物。

【0024】 在本文所述之玻璃組成物之實施例中，除非另外規定，否則構成組分（例如， $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及其類似組分）之濃度以基於氧化物之莫耳百分比（mol.%）來指定。

【0025】 當術語「不含」及「實質上不含」用於描述玻璃組成物中之特定構成組分之濃度及/或缺乏時，該等術語意味著構成組分並未有意地添加至玻璃組成物。然而，玻璃組成物可含有小於 0.01 mol.% 之量的微量構成成分作為污染物或痕量。

【0026】 如本文使用之術語「化學耐久性」係指玻璃組成物在暴露於指定化學條件時抵抗降級的能力。具體而言，本文所述之玻璃組成物之化學耐久性根據三個既定材料測試標準來評估：注明日期為 2001 年 3 月並且標題為「玻璃之測試 - 對於鹽酸之沸騰水溶液之侵襲之抗性 - 測試及分類方法 (Testing of glass - Resistance to attack by a boiling aqueous solution of hydrochloric acid - Method of test and classification)」的 DIN 12116；標題為「玻璃 - 對於混合鹼金屬之沸騰水溶液之侵襲之抗性 - 測試及分類方法 (Glass - Resistance to attack by a boiling aqueous solution of mixed alkali - Method of test and classification)」的 ISO 695:1991；及

標題為「玻璃 - - 玻璃晶粒在 121℃ 下之水解抗性 - - 測試及分類方法 (Glass - - Hydrolytic resistance of glass grains at 121 degrees C - - Method of test and classification)」的 ISO 720:1985。除了以上提及之標準以外，玻璃之化學耐久性亦可根據 ISO 719:1985「玻璃 - - 玻璃晶粒在 98℃ 下之水解抗性 - - 測試及分類方法 (Glass - - Hydrolytic resistance of glass grains at 98 degrees C - - Method of test and classification)」來評估。ISO 719 標準為 ISO 720 標準之不太嚴酷版本，因此，咸信滿足 ISO 720 標準之指定分類之玻璃亦滿足 ISO 719 標準之對應分類。

【0027】對於經強化之玻璃樣品，諸如藉由離子交換來化學強化或化學回火，壓縮應力使用基本應力計 (FSM) 儀器來決定，並且壓縮應力值基於所測量的應力光學係數 (stress optical coefficient; SOC)。FSM 儀器將光耦合至具有比空氣更高折射率之雙折射玻璃表面中並且將光自雙折射玻璃表面中耦合出來。然後，所測量的雙折射率經由材料常數，亦即應力光學或光彈性係數 (SOC 或 PEC) 來與應力相關聯，並且獲得兩個參數：最大表面壓縮應力 (compressive stress; CS) 及交換層深度 (depth of layer; DOL)。亦可決定玻璃中之鹼金屬離子之擴散率及根據時間之平方根之應力之變化。玻璃之擴散率 (D) 根據以下關係自量測層深度 (depth of layer; DOL) 及離子交換時間 (t) 來計算： $DOL = \sim 1.4 * \sqrt{Dt}$

$\sqrt{4 * D * t}$  )。擴散率根據阿瑞尼斯 ( Arrhenius ) 關係隨著溫度而增加，並且因此，擴散率在特定溫度下來報道。

【 0 0 2 8 】 出於若干原因包括光學透明性、密封性、及化學惰性，玻璃為藥品封裝之較佳材料。然而，玻璃封裝可能呈現一種裂縫，該裂縫可破壞玻璃封裝之密封性(並且進而破壞玻璃封裝之內容物之無菌性)而不損害玻璃封裝容納及保持其內容物之能力。亦即，儘管玻璃封裝之密封性受到裂縫損害，但是玻璃封裝及其內容物仍然完整。

【 0 0 2 9 】 例如，第1圖係玻璃藥品封裝，尤其玻璃小瓶之底部之照片。如照片中展示，玻璃藥品封裝包括延伸橫穿藥品封裝之底部之直徑的裂縫。裂縫之存在損害玻璃藥品封裝之密封性。然而，儘管存在裂縫，封裝本身仍然完整並且能夠保持其內容物。亦即，裂縫未導致玻璃藥品封裝之嚴重報廢及其內容物之相應釋放，造成儘管玻璃藥品封裝之密封性受到損害，但是封裝之內容物仍可使用的風險。

【 0 0 3 0 】 一種在裂縫損害封裝之密封性時防止使用玻璃藥品封裝之內容物的方法係確保玻璃藥品封裝在形成裂縫時嚴重報廢。此現象被稱為玻璃封裝之「自我消滅」。玻璃封裝之自我消滅可藉由強化玻璃封裝以使得玻璃容器壁之表面處於一定壓縮應力下來達成，該壓縮應力延伸至壁厚度中直至一定層深度 D O L，由此在玻璃中產生壓縮區域。可例如藉由離子交換來對玻璃進行化學強化、使

玻璃熱回火、及/或將玻璃層疊而在玻璃封裝中形成壓縮應力。在玻璃封裝之壁中引入壓縮應力伴隨著中心張力CT在壁之中心區域(亦即，在壁之表面之間、位於玻璃厚度中之區域)中之相應顯現。中心張力使壓縮應力得到平衡。

【0031】 當缺陷在玻璃表面中形成但是不延伸至壓縮應力之層深度時，在未引入足以克服壓縮應力之外部能量的情況下，玻璃壁中之壓縮應力防止缺陷進一步傳播。

【0032】 然而，當中心張力大於足以使玻璃封裝自我消滅之臨界中心張力並且缺陷之缺陷前端延伸至壓縮應力之層深度並且進入中心張力中時，中心張力可導致缺陷在玻璃中進一步傳播，包括缺陷可能分叉(亦被稱為多分支)，導致玻璃封裝斷裂成多個碎片。此類型之斷裂使得容器中之缺口更容易藉由現有CCI-偵測方法諸如高電壓滲漏偵測、上部空隙分析或類似方法來偵測到。在一些實施例中，此類型之斷裂實際上破壞玻璃封裝並且導致釋放玻璃封裝之內容物，由此確保當封裝之密封性受到損害時，不能使用玻璃封裝之內容物。

【0033】 因此，在玻璃封裝中引入壓縮應力可在一方面使玻璃封裝得到強化並且改良玻璃封裝對於由機械損傷所導致的報廢的抗性。另一方面，在玻璃封裝中引入壓縮應力與超過足以自我消滅之臨界中心張力的相應中心張力一同發生，此情況確保在缺陷或機械損傷延伸至壓縮應力之層深度並且進入中心張力中的條件下玻璃封裝得以

自我消滅，否則在不存在足以自我消滅之臨界中心張力的情況下，會損害玻璃封裝之密封性而無法消滅玻璃封裝。

【0034】 現在決定足以自我消滅之臨界中心張力低至 13 MPa (亦即，臨界中心張力大於或等於 13 MPa)。亦即，當中心張力玻璃封裝大於或等於 13 MPa 並且缺陷或機械損傷延伸至壓縮應力之層深度並且進入中心張力中時，中心張力使缺陷或機械損傷傳播，導致玻璃封裝之嚴重報廢。對於具有 1.1 毫米 (mm) 之壁厚之玻璃容器，決定此臨界中心張力值。雖然假設此值具有對於壁厚之某種相依性，但是本申請案之資料指示臨界中心張力不具有對於壁厚之強烈相依性。

【0035】 例如，第2圖圖形化描繪隨著中心張力 (x - 坐標) 而變化之具有裂縫而未嚴重報廢之容器之百分比 (y - 坐標)。容器具有 1.1 mm 之壁厚。如第2圖描述，具有小於 13 MPa 之中心張力之玻璃封裝可能承受住形成裂縫而不使玻璃封裝嚴重報廢。在此等條件下，裂縫實際上損害玻璃封裝之密封性而不破壞玻璃封裝，因為在未引入傳播裂縫之外部能量的情況下，裂縫基本上穩定。

【0036】 然而，如第2圖指示，當缺陷或其他機械損傷延伸至中心張力中時，具有大於或等於 13 MPa 之中心張力之玻璃封裝嚴重報廢 (亦即，自我消滅)。

【0037】 根據美國藥典 (United States Pharmacopoeia; USP) <660> 分類為 I 型容器之玻璃藥品封裝通常由硼矽酸玻璃製成。根據 USP <660>，分

類為 I 型容器之容器具有較高水解抗性，使得其適合於包含大多數注射及非注射組成物。然而，現在決定當前用於玻璃藥品封裝之 I 型硼矽酸玻璃組成物（如在 ASTM E 438 中描述）不能加以強化以便達成大於或等於 13 MPa 之中心張力。因此，由此類玻璃組成物製成之玻璃藥品封裝易於形成損害玻璃封裝之密封性但是不導致玻璃封裝自我消滅的裂縫。

【0038】 例如，第3圖圖形化描繪先前技術鋁矽酸玻璃組成物及兩種先前技術硼矽酸玻璃組成物之壓縮應力（y - 坐標）、中心張力（輪廓線）、及層深度（x - 坐標）。被鑑別為「玻璃 A」之玻璃係 Corning 玻璃代碼 2345，該玻璃為沒有硼及含硼化合物的先前技術鋁矽酸玻璃組成物。被鑑別為「玻璃 B1」之玻璃係用於玻璃藥品封裝之商購硼矽酸玻璃組成物，該組成物具有以 mol.% 計之以下組成：77.9 SiO<sub>2</sub>；3.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；9.8 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；7.0 Na<sub>2</sub>O；0.1 K<sub>2</sub>O；0.1 MgO；1.7 CaO；及 0.1 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。被鑑別為「玻璃 B2」之玻璃係用於玻璃藥品封裝之商購硼矽酸玻璃組成物，該組成物具有以 mol.% 計之以下組成：76.0 SiO<sub>2</sub>；4.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；10.5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；6.6 Na<sub>2</sub>O；1.6 K<sub>2</sub>O；0.5 MgO；0.6 CaO；及 0.1 Cl<sup>-</sup>。玻璃組成物樣品在約 410 °C 至約 500 °C 之溫度下之包含 100 % KNO<sub>3</sub> 之熔融鹽浴中離子交換 0.2 小時直至約 88 小時。離子交換強化之後，壓縮應力及 DOL 如本文描述來決定。

計算隨著 D O L、壓縮應力 (C S)、及壁厚 t 而變化之中心張力 (C T)。具體而言：

$$CT = CS * \frac{DOL * \frac{2}{1.475}}{t - DOL * \frac{2}{1.475}}$$

【0039】參看第3圖，對於玻璃A、玻璃B1、及玻璃B2決定DOL隨著離子交換時間及/或離子交換溫度增加而增加，同時壓縮應力隨著離子交換時間及/或離子交換溫度增加而降低。參考玻璃A，資料指示中心張力隨著離子交換時間及/或離子交換溫度增加而增加並且大於或等於13 MPa之中心張力容易經由離子交換來達成。

【0040】然而，相對於玻璃B1及玻璃B2，亦即商購硼矽酸玻璃組成物，觀察到隨著離子交換時間及/或離子交換溫度增加，中心張力僅輕微增加。基於此資料，亦決定玻璃B1及玻璃B2均不能到達13 MPa之中心張力，不論離子交換時間及/或離子交換溫度為何。因此，由此等商購玻璃組成物製成之玻璃藥品封裝易於形成損害玻璃封裝之密封性但是不導致玻璃封裝自我消滅的裂縫。

【0041】本文所述之玻璃組成物解決以上鑑別之硼矽酸玻璃組成物之缺點。具體而言，本文描述易於藉由離子交換來強化並且能夠達成大於或等於13 MPa之中心張力的硼矽酸玻璃組成物。本文所述之硼矽酸玻璃組合物亦可適合於用作藥品封裝。因此，由本文所述之硼矽酸玻璃組合物製成之玻璃藥品封裝能夠在玻璃藥品封裝之密封性受到損害時自我消滅。

【 0 0 4 2 】 已經決定，對於硼矽酸玻璃組成物及由其製成之玻璃物件，某些構成組分之濃度 ( m o l . % ) 之間之關係影響玻璃組成物之離子交換效能並且進而影響在離子交換強化後可在玻璃中達成之中心張力之幅度。

【 0 0 4 3 】 具體而言，現在決定硼矽酸玻璃組成物之某些構成組分，尤其 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、及 MgO 之濃度 ( m o l . % ) 之間之關係可用於決定在離子交換強化後可在硼矽酸玻璃中達成之中心張力之幅度。具體而言，已經決定由硼矽酸玻璃組成物製成之玻璃物件中可達成之中心張力可表述為：

方程式 1：

$$CT = 0.0308543 * (188.5 + ((23.84*Al_2O_3)+(-16.97*B_2O_3) + (69.10*Na_2O) + (-213.3*K_2O)) + ((Na_2O-7.274)^2*(-7.3628) + (Al_2O_3-2.863)*(K_2O-0.520)*(321.5) + (B_2O_3-9.668)*(K_2O-0.520)*(-39.74)))/t$$

其中 C T 為中心張力，A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 為玻璃組成物中之 A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 之濃度 ( m o l . % )，B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 為玻璃組成物中之 B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 之濃度 ( m o l . % )，N a<sub>2</sub> O 為玻璃組成物中之 N a<sub>2</sub> O 之濃度 ( m o l . % )，K<sub>2</sub> O 為玻璃組成物中之 K<sub>2</sub> O 之濃度 ( m o l . % )，並且 t 為玻璃之厚度。例如，當將玻璃組成物製成玻璃物件，諸如玻璃板時，t 為玻璃板之厚度；當將玻璃組成物製成玻璃藥品封裝，諸如玻璃小瓶時，t 為量測位置處之玻璃物件之標稱厚度。此等中心張力值可在離子交換時間之 2 4 小時內獲得，諸如交換時間之小於或等於 1 2 小時或交換時間之甚至小於或等於 6 小時。

【0044】 如在上文中提及，當將玻璃組成物製成玻璃物件諸如玻璃藥品封裝，並且玻璃藥品封裝之側壁中之中心張力大於或等於  $13 \text{ MPa}$  時（亦即，當  $CT \geq 13 \text{ MPa}$  時），當由於顯現延伸至中心張力中，導致封裝自我消滅之缺陷而使玻璃藥品封裝之密封性受到損害時，玻璃藥品封裝自我消滅，若沒有該中心張力，該缺陷將產生裂縫。

【0045】 雖然方程式 1 包括與玻璃中之  $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $K_2O$  及  $Na_2O$  之濃度相關之項，但是應瞭解藉由方程式 1 來表徵之硼矽酸玻璃組成物可包括其他構成組分包括但不限於  $SiO_2$ 、其他鹼金屬氧化物、其他鹼土金屬氧化物、以及類似物質。此外，雖然方程式 1 包括與  $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $K_2O$  及  $Na_2O$  之濃度相關之項，但是應瞭解方程式 1 亦可用於估計在不包括  $Al_2O_3$  及 / 或  $K_2O$  之硼矽酸玻璃中可獲得之中心張力。

【0046】 本文所述之玻璃組成物係能夠離子交換強化之硼矽酸玻璃組成物以使得在離子交換強化之後，玻璃具有大於或等於  $13 \text{ MPa}$  之中心張力並且玻璃組成物在用作例如玻璃藥品封裝時能夠自我消滅。因此，對於本文所述之玻璃組成物，如藉由方程式 1 定義之  $CT$  大於或等於  $13 \text{ MPa}$ 。

【0047】 本文所述之玻璃組成物通常包括  $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、及至少一種鹼金屬氧化物諸如  $Na_2O$  及 / 或  $K_2O$  之組合。玻璃組成物亦可包括  $Al_2O_3$  及 / 或至少一種鹼土金屬氧化物。玻璃組成物可抵抗化學降級並且亦適合於藉由

離子交換來化學強化。在一些實施例中，玻璃組成物可進一步包含一或多種額外氧化物例如像  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  或類似氧化物。此等組分可作為澄清劑添加且 / 或進一步增強玻璃組成物之化學耐久性。在一些實施例中，玻璃組成物亦可包括可作為澄清劑之添加至玻璃之  $\text{Cl}$ 、 $\text{F}$ 、及 / 或  $\text{Br}$ 。

【0048】 在本文所述之玻璃組成物之實施例中， $\text{SiO}_2$  為組成物之最大成分並且因此， $\text{SiO}_2$  為所得玻璃網路之主要成分。 $\text{SiO}_2$  增強玻璃之化學耐久性以及尤其玻璃組成物對於在酸中分解之抗性及玻璃組成物對於在水中分解之抗性。因此，通常需要較高  $\text{SiO}_2$  濃度。然而，若  $\text{SiO}_2$  之含量太高，玻璃之可成形性可降低，因為更高濃度之  $\text{SiO}_2$  增加熔融玻璃之難度，進而不利地影響玻璃之可成形性。在本文所述之實施例中，玻璃組成物通常包含大於或等於 70 mol.%  $\text{SiO}_2$ ，諸如大於或等於約 72 mol.%  $\text{SiO}_2$  或甚至大於或等於約 74 mol.%  $\text{SiO}_2$ 。例如，在一些實施例中，玻璃組成物包含大於或等於 72 mol.% 並且小於或等於約 82 mol.%、小於或等於 81 mol.%、或甚至小於或等於 80 mol.% 之量之  $\text{SiO}_2$ 。在一些此等實施例中，玻璃組成物中之  $\text{SiO}_2$  之量可大於或等於約 72.5 mol.%、大於或等於約 73 mol.%、大於或等於約 74 mol.%、或甚至大於或等於 75 mol.%。在一些其他實施例中，玻璃組成物可包括大於或等於約 73 mol.% 並且

小於或等於約 80 mol.% 或甚至小於或等於約 78 mol.%  $\text{SiO}_2$ 。

【0049】 本文所述之玻璃組成物可進一步包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  與存在於玻璃組成物中之鹼金屬氧化物諸如  $\text{Na}_2\text{O}$  或類似氧化物一起改良玻璃對於離子交換強化之易感性。然而，若玻璃組成物中之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之量太高，則玻璃組成物對於酸侵蝕之抗性降低。因此，本文所述之玻璃組成物通常包括大於或等於約 1 mol.% 之量之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在實施例中，玻璃組成物可包括大於或等於約 1 mol.% 並且小於或等於約 6 mol.% 之量之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在一些實施例中，玻璃組成物中之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之量大於或等於約 1 mol.% 並且小於或等於約 5 mol.% 或甚至小於或等於 4.5 mol.%。在一些其他實施例中， $\text{Al}_2\text{O}_3$  玻璃組成物之量大於或等於約 2 mol.% 至小於或等於約 6 mol.%。在一些其他實施例中，玻璃組成物中之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之量大於或等於約 3 mol.% 至小於或等於約 6 mol.%。在其他實施例中，玻璃組成物中之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之量大於或等於約 3 mol.% 至小於或等於約 5 mol.%。通常，隨著玻璃中之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之濃度增加，玻璃中之中心張力 (central tension; CT) 亦增加。

【0050】 二氧化硼 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 為可添加至玻璃組成物以降低給定溫度 (例如，應變、退火及軟化溫度) 下之黏度由此改良玻璃之可成形性的助熔劑。在本文所述之實施例中，玻璃組成物中之  $\text{B}_2\text{O}_3$  之濃度通常大於或等於約 3

mol.%。例如，在實施例中， $B_2O_3$ 之濃度可大於或等於約3 mol.%並且小於或等於約16 mol.%。在一些此等實施例中， $B_2O_3$ 之濃度可大於或等於約4 mol.%並且小於或等於約12 mol.%、小於或等於約11 mol.%、或甚至小於或等於10.5 mol.%。在一些此等實施例中， $B_2O_3$ 可以大於或等於約5 mol.%並且小於或等於約12 mol.%、或甚至小於或等於約11 mol.%之量存在。

【0051】 在實施例中，以mol.%計之總鹼金屬氧化物濃度( $R_2O$ ，其中R為K、Li、及Na)與以mol.%計之 $Al_2O_3$ 濃度之間之差值除以以mol.%計之總 $B_2O_3$ 濃度(亦即， $(R_2O - AlO_3)/B_2O_3$ )大於或等於0.7或甚至大於或等於1.0。已經發現，當此值為至少0.7時，離子交換之後之玻璃中之中心張力足以自我消滅。

【0052】 在實施例中，玻璃組成物亦包括一或多種鹼金屬氧化物諸如 $Na_2O$ 及/或 $K_2O$ 。鹼金屬氧化物促進玻璃組成物之離子可交換性並且因此促進對玻璃進行化學強化。在本文所述之玻璃組成物之實施例中，玻璃組成物包括大於或等於約6 mol.%並且小於或等於約12 mol.%鹼金屬氧化物。在一些此等實施例中，玻璃組成物包括大於或等於約6 mol.%並且小於或等於約11 mol.%鹼金屬氧化物。在一些此等實施例中，玻璃組成物可包括大於或等於約9 mol.%並且小於或等於約11 mol.%鹼金屬氧化物或替代地，大於或等於約6 mol.%並且小於或等於約9 mol.%鹼金屬氧化物。

【0053】 玻璃組成物之離子可交換性主要藉由在離子交換之前最初存在於玻璃組成物中之鹼金屬氧化物  $\text{Na}_2\text{O}$  之量來賦予玻璃組成物。因此，在本文所述之玻璃組成物之實施例中，存在於玻璃組成物中之鹼金屬氧化物包括至少  $\text{Na}_2\text{O}$ 。具體而言，為了在離子交換強化後在玻璃組成物中達成所需壓縮應力及層深度，玻璃組成物包括大於或等於約 5 mol.% 並且小於或等於約 12 mol.% 之量之  $\text{Na}_2\text{O}$ 。在一些實施例中，玻璃組成物包括大於或等於約 8 mol.% 之  $\text{Na}_2\text{O}$  及小於或等於約 11 mol.% 之  $\text{Na}_2\text{O}$ 。在一些其他實施例中， $\text{Na}_2\text{O}$  之濃度可大於或等於約 5 mol.% 並且小於或等於約 10 mol.%。在其他實施例中， $\text{Na}_2\text{O}$  之濃度可大於或等於約 6 mol.% 並且小於或等於約 9.5 mol.%。

【0054】 如以上提及，玻璃組成物中之鹼金屬氧化物可進一步包括  $\text{K}_2\text{O}$ 。存在於玻璃組成物中之  $\text{K}_2\text{O}$  之量亦與玻璃組成物之離子可交換性相關。具體而言，當存在於玻璃組成物中之  $\text{K}_2\text{O}$  之量增加時，擴散速率增加，從而改良離子交換過程之速率，但是由於交換鉀及鈉離子而導致可經由離子交換來獲得之壓縮應力減少。因此，需要限制存在於玻璃組成物中之  $\text{K}_2\text{O}$  之量。在一些實施例中， $\text{K}_2\text{O}$  之量大於或等於約 0.1 mol.% 或甚至大於或等於約 0.3 mol.% 並且小於或等於約 2.5 mol.%。在一些此等實施例中， $\text{K}_2\text{O}$  之量小於或等於約 2 mol.% 或甚至小於或等於約 1.5 mol.%。在一些實施例中， $\text{K}_2\text{O}$  可以大於或等

於約 0.3 mol.% 並且小於或等於約 1.0 mol.% 之濃度存在。

【0055】 鹼土金屬氧化物可存在於組成物中以改良玻璃分批材料之可熔融性並且增加玻璃組成物之化學耐久性。在本文所述之玻璃組成物中，存在於玻璃組成物中之鹼土金屬氧化物之總 mol.% 通常小於存在於玻璃組成物中之鹼金屬氧化物之總 mol.% 以便改良玻璃組成物之離子可交換性。在本文所述之實施例中，玻璃組成物通常包括大於或等於約 0 mol.% 並且小於或等於約 10 mol.% 鹼土金屬氧化物。在一些此等實施例中，玻璃組成物中之鹼土金屬氧化物之量可大於或等於約 0 mol.% 並且小於或等於約 5 mol.% 或甚至大於或等於約 0 mol.% 並且小於或等於約 3 mol.%。

【0056】 玻璃組成物中之鹼土金屬氧化物可包括 MgO、CaO、BaO 或其組合。在一些實施例中，玻璃組成物包括 MgO 及 CaO。在此等實施例中，CaO 及 MgO 之總濃度可大於或等於 0.15 mol.% 並且小於或等於 10 mol.%。

【0057】 在本文所述之實施例中，鹼土金屬氧化物包括 MgO。MgO 以大於或等於約 0.1 mol.% 並且小於或等於約 6 mol.% 之量存在於玻璃組成物中。在一些實施例中，MgO 可以大於或等於約 0.15 mol.% 並且小於或等於約 6 mol.% 之量存在於玻璃組成物中。在一些此等實施例中，MgO 可以大於或等於約 0.15 mol.% 並且小於或等

於約 5 mol.%、大於或等於約 0.15 mol.% 並且小於或等於約 4 mol.%、或甚至大於或等於約 0.2 mol.% 並且小於或等於約 4 mol.% 之量存在於玻璃組成物中。

【0058】 在一些實施例中，鹼土金屬氧化物可進一步包括 CaO。在此等實施例中，CaO 以大於或等於 0.1 mol.% 或甚至大於或等於 0.15 mol.% 之量存在於玻璃組成物中。例如，存在於玻璃組成物中之 CaO 之量可大於或等於約 0.5 mol.% 並且小於或等於約 4 mol.%。在一些此等實施例中，CaO 可以大於或等於約 0.5 mol.% 並且小於或等於約 3.5 mol.% 或甚至大於或等於約 0.5 mol.% 並且小於或等於約 3 mol.% 之量存在於玻璃組成物中。在一些其他實施例中，CaO 可以大於或等於約 0.5 mol.% 並且小於或等於約 2.5 mol.% 或甚至量大於或等於約 0.5 mol.% 並且小於或等於約 2.0 mol.% 之量存在於玻璃組成物中。

【0059】 在一些實施例中，鹼土金屬氧化物可進一步包括 BaO。在此等實施例中，BaO 以大於或等於約 0.0 mol.% 之量存在於玻璃組成物中。例如，存在於玻璃組成物中之 BaO 之量可大於或等於約 0.0 mol.% 並且小於或等於約 1.5 mol.%。在一些此等實施例中，BaO 可以大於或等於約 0.0 mol.% 並且小於或等於約 1.0 mol.% 或甚至大於或等於約 0.5 mol.% 並且小於或等於約 1.0 mol.% 之量存在於玻璃組成物中。在一些其他實施例

中， $\text{BaO}$ 可以大於或等於約0.5 mol.%並且小於或等於約0.75 mol.%之量存在於玻璃組成物中。

【0060】除了 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、鹼金屬氧化物及鹼土金屬氧化物以外，本文所述之玻璃組成物可視情況進一步包含一或多種澄清劑例如像 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、及/或 $\text{Cl}^-$ (來自 $\text{NaCl}$ 或類似物)。當澄清劑存在於玻璃組成物中時，澄清劑可以小於或等於約1 mol.%或甚至小於或等於約0.4 mol.%之量存在。例如，在一些實施例中，玻璃組成物可包括 $\text{SnO}_2$ 作為澄清劑。在此等實施例中， $\text{SnO}_2$ 可以大於約0 mol.%並且小於或等於約1 mol.%或甚至量大於或等於約0.01 mol.%並且小於或等於約0.30 mol.%之量存在於玻璃組成物中。在其他實施例中，澄清劑可包括 $\text{Cl}^-$ 。在此等實施例中， $\text{Cl}^-$ 可以大於約0 mol.%並且小於或等於約0.5 mol.%或甚至量大於或等於約0.01 mol.%並且小於或等於約0.30 mol.%之量存在於玻璃組成物中。

【0061】另外，本文所述之玻璃組成物可包含一或多種額外金屬氧化物以進一步改良玻璃組成物之化學耐久性。例如，玻璃組成物可進一步包括 $\text{TiO}_2$ 、或 $\text{ZrO}_2$ ，其中之每一者進一步改良玻璃組成物對於化學侵蝕之抗性。在此等實施例中，額外金屬氧化物可以大於或等於約0 mol.%並且小於或等於約2 mol.%之量存在。在一些此等實施例中， $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{TiO}_2$ 可以小於或等於約1 mol.%之量存在。

【0062】應瞭解涵蓋硼矽酸玻璃組成物之各種實施例並且在可能的情況下，包括具有前述構成組分之各種濃度範圍的硼矽酸玻璃組成物。因此，應瞭解任何範圍之本文所述氧化物構成組分可與任何其他範圍之一或多種其他氧化物構成組分組合以達到具有所需特徵之硼矽酸玻璃組成物。

【0063】在具體實施例中，硼矽酸玻璃組成物可包含例如但不限於大於或等於 72 mol.% 並且小於或等於 82 mol.%  $\text{SiO}_2$ ；大於或等於 1 mol.% 並且小於或等於 6 mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；大於或等於 3 mol.% 並且小於或等於 16 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ；大於或等於 5 mol.% 並且小於或等於 12 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ；大於或等於 0.30 mol.% 並且小於或等於 1.5 mol.%  $\text{K}_2\text{O}$ ；大於或等於 0.10 mol.% 並且小於或等於 6.00 mol.%  $\text{MgO}$ ；及大於或等於 0 mol.% 或甚至大於或等於 0.5 mol.% 並且小於或等於 4.0 mol.%  $\text{CaO}$ 。

【0064】在一些彼等實施例中，玻璃組成物可包含大於或等於 73 mol.% 並且小於或等於 80 mol.%  $\text{SiO}_2$ ；大於或等於 1 mol.% 並且小於或等於 6 mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；大於或等於 4 mol.% 並且小於或等於 11 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ；大於或等於 5 mol.% 並且小於或等於 12 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ；大於或等於 0.30 mol.% 並且小於或等於 1.5 mol.%  $\text{K}_2\text{O}$ ；大於或等於 0.15 mol.% 並且小於或等於

6.00 mol.% MgO；及大於或等於0 mol.%或甚至大於或等於0.5 mol.%並且小於或等於4.0 mol.% CaO。

【0065】在更進一步實施例中，玻璃組成物可包含大於或等於73 mol.%並且小於或等於75 mol.% SiO<sub>2</sub>；大於或等於3 mol.%並且小於或等於6 mol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；大於或等於5 mol.%並且小於或等於10 mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；大於或等於8 mol.%並且小於或等於11 mol.% Na<sub>2</sub>O；大於或等於0.30 mol.%並且小於或等於1.5 mol.% K<sub>2</sub>O；大於或等於0.15 mol.%並且小於或等於4.00 mol.% MgO；及大於或等於0 mol.%或甚至大於或等於0.5 mol.%並且小於或等於4.0 mol.% CaO。

【0066】在進一步實施例中，玻璃組成物可包含大於或等於73 mol.%並且小於或等於80 mol.% SiO<sub>2</sub>；大於或等於1 mol.%並且小於或等於5 mol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；大於或等於4 mol.%並且小於或等於11 mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；大於或等於5 mol.%並且小於或等於10 mol.% Na<sub>2</sub>O；大於或等於0.30 mol.%並且小於或等於1.0 mol.% K<sub>2</sub>O；大於或等於0.15 mol.%並且小於或等於6.00 mol.% MgO；及大於或等於0 mol.%或甚至大於或等於0.5 mol.%並且小於或等於4.0 mol.% CaO。

【0067】在進一步實施例中，玻璃組成物可包含大於或等於74 mol.%並且小於或等於81 mol.% SiO<sub>2</sub>；大於或等於1 mol.%並且小於或等於4.5 mol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；大於或等於4 mol.%並且小於或等於10.5 mol.%

$B_2O_3$ ；大於或等於 6 mol.% 並且小於或等於 9.5 mol.%  
 $Na_2O$ ；大於或等於 0.10 mol.% 並且小於或等於 1.5 mol.%  
 $K_2O$ ；大於或等於 0.2 mol.% 並且小於或等於 4.00 mol.%  
 $MgO$ ；及大於或等於 0 mol.% 或甚至大於或等於 0.5 mol.% 並且小於或等於 4.0 mol.%  $CaO$ 。

【0068】 如以上提及，玻璃組成物中之鹼金屬氧化物之存在促進藉由離子交換對玻璃進行化學強化。具體而言，鹼金屬離子，諸如鉀離子、鈉離子及其類似離子在玻璃中充分可移動以促進離子交換。如在本文中提及，在強化之後，玻璃具有大於或等於 13 MPa 之中心張力，該中心張力在缺陷及/或其他機械損傷穿透壓縮應力之層深度並且進入中心張力中時促進自我消滅。在一些實施例中，玻璃組成物為離子可交換的以形成具有大於或等於 10  $\mu m$  之深度的壓縮應力層。在一些實施例中，層深度可大於或等於約 25  $\mu m$  或甚至大於或等於約 50  $\mu m$ 。在一些其他實施例中，層深度可大於或等於 60  $\mu m$  或甚至大於或等於 65  $\mu m$ 。在其他實施例中，層深度可大於或等於 10  $\mu m$  及小於或等於約 100  $\mu m$  或甚至大於或等於 15  $\mu m$  及小於或等於 70  $\mu m$ 。在玻璃組成物在 350°C 至 500°C 之溫度之 100% 熔融  $KNO_3$  鹽浴中處理小於約 30 小時或甚至約小於 20 小時之一段時間之後，相關表面壓縮應力可大於或等於約 200 MPa、大於或等於約 250 MPa、大於或等於約 300 MPa 或甚至大於或等於約 350 MPa。

【0069】此外，在實施例中，本文所述之玻璃組成物可化學耐久並且抵抗降級，如藉由DIN 12116標準、ISO 695標準、及ISO 720標準中之一或多者來決定。

【0070】具體而言，DIN 12116標準係玻璃對於安置於酸性溶液中之分解之抗性的度量。簡言之，DIN 12116標準利用已知表面積之拋光或熔體形成玻璃樣品，將該樣品稱重，然後定位成與成比例量之沸騰6M鹽酸接觸6小時。然後將樣品自溶液中移除、乾燥並且再次稱重。暴露於酸性溶液期間損失之玻璃質量係樣品之酸耐久性之度量，其中較小數字指示更大耐久性。測試結果以每表面積之半質量為單位來報道，具體而言 $\text{mg/dm}^2$ 。DIN 12116標準分成個別等級。等級S1指示多達 $0.7 \text{ mg/dm}^2$ 之重量損失；等級S2指示 $0.7 \text{ mg/dm}^2$ 直至 $1.5 \text{ mg/dm}^2$ 之重量損失；等級S3指示 $1.5 \text{ mg/dm}^2$ 直至 $15 \text{ mg/dm}^2$ 之重量損失；並且等級S4指示超過 $15 \text{ mg/dm}^2$ 之重量損失。

【0071】已經決定，對於硼矽酸玻璃組成物及由其製成之玻璃物件，某些構成組分之濃度(mol.%)之間之關係影響玻璃對於在酸性溶液中之降級之抗性。具體而言，現在決定硼矽酸玻璃組成物之某些構成組分，尤其 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、及 $\text{MgO}$ 之濃度(mol.%)之間之關係可用於決定玻璃對於在酸性溶液中之降級之抗性。具體而言，已經決定硼矽酸玻璃組成物之酸抗性可表述為：方程式2：

$$AR = 225.3 + ((-2.237*SiO_2) + (-1.935*Al_2O_3) + (-2.577*B_2O_3) + (-2.032*Na_2O) + (-10.52*K_2O) + (-2.600*MgO) + (-1.2308*BaO)) + ((Al_2O_3-2.892)^2*(-0.1001) + (B_2O_3-9.623)^2*(-0.2122) + (Al_2O_3-2.892)*(Na_2O-7.153)*(-0.08707) + (Al_2O_3-2.892)*(K_2O-0.5214)*(6.898) + (Na_2O-7.153)*(K_2O-0.5214)*(3.7587))$$

其中 A R 為 玻 璃 之 酸 抗 性 ， S i O <sub>2</sub> 為 玻 璃 組 成 物 中 之 S i O <sub>2</sub> 之 濃 度 ( m o l . % ) ， A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 為 玻 璃 組 成 物 中 之 A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之 濃 度 ( m o l . % ) ， B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 為 玻 璃 組 成 物 中 之 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之 濃 度 ( m o l . % ) ， N a <sub>2</sub> O 為 玻 璃 組 成 物 中 之 N a <sub>2</sub> O 之 濃 度 ( m o l . % ) ， K <sub>2</sub> O 為 玻 璃 組 成 物 中 之 K <sub>2</sub> O 之 濃 度 ( m o l . % ) ， B a O 為 玻 璃 組 成 物 中 之 B a O 之 濃 度 ( m o l . % ) ， 並 且 M g O 為 玻 璃 組 成 物 中 之 M g O 之 濃 度 ( m o l . % ) 。

【 0 0 7 2 】 當 玻 璃 組 成 物 具 有 如 按 照 方 程 式 2 計 算 之 小 於 1 . 5 之 A R 值 ( 亦 即 ， A R < 1 . 5 ) 時 ， 由 玻 璃 組 成 物 製 成 之 玻 璃 物 件 具 有 根 據 D I N 1 2 1 1 6 之 等 級 S 1 或 等 級 S 2 之 酸 抗 性 。

【 0 0 7 3 】 雖 然 方 程 式 2 包 括 與 玻 璃 中 之 S i O <sub>2</sub> 、 A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、 K <sub>2</sub> O 、 N a <sub>2</sub> O 、 B a O 、 及 M g O 之 濃 度 相 關 之 項 ， 但 是 應 瞭 解 藉 由 方 程 式 2 來 表 徵 之 硼 矽 酸 玻 璃 組 成 物 可 包 括 其 他 構 成 組 分 包 括 但 不 限 於 其 他 鹼 金 屬 氧 化 物 、 其 他 鹼 土 金 屬 氧 化 物 、 以 及 類 似 物 質 。 此 外 ， 雖 然 方 程 式 2 包 括 與 S i O <sub>2</sub> 、 A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、 K <sub>2</sub> O 、 N a <sub>2</sub> O 、 B a O 及 M g O 之 濃 度 相 關 之 項 ， 但 是 應 瞭 解 方 程 式 2 亦 可 用 於 表 徵 不 包 括 A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、 K <sub>2</sub> O 、 B a O 、 及 / 或 M g O 之 硼 矽 酸 玻 璃 之 酸 抗 性 。

【0074】 ISO 695 標準為玻璃對於安置於鹼性溶液中之分解之抗性的度量。簡言之，ISO 695 標準利用拋光玻璃樣品，將該樣品稱重，然後安置於沸騰 1 M NaOH + 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中 3 小時。然後將樣品自溶液中移除、乾燥並且再次稱重。暴露於鹼性溶液期間損失之玻璃質量係樣品之鹼耐久性之度量，其中較小數字指示更大耐久性。與 DIN 12116 標準一樣，ISO 695 標準之結果以每表面積之質量為單位來報道，具體而言 mg/dm<sup>2</sup>。ISO 695 標準分成個別等級。等級 A1 指示多達 75 mg/dm<sup>2</sup> 之重量損失；等級 A2 指示 75 mg/dm<sup>2</sup> 直至 175 mg/dm<sup>2</sup> 之重量損失；並且等級 A3 指示超過 175 mg/dm<sup>2</sup> 之重量損失。

【0075】 已經決定，對於硼矽酸玻璃組成物及由其製成之玻璃物件，某些構成組分之濃度 (mol.%) 之間之關係影響玻璃對於在鹼性溶液中之降級之抗性。具體而言，現在決定硼矽酸玻璃組成物之某些構成組分，尤其 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、及 MgO 之濃度 (mol.%) 之間之關係可用於決定玻璃對於在鹼性溶液中之降級之抗性。具體而言，已經決定硼矽酸玻璃組成物之鹼抗性可表述為：

方程式 3：

$$\begin{aligned} \text{BR} = & -91.26 + ((1.049 \cdot \text{SiO}_2) + (-8.270 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + (-10.18 \cdot \text{B}_2\text{O}_3) + \\ & (4.745 \cdot \text{Na}_2\text{O}) + (-3.051 \cdot \text{MgO}) + (\text{SiO}_2 - 77.59)^2 \cdot (-0.8365) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - \\ & 2.912) \cdot (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.617) \cdot (1.649) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.912) \cdot (\text{Na}_2\text{O} - 7.294) \cdot (3.573) + \\ & (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.617) \cdot (\text{Na}_2\text{O} - 7.294) \cdot (2.789) + (\text{Na}_2\text{O} - 7.294) \cdot (\text{MgO} - 0.6991) \cdot (2.294)) \end{aligned}$$

其中  $BR$  為鹼抗性玻璃， $SiO_2$  為玻璃組成物中之  $SiO_2$  之濃度 (mol. %)， $Al_2O_3$  為玻璃組成物中之  $Al_2O_3$  之濃度 (mol. %)， $B_2O_3$  為玻璃組成物中之  $B_2O_3$  之濃度 (mol. %)， $Na_2O$  為玻璃組成物中之  $Na_2O$  之濃度 (mol. %)，並且  $MgO$  為玻璃組成物中之  $MgO$  之濃度 (mol. %)。

【0076】 當玻璃組成物具有如按照方程式 3 來計算之小於 175 之  $BR$  值 (亦即， $BR < 175$ ) 時，由玻璃組成物製成之玻璃物件具有根據 ISO 695 之等級 A1 或等級 A2 之鹼抗性。

【0077】 雖然方程式 3 包括與玻璃中之  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $Na_2O$ 、及  $MgO$  之濃度相關之項，但是應瞭解藉由方程式 3 來表徵之硼矽酸玻璃組成物可包括其他構成組分包括但不限於其他鹼金屬氧化物、其他鹼土金屬氧化物、以及類似物質。此外，雖然方程式 3 包括與  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $Na_2O$  及  $MgO$  之濃度相關之項，但是應瞭解方程式 3 亦可用於表徵不包括  $Al_2O_3$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、及 / 或  $MgO$  之硼矽酸玻璃之酸抗性。

【0078】 ISO 720 標準為玻璃對於在經純化之不含  $CO_2$  之水中之降級之抗性的度量。簡言之，ISO 720 標準協定利用壓碎玻璃晶粒，將該等晶粒在高壓釜條件 ( $121^\circ C$ ，2 atm) 下安置成與經純化之不含  $CO_2$  之水接觸 30 分鐘。然後，溶液用稀釋 HCl 比色滴定至中性 pH。然後，將滴定至中性溶液所需要之 HCl 之量轉化成自玻璃中

提取之  $\text{Na}_2\text{O}$  之當量並且以每玻璃重量之  $\mu\text{g Na}_2\text{O}$  來報道，其中較小值指示更大耐久性。ISO 720 標準分成個別類型。類型 HGA 1 指示每公克所測試玻璃多達  $62\ \mu\text{g}$  提取當量之  $\text{Na}_2\text{O}$ ；類型 HGA 2 指示每公克所測試玻璃超過  $62\ \mu\text{g}$  及多達  $527\ \mu\text{g}$  提取當量之  $\text{Na}_2\text{O}$ ；並且類型 HGA 3 指示每公克所測試玻璃超過  $527\ \mu\text{g}$  及多達  $930\ \mu\text{g}$  提取當量之  $\text{Na}_2\text{O}$ 。

【0079】 已經決定，對於硼矽酸玻璃組成物及由其製成之玻璃物件，某些構成組分之濃度 (mol.%) 之間之關係影響玻璃對於在水中之降級之抗性。具體而言，現在決定硼矽酸玻璃組成物之某些構成組分，尤其  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、及  $\text{MgO}$  之濃度 (mol.%) 之間之關係可用於決定玻璃對於在水中之降級之抗性 (亦即，玻璃之水解抗性)。具體而言，決定硼矽酸玻璃組成物之水解抗性可表述為：

方程式 4：

$$\text{HR} = -0.5963 + ((-0.1996*\text{Al}_2\text{O}_3) + (0.06393*\text{B}_2\text{O}_3) + (0.9536*\text{K}_2\text{O}) + (0.1498*\text{CaO})) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.953)^2 * (0.03741)) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.953)*(\text{B}_2\text{O}_3 - 9.653)*(-0.04407)) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.953)*(\text{K}_2\text{O} - 0.5185)*(-1.547)) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.953)*(\text{CaO} - 1.078)*(-0.7488))$$

其中 HR 為玻璃之水解抗性， $\text{Al}_2\text{O}_3$  為玻璃組成物中之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之濃度 (mol.%)， $\text{B}_2\text{O}_3$  為玻璃組成物中之  $\text{B}_2\text{O}_3$  之濃度 (mol.%)， $\text{K}_2\text{O}$  為玻璃組成物中之  $\text{K}_2\text{O}$  之濃度 (mol.%) 並且  $\text{CaO}$  為玻璃組成物中之  $\text{CaO}$  之濃度 (mol.%)。

【0080】 當玻璃組成物具有如按照方程式4來計算之小於或等於0.10之HR值(亦即， $HR \leq 0.10$ )時，由玻璃組成物製成之玻璃物件具有根據ISO 720之類型HGA1之水解抗性。

【0081】 雖然方程式4包括與玻璃中之 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $K_2O$ 及 $CaO$ 之濃度相關之項，但是應瞭解藉由方程式4來表徵之硼矽酸玻璃組成物可包括其他構成組分包括但不限於其他鹼金屬氧化物、其他鹼土金屬氧化物、以及類似物質。此外，雖然方程式4包括與 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $K_2O$ 及 $CaO$ 之濃度相關之項，但是應瞭解方程式4亦可用於表徵不包括 $Al_2O_3$ 、 $K_2O$ 、及/或 $CaO$ 之硼矽酸玻璃之酸抗性。

【0082】 ISO 719標準為玻璃對於在經純化之不含 $CO_2$ 之水中之降級之抗性的度量。簡言之，ISO 719標準協定利用壓碎玻璃晶粒，將該等晶粒在 $98^\circ C$ 之溫度、1大氣壓下安置成與經純化之不含 $CO_2$ 之水接觸30分鐘。然後，溶液用稀釋HCl比色滴定至中性pH。然後，將滴定至中性溶液所需要之HCl之量轉化成自玻璃中提取之 $Na_2O$ 之當量並且以每玻璃重量之 $\mu g Na_2O$ 來報道，其中較小值指示更大耐久性。ISO 719標準分成個別類型。ISO 719標準分成個別類型。類型HGB1指示多達 $31 \mu g$ 提取當量之 $Na_2O$ ；類型HGB2指示超過 $31 \mu g$ 及多達 $62 \mu g$ 提取當量之 $Na_2O$ ；類型HGB3指示超過 $62 \mu g$ 及多達 $264 \mu g$ 提取當量之 $Na_2O$ ；類型HGB4指示超過 $264 \mu g$

及多達  $620\ \mu\text{g}$  提取當量之  $\text{Na}_2\text{O}$ ；並且類型 HGB 5 指示超過  $620\ \mu\text{g}$  及多達  $1085\ \mu\text{g}$  提取當量之  $\text{Na}_2\text{O}$ 。本文所述之玻璃組成物具有類型 HGB 2 或更好的 ISO 719 水解抗性，並且一些實施例具有類型 HGB 1 水解抗性。

【0083】 在一些實施例中，玻璃組成物在離子交換強化之前及之後具有根據 DIN 12116 之等級 S1 或等級 S2 之酸抗性，並且一些實施例在離子交換強化之後具有等級 S1 酸抗性。在一些其他實施例中，玻璃組成物在離子交換強化之前及之後可具有至少類別 S2 之酸抗性，並且一些實施例在離子交換強化之後具有類別 S1 之酸抗性。此外，在一些實施例中，玻璃組成物在離子交換強化之前及之後具有根據 ISO 695 等級 A1 或等級 A2 之鹼抗性，並且一些實施例至少在離子交換強化之後具有等級 A1 鹼抗性。在一些實施例中，玻璃組成物在離子交換強化之前及之後亦具有 ISO 720 類型 HGA 1 水解抗性，並且一些實施例在離子交換強化之後具有類型 HGA 1 水解抗性，並且一些其他實施例在離子交換強化之前及之後具有類型 HGA 1 水解抗性。本文所述之玻璃組成物具有類型 HGB 2 之 ISO 719 水解抗性，並且一些實施例具有類型 HGB 1 水解抗性。

【0084】 應瞭解，在涉及以上提及的根據 DIN 12116、ISO 695、ISO 720 及 ISO 719 之分類時，具有「至少」指定分類之玻璃組成物或玻璃物件意味著玻璃組成物之效能與指定分類一樣好或更好。例如，具有「至

少等級 S 2 」之 DIN 12116 酸抗性之玻璃物件可具有 S 1 或 S 2 之 DIN 12116 分類。

【0085】 本文所述之玻璃組成物藉由將玻璃原始材料之批料(例如， $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、鹼金屬氧化物、鹼土金屬氧化物以及類似物質之粉末)混合以使得玻璃原始材料之批料具有所需組成來製成。其後，將玻璃原始材料之批料加熱以形成熔融玻璃組成物，隨後將該組成物冷卻並且固化以形成玻璃組成物。在固化期間(亦即，當玻璃組成物塑性可變形時)，玻璃組成物可使用標準製成技術來成形以使玻璃組成物成形為所需最終形式。或者，玻璃物件可成形為坯料形式，諸如薄片、管材或類似形式，並且隨後重新加熱並且製成所需最終形式。

【0086】 本文所述之玻璃組成物可成形為具有各種形式例如像薄片、管材或類似形式的玻璃物件。然而，鑒於玻璃組成物之化學耐久性，本文所述之玻璃組成物尤其較好地適合用於形成用作容納醫藥組成物諸如液體、粉末及其類似物之玻璃藥品封裝或藥品容器的玻璃物件。例如，本文所述之玻璃組成物可用於形成具有各種輪廓形式之玻璃容器，包括但不限於 Vacutainer®、藥筒、注射器、安瓿、瓶子、燒瓶、藥瓶、試管、燒杯、小瓶或類似形式。另外，經由離子交換來化學強化玻璃組成物之能力可用於改良由玻璃組成物製成之此類藥品封裝或玻璃物件之機械耐久性。因此，應瞭解，在至少一實施例中，將玻璃組

成物併入藥品封裝中以便改良藥品封裝之化學耐久性及 / 或機械耐久性。

實例

【 0 0 8 7 】 本文所述之實施例進一步藉由以下實例來闡明。

將具有表 1 中列出之組成 ( m o l . % ) 的玻璃熔融及退火。其後，決定玻璃之性質，包括 C T E ( x 1 0 <sup>- 7</sup> K <sup>- 1</sup> ) 、 根據 I S O 7 2 0 之水解抗性 ( 每公克所測試玻璃 μ g 提取當量之 N a <sub>2</sub> O ) 、 根據 D I N 1 2 1 1 6 之酸抗性 ( m g / d m <sup>2</sup> ) 、 及根據 I S O 6 9 5 之鹼抗性 ( m g / d m <sup>2</sup> ) 。此等性質中之每一者之值在表 2 中報道。另外，將玻璃安置在 4 5 0 ° C 之溫度下之熔融硝酸鉀 ( K N O <sub>3</sub> ) 浴中 1 6 小時、在 5 0 0 ° C 下 8 小時、及在 5 0 0 下 1 6 小時來使大約 1 m m 厚玻璃板經受離子交換強化。最大表面壓縮應力 ( C S <sub>0</sub> ，以 M P a 為單位) 如本文對於層深度 ( D O L ，以 μ m 為單位) 所描述來量測。注意最大中心張力 ( C T <sub>m a x</sub> ) 為玻璃樣品之 C s <sub>0</sub> 及厚度之商數。表面壓縮應力在表 2 中報道。然後，表 2 中之資料用作以上方程式 1 - 4 中闡述之模型之基礎。

|    | 表1：組成物(Mol.%)    |                                |                               |                   |                  |     |     |     |     |     |
|----|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 實例 | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MgO | CaO | BaO | Cl  | F   |
| 1  | 81.8             | 1.2                            | 9.1                           | 6.0               | 0.5              | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 2  | 80.2             | 3.0                            | 9.0                           | 6.0               | 0.5              | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 3  | 78.5             | 4.4                            | 9.0                           | 6.0               | 0.5              | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 4  | 80.8             | 1.2                            | 10.2                          | 5.9               | 0.4              | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 5  | 78.9             | 3.0                            | 10.2                          | 5.9               | 0.5              | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 6  | 78.0             | 3.0                            | 10.2                          | 6.9               | 0.5              | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 7  | 77.4             | 4.4                            | 10.3                          | 6.0               | 0.5              | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 |
| 8  | 79.5             | 1.2                            | 11.4                          | 6.0               | 0.5              | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 9  | 77.7             | 2.9                            | 11.4                          | 6.0               | 0.5              | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 10 | 76.3             | 4.5                            | 11.4                          | 5.9               | 0.5              | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |

|    |      |     |      |      |     |     |     |     |     |     |
|----|------|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 11 | 81.0 | 1.2 | 9.0  | 6.9  | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 12 | 78.0 | 3.0 | 10.3 | 6.9  | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 13 | 79.0 | 3.0 | 9.1  | 7.0  | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 14 | 77.5 | 4.5 | 9.1  | 7.0  | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 |
| 15 | 79.8 | 1.2 | 10.2 | 6.9  | 0.4 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 16 | 78.0 | 3.0 | 10.2 | 6.9  | 0.4 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 17 | 76.3 | 4.5 | 10.3 | 7.0  | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 18 | 78.8 | 1.2 | 11.3 | 6.8  | 0.4 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 19 | 76.9 | 3.0 | 11.3 | 6.9  | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 |
| 20 | 75.4 | 4.5 | 11.2 | 7.0  | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 |
| 21 | 80.0 | 1.2 | 9.0  | 7.9  | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 22 | 78.0 | 3.0 | 9.1  | 7.9  | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 23 | 76.5 | 4.5 | 9.1  | 8.0  | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 24 | 78.0 | 3.0 | 10.3 | 6.9  | 0.4 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 25 | 79.0 | 1.2 | 10.2 | 7.8  | 0.4 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 26 | 77.1 | 3.0 | 10.3 | 7.8  | 0.4 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 27 | 75.3 | 4.5 | 10.3 | 8.0  | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.3 | 0.0 |
| 28 | 78.1 | 1.2 | 11.2 | 7.6  | 0.4 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 29 | 76.0 | 3.0 | 11.4 | 7.8  | 0.4 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 30 | 74.3 | 4.5 | 11.4 | 7.9  | 0.5 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.1 |
| 31 | 75.0 | 3.4 | 6.0  | 9.1  | 1.2 | 3.1 | 1.1 | 1.0 | 0.2 | 0.0 |
| 32 | 74.9 | 3.3 | 6.1  | 9.2  | 1.2 | 3.6 | 1.6 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 33 | 74.9 | 3.4 | 7.2  | 9.2  | 1.1 | 3.0 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 34 | 74.4 | 5.0 | 8.3  | 10.3 | 0.4 | 0.2 | 1.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 35 | 74.9 | 1.6 | 8.2  | 10.0 | 0.4 | 3.4 | 1.3 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| 36 | 76.7 | 2.9 | 4.9  | 6.0  | 0.5 | 5.5 | 3.2 | 0.0 | 0.3 | 0.0 |

表2：  
性質

| 實例 | CTE  | ISO720<br>平均 | DIN 12116 | ISO<br>695 | CS <sub>0</sub> |
|----|------|--------------|-----------|------------|-----------------|
| 1  | 45.5 | 0.105        | -0.345    | -81.9      | 403.6           |
| 2  | 47.2 | 0.041        | -0.460    | -93.7      | 428.5           |
| 3  | 45.6 | 0.024        | -0.569    | -118.0     | 537.6           |
| 4  | 45.5 | 0.269        | -0.673    | -92.4      | 380.1           |
| 5  | 47.2 | 0.044        | -0.616    | -111.7     | 378.9           |
| 6  | 50.4 | 0.053        | -0.487    | -102.6     | 472.0           |
| 7  | 47.0 | 0.028        | -0.923    |            | 405.8           |
| 8  | 45.8 | 0.588        | -2.748    | -116.3     | 339.9           |
| 9  | 47.2 | 0.058        | -1.534    | -125.1     | 371.4           |
| 10 | 47.7 | 0.035        | -1.771    | -146.8     | 365.9           |
| 11 | 50.2 | 0.089        | -0.317    | -82.6      | 485.1           |
| 12 | 50.4 | 0.042        | -0.653    | -107.5     | 466.5           |
| 13 | 51.4 | 0.041        | -0.411    | -94.5      | 490.4           |
| 14 | 52.3 | 0.032        | -0.678    | -108.7     | 483.3           |
| 15 | 49.5 | 0.134        | -0.292    | -93.5      | 468.3           |
| 16 | 51.3 | 0.045        | -0.503    | -108.8     | 462.4           |
| 17 | 50.8 | 0.033        | -1.034    | -122.2     | 481.5           |
| 18 | 49.1 | 0.418        | -0.982    | -108.3     | 443.3           |

|    |      |       |        |        |       |
|----|------|-------|--------|--------|-------|
| 19 | 50.1 | 0.057 | -1.300 | -119.3 | 470.5 |
| 20 | 51.5 | 0.037 | -2.039 | -131.7 | 468.0 |
| 21 | 53.8 | 0.082 | -0.295 | -81.7  | 520.5 |
| 22 | 54.5 | 0.054 | -0.423 | -93.3  | 548.4 |
| 23 | 53.4 | 0.048 | -0.696 | -101.9 | 457.5 |
| 24 | 49.9 | 0.050 | -0.755 | -103.2 | 449.0 |
| 25 | 52.5 | 0.155 | -0.413 | -88.4  | 539.9 |
| 26 | 54.3 | 0.056 | -0.621 | -105.7 | 539.5 |
| 27 | 54.7 | 0.046 | -1.036 | -121.5 | 533.0 |
| 28 | 51.0 | 0.223 | -0.583 | -102.4 | 523.7 |
| 29 | 53.4 | 0.067 | -0.828 | -114.0 | 502.5 |
| 30 | 53.4 | 0.057 | -2.063 | -128.6 | 527.3 |
| 31 | 66.6 | 0.093 | -0.384 | -81.8  | 725.5 |
| 32 | 65.6 | 0.102 | -0.408 | -80.4  | 702.3 |
| 33 | 63.9 | 0.091 | -0.453 | -88.0  | 670.7 |
| 34 | 62.4 | 0.068 |        | -93.8  | 656.5 |
| 35 | 63.9 | 0.149 | -0.334 | -81.4  | 688.9 |
| 36 | 52.4 | 0.082 | -0.649 | -71.5  | 459.8 |

【 0 0 8 8 】 作為驗證，實例 1 - 3 6 之組成物然後根據方程式 1 - 4 來個別地評估以決定每個玻璃樣品之 ISO 720、DIN 12116、及 ISO 695 之值。亦計算每個玻璃樣品之最大中心張力。經由此等計算，決定在量測與計算值之間存在合理的相關性。因此，方程式 1 - 4 可用於預測玻璃組成物之最大中心張力以及 ISO 720、DIN 12116、及 ISO 695 之值。以此方式，玻璃組成物可專門定製以滿足所需效能標準，例如像具有大於 13 MPa 之最大中心張力的玻璃組成物。

【 0 0 8 9 】 現在應瞭解本文所述之硼矽酸玻璃組合物，及由其製成之玻璃物件係化學耐久的並且亦適合於藉由離子交換來強化。鑒於玻璃之化學耐久性，本文所述之玻璃組成物尤其較好適合於作為藥品封裝來使用。另外，因為玻璃能夠達成大於或等於 13 MPa 之中心張力，所以由本文所述之硼矽酸玻璃組合物製成之玻璃藥品封裝能夠在

玻璃藥品封裝之密封性受到破壞時自我消滅，由此減輕在無菌性潛在地受到損害時使用或消耗玻璃藥品封裝之內容物的風險。

【 0 0 9 0 】 熟習此項技術者將明白的是，可在不脫離所請求標的之精神及範疇的情況下對本文所述的實施例做出各種修改及變化。因此，本說明書意欲涵蓋本文所述的各種實施例之修改及變化，前提是此等修改及變化在隨附發明申請專利範圍及其等效物之範疇內。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

【 0 0 9 1 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 9 2 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

# 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種玻璃物件，其包含：

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、至少一種鹼金屬氧化物、  
及至少一種鹼土金屬氧化物，其中：

該玻璃物件能夠藉由離子交換來強化；

該玻璃物件具有一厚度  $t$ ；並且

$$13 \leq 0.0308543 * (188.5 + ((23.84 * \text{Al}_2\text{O}_3) + (-16.97 * \text{B}_2\text{O}_3) + (69.10 * \text{Na}_2\text{O}) + (-213.3 * \text{K}_2\text{O})) + ((\text{Na}_2\text{O} - 7.274)^2 * (-7.3628) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.863) * (\text{K}_2\text{O} - 0.520) * (321.5) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.668) * (\text{K}_2\text{O} - 0.520) * (-39.74))) / t。$$

【第2項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $\text{SiO}_2$  大於或等於 72 mol.% 並且小於或等於 82 mol.%。

【第3項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $\text{SiO}_2$  大於或等於 73 mol.% 並且小於或等於 81 mol.%。

【第4項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $\text{SiO}_2$  大於或等於 74 mol.% 並且小於或等於 81 mol.%。

【第5項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $\text{Na}_2\text{O}$  大於或等於 5 mol.% 並且小於或等於 12 mol.%。

【第6項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $\text{Na}_2\text{O}$  大於或等於 8 mol.% 並且小於或等於 11 mol.%。

【第7項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $\text{Na}_2\text{O}$  大於或等於 5 mol.% 並且小於或等於 10 mol.%。

【第8項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $\text{K}_2\text{O}$  大於或等於 0.3 mol.% 並且小於或等於 1.5 mol.%。

【第9項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $K_2O$  大於或等於 0.3 mol.% 並且小於或等於 1.0 mol.%。

【第10項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $Al_2O_3$  大於或等於 1 mol.% 並且小於或等於 6 mol.%。

【第11項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $Al_2O_3$  大於或等於 3 mol.% 並且小於或等於 6 mol.%。

【第12項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $Al_2O_3$  大於或等於 1 mol.% 並且小於或等於 5 mol.%。

【第13項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $B_2O_3$  大於或等於 3 mol.% 並且小於或等於 16 mol.%。

【第14項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $B_2O_3$  大於或等於 4 mol.% 並且小於或等於 11 mol.%。

【第15項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $B_2O_3$  大於或等於 5 mol.% 並且小於或等於 10 mol.%。

【第16項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $MgO$  大於或等於 0.1 mol.% 並且小於或等於 6.0 mol.%。

【第17項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $MgO$  大於或等於 0.15 mol.% 並且小於或等於 6.0 mol.%。

【第18項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中  $MgO$  大於或等於 0.15 mol.% 並且小於或等於 4.0

m o l . % 。

【第 1 9 項】 如請求項 1 所述之玻璃物件，其中 C a O 大於或等於 0 m o l . % 並且小於或等於 4 m o l . % 。

【第 2 0 項】 如請求項 1 所述之玻璃物件，其中 C a O 大於或等於 0 . 5 m o l . % 並且小於或等於 2 m o l . % 。

【第 2 1 項】 如請求項 1 所述之玻璃物件，其中 C a O 大於或等於 0 . 5 m o l . % 並且小於或等於 3 . 5 m o l . % 。

【第 2 2 項】 如請求項 1 所述之玻璃物件，其中：  

$$1.5 > 225.3 + ((-2.237 * \text{SiO}_2) + (-1.935 * \text{Al}_2\text{O}_3) + (-2.577 * \text{B}_2\text{O}_3) + (-2.032 * \text{Na}_2\text{O}) + (-10.52 * \text{K}_2\text{O}) + (-2.600 * \text{MgO}) + (-1.2308 * \text{BaO})) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.892)^2 * (-0.1001) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.623)^2 * (-0.2122) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.892) * (\text{Na}_2\text{O} - 7.153) * (-0.08707) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.892) * (\text{K}_2\text{O} - 0.5214) * (6.898) + (\text{Na}_2\text{O} - 7.153) * (\text{K}_2\text{O} - 0.5214) * (3.7587))。$$

【第 2 3 項】 如請求項 1 所述之玻璃物件，其中：  

$$0.7 > 225.3 + ((-2.237 * \text{SiO}_2) + (-1.935 * \text{Al}_2\text{O}_3) + (-2.577 * \text{B}_2\text{O}_3) + (-2.032 * \text{Na}_2\text{O}) + (-10.52 * \text{K}_2\text{O}) + (-2.600 * \text{MgO}) + (-1.2308 * \text{BaO})) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.892)^2 * (-0.1001) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.623)^2 * (-0.2122) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.892) * (\text{Na}_2\text{O} - 7.153) * (-0.08707) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.892) * (\text{K}_2\text{O} - 0.5214) * (6.898) + (\text{Na}_2\text{O} - 7.153) * (\text{K}_2\text{O} - 0.5214) * (3.7587))。$$

【第 2 4 項】 如請求項 1 所述之玻璃物件，其中：  

$$175 > -91.26 + ((1.049 * \text{SiO}_2) + (-8.270 * \text{Al}_2\text{O}_3) + (-10.18 * \text{B}_2\text{O}_3) + (4.745 * \text{Na}_2\text{O}) + (-3.051 * \text{MgO}) + (\text{SiO}_2 - 77.59)^2 * (-0.8365) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.912) * (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.617) * (1.649) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.912) * (\text{Na}_2\text{O} - 7.294) * (3.573) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.617) * (\text{Na}_2\text{O} - 7.294) * (2.789) + (\text{Na}_2\text{O} - 7.294) * (\text{MgO} - 0.6991) * (2.294))。$$

【第 2 5 項】 如請求項 1 所述之玻璃物件，其中：

$$0.10 > -0.5963 + ((-0.1996 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + (0.06393 \cdot \text{B}_2\text{O}_3) + (0.9536 \cdot \text{K}_2\text{O}) + (0.1498 \cdot \text{CaO})) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.953)^2 \cdot (0.03741)) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.953) \cdot (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.653) \cdot (-0.04407)) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.953) \cdot (\text{K}_2\text{O} - 0.5185) \cdot (-1.547)) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.953) \cdot (\text{CaO} - 1.078) \cdot (-0.7488))。$$

【第26項】 如請求項1所述之玻璃物件，其中

$\text{SiO}_2$  大於或等於 72 mol.%；

$\text{Al}_2\text{O}_3$  大於或等於 1 mol.%；

$\text{B}_2\text{O}_3$  大於或等於 3 mol.%；

$\text{Na}_2\text{O}$  大於或等於 5 mol.%；

$\text{K}_2\text{O}$  大於或等於 0.30 mol.%；並且

$\text{MgO}$  大於或等於 0.10 mol.%。

【第27項】 一種玻璃物件，其包含：

大於或等於 72 mol.% 並且小於或等於 82 mol.%

$\text{SiO}_2$ ；

大於或等於 1 mol.% 並且小於或等於 6 mol.%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ；

大於或等於 3 mol.% 並且小於或等於 16 mol.%

$\text{B}_2\text{O}_3$ ；

大於或等於 5 mol.% 並且小於或等於 12 mol.%

$\text{Na}_2\text{O}$ ；

大於或等於 0.30 mol.% 並且小於或等於 1.5

mol.%  $\text{K}_2\text{O}$ ；

大於或等於 0.10 mol.% 並且小於或等於 6.00

m o l . % M g O ； 及

大 於 或 等 於 0 . 5 0 m o l . % 並 且 小 於 或 等 於 4 . 0

m o l . % C a O ， 其 中 ；

該 玻 璃 物 件 能 夠 藉 由 離 子 交 換 來 強 化 ；

該 玻 璃 物 件 具 有 一 厚 度 t ； 並 且

$$13 \leq 0.0308543 * (188.5 + ((23.84 * Al_2O_3) + (-16.97 * B_2O_3) + (69.10 * Na_2O) + (-213.3 * K_2O)) + ((Na_2O - 7.274)^2 * (-7.3628) + (Al_2O_3 - 2.863) * (K_2O - 0.520) * (321.5) + (B_2O_3 - 9.668) * (K_2O - 0.520) * (-39.74))) / t。$$

【 第 2 8 項 】 如 請 求 項 2 7 所 述 之 玻 璃 物 件 ， 其 中 ；

S i O<sub>2</sub> 大 於 或 等 於 7 3 m o l . % 並 且 小 於 或 等 於 8 0  
m o l . % ；

B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 大 於 或 等 於 4 m o l . % 並 且 小 於 或 等 於 1 1  
m o l . % ； 並 且

M g O 大 於 或 等 於 0 . 1 5 m o l . % 並 且 小 於 或 等 於  
6 . 0 0 m o l . % 。

【 第 2 9 項 】 如 請 求 項 2 7 所 述 之 玻 璃 物 件 ， 其 中 ；

S i O<sub>2</sub> 大 於 或 等 於 7 3 m o l . % 並 且 小 於 或 等 於 7 5  
m o l . % ；

A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 大 於 或 等 於 3 m o l . % ；

B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 大 於 或 等 於 5 m o l . % 並 且 小 於 或 等 於 1 0  
m o l . % ；

N a<sub>2</sub> O 大 於 或 等 於 8 m o l . % 並 且 小 於 或 等 於 1 1  
m o l . % ；

M g O 大 於 或 等 於 0 . 1 5 m o l . % 並 且 小 於 或 等 於 4 . 0 0 m o l . % ； 並 且

C a O 小 於 或 等 於 2 m o l . % 。

【 第 3 0 項 】 如 請 求 項 2 7 所 述 之 玻 璃 物 件 ， 其 中 ：

S i O <sub>2</sub> 大 於 或 等 於 7 3 m o l . % 並 且 小 於 或 等 於 8 0 m o l . % ；

A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 小 於 或 等 於 5 m o l . % ；

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 大 於 或 等 於 4 m o l . % 並 且 小 於 或 等 於 1 1 m o l . % ；

N a <sub>2</sub> O 小 於 或 等 於 1 0 m o l . % ；

K <sub>2</sub> O 小 於 或 等 於 1 . 0 m o l . % ；

M g O 大 於 或 等 於 0 . 1 5 m o l . % ； 並 且

C a O 小 於 或 等 於 3 . 5 m o l . % 。

【 第 3 1 項 】 如 請 求 項 2 7 所 述 之 玻 璃 物 件 ， 其 中 ：

$$1.5 > 225.3 + ((-2.237 \cdot \text{SiO}_2) + (-1.935 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + (-2.577 \cdot \text{B}_2\text{O}_3) + (-2.032 \cdot \text{Na}_2\text{O}) + (-10.52 \cdot \text{K}_2\text{O}) + (-2.600 \cdot \text{MgO}) + (-1.2308 \cdot \text{BaO})) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.892)^2 \cdot (-0.1001) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.623)^2 \cdot (-0.2122) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.892) \cdot (\text{Na}_2\text{O} - 7.153) \cdot (-0.08707) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.892) \cdot (\text{K}_2\text{O} - 0.5214) \cdot (6.898) + (\text{Na}_2\text{O} - 7.153) \cdot (\text{K}_2\text{O} - 0.5214) \cdot (3.7587))。$$

【 第 3 2 項 】 如 請 求 項 2 7 所 述 之 玻 璃 物 件 ， 其 中 ：

$$0.7 > 225.3 + ((-2.237 \cdot \text{SiO}_2) + (-1.935 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + (-2.577 \cdot \text{B}_2\text{O}_3) + (-2.032 \cdot \text{Na}_2\text{O}) + (-10.52 \cdot \text{K}_2\text{O}) + (-2.600 \cdot \text{MgO}) + (-1.2308 \cdot \text{BaO})) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.892)^2 \cdot (-0.1001) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.623)^2 \cdot (-0.2122) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.892) \cdot (\text{Na}_2\text{O} - 7.153) \cdot (-0.08707) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.892) \cdot (\text{K}_2\text{O} - 0.5214) \cdot (6.898) + (\text{Na}_2\text{O} - 7.153) \cdot (\text{K}_2\text{O} - 0.5214) \cdot (3.7587))。$$

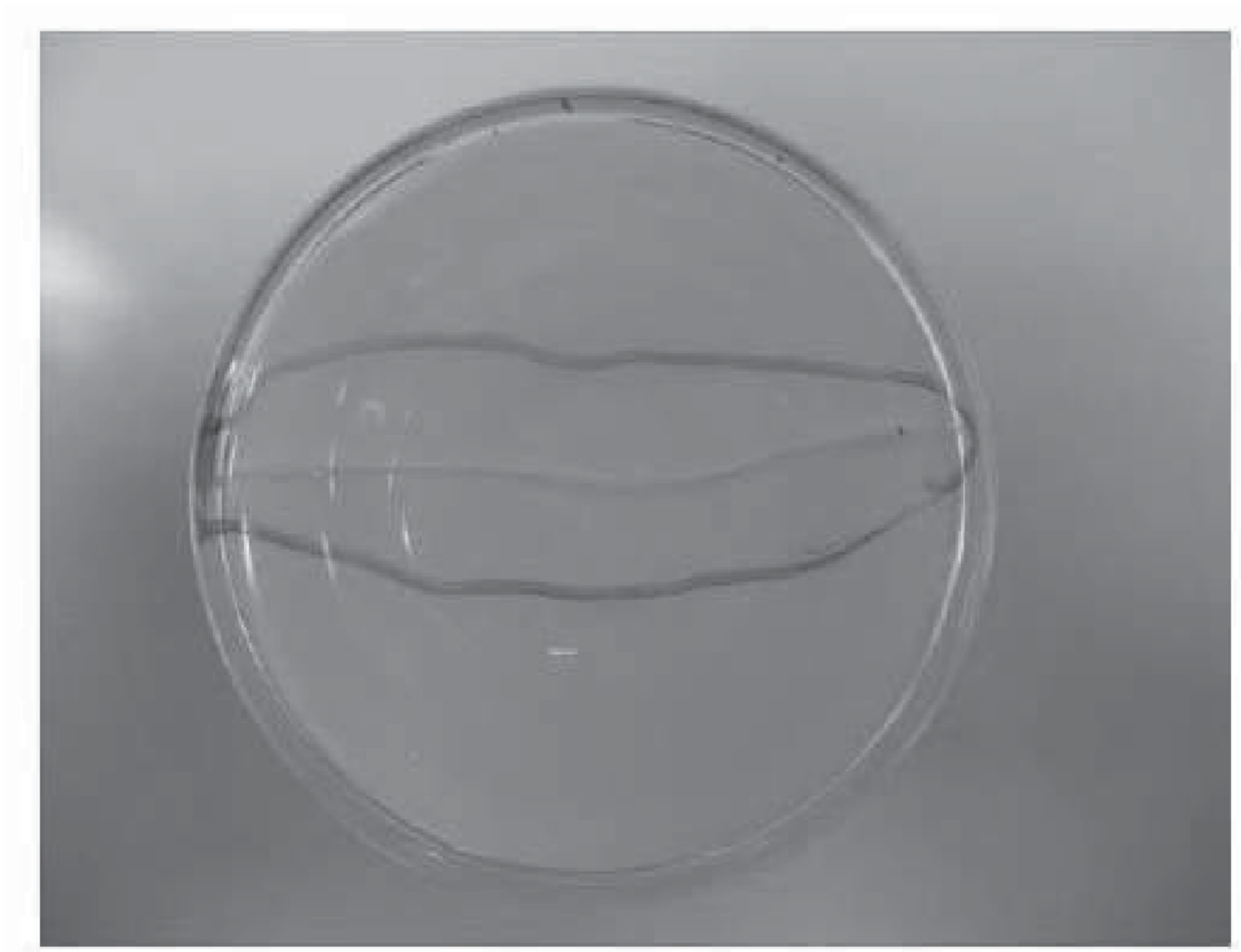
【第33項】 如請求項27所述之玻璃物件，其中：

$$175 > -91.26 + ((1.049 * \text{SiO}_2) + (-8.270 * \text{Al}_2\text{O}_3) + (-10.18 * \text{B}_2\text{O}_3) + (4.745 * \text{Na}_2\text{O}) + (-3.051 * \text{MgO}) + (\text{SiO}_2 - 77.59)^2 * (-0.8365) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.912) * (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.617) * (1.649) + (\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.912) * (\text{Na}_2\text{O} - 7.294) * (3.573) + (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.617) * (\text{Na}_2\text{O} - 7.294) * (2.789) + (\text{Na}_2\text{O} - 7.294) * (\text{MgO} - 0.6991) * (2.294)) .$$

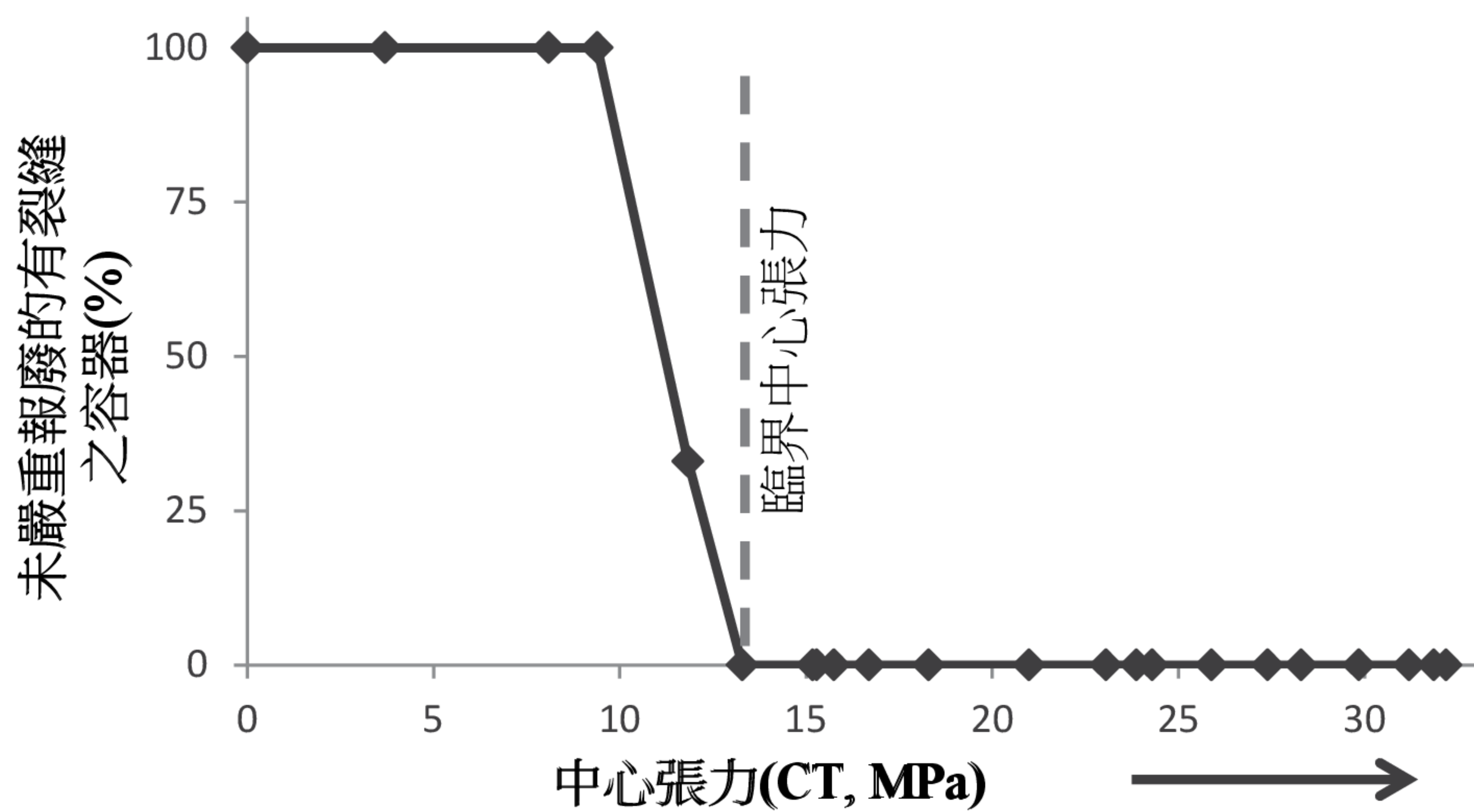
【第34項】 如請求項27所述之玻璃物件，其中：

$$0.10 > -0.5963 + ((-0.1996 * \text{Al}_2\text{O}_3) + (0.06393 * \text{B}_2\text{O}_3) + (0.9536 * \text{K}_2\text{O}) + (0.1498 * \text{CaO})) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.953)^2 * (0.03741)) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.953) * (\text{B}_2\text{O}_3 - 9.653) * (-0.04407)) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.953) * (\text{K}_2\text{O} - 0.5185) * (-1.547)) + ((\text{Al}_2\text{O}_3 - 2.953) * (\text{CaO} - 1.078) * (-0.7488)) .$$

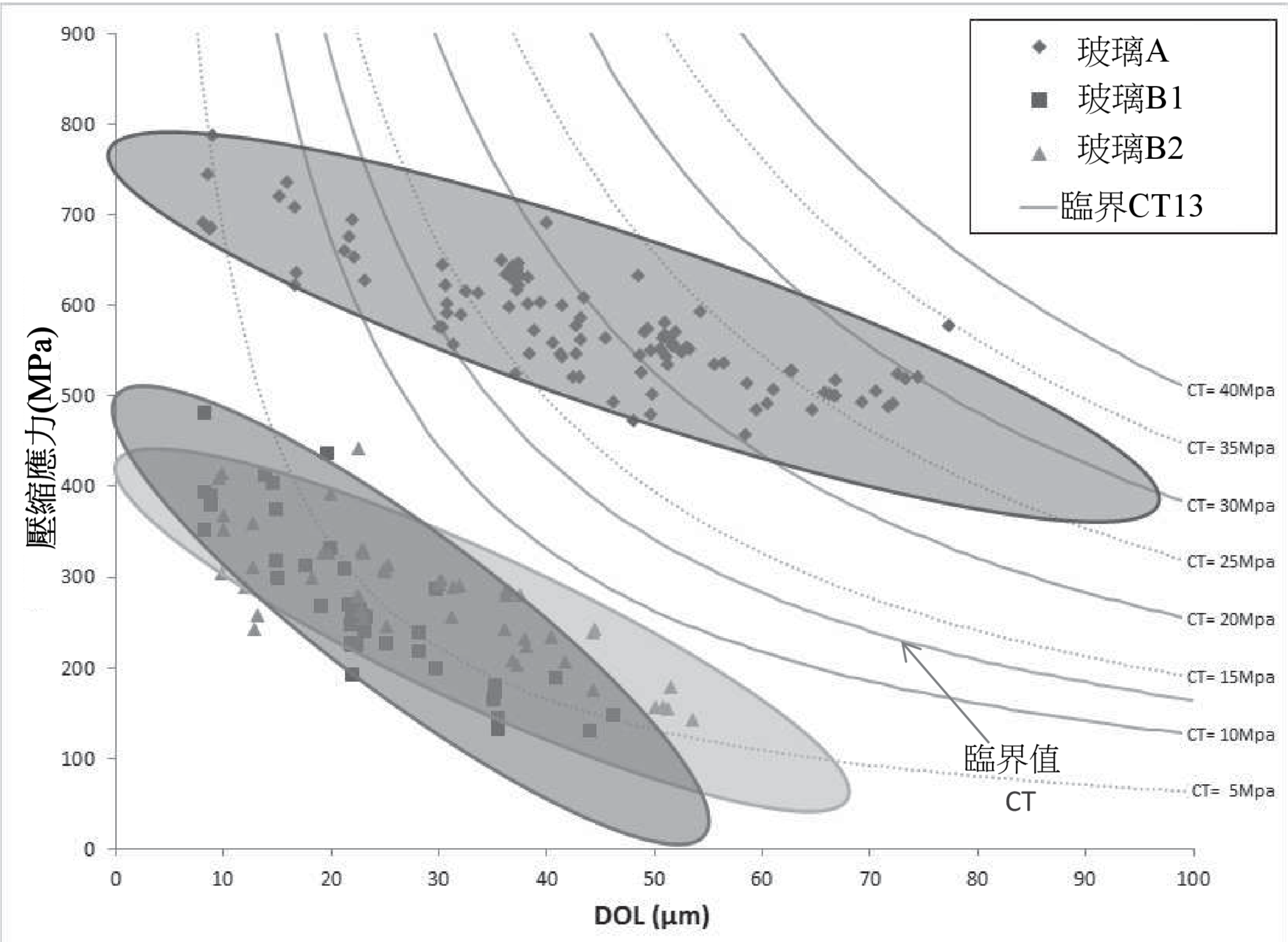
【發明圖式】



(先前技術)  
第1圖



第2圖



(先前技術)

第3圖