



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월16일
(11) 등록번호 10-2658016
(24) 등록일자 2024년04월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61J 1/14 (2023.01) B65D 1/09 (2006.01)
B65D 23/08 (2006.01) C03C 17/00 (2006.01)
C03C 17/25 (2006.01) C03C 17/32 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
A61J 1/1468 (2023.01)
B65D 1/09 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7013217
(22) 출원일자(국제) 2016년10월28일
심사청구일자 2021년10월20일
(85) 번역문제출일자 2018년05월09일
(65) 공개번호 10-2018-0075547
(43) 공개일자 2018년07월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/059446
(87) 국제공개번호 WO 2017/075435
국제공개일자 2017년05월04일
(30) 우선권주장
62/248,827 2015년10월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20140151370 A1
- (73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
(72) 발명자
헨리, 데이비드
프랑스, 77590 폰테인 르 포트, 앵빠스 데 카스케
이드 1
라카리에르, 발레리 클로딘
프랑스, 77760 라르샹, 슈망 데 파동 9
(74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

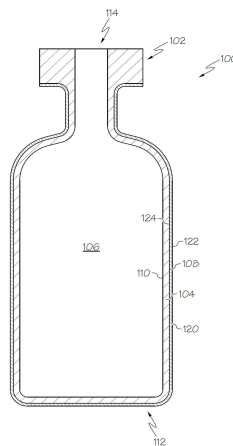
심사관 : 오승재

(54) 발명의 명칭 혼합 고분자 및 금속 산화물 코팅을 갖는 유리 제품

(57) 요약

하나 이상의 구체 예에 따르면, 약제 패키지는 유리 용기 및 코팅을 포함할 수 있다. 상기 유리 용기는, 제1표면 및 상기 제1표면에 대립하는 제2표면을 포함할 수 있다. 상기 제1표면은, 유리 용기의 외부 표면일 수 있다. 상기 코팅은, 유리 용기의 제1표면의 적어도 일부 위에 위치될 수 있다. 상기 코팅은, 하나 이상의 폴리이미드 조성물 및 하나 이상의 금속 산화물 조성물을 포함할 수 있다. 상기 하나 이상의 폴리이미드 조성물 및 하나 이상의 금속 산화물 조성물은, 코팅에 혼합될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B65D 23/0814 (2013.01)

C03C 17/005 (2013.01)

C03C 17/009 (2013.01)

C03C 17/256 (2013.01)

C03C 17/32 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C09D 179/08 (2013.01)

C03C 2217/212 (2013.01)

C03C 2218/32 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1표면 및 상기 제1표면에 대립하는 제2표면을 포함하고, 상기 제1표면은 유리 용기의 외부 표면인, 유리 용기; 및

상기 유리 용기의 제1표면의 적어도 일부 위에 배치된 코팅을 포함하고, 상기 코팅은:

하나 이상의 폴리이미드 조성물; 및

하나 이상의 금속 산화물 조성물을 포함하며;

여기서, 상기 하나 이상의 폴리이미드 조성물 및 하나 이상의 금속 산화물 조성물은, 코팅에 혼합되는, 약제 패키지.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 하나 이상의 금속 산화물 조성물 : 하나 이상의 폴리이미드 조성물의 중량비는, 약 20:80 내지 약 95:5인, 약제 패키지.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 코팅에서 하나 이상의 금속 산화물 조성물의 총량은, 약 20 wt.% 내지 약 95 wt.%인, 약제 패키지.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 코팅에서 하나 이상의 폴리이미드 조성물의 총량은, 약 5 wt.% 내지 약 80 wt.%인, 약제 패키지.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 코팅에서 폴리이미드 및 금속 산화물의 조합은, 코팅의 적어도 약 50 wt.%를 포함하는, 약제 패키지.

청구항 6

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 금속 산화물 조성물 중 적어도 하나는, 지르코니아, 알루미늄, 또는 티타니아인, 약제 패키지.

청구항 7

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코팅은 100nm 이하의 두께를 갖는, 약제 패키지.

청구항 8

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 폴리이미드 조성물은, 플루오르화된 것인, 약제 패키지.

청구항 9

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코팅을 갖는 유리 용기의 제1표면의 일부는, 약 0.7 이하의 마찰 계수를 갖는, 약제 패키지.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 코팅을 갖는 유리 용기의 제1표면의 일부는, 적어도 약 250℃의 온도에서 30분 동안 열처리 후에, 약 0.7 이하의 마찰 계수를 보유하는, 약제 패키지.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는, 2015년 10월 30일자에 발명의 명칭이 "Glass Articles With Mixed Polymer And Metal Oxide Low-Friction Coatings"으로 출원된 미국 가 특허출원 제62/248,827호의 우선권을 주장하며, 이의 전체 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002] 본 명세서는, 일반적으로 코팅에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 약제 패키지 (pharmaceutical packages)와 같은, 유리 용기에 적용된 코팅에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 역사적으로, 유리는, 이의 기밀성, 광학 투명도, 및 다른 물질에 비해 우수한 화학적 내구성 때문에 약제를 패키징하는데 바람직한 물질로 사용되어 왔다. 구체적으로, 약제 패키지에 사용되는 유리는, 그 안에 함유된 약학 조성물의 안정성에 영향을 미치지 않도록 적절한 화학적 내구성을 가져야 한다. 적절한 화학적 내구성을 갖는 유리는, 화학적 내구성의 입증된 이력을 가진 ASTM 표준 'Type 1B' 내에 유리 조성물을 포함한다.

[0004] 그러나, 이러한 적용에 대한 유리의 사용은, 유리의 기계적 성능에 의해 제한된다. 제약 산업에서, 유리 파손 (glass breakage)은, 파손된 패키지 및/또는 패키지의 내용물이 최종 사용자에게 상해를 입힐 수 있음에 따라, 최종 사용자에 대한 안전성 문제이다. 더욱이, 비-치명적인 파손 (즉, 유리가 균열이 있지만 파손되지 않음)은, 내용물이 이들의 무균성의 상실을 유발할 수 있어, 결국, 비용이 드는 제품 회수를 결과할 수 있다.

[0005] 구체적으로, 유리 약제 패키지의 제조 및 충전에 활용되는 높은 공정 속도는, 패키지가 공정 장비, 취급 장비, 및/또는 다른 패키지와의 접촉을 일으킴에 따라, 마멸과 같은, 패키지의 표면에 기계적 손상을 결과할 수 있다. 이러한 기계적 손상은, 유리 약제 패키지의 강도를 현저히 감소시켜 유리에서 균열이 발달할 가능성을 증가시키며, 이는 잠재적으로 패키지에 함유된 약제의 무균성을 손상시키거나 또는 패키지의 완전 파괴 (complete failure)를 유발한다.

[0006] 유리 패키지의 기계적 내구성을 개선하기 위한 하나의 접근법은, 유리 패키지를 열적으로 및/또는 화학적으로 템퍼링시키는 것이다. 열 템퍼링은, 형성 후에 급냉 동안 표면 압축 응력을 유도하여 유리를 강화시킨다. 이 기술은, (창과 같은) 평평한 기하학을 갖는 유리 제품, 약 2mm를 초과하는 두께를 갖는 유리 제품, 및 높은 열팽

창을 갖는 유리 조성물에 대해 잘 작동한다. 그러나, 약제 유리 패키지는, 통상적으로 복잡한 기하학 (바이알 (vial), 튜브 모양, 앰플, 등), 얇은 벽 (때로는 약 1-1.5mm)을 가지며, 및 저 팽창 유리로부터 생산되어, 유리 약제 패키지가 전통적인 열 템퍼링에 의해 강화되는데 부적절하다. 화학적 템퍼링은, 또한 표면 압축 응력의 도입에 의해 유리를 강화시킨다. 응력은, 제품을 용융된 염 욕조에 침지시켜 도입된다. 유리 유래의 이온이 용융 염 유래의 더 큰 이온에 의해 대체됨에 따라, 압축 응력은 유리의 표면에서 유도된다. 화학적 템퍼링의 장점은, 복잡한 기하학, 얇은 샘플에 사용될 수 있으며, 및 유리 기관의 열팽창 특성에 상대적으로 둔감하다는 점에 있다.

[0007] 그러나, 전술된 템퍼링 기술이 강화된 유리의 무딘 충돌 (blunt impacts)에 견딜 수 있는 능력을 개선하지만, 이들 기술들은, 제조, 선적, 및 취급 동안에 발생할 수 있는, 스크래치와 같은, 마멸에 대한 유리의 내성을 개선하는데 덜 효과적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 기계적 손상에 대하여 개선된 내성을 갖는 대안적인 유리 제품에 대한 필요성이 존재한다.

과제의 해결 수단

[0009] 하나의 구체 예에 따르면, 약제 패키지는, 유리 용기 및 코팅을 포함할 수 있다. 유리 용기는, 제1표면 및 상기 제1표면에 대립하는 제2표면을 포함할 수 있다. 제1표면은, 유리 용기의 외부 표면일 수 있다. 코팅은, 유리 용기의 제1표면의 적어도 일부에 걸쳐 위치될 수 있다. 코팅은, 하나 이상의 폴리이미드 조성물 및 하나 이상의 금속 산화물 조성물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 폴리이미드 조성물 및 하나 이상의 금속 산화물 조성물은, 코팅에 혼합될 수 있다.

[0010] 또 다른 구체 예에서, 약제 패키지는, 유리 용기의 외부 표면의 제1표면상으로 코팅 혼합물을 침착시키는 단계, 및 상기 코팅 혼합물을 가열하여 유리 용기의 외부 표면에 코팅을 형성하는, 가열 단계를 포함하는 방법에 의해 생산될 수 있다. 코팅 혼합물은, 하나 이상의 금속 산화물 전구체를 포함할 수 있다. 코팅 혼합물은 또한, 하나 이상의 고분자 조성물, 하나 이상의 고분자 전구체, 또는 모두를 포함할 수 있다. 코팅은, 하나 이상의 고분자 조성물 및 하나 이상의 금속 산화물 조성물을 포함할 수 있다.

[0011] 또 다른 구체 예에서, 약제 패키지는, 유리 용기 및 코팅을 포함할 수 있다. 유리 용기는, 제1표면 및 상기 제1표면에 대립하는 제2표면을 포함할 수 있다. 제1표면은, 유리 용기의 외부 표면일 수 있다. 코팅은, 유리 용기의 제1표면의 적어도 일부에 걸쳐 위치될 수 있다. 코팅은, 하나 이상의 고분자 조성물, 및 하나 이상의 금속 산화물 조성물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 고분자 조성물 및 하나 이상의 금속 산화물 조성물은, 코팅에 혼합될 수 있다. 하나 이상의 금속 산화물 조성물 대 하나 이상의 고분자 조성물의 중량비는 약 20:80 내지 약 95:5일 수 있다. 코팅에서 고분자 및 금속 산화물의 조합은, 코팅의 적어도 약 95 wt.%를 포함할 수 있다.

[0012] 유리 제품을 코팅하는데 사용될 수 있는 코팅, 코팅된 유리 제품, 및 이를 제조하기 위한 방법 및 공정들의 부가적인 특색 및 장점은, 하기 상세한 설명에서 서술될 것이고, 및 부분적으로, 그 상세한 설명으로부터 기술분야의 당업자에게 용이하게 명백하거나, 또는 하기 상세한 설명, 청구 범위 및 첨부된 도면을 포함하는, 여기에 기재된 구체 예를 실행시켜 인지될 것이다.

[0013] 전술한 배경기술 및 하기 상세한 설명 모두는 다양한 구체 예를 설명하고, 및 청구된 주제의 본질 및 특징을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하도록 의도된 것으로 이해될 것이다. 수반되는 도면은 다양한 구체 예의 또 다른 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서에 혼입되며, 본 명세서의 일부를 구성한다. 도면은 여기에 기재된 다양한 구체 예를 예시하고, 상세한 설명과 함께 청구된 주제의 원리 및 작동을 설명하는 역할을 한다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 코팅을 갖는 유리 용기의 단면도를 개략적으로 묘사한다;

도 2는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따르면, 단-층 코팅을 갖는, 도 1의 유리 용기의 확대된 단면도를 개략적으로 묘사한다;

도 3은, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따르면, 2개의 표면들 사이의 마찰 계수를 결정하기 위한 시험 지그 (testing jig)를 개략적으로 묘사한다;

도 4는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따르면, 코팅된 제품에 대한 수평 압축 강도와 관련된 데이터를 묘사한다;

도 5는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따르면, 코팅에 혼입될 수 있는 몇몇 적절한 플루오르화 폴리이미드에 대한 화학 구조를 묘사한다;

도 6a는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6b는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6c는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6d는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6e는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6f는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6g는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6h는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6i는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6j는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6k는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6l은, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6m은, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 6n은, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 7a는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 7b는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 7c는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 7d는, 여기에 기재되고 나타낸 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 7e는, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 7f는, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 7g는, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 7h는, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 7i는, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 7j는, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 7k는, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 7l은, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 8은, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, COF 시험 후에 실시 예 1의 샘플의 연마된 유리 표면의 이미지를 묘사한다;

도 9는, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, COF 시험 후에 실시 예 4의 샘플의 연마된 유리 표면의 이미지를 묘사한다;

도 10은, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 발열원제거 (depyrogenation) 조건 및 COF 시험에 노출 후에 실시 예 1의 샘플의 연마된 유리 표면의 이미지를 나타낸다;

도 11은, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 발열원제거 조건에 노출 후에 실시 예 1의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 12는, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 발열원제거 조건에 노출 후에 실시 예 1의 부가적인 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 13은, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 실시 예 1 및 비교 예 3의 샘플 코팅된 바이알에 대한 광학 데이터를 묘사한다;

도 14는, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 발열원제거 조건에 노출 후에 실시 예 2의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 15는, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 발열원제거 조건에 노출 후에 실시 예 2의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다;

도 16은, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, COF 시험 및 발열원제거 조건에 노출 후에 실시 예 2의 샘플의 연마된 유리 표면의 이미지를 묘사한다;

도 17은, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, 발열원제거 조건에 노출 후에 실시 예 4의 샘플에 대한 COF 데이터를 묘사한다; 및

도 18은, 여기에 기재되고 나타난 하나 이상의 구체 예에 따른, COF 시험 및 발열원제거 조건에 노출 후에 실시 예 4의 샘플의 마멸된 유리 표면의 이미지를 묘사한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015]

이하 언급은, 코팅, 코팅을 갖는 유리 제품, 및 이를 제조하는 방법의 다양한 구체 예들에 대해 상세히 이루어질 것이며, 구체 예들의 예들은, 도면에 개략적으로 도시된다. 이러한 코팅된 유리 제품은, 약제 패키지 (pharmaceutical packages)를 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 다양한 패키지 적용들에 사용하기에 적절한 유

리 용기일 수 있다. 코팅된 유리 제품은, 본 개시에 기재된 바와 같은 코팅된 약제 패키지를 지칭할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 구체 예에서, 코팅 및/또는 코팅된 약제 패키지는, 초기 코팅 적용 및 경화 후에, 이들이 발열원제거 공정 동안 활용된 것과 같은 고열에 노출되는 경우, 열적으로 안정하다. 예를 들어, 여기에 기재된 코팅된 유리 제품은, 열처리 후에 이들의 낮은 마찰 계수를 충분히 보유할 수 있고, 및 이러한 열처리 후에 색상이 실질적으로 황색으로 되지 않을 수 있다. 이들 약제 패키지는, 약제 조성물을 함유할 수도 있거나 또는 함유하지 않을 수도 있다. 구체 예에서, 코팅은, 폴리이미드와 같은, 하나 이상의 고분자, 및 티타니아, 지르코니아, 또는 알루미늄과 같은, 하나 이상의 금속 산화물을 포함하는 혼합층을 포함할 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 코팅은 저-마찰 코팅일 수 있다.

[0016] 코팅, 코팅을 갖는 유리 제품, 및 이를 형성하는 방법들의 다양한 구체 예들은, 첨부된 도면을 특별히 참조하여 여기에서 더욱 상세히 기재될 것이다. 여기에 기재된 코팅의 구체 예가, 유리 용기의 외부 표면에 적용되지만, 기재된 코팅은, 비-유리 물질을 포함하는, 광범위한 물질에 대해, 및 유리 디스플레이 패널 및 이와 유사한 것을, 제한 없이, 포함하는 용기 이외의 기관에 대해 코팅으로 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0017] 일반적으로, 코팅은, 약제 패키지로서 사용될 수 있는 용기와 같은, 유리 제품의 표면에 적용될 수 있다. 코팅은, 감소된 마찰 계수 및 증가된 내손상성 (damage resistance)과 같은, 코팅된 유리 제품에 유리한 특성을 제공할 수 있다. 감소된 마찰 계수는, 유리에 대하여 마찰 손상을 완화시켜 유리 제품에 개선된 강도 및 내구성을 부여할 수 있다. 더욱이, 코팅은, 예를 들어, 발열원제거, 동결건조, 고압살균 (autoclaving) 및 이와 유사한 것과 같은, 약제를 패키징하는데 활용되는 패키징 및 사전-패키징 단계들 동안 경험되는 것과 같은, 상승된 온도 및 기타 조건에 노출 후에, 전술된 개선된 강도 및 내구성 특성을 유지할 수 있다. 따라서, 코팅 및 상기 코팅을 갖는 유리 제품은, 열적으로 안정할 수 있다.

[0018] 도 1은, 코팅된 유리 제품, 구체적으로, 코팅된 유리 용기 (100)의 단면을 개략적으로 도시한다. 코팅된 유리 용기 (100)는, 유리 몸체 (102) 및 코팅 (120)을 포함한다. 유리 몸체 (102)는, 외부 표면 (108) (즉, 제1표면)과 내부 표면 (110) (즉, 제2표면) 사이를 연장하는 유리 용기 벽 (104)을 갖는다. 유리 용기 벽 (104)의 내부 표면 (110)은, 코팅된 유리 용기 (100)의 내부 부피 (106)를 한정한다. 코팅 (120)은, 유리 몸체 (102)의 외부 표면 (108)의 적어도 일부 상에 위치된다. 여기서 사용된 바와 같은, 코팅은, 중간층이 기관과 그 기관에 걸쳐 위치한 코팅 사이에 존재하는 것과 같이, 기관과 직접 접촉하지 않으면서 기관 "상에 위치"될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 코팅 (120)은, 유리 몸체 (102)의 전체 외부 표면 (108) 상에 실질적으로 위치될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 도 1에 도시된 바와 같이, 코팅 (120)은, 외부 표면 (108)에서 유리 몸체 (102)에 결합될 수 있다. 코팅 (120)은, 외부 표면 (122) 및 상기 코팅 (120)과 유리 몸체 (102)의 계면에서 유리 몸체 접촉 표면 (124)을 갖는다.

[0019] 하나의 구체 예에서, 코팅된 유리 용기 (100)는, 약제 패키지이다. 예를 들어, 유리 몸체 (102)는, 바이알, 앰플 (ampoule), 앰플 (ampul), 병, 플라스크, 약병, 비이커, 버킷 (bucket), 물병, 통, 주사기 몸체, 또는 이와 유사한 것의 형상일 수 있다. 코팅된 유리 용기 (100)는, 임의의 조성물을 함유하는데 사용될 수 있고, 및 하나의 구체 예에서, 약제 조성물을 함유하는데 사용될 수 있다. 약제 조성물은, 질병의 의학적 진단, 치료, 처치, 또는 예방에 사용하기 위해 의도된 임의의 화학적 물질을 포함할 수 있다. 약제 조성물의 예로는, 약물, 약, 약품, 의약, 치료약, 및 이와 유사한 것을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 약제 조성물은, 액체, 고체, 겔, 현탁액, 분말, 또는 이와 유사한 것의 형태일 수 있다.

[0020] 이하, 도 1 및 도 2를 참조하면, 하나의 구체 예에서, 코팅 (120)은, 때때로 "단-층" 구조로 여기에서 지칭되는 단일-층 구조를 포함한다. 예를 들어, 코팅 (120)은, 하나 이상의 금속 산화물과 혼합된 하나 이상의 고분자의 실질적으로 균질한 조성물을 가질 수 있다. 다른 구체 예에서, 혼합물은 혼합될 수 있지만 완전히 균질하지는 않을 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 구체 예에서, 혼합물의 하나 이상의 화학적 구성분은, 코팅 (120)의 계면 (예를 들어, 외부 표면 (122) 또는 유리 몸체 (102)와 계면)에서 모일 수 있다. 이러한 구체 예에서, 화학적 구성분의 국지적 농도는, 코팅 (120)의 다른 구역에 걸쳐 다를 수 있다. 그러나, 여기에 사용된 바와 같은 용어 "혼합된"은, 적어도 2개의 화학적 성분의 적어도 약간의 분산액 (some dispersion)을 갖는 층들을 지칭하며, 및 완전히 균질하지 않은 층들을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 일반적으로, 혼합된 층은, 코팅 혼합물에 함유된 둘 이상의 화학적 구성분의 혼합물로서 침착된다.

[0021] 여기서 언급된 바와 같은, 코팅 (120)은, 적어도 금속 산화물 및 고분자를 포함하는 혼합된 조성물을 포함한다. 일반적으로, 고분자는, 30분 동안, 적어도 약 250℃, 적어도 약 260℃, 적어도 약 280℃, 또는 심지어 적어도

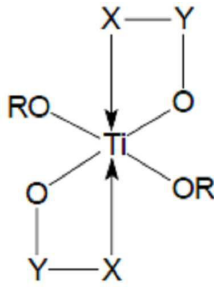
약 300℃와 같은, 발열원제거를 위한 적절한 온도에 노출된 경우 상당히 또는 전혀 분해되지 않는 열적으로 적절한 고분자이다. 몇몇 구체 예에서, 금속 산화물은, TiO_2 (티타니아), ZrO_2 (지르코니아), Al_2O_3 (알루미나), 또는 이의 조합 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 코팅 (120)은, 하나 이상의 금속 산화물 전구체, 및 하나 이상의 고분자 또는 고분자 전구체를 포함하는 코팅 혼합물로 유리 몸체 (102)에 적용될 수 있다. "코팅 혼합물"은, 유리 몸체 (102)에 적용되는 금속 산화물 전구체 및 고분자 (또는 고분자 전구체)를 함유하는 액체 용액을 지칭한다. 보통, 코팅 혼합물은, 금속 산화물 전구체 및 고분자 (또는 고분자 전구체)와 함께 하나 이상의 유기 용매를 포함할 것이다. 여기서 사용된 바와 같은, "전구체"는, 코팅된 유리 용기 (100)에 적용 및 경화 후에 코팅 (120)에서 구성분이 될 물질을 함유하는 화학적 구성분을 지칭한다. 즉, 전구체의 원자들의 적어도 몇몇은, 형성된 코팅의 원자가 될 것이다. 예를 들어, 금속 산화물 전구체는, 경화 동안 혼합물에서 발달할 수 있는 유기 모이어티 (organic moieties)와 함께 금속 산화물의 화학적 성분 (즉, 금속 및 산소 원자)을 포함할 수 있다. 고분자 전구체는, 경화시 부분적으로 또는 완전히 중합되거나 또는 달리 반응하는 비-완전한 또는 비-중합된 화학적 구성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리아미산 (polyamic acid)은, 이것이 이미드화되어 경화 동안 폴리이미드를 형성하기 때문에, 고분자 전구체로 고려된다. 여기서 사용되는 바와 같은, "비-완전하게 중합된" 전구체 물질은, 고분자 상태로 존재할 수 있지만, 이미드화와 같은, 특정 고분자 결합을 형성하기 위해 추가 처리를 요구할 수 있다. 다양한 구체 예에서, 하나 이상의 금속 산화물 전구체는 코팅 혼합물에 포함될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 다양한 구체 예에서, 하나 이상의 고분자, 고분자 전구체, 또는 둘 모두는, 코팅 혼합물에 포함될 수 있다. 더군다나, 다양한 금속 산화물 전구체 물질은, 올리고머 또는 가수 분해물로서 코팅 혼합물에 존재할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 여기서 개시된 모든 금속 산화물 전구체 물질의 경우, 이들의 올리고머 및 가수 분해물 형태는, 적절한 금속 산화물 전구체로서 고려되는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] 하나 이상의 구체 예에서, 코팅 (120)의 금속 산화물은, 티타니아, 지르코늄, 알루미나, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 그러나, 다른 금속 산화물들도 여기에서 고려된다. 코팅 (120)의 금속 산화물 구성분은, 금속 산화물 전구체로부터 형성될 수 있다. 금속 산화물 전구체는, 일반식 MeX_n 을 가질 수 있고, 여기서, Me는 Ti, Al 또는 Zr과 같은 금속 원소를 나타내며, X는 수산기, 가수분해성 기, 또는 킬레이팅기 (chelating group)를 나타내고, 여기서 각 X는 같거나 다를 수 있다. 구체 예에서, n은 3 또는 4, 또는 활용되는 금속 원소에 의존하는 다른 값일 수 있다. 대표적인 금속 산화물 전구체는, 티타네이트, 지르코네이트, 알루미네이트, 지르코늄 알루미네이트, 이의 가수 분해물 또는 올리고머, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0023] 다른 구체 예에서, 금속 산화물은, 티타늄-함유 금속 산화물 전구체로부터 형성된 티타니아일 수 있으며, 여기서, 금속 산화물 전구체는, 일반적으로 화학 구조 $Ti(OR)_4$ 로 나타낼 수 있는, 테트라-오르토-티타네이트일 수 있다. 테트라-오르토-티타네이트의 예로는, 테트라에틸 오르토티타네이트; 테트라메틸 오르토티타네이트; (Dorf Ketal (예전에 DuPont)로부터 TYZOR TPT로서 상업적으로 이용 가능한) 테트라이소프로필 오르토티타네이트; 테트라펜틸 오르토티타네이트; 테트라옥틸 오르토티타네이트, 테트라도데실 오르토티타네이트; 테트라-2-에틸헥실 오르토티타네이트; 테트라벤질 오르토티타네이트; 테트라시클로헥실 오르토티타네이트; 테트라페닐 오르토티타네이트; 테트라에톡시에틸 오르토티타네이트; (Dorf Ketal로부터 TYZOR TnBT로서 상업적으로 이용 가능한) 테트라-n-부틸 티타네이트; (Dorf Ketal로부터 TYZOR TOT로서 상업적으로 이용 가능한) 테트라키스(2-에틸헥실)티타네이트; 및 테트라-베타-나프틸 오르토-티타네이트를 포함한다.

[0024] 다른 구체 예에서, 금속 산화물은, 티타늄-함유 금속 산화물 전구체로부터 형성된 티타니아일 수 있으며, 여기서 금속 산화물 전구체는, 헥사-배위 킬레이트된 티타네이트 (hexa-coordinate chelated titanate)일 수 있다. 헥사-배위 킬레이트된 티타네이트는 하기 화학식 1의 일반화된 화학 구조에 의해 나타낼 수 있다. 헥사-배위 킬레이트된 티타네이트는, 테트라-오르토-티타네이트와 비교하여 이들의 상대적 화학 안정성이 유리할 수 있다. 예를 들어, 테트라-오르토-티타네이트는, 가수분해되기 쉬울 수 있다. 헥사-배위 킬레이트된 티타네이트의 예로는, (Dorf Ketal로부터 각각, TYZOR AA, TYZOR AA-65, TYZOR AA-75, 및 TYZOR AA-105로 상업적으로 이용 가능한) 티타늄 아세틸아세토네이트; (Dorf Ketal로부터 TYZOR-GBA로 상업적으로 이용 가능한) 디이소프로폭시티타늄 비스(아세틸아세토네이트); (Dorf Ketal로부터 TYZOR GBO로 상업적으로 이용 가능한) 티타늄 아세틸아세토네이트 비스(펜탄-2,4-디오나토-0,0')비스(알카노레이토)티타늄; (Dorf Ketal로부터 TYZOR DC로 상업적으로 이용 가능한) 디이소프로폭시-비스 에틸아세토아세테이트 티타네이트; 및 (Dorf Ketal로부터 TYZOR TE로 상업적으로 이용 가능한) 티타늄(IV) (트리에타놀아미네이트)이소프로폭사이드를 포함한다.

[0025] [화학식 1]



[0026]

[0027] · 화학식 1 - 일반화된 티타네이트 킬레이트 구조

[0028]

또 다른 구체 예에서, 금속 산화물은, 티타늄-함유 금속 산화물 전구체로부터 형성된 티타니아일 수 있고, 여기서, 금속 산화물 전구체는 고분자성 티타네이트 (polymeric titanate)일 수 있다. 고분자성 티타네이트는, $RO[Ti(OR)_2O^-]_xR$ 의 일반 화학식을 가질 수 있고, 여기서, R은 알킬, 아릴, 아랄킬 및 시클로알킬 라디칼로부터 선택된 탄화수소 라디칼을 나타내며, 및 x는 (4, 5, 6, 7 또는 8과 같은) 1보다 큰 정수이다. 고분자성 티타네이트의 평균 분자량은, 약 1 kDa 내지 약 1.5 kDa일 수 있으며, 및 다른 분자량들도 고려된다. 하나의 구체 예에서, 안정화된 고분자성 티타네이트는, 예를 들어, 에틸 아세토아세테이트와 같은, 킬레이팅제를 고분자성 이산화티탄과 같은, 4-배위 티타늄 화합물에 조합시켜 제조될 수 있다.

[0029]

또 다른 구체 예에서, 금속 산화물은, 지르코늄-함유 금속 산화물 전구체로부터 형성된 지르코니아일 수 있다. 지르코늄-함유 금속 산화물 전구체의 예로는, 지르코늄 아세틸아세토네이트; 지르코늄-터트-부톡사이드; 지르코늄 헥사플루오르아세틸아세토네이트; 지르코늄 나프타네이트; 지르코늄 프로폭사이드; 지르코늄 이소프로폭사이드; 지르콘 알루미늄네이트; (예를 들어, 테트라 (2,2 디알릴옥시메틸)부틸, 디(디트리데실)포스포토 지르코네이트 (Kenrich Petrochemicals, Inc.로부터 KZ 55로 상업적으로 이용 가능함)과 같은) 지르코네이트 유기 금속; 네오펜틸(디알릴) 옥시,트리네오데카노일 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴) 옥시,트리(도데실)벤젠-설포닐 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시,트리(디옥틸)포스페이트 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시,트리(디옥틸)-피로포스페이트 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시,트리(N-에틸렌디아미노)에틸 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시,트리(m-아미노)페닐 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시,트리메타아크릴 지르코네이트; 네오펜틸(디알릴)옥시,트리아크릴 지르코네이트; 디네오펜틸(디알릴)옥시,디파라아미노 벤조일 지르코네이트; 디네오펜틸(디알릴)옥시,디(3-머캅토)프로피오닉 지르코네이트), 이들의 가수 분해물, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0030]

또 다른 구체 예에서, 금속 산화물은, 알루미늄-함유 금속 산화물 전구체로부터 형성된 알루미늄아일 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 금속 산화물 전구체는, 알루미늄 디(이소프로폭사이드)-아세토아세테이트 에스테르 킬레이트와 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 4-배위 알루미늄네이트일 수 있다.

[0031]

전술된 바와 같이, 하나 이상의 구체 예에서, 코팅 (120)은 또한 금속 산화물 이외에 고분자 성분을 포함한다. 하나 이상의 구체 예에서, 코팅의 고분자는, 적어도 약 250℃, 적어도 약 260℃, 적어도 약 280℃ 또는 심지어 약 300℃와 같은, 상승된 온도에서 실질적으로 분해되지 않는 임의의 고분자 또는 고분자들의 조합일 수 있다. 여기서 사용된 바와 같은, 고분자가 이의 질량의 적어도 약 5%를 상실하지 않는다면, 고분자는 "실질적으로 분해"되지 않는 것이다. 예를 들어, TGA 시험은, 주어진 온도에서 고분자가 실질적으로 분해되었는지를 결정하는데 활용할 수 있다. 고분자는, 초기 경화 후에 열처리에서 실질적으로 분해되지 않아야 하고, 및 경화 처리는, 폴리이미드와 같은 코팅 물질 또는 코팅의 열 안정성을 입증하기 위해 활용되는 열처리를 구성하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 코팅 (120)에 포함될 수 있는 고분자는, 폴리이미드, 플루오르중합체, 플루오르화 폴리이미드, 및/또는 폴리아미드-이미드를 포함할 수 있다.

[0032]

하나의 구체 예에서, 고분자는, 유기 용액에서 부분적으로 또는 완전히 이미드화된 폴리이미드로서 코팅 혼합물에 존재하는 폴리이미드일 수 있다. 예를 들어, 사용될 수 있는 몇몇 플루오르화된 유기 용해성 폴리이미드는, 코팅 혼합물에서 이미드화된 상태로 존재할 수 있다. 폴리이미드는, N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N,N-디메틸포름아미드 (DMF), 및 1-메틸-2-피롤리디논 (NMP) 용매, 또는 이들의 혼합물과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 용매에서 안정할 수 있다.

- [0033] 또 다른 구체 예에서, 고분자는 고분자 전구체로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 폴리이미드는, 폴리이미드 형태에서 용액에 구조적으로 안정하지 않을 수 있고, 및 대신에, 예를 들어, 디아민 모노머 및 이무수물 모노머로부터 형성될 수 있는 비-환형 폴리이미드 전구체일 수 있는, 폴리아믹산으로 용액에 존재한다. 일반적으로, 폴리아믹산은, 이미드화 화학 종이 되도록 경화되어야 한다. 이러한 경화는, 폴리아믹산을 300℃에서 약 30 분 이하, 또는 300℃를 초과하는 온도, 예를 들어, 적어도 320℃, 340℃, 360℃, 380℃ 또는 400℃에서 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 더 높은 경화 온도는, 더 짧은 경화 시간과 쌍을 이룰 수 있는 점에서 고려된다. 이론에 구애됨이 없이, 경화 단계는, 카르복실산 모이어티 및 아마이드 모이어티를 반응시켜 폴리아믹산을 이미드화시켜 폴리이미드를 형성하는 것으로 믿어진다.
- [0034] 적절한 플루오르화된 폴리이미드의 예로는, 공중합체 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐) 헥사플루오르프로판 이무수물-co-1,4-페닐렌디아민, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐) 헥사플루오르프로판 이무수물-co-1,3-페닐렌디아민 (Cytec으로부터 Avimid N로 상업적으로 이용 가능한, 약어 6FDA-mPDA/pPDA); 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐) 헥사플루오르프로판 이무수물-co-4,4'-옥시디아닐린 (DuPont로부터 Pyralin DI 2566로 상업적으로 이용 가능한, 약어 6FDA-ODA); 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐) 헥사플루오르프로판 이무수물-co-1,4-페닐렌디아민, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐) 헥사플루오르프로판 이무수물-co-4,4'-(2,2,2-트리플루오르(1-트리플루오르메틸)에틸리덴)비스벤젠아민 (Hoechst Celanese로부터 Sixef 44로 상업적으로 이용 가능한, 약어 6FDA-4,4'-6F); 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐) 헥사플루오르프로판 이무수물-co-1,4-페닐렌디아민, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐) 헥사플루오르프로판 이무수물-co-3,3'-(2,2,2-트리플루오르(1-트리플루오르메틸)에틸리덴)비스벤젠아민 (Hoechst Celanese로부터 Sixef 33로 상업적으로 이용 가능한, 약어 6FDA-3,3'-6F); 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐) 헥사플루오르프로판 이무수물-co-2,3,5,6-테트라메틸페닐렌 디아민 (Hoechst Celanese로부터 Sixef Durene로 상업적으로 이용 가능한, 약어 6FDA-Durene); 및 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐) 헥사플루오르프로판 이무수물-co-2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오르프로판 (NeXolve로부터 LARC-CP1로 상업적으로 이용 가능한, 약어 6FDA-4-BDAF)을 포함한다. 이들 플루오르화된 폴리이미드에 대한 화학 구조는 도 5에 제공된다.
- [0035] 또 다른 구체 예에서, 할로겐화 폴리이미드 실록산은, 코팅 (120)에서 고분자 성분으로 활용될 수 있다. 이러한 할로겐화 폴리이미드 실록산은, 플루오르화와 같은 할로겐화될 수 있고, 및 실록산 모이어티를 포함할 수 있다. 적절한 할로겐화 폴리이미드 실록산의 예로는, 발명의 명칭이 "Halogenated Polyimide Siloxane Chemical Compositions and Glass Articles with Halogenated Polyimide Siloxane Low-Friction Coatings"인, 유럽 특허 출원 제15290254.0호에서 확인될 수 있고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다. 이들 할로겐화 폴리이미드 실록산은, 이들이 아세테이트 또는 케톤과 같은 비-독성 및 저 비등점 용매 (예를 들어, 저 비등점 용매는, 에틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트, 톨루엔, 아세톤, 2-부타논, 및 이의 혼합물을 포함할 수 있음)에서 부분적으로 또는 완전히 이미드화된 형태로 용해될 수 있기 때문에 유리할 수 있다.
- [0036] 코팅은, 유리 몸체 (102)와 코팅 혼합물을 접촉시켜 적용될 수 있다. 코팅 혼합물은, 적어도 하나의 금속 산화물 전구체 및 적어도 하나의 고분자 (또는 고분자 전구체, 예를 들어, 폴리아믹산)를 함유한다. 코팅 혼합물은, 유기 용매와 같은, 용매를 더욱 포함할 수 있다. 구체 예에서, 금속 산화물 전구체 및 고분자 (또는 고분자 전구체)의 비-용매 부분은, 코팅 혼합물의 약 1 wt.%, 약 2 wt.%, 또는 약 3 wt.%와 같은, 약 0.5 wt.% 내지 약 10 wt.%를 포함할 수 있다. 고형분 중량 퍼센트는, 다른 두께를 갖는 코팅이 가능하도록 변화될 수 있다. 예를 들어, 더 높은 중량 퍼센트 코팅 혼합물은, 코팅 (120)의 더 두꺼운 층을 침착할 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 상대적으로 낮은 고형분 중량 퍼센트 코팅 혼합물은, 상대적으로 더 많은 양의 고분자를 함유하는 코팅 구체 예에 적합하고, 및 상대적으로 높은 고형분 중량 퍼센트 코팅 혼합물은, 상대적으로 더 많은 양의 금속 산화물 전구체를 함유하는 코팅 구체 예에 적합하다는 것을 발견하였다.
- [0037] 도 1 및 2를 다시 참조하면, 코팅 (120)은, 단일 침착 단계에 적용될 수 있고, 여기서 코팅 (120)은 단일 층을 포함한다. 침착은, 함침 공정 (submersion process)에 의해 이루어질 수 있거나, 또는 선택적으로, 코팅 (120)은, 분무 또는 기타 적절한 수단에 의해 적용될 수 있으며, 및 선택적으로 건조될 수 있다. 여기에 기재된 코팅 (120)에 적절한 침착 방법의 기재는, 발명의 명칭이 "Glass Articles with Low-Friction Coatings"인, 미국 특허 출원 제13/780,740호에서 확인될 수 있고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다. 부가적인 구체 예에서, 다수의 침착은 활용될 수 있다. 예를 들어, 다수의 코팅 전구체 침착은, 수행된 다음, 경화될 수 있거나, 또는 경화는, 각 침착 단계의 뒤에 일어날 수 있으며, 전구체의 제2 코팅은 경화된 층 상으로 적용된다.
- [0038] 코팅 혼합물의 침착 후에, 코팅 혼합물의 유기 용매의 적어도 일부는, 조절된 공기 흐름 또는 증가된 온도와 같은 활성 건조 단계(들) 또는 수동 건조에 의해 유리된다. 코팅된 유리 용기 (100)는 그 다음 열에 노출시켜 경

화될 수 있다. 여기서 기재된 바와 같이, "경화"는, 코팅 상에 물질을 전구체 물질로부터 중간물질 또는 최종 물질로 변화시키는 (보통 가열에 의한) 임의의 공정을 지칭한다. 예를 들어, 몇몇 구체 예는, 금속 산화물 전구체로부터 구성분을 유리시키고 및 금속 산화물을 형성하는 가열에 의한 경화를 활용한다. 여기서 기재된 바와 같은, 경화는, 고분자의 가교-결합, 또는 고분자의 중합을 포함할 필요가 없다. 예를 들어, 폴리이미드 및 금속 산화물 전구체를 포함하는 전구체 조성물은, 가열에 의해 경화되어, 금속 산화물 전구체로부터 약간의 질량을 유리시켜 금속 산화물을 형성할 수 있다. 이러한 경화는, 300℃에서 약 30분 이하 또는 300℃ 초과와 온도, 예컨대, 적어도 320℃, 340℃, 360℃, 380℃, 또는 400℃에서 코팅된 바이알을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 경화 조건은, 활용된 전구체 물질의 타입에 의존할 수 있다. 이론에 구애됨이 없이, 경화 단계는, 금속 산화물 전구체의 유기 구성분을 유리시켜, 티타니아, 알루미늄, 또는 지르코니아와 같은 금속 산화물을 형성하는 것으로 믿어진다. 부가적으로, 경화 단계는, 폴리아믹산을 이미드화시키는 것과 같이, 고분자 전구체를 부분적으로 또는 완전히 중합시킬 수 있다. 또한, 경화 단계는, 코팅 혼합물의 임의의 잔류 용매를 유리화시킨다. 이론에 구애됨이 없이, 적절한 고분자와 블렌딩된 금속 산화물 전구체는, 전가수분해 반응 (prehydrolysis reaction)에 대한 어떤 필요 없이, 코팅을 경화시켜 인 시츄 (in-situ)로 금속 산화물로 전환되는 것으로 믿어진다.

[0039] 유리 몸체 (102)에 적용된 코팅 (120)은, 약 100 μ m 이하, 약 10 μ m 이하, 약 8 μ m 이하, 약 6 μ m 이하, 약 4 μ m 이하, 약 3 μ m 이하, 약 2 μ m 이하, 또는 심지어 약 1 μ m 이하의 두께를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예들에서, 코팅 (120)의 두께는, 약 800nm 이하, 약 600nm 이하, 약 400nm 이하, 약 300nm 이하, 약 200nm 이하, 또는 심지어 약 100nm 이하의 두께일 수 있다. 다른 구체 예에서, 코팅 (120)은, 약 90nm 미만의 두께, 약 80nm 미만의 두께, 약 70nm 미만의 두께, 약 60nm 미만의 두께, 약 50nm 미만의 두께 또는 심지어 약 25nm 미만의 두께일 수 있다. 구체 예에서, 코팅 (120)은, 적어도 약 10nm, 적어도 약 15nm, 적어도 약 20nm, 적어도 약 25nm, 적어도 약 30nm, 적어도 약 35nm, 적어도 약 40nm, 또는 심지어 적어도 약 45nm의 두께를 가질 수 있다. 대표적인 구체 예는, 약 20nm 내지 약 50nm, 약 25nm 내지 약 45nm, 또는 약 30nm 내지 약 40nm의 두께를 가질 수 있다. 이론에 구애됨이 없이, 상대적으로 얇은 코팅 (즉, 20nm 미만)은, 유리를 적절하게 보호하지 못하여, 바이알-대-바이알 (vial-on-vial) 접촉 동안 유리 표면상에 체크 (checking)를 결과하는 것으로 믿어진다. 부가적으로, 상대적으로 얇은 코팅은, 발열원제거 공정에 견디지 못할 수도 있다. 한편, 상대적으로 두꺼운 코팅 (즉, 50nm 초과)은, 더 쉽게 손상될 수 있고 및 코팅 내에 마모 트랙 (wear tracks)은, 바이알-대-바이알 접촉시 나타날 수 있다. 상대적으로 두꺼운 코팅의 경우에서, 마모 트랙은, 유리에서가 아닌, 코팅에서 변형인 것으로 믿어지는 점에서 주목되어야 한다. 여기서 기재된 바와 같이, 마모 트랙은, 코팅 상에 마멸에 의해 유발된 가시적 트랙이며, 트랙 또는 자국을 남긴다. 몇몇 구체 예에서, 마모 트랙은, 유리 체크 및/또는 상대적으로 높은 마찰 계수 (예를 들어, 0.7 이상)를 나타낼 수 있다.

[0040] 몇몇 구체 예에서, 코팅 (120)은, 유리 몸체 (102)의 전체에 걸쳐 균일한 두께가 아닐 수 있다. 예를 들어, 코팅된 유리 용기 (100)는, 코팅 (120)을 형성하는 하나 이상의 코팅 용액으로 유리 몸체 (102)를 접촉시키는 공정에 기인하여, 몇몇 구역에서 더 두꺼운 코팅 (120)을 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 코팅 (120)은, 불균일한 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 코팅 두께는, 코팅된 유리 용기 (100)의 다른 영역에 걸쳐 변할 수 있으며, 이는 선택된 영역에서 보호를 증진시킬 수 있다.

[0041] 몇몇 구체 예에서, 코팅에서 폴리이미드와 같은, 고분자, 및 금속 산화물의 조합은, 코팅의 적어도 약 50 wt.%, 적어도 약 60 wt.%, 적어도 약 70 wt.%, 적어도 약 80 wt.%, 적어도 약 90 wt.%, 적어도 약 95 wt.%, 적어도 약 96 wt.%, 적어도 약 97 wt.%, 적어도 약 98 wt.%, 적어도 약 99 wt.%, 적어도 약 99.5 wt.%, 적어도 약 99.8 wt.%, 또는 심지어 적어도 약 99.9 wt.%를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 다른 구성분이 존재하지 않는 경우, 조합 코팅 (120)은, 금속 산화물 및 고분자의 조합으로 이루어질 수 있다.

[0042] 하나 이상의 구체 예에서, 코팅에서 하나 이상의 금속 산화물 조성물의 총량은, 경화 후에 약 20 wt.% 내지 약 95 wt.%일 수 있다. 예를 들어, 코팅에서 하나 이상의 금속 산화물 조성물의 총량은, 약 20 wt.% 내지 약 30 wt.%, 약 20 wt.% 내지 약 40 wt.%, 약 20 wt.% 내지 약 50 wt.%, 약 20 wt.% 내지 약 60 wt.%, 약 20 wt.% 내지 약 70 wt.%, 약 20 wt.% 내지 약 80 wt.%, 약 20 wt.% 약 90 wt.%, 약 30 wt.% 내지 약 95 wt.%, 약 40 wt.% 내지 약 95 wt.%, 약 50 wt.% 내지 약 95 wt.%, 약 60 wt.% 내지 95 wt.%, 70 wt.% 내지 95 wt.%, 약 80 wt.% 내지 95 wt.% 또는 90 wt.% 내지 95 wt.%일 수 있다.

[0043] 하나의 구체 예에서, 코팅에서 하나 이상의 고분자 조성물의 총량은, 경화 후 약 5 wt.% 내지 약 80 wt.%일 수 있다. 예를 들어, 코팅에서 하나 이상의 고분자 조성물의 총량은, 약 5 wt.% 내지 약 20 wt.%, 약 5 wt.% 내지 약 30 wt.%, 약 5 wt.% 내지 약 40 wt.%, 약 5 wt.% 내지 약 50 wt.%, 약 5 wt.% 내지 약 60 wt.%, 약 5 wt.% 내지 약 70 wt.%, 약 10 wt.% 내지 약 80 wt.%, 약 20 wt.% 내지 약 80 wt.%, 약 30 wt.% 내지 약 80 wt.%, 약

40 wt.% 내지 약 80 wt.%, 약 50 wt.% 내지 약 80 wt.%, 약 60 wt.% 내지 약 80 wt.%, 약 70 wt.% 내지 약 80 wt.%일 수 있다.

[0044] 하나 이상의 구체 예에서, 하나 이상의 금속 산화물 조성물 대 하나 이상의 고분자 조성물의 중량비는, 적어도 약 20:80, 적어도 약 25:75, 적어도 약 30:70, 적어도 약 35:65, 적어도 약 40:60, 적어도 약 45:55, 적어도 약 50:50, 적어도 약 55:45, 적어도 약 60:40, 적어도 약 65:35, 적어도 약 70:30, 적어도 약 75:25, 적어도 약 80:20, 적어도 약 85:15, 또는 심지어 적어도 약 90:10일 수 있다. 하나 이상의 금속 산화물 조성물 대 하나 이상의 고분자 조성물의 중량비는, 약 20:80 내지 약 95:5일 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 금속 산화물 조성물 대 하나 이상의 고분자 조성물의 중량비는, 약 25:75 내지 약 95:5, 약 30:70 내지 약 95:5, 약 35:65 내지 약 95:5, 약 40:60 내지 약 95:5, 약 45:55 내지 약 95:5, 약 50:50 내지 약 95:5, 약 55:45 내지 약 95:5, 약 60:40 내지 약 95:5, 약 65:35 내지 약 95:5, 약 70:30 내지 약 95:5, 약 75:25 내지 약 95:5, 약 80:20 내지 약 95:5, 약 85:15 내지 약 95:5, 약 90:10 내지 약 95:5, 약 20:80 내지 약 90:10, 약 20:80 내지 약 85:15, 약 20:80 내지 약 80:20, 약 20:80 내지 약 75:25, 약 20:80 내지 약 70:30, 약 20:80 내지 약 65:35, 약 20:80 내지 약 60:40, 약 20:80 내지 약 55:45, 약 20:80 내지 약 50:50, 약 20:80 내지 약 45:55, 약 20:80 내지 약 40:60, 약 20:80 내지 약 35:65, 약 20:80 내지 약 30:70, 약 20:80 내지 약 25:75일 수 있다.

[0045] 여기서 사용된 바와 같은, 제1 타입의 "하나 이상의" 성분 대 제2 타입의 "하나 이상의" 성분 (예를 들어, 고분자 및 금속 산화물)의 비는, 제1 타입의 성분의 총량 대 제2 타입의 성분의 총량의 비를 지칭한다. 예를 들어, 2개의 다른 금속 산화물 및 2개의 다른 고분자가 코팅에 포함되는 경우, 하나 이상의 금속 산화물 조성물 대 하나 이상의 고분자 조성물의 중량비는, 두 금속 산화물의 조합된 중량을 두 고분자의 조합된 중량에 의해 나눈 것과 동일할 것이다. 이 비는, 유리 용기에 적용된 바와 같은 전구체 성분 (전-경화) 또는 후-경화된 제품의 코팅에 적용될 수 있다.

[0046] 코팅 (120)이 적용될 수 있는, 약제 패키지의 유리 용기는, 다양한 다른 유리 조성물로부터 형성될 수 있다. 유리 제품의 특정 조성물은 특정 적용에 따라 선택될 수 있어, 유리가 원하는 세트의 물리적 특성을 갖는다. 하나 이상의 구체 예에 따르면, 유리는, 알칼리 보로실리케이트 유리와 같은, 화학적 내구성 및 저 열팽창을 나타내는 것으로 알려진 조성물일 수 있다. 또 다른 구체 예에 따르면, 유리는, ASTM 표준 E438-92에 따른 타입 I, 클래스 B 유리로부터 형성될 수 있다.

[0047] 유리 용기는, 약 $25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 내지 $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 열팽창계수를 갖는 유리 조성물로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 여기에 기재된 몇몇 구체 예에서, 유리 몸체 (102)는, 이온 교환에 의한 강화를 잘 받아들이는 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리 조성물로부터 형성된다. 이러한 조성물은, 일반적으로 SiO_2 , Al_2O_3 , 적어도 하나의 알칼리토 산화물, 및 Na_2O 및/또는 K_2O 와 같은, 하나 이상의 알칼리 산화물의 조합을 포함한다. 이들 구체 예 중 몇몇에서, 유리 조성물은, 붕소 및 붕소를 함유하는 화합물이 없을 수 있다. 몇몇 다른 구체 예에서, 유리 조성물은, 예를 들어, SnO_2 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , As_2O_3 , 또는 이와 유사한 것과 같은, 하나 이상의 부가적인 산화물을 최소량으로 더욱 포함할 수 있다. 이들 성분은, 청정제 (fining agents)로서 및/또는 유리 조성물의 화학적 내구성을 더욱 향상시키기 위해 첨가될 수 있다. 다른 구체 예에서, 유리 표면은, SnO_2 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , As_2O_3 , 또는 이와 유사한 것을 포함하는 금속 산화물 코팅을 포함할 수 있다.

[0048] 여기서 기재된 몇몇 구체 예에서, 유리 몸체 (102)는, 여기서, "이온-교환된 유리"로 지칭되는, 이온-교환 강화와 같은 것에 의해 강화된다. 예를 들어, 유리 몸체 (102)는, 약 300MPa 이상 또는 심지어 약 350MPa 이상의 압축 응력을 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 압축 응력은, 약 300MPa 내지 약 900MPa의 범위일 수 있다. 그러나, 몇몇 구체 예에서, 유리에서 압축 응력은, 300MPa 미만 또는 900MPa 초과일 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 몇몇 구체 예에서, 유리 몸체 (102)는, $20\mu\text{m}$ 이상의 층의 깊이를 가질 수 있다. 이들 구체 예 중 몇몇에서, 층의 깊이는, $50\mu\text{m}$ 초과 또는 심지어 $75\mu\text{m}$ 이상일 수 있다. 다른 구체 예에서, 층의 깊이는, $100\mu\text{m}$ 까지 또는 초과일 수 있다. 이온-교환 강화는, 약 350°C 내지 약 500°C 의 온도로 유지된 용융염 욕조에서 수행될 수 있다. 원하는 압축 응력을 달성하기 위해, (미코팅된) 유리 용기는, 약 30시간 미만 또는 심지어 약 20시간 미만 동안 염 욕조에 침지될 수 있다. 예를 들어, 하나의 구체 예에서, 유리 용기는, 8시간 동안 450°C 에서 100% KNO_3 염 욕조에 침지된다.

[0049] 하나의 특정한 대표적인 구체 예에서, 유리 몸체 (102)는, 코닝사에게 양도된, 2012년 10월 25일자에 발명의 명칭이 "Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability"로 출원된, 미국 특허출원 제

13/660894호에 기재된 이온 교환 가능한 유리 조성물로부터 형성될 수 있다.

- [0050] 그러나, 여기에 기재된 코팅된 유리 용기 (100)는, 이온 교환 가능한 유리 조성물 및 비-이온 교환 가능한 유리 조성물을, 제한 없이, 포함하는 다른 유리 조성물로부터 형성될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 몇몇 구체 예에서, 유리 용기는, 예를 들어, 쇼트 (Schott) 타입 1B 보로실리케이트 유리와 같은, 타입 1B 유리 조성물로 형성될 수 있다.
- [0051] 여기서 기재된 몇몇 구체 예에서, 유리 제품은, 이들의 내가수분해성 (hydrolytic resistance)에 기초한, USP (미국 약전), EP (유럽 약전), 및 JP (일본 약전)과 같은 규제 기관에 의해 기재된 약제 유리에 대한 기준을 충족시키는 유리 조성물로부터 형성될 수 있다. USP 660 및 EP 7에 의하면, 보로실리케이트 유리는 타입 I 기준을 충족하며, 및 비경구 패키징 (parenteral packaging)용으로 일상적으로 사용된다. 보로실리케이트 유리의 예로는, Corning® Pyrex® 7740, 7800 및 Wheaton 180, 200 및 400, Schott Duran, Schott Fiolax, KIMAX® N-51A, Gerresheimer GX-51 Flint 및 기타를 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 소다-라임 유리는, 타입 III 기준에 충족하며, 및 나중에 용액 또는 버퍼 (buffers)를 만들기 위해 용해되는 건조 분말의 패키징으로 받아들일 수 있다. 타입 III 유리는 또한 알칼리에 민감하지 않은 것으로 입증된 액상 제제를 패키징하는데 적합하다. 타입 III 소다 라임 유리의 예로는, Wheaton 800 및 900을 포함한다. 탈-알칼리화된 소다-라임 유리는, 더 높은 수준의 수산화나트륨 및 산화칼슘을 가지며, 및 타입 II 기준을 충족시킨다. 이들 유리들은, 타입 I 유리보다 침출에 대해 덜 내성이지만, 타입 III 유리보다는 더 내성이 있다. 타입 II 유리는, 이들의 반감기에 대해 pH 7 이하에서 살아남는 제품에 대해 사용될 수 있다. 예로는, 황화암모늄 처리된 소다 라임 유리를 포함한다. 이들 약제 유리는, 변화된 화학적 조성물을 가지며, 및 $20-85 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 선형 열팽창계수 (CTE)를 갖는다.
- [0052] 여기에 기재된 코팅된 유리 제품이 유리 용기인 경우, 코팅된 유리 용기 (100)의 유리 몸체 (102)는, 다양한 다른 형태를 취할 수 있다. 예를 들어, 여기에 기재된 유리 몸체는, 약제 조성물을 저장하기 위한 바이알, 앰플, 카트리지, 주사기 몸체 및/또는 임의의 다른 유리 용기와 같은 코팅된 유리 용기 (100)를 형성하는데 사용될 수 있다. 게다가, 코팅 전에 유리 용기를 화학적으로 강화시키는 능력은, 유리 용기의 기계적 내구성을 더욱 개선하는데 활용될 수 있다. 따라서, 적어도 하나의 구체 예에서, 유리 용기는, 코팅의 적용 전에 이온 교환 강화될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 선택적으로, 미국 특허 제7,201,965호에 기재된 바와 같은, 가열 템퍼링, 화염 연마 (flame polishing), 및 적층과 같은, 다른 강화 방법은, 코팅 전에 유리를 강화시키기 위해 사용될 수 있다.
- [0053] 코팅된 유리 용기의 다양한 특성 (즉, 마찰계수, 수평 압축 강도, 4-점 굽힘 강도)은, 코팅된 유리 용기가, 코팅된-대로 조건 (즉, 해당되는 경우, 경화 외에 임의의 다른 부가적인 처리 없는 코팅의 적용 후) 또는 세척, 동결건조, 발열원제거, 고압살균, 또는 이와 유사한 것을, 제한 없이, 포함하는 약제 충전 라인 상에서 수행된 처리와 유사하거나 또는 동일한 것과 같은, 하나 이상의 공정 처리 후에 있는 경우, 측정될 수 있다.
- [0054] 발열원제거는, 발열원이 물질로부터 제거되는 공정이다. 약제 패키지와 같은, 유리 제품의 발열원제거는, 샘플에 적용된 열 처리에 의해 수행될 수 있고, 여기서, 상기 샘플은 소정의 기간 동안 상승된 온도로 가열된다. 예를 들어, 발열원제거는, 20분, 30분, 40분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 12시간, 24시간, 48시간, 및 72시간을, 제한 없이, 포함하는, 약 30초 내지 약 72시간의 기간 동안 약 250°C 내지 약 380°C의 온도로 유리 용기를 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 열 처리 후에, 상기 유리 용기는, 실온으로 냉각된다. 제약 산업에서 흔히 사용되는 하나의 종래의 발열원제거 조건은, 약 30분 동안 약 250°C의 온도에서 열처리이다. 그러나, 더 높은 온도가 활용되는 경우, 열처리 시간은, 감소될 수 있는 것으로 고려된다. 여기서 기재된 바와 같은, 코팅된 유리 용기는, 소정의 기간 동안 상승된 온도에 노출될 수 있다. 여기서 기재된 상승된 온도 및 가열의 기간은, 유리 용기를 발열원을 제거하는 데 충분하거나 또는 충분하지 않을 수 있다. 그러나, 여기에 기재된 가열 온도 및 시간 중 몇몇은, 여기에 기재된 코팅된 유리 용기와 같은, 코팅된 유리 용기를 발열원을 제거하기에 충분한 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재된 바와 같은, 코팅된 유리 용기는, 약 250°C, 약 260°C, 약 270°C, 약 280°C, 약 290°C, 약 300°C, 약 310°C, 약 320°C, 약 330°C, 약 340°C, 약 350°C, 약 360°C, 약 370°C, 약 380°C, 약 390°C, 또는 약 400°C의 온도에 30분의 기간 동안 노출될 수 있다. 발열원제거 공정은, 30분 이외의 시간을 가질 수 있으며, 및 30분은, 예를 들어, 한정된 발열원제거 조건에 노출 후에 마찰 계수 시험과 같은, 비교 목적을 위해 발열원제거 온도와 함께 본 개시 동안에 사용되는 것으로 인식된다.
- [0055] 여기서 사용된 바와 같은, 동결건조 조건 (즉, 냉동 건조)은, 샘플이 단백질을 함유하는 액체로 채워진 다음, -100°C와 같은, 저온에서 냉동시킨 후, 진공 하에서 -15°C와 같은 온도에서 20시간과 같은 시간 동안 물의 승화

가 수반되는 공정을 지칭한다.

- [0056] 여기서 사용된 바와 같은, 고압살균 조건은, 100℃에서 10분과 같은 기간 동안 샘플을 스팀 퍼징한 후, 20분 체류 시간이 수반되는 조건을 지칭하고, 여기서 상기 샘플은 121℃에서 30분의 열 처리가 수반되는, 121℃ 환경에 노출된다.
- [0057] 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수 (μ)는, 동일한 유리 조성물로 형성된 미코팅된 유리 용기의 표면보다 더 낮은 마찰 계수를 가질 수 있다. 마찰 계수 (μ)는, 두 표면들 사이에 마찰의 정량적 측정이고, 및 표면 거칠기뿐만 아니라 온도 및 습도와 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 환경 조건을 포함하여 제1 및 제2표면들의 기계적 및 화학적 특성의 함수이다. 여기에 사용된 바와 같은, 코팅된 유리 용기 (100)에 대한 마찰 계수 측정은, (약 16.00mm 내지 약 17.00mm의 외부 직경을 갖는) 제1 유리 용기의 외부 표면과 제1 유리 용기와 실질적으로 동일한 제2 유리 용기의 외부 표면 사이에 마찰 계수로 보고되고, 여기서, 제1 및 제2 유리 용기는, (적용되는 경우) 동일한 몸체 및 동일한 코팅 조성물을 가지며 및 제조 이전, 제조 동안, 및 제조 후에 동일한 환경에 노출된다. 여기서 별도의 언급이 없는 한, 마찰 계수는, 여기에 기재된 바와 같은, 바이알-대-바이알 시험 지그에서 측정된 30N의 수직 하중으로 측정된 최대 마찰 계수를 지칭한다. 그러나, 특정 적용 하중에서 최대 마찰 계수를 나타내는 코팅된 유리 용기는, 보다 더 적은 하중에서 같거나 또는 더 우수한 (즉, 더 낮은) 최대 마찰 계수를 또한 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 코팅된 유리 용기가 50 N의 적용된 하중하에 0.5 이하의 최대 마찰 계수를 나타낸다면, 코팅된 유리 용기는 또한 25 N의 적용 하중하에서 0.5 이하의 최대 마찰 계수를 나타낼 것이다. 최대 마찰 계수를 측정하기 위해, 시험의 초기에 또는 그 근처에서 국소적 최대값은, 시험 초기에 또는 그 근처에서 이러한 최대값이 정적 마찰 계수를 나타내기 때문에, 배제된다. 여기에 구체 예에서 기재된 것과 같이, 마찰 계수는, 서로에 대한 용기의 속도가 약 0.67mm/s인 곳에서 측정된다.
- [0058] 여기에 기재된 구체 예에서, (코팅된 및 미코팅된 모두의) 유리 용기의 마찰 계수는 바이알-대-바이알 시험 지그로 측정된다. 시험 지그 (200)는, 도 3에 개략적으로 도시된다. 동일한 장치는 또한 지그 내에 위치된 두 개의 유리 용기들 사이에 마찰력을 측정하는 데 사용될 수 있다. 바이알-대-바이알 시험 지그 (200)는, 교차 형태 (즉, 서로에 수직)로 배열된 제1 클램프 (212) 및 제2 클램프 (222)를 포함한다. 제1 클램프 (212)는, 제1 베이스 (216)에 부착된 제1 고정 아암 (214)을 포함한다. 제1 고정 아암 (214)은, 제1 유리 용기 (210)에 부착되고 및 제1 클램프 (212)에 대해 고정된 상태로 제1 유리 용기 (210)를 유지한다. 유사하게, 제2 클램프 (222)는, 제2 베이스 (226)에 부착된 제2 고정 아암 (224)을 포함한다. 제2 고정 아암 (224)은, 제2 유리 용기 (220)에 부착되고 및 상기 제2 클램프 (222)에 대해 고정 상태로 유지된다. 제1 유리 용기 (210)의 장축 및 제2 유리 용기 (220)의 장축이 서로에 대해 약 90° 각도로 및 x-y축에 의해 한정된 수평적 평면상에 위치되도록, 제1 유리 용기 (210)는, 제1 클램프 (212) 상에 위치되고, 및 제2 유리 용기 (220)는, 제2 클램프 (222)에 위치된다.
- [0059] 제1 유리 용기 (210)는, 접촉 지점 (230)에서 제2 유리 용기 (220)와 접촉하여 위치된다. 수직력은 x-y 축에 의해 한정된 수평면에 직각인 방향으로 적용된다. 수직력은, 정지된 제1 클램프 (212) 상에서 제2 클램프 (222)에 적용된 정적 중량 (static weight) 또는 기타 힘에 의해 적용될 수 있다. 예를 들어, 중량은, 제2 베이스 (226) 상에 위치될 수 있고, 및 제1 베이스 (216)는 안정한 표면에 놓일 수 있고, 따라서 접촉 지점 (230)에서 제1 유리 용기 (210)와 제2 유리 용기 (220) 사이에 측정 가능한 힘을 유도한다, 선택적으로, 힘은, UMT (universal mechanical tester) 기계와 같은, 기계적 장치로 적용될 수 있다.
- [0060] 제1 클램프 (212) 또는 제2 클램프 (222)는, 제1 유리 용기 (210) 및 제2 유리 용기 (220)의 장축과 45° 각도의 방향으로 상대에 대해 이동될 수 있다. 예를 들어, 제1 클램프 (212)는, 고정 상태로 유지될 수 있고, 및 제2 클램프 (222)는 이동될 수 있어, 제2 유리 용기 (220)는 x-축 방향으로 제1 유리 용기 (210)를 가로질러 이동한다. 유사한 설정은, RL De Rosa 등의, "Scratch Resistant Polyimide Coatings for Alumino Silicate Glass surfaces" in The Journal of Adhesion, 78: 113-127, 2002에 기재되어 있다. 마찰 계수를 측정하기 위해, 제2 클램프 (222)를 이동시키기 위해 요구된 힘 및 제1 및 제2 유리 용기 (210, 220)에 적용된 수직력은, 로드 셀 (load cells)로 측정되고, 및 마찰 계수는, 마찰력 및 수직력의 지수 (quotient)로 계산된다. 지그는, 25℃ 및 50% 상대 습도의 환경에서 작동된다.
- [0061] 여기에 기재된 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부는, 전술한 바이알-대-바이알 지그로 결정된 바와 같이, 유사-코팅된 유리 용기에 대해 약 0.7 이하의 마찰 계수를 갖는다. 다른 구체 예에서, 마찰 계수는, 약 0.6 이하, 또는 심지어 약 0.5 이하일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부는, 약 0.4 이하 또는 심지어 약 0.3 이하의 마찰 계수를 갖는다. 약 0.7 이하의 마찰 계수를 갖는 코팅된 유리 용기는, 일반적으로 마찰 손상에 대해 개선된 내성을 나타내며, 그 결과, 개선된 기계적 특성을 갖는다. 예를

들어, (코팅이 없는) 종래 유리 용기는, 0.7 초과의 마찰 계수를 가질 수 있다.

[0062] 여기에 기재된 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 동일한 유리 조성물로 형성된 미코팅된 유리 용기의 표면의 마찰 계수보다 적어도 20% 적다. 예를 들어, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 동일한 유리 조성물로부터 형성된 미코팅된 유리 용기의 표면의 마찰계수보다 적어도 20% 미만, 적어도 25% 미만, 적어도 30% 미만, 적어도 40% 미만, 또는 심지어 적어도 50% 미만일 수 있다.

[0063] 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부는, 약 250℃, 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃, 또는 약 400℃의 온도에서 30분의 기간 동안, 노출 후에 약 0.7 이하의 마찰 계수를 가질 수 있다. 다른 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부는, 약 250℃, 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃, 또는 약 400℃에서 30분의 기간 동안 노출 후에 약 0.7 이하 (즉, 약 0.6 이하, 약 0.5 이하, 약 0.4 이하, 또는 심지어 약 0.3 이하)의 마찰 계수를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 약 250℃ (또는 약 260℃)의 온도에 30분 동안 노출 후에 약 30%를 초과하는 정도로 증가되지 않을 수 있다. 다른 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 약 250℃, 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃, 또는 약 400℃의 온도에서 30분의 기간 동안, 노출 후에 약 30%를 초과하지 정도로 증가되지 않을 수 있다 (즉, 약 25%, 약 20%, 약 15% 또는 심지어 약 10%). 다른 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 약 250℃, 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃ 또는 약 400℃의 온도에서 30분의 기간 동안, 노출 후에 약 0.5를 초과하지 정도로 증가되지 않을 수 있다 (즉, 약 0.45, 약 0.4, 약 0.35, 약 0.3, 약 0.25, 약 0.2, 약 0.15, 약 0.1, 또는 심지어 약 0.05). 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 약 250℃, 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃, 또는 약 400℃ 온도에서 30분의 기간 동안, 노출 후에 전혀 증가되지 않을 수 있다.

[0064] 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부는, 약 70℃의 온도에서 10분 동안 수 욕조에 함침된 후에 약 0.7 이하의 마찰 계수를 가질 수 있다. 다른 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부는, 약 70℃ 온도에서 5분, 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 또는 심지어 1시간 동안 수 욕조에서 함침 후에 약 0.7 이하 (즉, 약 0.6 이하, 약 0.5 이하, 약 0.4 이하, 또는 심지어 약 0.3 이하)의 마찰 계수를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 약 70℃의 온도에서 10분 동안 수 욕조에 함침한 후에 약 30%를 초과하는 정도로 증가되지 않을 수 있다. 다른 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 약 70℃의 온도에서 5분, 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 또는 심지어 1시간 동안 수 욕조에 함침된 후에 약 30%를 초과하는 정도로 증가되지 않을 수 있다 (즉, 약 25%, 약 20%, 약 15%, 또는 심지어 약 10%). 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 약 70℃의 온도에서 5분, 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 또는 심지어 1시간 동안 수 욕조에서 침지된 후에 전혀 증가되지 않을 수 있다.

[0065] 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부는, 동결건조 조건에 노출 후에, 약 0.7 이하의 마찰 계수를 가질 수 있다. 다른 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부는, 동결건조 조건에 노출 후에 약 0.7 이하 (즉, 약 0.6 이하, 약 0.5 이하, 약 0.4 이하, 또는 심지어 약 0.3 이하)의 마찰 계수를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 동결건조 조건에 노출 후에 약 30%를 초과하는 정도로 증가되지 않을 수 있다. 다른 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 동결건조 조건에 노출 후에 약 30%를 초과하는 정도로 증가되지 않을 수 있다 (즉, 약 25%, 약 20%, 약 15% 또는 심지어 약 10%). 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 동결건조 조건에 노출 후에 전혀 증가되지 않을 수 있다.

[0066] 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 코팅 용기의 일부는, 고압살균 조건에 노출 후에 약 0.7 이하의 마찰 계수를 가질 수 있다. 다른 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부는, 고압살균 조건에 노출 후에 약 0.7 이하 (즉, 약 0.6 이하, 약 0.5 이하, 약 0.4 이하, 또는 심지어 약 0.3 이하)의 마찰 계수를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기 일부의 마찰 계수는, 고압살균 조건에 노출 후에 약 30%를 초과하는 정도로 증가되지 않을 수 있다. 다른 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기의 일부의 마찰 계수는, 고압살균 조건에 노출 후에 약 30%를 초과하는 정도로 증가되지 않을 수 있다 (즉, 약 25%, 약 20%, 약 15% 또는 심지어 약 10%). 몇몇 구체 예에서, 코팅으로 코팅된 유리 용기 일부의 마찰 계수는, 고압살균 조건에 노출

후에 전혀 증가되지 않을 수 있다.

[0067] 여기에 기재된 코팅된 유리 용기는, 수평 압축 강도를 갖는다. 여기에 기재된 바와 같은, 수평 압축 강도는, 유리 용기의 장축에 평행하게 배향된 2개의 평행한 플레이트들 (platens) 사이에 코팅된 유리 용기 (100)를 수평으로 위치시켜 측정된다. 기계적 하중은 그 다음 유리 용기의 장축에 수직인 방향으로 플레이트를 이용하여 코팅된 유리 용기 (100)에 적용된다. 플레이트에 놓기 전에, 유리 용기는 2인치 테이프로 감싸지고, 및 돌출부는 절단되거나 또는 용기의 버팀 주위에서 접혀진다. 용기는 그 다음 표본 주위에 꺾쇠로 고정된 색인 카드 내에 배치된다. 바이알 압축을 위한 하중 속도는, 0.5 in/min이고, 이는 플레이트가 0.5 in/min의 속도로 서로를 향해 이동하는 것을 의미한다. 수평 압축 강도는, $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 및 $50\% \pm 5\%$ 상대 습도에서 측정된다. 몇몇 구체 예에서, 약제 충전 라인 조건을 시뮬레이션하기 위해 발열원 제거 후에 1시간 내에서 (및 24시간 이하로) 수평 압축 시험을 수행하는 것이 바람직하다. 수평 압축 강도는, 파괴시 하중의 측정이며, 및 수평 압축 강도의 측정은, 선택된 수직 압축 하중에서 파괴 확률로 제공될 수 있다. 여기서 사용된 바와 같은, 파괴는, 유리 용기가 수평 압축 하에서 샘플의 적어도 50%가 파열하는 경우, 발생한다. 따라서, 수평 압축은, 샘플의 균에 대해 제공된다. 몇몇 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 미코팅된 바이알보다 적어도 10%, 20%, 또는 30%를 초과하는 수평 압축 강도를 가질 수 있다.

[0068] 도 1 및 3을 참조하면, 수평 압축 강도 측정은 또한 마멸된 유리 용기에 대해 수행될 수 있다. 구체적으로, 시험 지그 (200)의 작동은, 코팅된 유리 용기 (100)의 강도를 약화시키는 표면 스크래치 또는 마모와 같은, 코팅된 유리 용기 외부 표면 (122) 상에 손상을 생성할 수 있다. 유리 용기는, 그 다음 전술된 수평 압축 절차에 적용되고, 여기서, 용기는 스크래치 지점이 플레이트에 평행하게 외부를 향하도록 두 개의 플레이트들 사이에 놓인다. 스크래치는, 바이알-대-바이알 지그 및 스크래치 길이에 의해 적용된 선택된 수직 압력을 특징으로 할 수 있다. 별도의 언급이 없는 한, 수평 압축 절차를 위해 마멸된 유리 용기에 대한 스크래치는, 30 N의 수직 하중에 의해 생성된 20mm의 스크래치 길이를 특징으로 한다. 플레이트에 대하여 90° 의 각도, $\pm 5^{\circ}$ 로 스크래치를 갖는 것이 바람직할 수 있다.

[0069] 코팅된 유리 용기는, 열처리 후에 수평 압축 강도에 대해 평가될 수 있다. 열처리는, 약 250°C , 약 260°C , 약 270°C , 약 280°C , 약 290°C , 약 300°C , 약 310°C , 약 320°C , 약 330°C , 약 340°C , 약 350°C , 약 360°C , 약 370°C , 약 380°C , 약 390°C , 또는 약 400°C 의 온도에서 30분의 기간 동안, 노출될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 코팅된 유리 용기의 수평 압축 강도는, 전술된 바와 같은, 열처리에 노출된 후, 및 그 다음 전술된 바와 같이, 마멸된 후에, 약 20%, 30% 또는 심지어 40%를 초과하는 만큼 감소되지 않는다. 하나의 구체 예에서, 코팅된 유리 용기의 수평 압축 강도는, 약 250°C , 약 260°C , 약 270°C , 약 280°C , 약 290°C , 약 300°C , 약 310°C , 약 320°C , 약 330°C , 약 340°C , 약 350°C , 약 360°C , 약 370°C , 약 380°C , 약 390°C , 또는 약 400°C 에서 약 30분의 기간 동안 열 처리에 노출된 다음, 마멸된 후에, 약 20%를 초과하는 만큼 감소되지 않는다.

[0070] 여기에 기재된 코팅된 유리 제품은, 적어도 250°C (또는 260°C , 또는 280°C , 또는 300°C)의 온도로 30분의 기간 동안 가열한 후에 열적으로 안정할 수 있다. 여기에 사용된 바와 같은, 문구 "열적으로 안정한"은, 노출 후에, 코팅된 유리 제품의 기계적 특성, 구체적으로, 마찰 계수 및 수평 압축 강도가, 가능하면 오직 최소로 영향을 받도록, 유리 제품에 적용된 코팅이 상승된 온도에 노출 후에 유리 제품의 표면에 실질적으로 손상되지 않는 상태를 유지하는 것을 의미한다. 이것은, 코팅이 상승된 온도 노출 후에 유리의 표면에 부착된 채로 남아 있고 및 유리 제품이 마모, 충격 및 이와 유사한 것과 같은 기계적 상해로부터 계속 보호되는 것을 나타낸다.

[0071] 여기에 기재된 구체 예에서, 코팅된 유리 제품은, 코팅된 유리 제품이 명시된 온도로 가열하고 및 명시된 시간 동안 그 온도로 유지된 후에 표준 마찰 계수 및 표준 수평 압축 강도 모두를 충족한다면 열적으로 안정할 것으로 고려된다. 표준 마찰 계수가 충족되는지 결정하기 위해, 제1 코팅된 유리 제품의 마찰 계수는, 도 3에 도시된 시험 지그 및 30 N 적용 하중을 사용하여 수신했-대로의 상태에서 (즉, 임의의 열적 노출 전에) 결정된다. 제2 코팅된 유리 제품 (즉, 제1 코팅된 유리 제품과 동일한 유리 조성물 및 동일한 코팅 조성물을 갖는 유리 제품)은, 규정된 조건하에서 열적으로 노출되고 및 실온까지 냉각된다. 이후, 제2 유리 제품의 마찰 계수는, 30 N 적용 하중으로 코팅된 유리 제품을 마멸시키기 위해, 도 3에 도시된 시험 지그를 사용하여 결정되어, 대략 20mm의 길이를 갖는 마모 (즉, "스크래치")를 결과한다. 제2 코팅된 유리 제품의 마찰 계수가 0.7 미만이고 및 마멸된 구역에서 제2 유리 제품의 유리 표면이 임의의 관찰 가능한 손상을 갖지 않으면, 그 다음 표준 마찰 계수는, 코팅의 열 안정성을 결정하는 목적을 충족시킨다. 여기서 사용된 바와 같은, 용어 "관찰 가능한 손상"은, 유리 제품의 마멸된 구역에서 유리의 표면이 LED 또는 할로겐 광원으로 100배의 배율로 Nomarski 또는 차등 간섭 대비 (differential interference contrast: DIC) 분광 현미경으로 관찰된 경우 마멸된 구역의 0.5 cm의 길이당 6개 미만의 유리 체킹을 함유하는 것을 의미한다. 유리 체크 또는 유리 체킹에 대한 표준 정의는, GIST D.

Quinn, "NIST Recommended Practice Guide: Fractography of Ceramics and Glasses," NIST special publication 960-17 (2006)에 기재되어 있다.

[0072] 수평 압축 강도 표준이 충족된 것을 결정하기 위해, 제1 코팅된 유리 제품은 도 3에 도시된 시험 지그에서 30 N 하중하에서 마멸되어 20mm 스크래치를 형성한다. 제1 코팅된 유리 제품은, 그 다음, 여기에 기재된 바와 같은, 수평 압축 시험에 적용되고, 및 제1 코팅된 유리 제품의 보유 강도는 결정된다. 제2 코팅된 유리 제품 (즉, 제1 코팅된 유리 제품과 동일한 유리 조성물 및 동일한 코팅 조성물을 갖는 유리 제품)은, 규정된 조건하에서 열적으로 노출되고, 및 실온으로 냉각된다. 이후, 제2 코팅된 유리 제품은, 30 N 하중하에서, 도 3에 도시된 시험 지그에서 마멸된다. 제2 코팅된 유리 제품은 그 다음, 여기에 기재된 바와 같은, 수평 압축 시험에 적용되고, 및 제2 코팅된 유리 제품의 보유 강도는 결정된다. 제2 코팅된 유리 제품의 보유 강도가 제1 코팅된 유리 제품에 비해 약 20%를 초과하는 정도로 감소되지 않는다면 (즉, 파괴에 대한 하중이 20%를 초과하는 정도로 감소하지 않음), 그 다음 표준 수평 압축 강도는, 코팅의 열 안정성을 결정하는 목적에 충족된다.

[0073] 코팅된 유리 용기는, 표준 마찰 계수 및 표준 수평 압축 강도가 적어도 약 30분의 기간 동안 적어도 약 250℃ (또는 260℃ 또는 280℃)의 온도에 코팅된 유리 용기를 노출 후에 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려된다 (즉, 코팅된 유리 용기는 적어도 약 250℃ (또는 260℃ 또는 280℃)의 온도에서 약 30분의 기간 동안 열적으로 안정하다). 열 안정성은, 또한 약 250℃ (또는 260℃ 또는 280℃)로부터 약 400℃까지의 온도에서 평가될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 만약 표준이 적어도 약 270℃ 또는 심지어 약 280℃의 온도에서 약 30분의 기간 동안 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다. 또 다른 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 표준이 적어도 약 290℃ 또는 심지어 약 300℃의 온도에서 약 30분의 기간 동안 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다. 또 다른 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 만약 표준이 적어도 약 310℃ 또는 심지어 약 320℃의 온도에서 약 30분의 기간 동안 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다. 다른 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 만약 표준이 적어도 약 330℃ 또는 심지어 약 340℃의 온도에서 약 30분의 기간 동안 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다. 또 다른 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 만약 표준이 적어도 약 350℃ 또는 심지어 약 360℃의 온도에서 약 30분의 기간 동안 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다. 몇몇 다른 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 만약 표준이 적어도 약 370℃ 또는 심지어 약 380℃의 온도에서 약 30분의 기간 동안 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다. 여전히 다른 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 만약 표준이 적어도 약 390℃ 또는 심지어 약 400℃의 온도에서 약 30분의 기간 동안 충족된다면, 열적으로 안정한 것으로 고려될 것이다.

[0074] 여기 기재된 코팅된 유리 용기는, 또한 온도 범위에 걸쳐 열적으로 안정할 수 있는데, 이는 코팅된 유리 용기가 상기 범위 내에 각 온도에서 표준 마찰 계수 및 표준 수평 압축 강도를 충족시켜 열적으로 안정하다는 것을 의미한다. 예를 들어, 여기에 기재된 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 적어도 약 250℃ (또는 260℃ 또는 280℃)로부터 약 400℃ 이하의 온도까지 열적으로 안정할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 적어도 약 250℃ (또는 260℃ 또는 280℃) 내지 약 350℃의 범위에서 열적으로 안정할 수 있다. 몇몇 다른 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 적어도 약 280℃로부터 약 350℃ 이하의 온도까지 열적으로 안정할 수 있다. 다른 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 적어도 약 290℃ 내지 약 340℃에서 열적으로 안정할 수 있다. 또 다른 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 적어도 약 300℃ 내지 약 380℃의 온도 범위에서 열적으로 안정할 수 있다. 또 다른 구체 예에서, 코팅된 유리 용기는, 적어도 약 320℃ 내지 약 360℃의 온도 범위에서 열적으로 안정할 수 있다.

[0075] 여기에 기재된 코팅된 유리 용기는, 4점 굽힘 강도를 갖는다. 유리 용기의 4점 굽힘 강도를 측정하기 위해, 코팅된 유리 용기 (100)에 대한 전구물질인 유리 튜브는 측정을 위해 활용된다. 유리 튜브는, 유리 용기와 동일한 직경을 갖지만, 유리 용기 베이스 또는 유리 용기 마우스를 포함하지 않는다 (즉, 튜브를 유리 용기로 형성하기 전). 유리 튜브는, 그 다음 4점 굽힘 응력 시험에 적용되어 기계적 파괴를 유도한다. 시험은, 9" 정도 이격된 외부 접점 부재 및 10mm/min의 로딩 속도로 3" 정도로 이격된 내부 접점 부재로 50% 상대 습도에서 수행된다.

[0076] 4점 굽힘 응력 측정은, 또한 코팅된 및 마멸된 튜브에 대해 수행될 수 있다. 시험 지그 (200)의 작동은, 마멸된 바이알의 수평 압축 강도의 측정에 기재된 바와 같이, 튜브의 강도를 약화시키는 표면 스크래치와 같은 튜브 표면에 대해 마모를 생성할 수 있다. 유리 튜브는 그 다음 4점 굽힘 응력 시험에 적용되어 기계적 파괴를 유도한다. 시험은, 25℃ 및 50% 상대 습도에서 9" 정도로 이격된 외부 프로브 및 10mm/min의 로딩 속도로 3" 정도로 이격된 내부 접촉 부재를 사용하여 수행되면서, 튜브는 스크래치가 시험 동안 장력하에 놓이도록 위치된다.

[0077] 몇몇 구체 예에서, 마모 후에 코팅을 갖는 유리 튜브의 4점 굽힘 강도는, 동일한 조건하에서 마멸된 미코팅된

유리 튜브보다 평균적으로 적어도 10%, 20%, 또는 심지어 50% 더 높은 기계적 강도를 나타낸다.

- [0078] 몇몇 구체 예에서, 코팅된 유리 용기 (100)가 30 N 수직력으로 동일한 유리 용기에 의해 마멸된 후에, 코팅된 유리 용기 (100)의 마멸된 구역의 마찰 계수는, 동일한 스팟에서 30 N 수직력으로 동일한 유리 용기에 의해 또 다른 마모 후에 약 20%를 초과하는 정도로 증가되지 않거나, 또는 전혀 증가되지 않는다. 다른 구체 예에서, 코팅된 유리 용기 (100)가 30 N 수직력으로 동일한 유리 용기에 의해 마멸된 후에, 코팅된 유리 용기 (100)의 마멸된 구역의 마찰 계수는, 동일한 스팟에서 30 N 수직력으로 동일한 유리 용기에 의해 또 다른 마모 후에 약 15% 초과 또는 심지어 10%를 초과하는 정도로 증가되지 않거나, 또는 전혀 증가되지 않는다. 그러나, 코팅된 유리 용기 (100)의 모든 구체 예가 이러한 특성을 나타내는 것이 필수적인 것은 아니다.
- [0079] 코팅된 용기의 투명도 및 색상은, 분광계를 사용하여 400-700nm의 파장의 범위 내에서 용기의 광 투과를 측정하여 평가될 수 있다. 측정은, 광 빔이 용기 벽에 수직으로 향하고, 빔이 코팅을 통해 두 번, 먼저 용기에 진입할 때 및 그 다음 용기를 빠져나올 때, 통과하도록 수행된다. 몇몇 구체 예에서, 코팅된 유리 용기를 통한 광 투과는, 약 400nm 내지 약 700nm 파장에 대해 (용기의 두 개의 벽을 통해 통과하는) 미코팅된 유리 용기를 통한 광 투과의 약 55% 이상일 수 있다. 여기에 기재된 바와 같이, 광 투과는, 여기에 기재된 열 처리와 같은, 열 처리 전 또는 열 처리 후에 측정될 수 있다. 예를 들어, 약 400nm 내지 약 700nm의 각 파장에 대해, 광 투과는, 미코팅된 유리 용기를 통한 광 투과의 약 55% 이상일 수 있다. 다른 구체 예에서, 코팅된 유리 용기를 통한 광 투과는, 약 400nm 내지 약 700nm 파장에 대해 미코팅된 유리 용기를 통한 광 투과의 약 55%, 약 60%, 약 65%, 약 70%, 약 75%, 약 80%, 또는 심지어 약 90% 이상이다.
- [0080] 여기서 기재된 바와 같은, 광 투과는, 여기에 기재된 열 처리와 같은, 환경 처리 전, 또는 환경 처리 후에 측정될 수 있다. 예를 들어, 30분의 기간 동안, 약 250℃, 약 260℃, 약 270℃, 약 280℃, 약 290℃, 약 300℃, 약 310℃, 약 320℃, 약 330℃, 약 340℃, 약 350℃, 약 360℃, 약 370℃, 약 380℃, 약 390℃, 또는 약 400℃의 열 처리 후에, 또는 동결건조 조건에 노출 후에, 또는 고압살균 조건에 노출 후에, 코팅된 유리 용기를 통한 광 투과는, 약 400nm 내지 약 700nm 파장에 대해 미코팅된 유리 용기를 통한 광 투과의 약 55%, 약 60%, 약 65%, 약 70%, 약 75%, 약 80%, 또는 심지어 약 90% 이상이다.
- [0081] 열처리에 노출시켜 야기된 황변은, 여기에 제공된 실시 예로 논의된, 도 13에 나타난 바와 같은, CEI 1931 색 공간에 따라 x 및 y 좌표에 의해 측정될 수 있다. 발열원제거 조건 후에 x 및 y 좌표에서 변화는, 코팅된 유리 제품의 황변을 증명할 수 있다.
- [0082] 몇몇 구체 예에서, 코팅된 유리 용기 (100)는, 임의의 각도에서 볼 때 육안으로 무색 및 투명으로 인식될 수 있다. 몇몇 다른 구체 예에서, 코팅 (120)은, 코팅 (120)이 착색된 고분자를 포함하는 경우와 같이, 인지 가능한 색조를 가질 수 있다.
- [0083] 몇몇 구체 예에서, 코팅된 유리 용기 (100)는, 접착성 라벨을 수신할 수 있는 코팅 (120)을 가질 수 있다. 즉, 코팅된 유리 용기 (100)는, 접착성 라벨이 견고하게 부착되도록 코팅 표면에 접착성 라벨을 받아들일 수 있다. 그러나, 접착성 라벨의 부착 능력은, 여기에 기재된 코팅된 유리 용기 (100)의 모든 구체 예에 대한 필요조건이 아니다.
- [0084] 실시 예
- [0085] 코팅을 갖는 유리 용기의 다양한 구체 예는, 하기 실시 예에 의해 더욱 명확해질 것이다. 실시 예들은, 본질적으로 예시적인 것이고, 및 본 개시의 주제를 제한하는 것으로 이해되지 않아야 한다.
- [0086] 실시 예 1
- [0087] 유리 바이알은, 디이소프로폭사이드 비스 아세틸아세토네이트 및 6FDA-4-BDAF 폴리이미드를 포함하는 코팅 혼합물로 이들의 외부 표면에 코팅되어 TiO₂ 및 폴리이미드를 포함하는 고휘 코팅을 형성한다. 티타늄 디이소프로폭사이드 비스 아세틸아세토네이트 대 6FDA-4-BDAF 폴리이미드의 중량비는, 다른 샘플들에서 변화된다.
- [0088] 먼저, 유리 바이알은, 발명의 명칭이 "Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability"인, 미국 특허출원 제13/660,394호의 표 1에서 "조성물 E"의 유리 조성물로부터 형성된다. 유리 바이알은 나중에, 미국 특허출원 제13/660,394호에 기재된 바와 같이, 코팅의 적용 전에 이온-교환 강화된다. 바이알은 약 16.00 mm의 외부 직경을 가졌다.
- [0089] 코팅 혼합물을 제조하기 위하여, TYZOR AA (ref. 325252로서 SIGMA ALDRICH로부터 상업적으로 이용 가능한,

IPA 내에 티타늄 디이소프로폭사이드 비스 아세틸아세토네이트 75 wt.% 용액) 및 LARC-CP1 (ref. LARC-CP1로서 NEXOLVE로부터 상업적으로 이용 가능한 6FDA-4-BDAF 폴리이미드)의 일부는, 플라스틱 용기에서 측량되고, 및 용액은, (ref. 484431로 SIGMA ALDRICH로부터 DOWANOL™ PMA 용매로서 상업적으로 이용 가능한) 100mL까지 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트의 첨가에 의해 형성된다. 용기는, 밀폐되고 및 6FDA-4-BDAF 폴리이미드의 완전히 용해까지 교반 하에 놓아둔다.

[0090] 코팅될 바이알은, 탈-이온수로 세척되고, 질소로 불어 건조시킨 다음, 및 코팅 전에 15초 동안 산소 플라즈마에 노출시켜 최종적으로 세정된다. 그 다음, 바이알은, 전술한 TYZOR AA 및 LARC-CP1 폴리이미드 혼합물 용액으로 딥-코팅된다. 인출 속도는 60cm/min으로 고정되어, 약 30nm 내지 40nm의 건조 코팅 두께를 달성한다. 그 후, 코팅된 바이알은, 예열된 가열로에 360℃에서 15분 동안 이들을 놓아두어 경화된다.

[0091] 코팅 혼합물에 포함된 TYZOR AA 및 LARC-CP1 폴리이미드의 비는 샘플에 따라 변화된다. 코팅 혼합물에서 고형분 (TYZOR AA 및 LARC-CP1 폴리이미드)의 중량 퍼센트는, 1 wt.%, 2 wt.% 또는 3 wt.%이고, 여기서, TYZOR AA 대 LARC-CP1의 더 낮은 비율을 갖는 샘플은, 1 wt.%의 코팅 혼합물을 갖고 및 TYZOR AA 대 LARC-CP1의 큰 비는, 3 wt.%의 코팅 혼합물을 갖는다. 예를 들어, 2 wt.%의 코팅 혼합물을 갖는 TYZOR AA 대 LARC-CP1 폴리이미드의 90:10 중량비를 형성하기 위해, 2.4 g의 TYZOR AA 및 0.2 g의 LARC-CP1 폴리이미드는 조합되고, 및 그 다음 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트는 용액 100mL를 만들기 위해 첨가된다. 본 실시 예에서, 2.4 g의 TYZOR AAIPA는 첨가되는데, 이는 이것이 IPA 내에 티타늄 디이소프로폭사이드 비스 아세틸아세토네이트의 75 wt.% 용액을 함유하기 때문에 (TYZOR AA 1.8 g의 실제 고형분 성분을 만든다는) 점에 주목해야 한다. 따라서, 고형분 (비-용매)의 총 중량은, 2.0g이다. 3 wt.% 고형분을 갖는 98/2 샘플의 경우, 3.92g TYZOR AA 및 0.06g LARC-CP1은, 100mL 코팅 혼합물에 포함된다. 1 wt% 고형분을 갖는 50/50 샘플의 경우, 0.66g의 TYZOR AA 및 0.5g의 LARC-CP1은, 100mL 코팅 혼합물에 포함된다. 코팅된 바이알의 샘플은, 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 95/5, 97/3, 98/2, 99/1, 99.5/0.5, 및 100/0의 TYZOR AA 대 LARC-CP1 폴리이미드의 중량비를 갖도록 제조된다. 코팅에 TiO_2 중량 분율 (weight fraction)은, 경화 동안에 분해되고 추출되는 TYZOR AA 내에 티타늄 디이소프로폭사이드 비스 아세틸아세토네이트의 일부 (코팅에서 남은 TiO_2 에 기여하지 않은 TYZOR AA의 일부)를 고려하고 및 코팅 혼합물에서 TYZOR AA 및 LARC-CP1 폴리이미드의 중량에 기초하여 결정된다. 예를 들어, 티타늄 디이소프로폭사이드 비스 아세틸아세토네이트의 완전한 전환은, TiO_2 로 전환되는 것으로 추정된다 (티타늄 디이소프로폭사이드 비스 아세틸아세토네이트 전구체 반응물과 TiO_2 생성물 사이에 1:1 몰 비). 각 샘플에 대한 TiO_2 부피 분율은, 비결정질 티타니아 및 LARC-CP1 폴리이미드의 밀도를 사용하여 중량 분율로부터 계산되며, 이는 각각 3.75 g/cm³ 및 1.54 g/cm³이다. 예를 들어, 90/10 샘플은, 66.4 wt.%의 TiO_2 및 44.8 vol.%의 TiO_2 를 함유하는 코팅을 갖는다. 실시 예 1에서 제조된 각 샘플의 TiO_2 중량 분율 및 TiO_2 부피 분율은, 표 1에 나타낸다.

[0092] 실시 예 1에 따라 제조된 각각의 샘플은, 30 N의 하중으로, 도 3의 시험 지그를 활용하는 본 개시에 기재된 방법과 일치하는 공정에 의해 COF에 대해 시험된다. COF 시험은 경화된 대로의 샘플에 대해, 320℃에서 5시간 동안 열처리한 후, 및 335℃에서 16시간 동안 열처리한 후에, 수행된다. 실시 예들을 통하여, 5시간 동안 320℃의 열 처리 또는 16시간 동안 335℃의 열처리하는, 가열에 의한 발열원제거의 구체 예를 대표한다. 표 1은, 경화 후 또는 전술된 발열원제거 조건 이후에 실시 예 1의 코팅된 바이알 각 샘플에 대한 평균 COF 및 최대 COF를 나타낸다. 발열원제거된 바이알은, 또한 발열원제거 전에 경화를 겪는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 표 1에서, "없음"으로 표시된 발열원제거 조건은, 경화된 대로의 코팅된 바이알에 상응한다. 부가적으로, COF 시험 후에, 샘플은, 유리가 적절하게 보호되는지 결정하기 위해 시각적으로 조사된다. "유리 보호"로 표시된 표 1의 칼럼은, 가시적 유리 체크, 가시적 마모 표시, 또는 두 가지 모두가 있었던 지의 여부를 나타낸다. 실시 예들을 통하여, "no"는 가시적 유리 체크, 마모 흔적, 또는 모두를 나타내고, 및 "yes"는 가시적 유리 체크 없음 및 가시적 마모 흔적 없음을 나타낸다.

[0093] 부가적으로, 실시 예 1의 다양한 샘플에 대한 COF 데이터는, 도 6a-6n에 나타낸다. 각각의 도 6a-6n은, 시험 동안 측정된 대로의 마찰 계수를 묘사하고, 및 부가적으로 COF 시험 후에 마멸된 유리 바이알의 이미지를 나타낸다. 구체적으로, 각각의 도 6a-6n (뿐만 아니라, 마찰 계수 시험을 도시하는 모든 기타 유사한 플롯, 즉, 도 7a-7l, 11, 12, 14, 15 및 17)은, y-축 상에 마찰 계수 및 x-축 상에 20mm 드래그 길이 (drag length)에 걸친 측정의 점 (즉, 따라서, x-축은 길이의 척도임)을 도시한다. 알 수 있는 바와 같이, 유리 체크 및 가시적 손상은, 증가된 COF로부터 결과한다. 표 2는, 실시 예 1의 샘플들이 도 6a-6n에 상응하는 것을 열거한다. 도 6a-

6n은, 이하 기재된 바와 같은, (경화 후에) 발열원이 제거되지 않은 COF 시험에 대한 COF 데이터를 나타낸다.

표 1

[0094]

LARC-CP1에 대한 TYZOR AA의 중량비	TiO ₂ wt. %	TiO ₂ vol. %	코팅 물질에서 TYZOR AA 및 LARC-CP1의 wt. %	발열원제거	COF (평균/최 대)	유리 보호
0/100	0	0	1	없음	0.26/0.38	no
				5 h 동안 320℃	0.25/0.42	no
				16 h 동안 335℃	0.21/0.35	no
10/90	2.4	1	1	없음	0.25/0.35	no
				5 h 동안 320℃	0.28/0.43	no
				16 h 동안 335℃	0.36/0.53	no
20/80	5.2	2.25	1	없음	0.25/0.38	no
				5 h 동안 320℃	0.36/0.56	no
				16 h 동안 335℃	0.36/0.55	no
30/70	8.6	14.9	1	없음	0.25/0.30	no
				5 h 동안 320℃	0.26/0.50	no
				16 h 동안 335℃	0.44/0.57	no
50/50	18	8.25	1	없음	0.32/0.48	no
				5 h 동안 320℃	0.26/0.37	no
				16 h 동안 335℃	0.25/0.39	no
60/40	24.8	11.9	2	없음	0.32/0.38	no
				5 h 동안 320℃	0.33/0.34	yes
				16 h 동안 335℃	0.35/0.37	no
70/30	33.85	17.35	2	없음	0.32/0.35	yes
				5 h 동안 320℃	0.33/0.34	yes
				16 h 동안 335℃	0.37/0.40	yes
80/20	46.7	26.5	2	없음	0.35/0.36	yes
				5 h 동안 320℃	0.37/0.38	yes
				16 h 동안 335℃	0.40/0.42	yes
90/10	66.4	44.8	2	없음	0.37/0.39	yes
				5 h 동안 320℃	0.37/0.41	yes
				16 h 동안 335℃	0.38/0.47	yes
95/5	80.6	63.1	3	없음	0.34/0.42	yes
				5 h 동안 320℃	0.32/0.33	yes
				16 h 동안 335℃	0.30/0.32	yes
97/3	87.6	74.4	3	없음	0.29/0.31	yes
				5 h 동안 320℃	0.29/0.30	yes
				16 h 동안 335℃	0.27/0.28	yes
98/2	91.5	81.5	3	없음	0.28/0.30	yes
				5 h 동안 320℃	0.28/0.30	yes
				16 h 동안 335℃	0.20/0.30	yes
99/1	95.6	89.7	3	없음	0.31/0.32	no
				5 h 동안 320℃	0.49/1.1	no
				16 h 동안 335℃	0.20/0.35	no
99.5/0.5	97.75	94.7	3	없음	0.39/0.49	no
				5 h 동안 320℃	0.28/0.38	no
				16 h 동안 335℃	0.21/0.35	no
100/0	100	100	3	없음	>>1	no
				5 h 동안 320℃	>>1	no
				16 h 동안 335℃	>>1	no

표 2

[0095]

도면 번호	LARC-CP1에 대한 TYZOR AA의 중량비
6a	0/100
6b	10/90
6c	20/80

6D	30/70
6e	50/50
6F	60/40
6g	70/30
6h	80/20
6i	90/10
6j	95/5
6k	97/3
6l	98/2
6m	99/1
6n	99.5/0.5

- [0096] 수집된 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, 99/1 및 99.5/0.5의 TYZOR AA 대 LARC-CP1의 중량비를 갖는 샘플은, 유리를 적절히 보호하지 못했다. 부가적으로, 100/0 (순수한 TiO_2)은, 1을 훨씬 초과하는 COF를 갖는다.
- [0097] 90/10 샘플은, 적용된 발열원제거 조건이 (330℃에서 5시간 또는 335℃에서 16시간) 무엇이든, 바이알-대-바이알 접촉 시험에서 낮은 마찰 계수 ($\text{COF} < 0.50$) 및 우수한 유리 보호를 나타낸다. 도 8의 우-측의 이미지는, 경화된-대로의 상태에서 COF 시험 후에 90/10 마멸된 코팅된 바이알을 나타낸다. 도 10의 좌-측의 이미지는, 각각, 경화된 대로, 320℃에서 5시간 가열한 후, 및 335℃에서 16시간 가열한 후에 90/10 마멸된 코팅된 바이알을 나타낸다. 부가적으로, 도 11은, 경화된 대로 (503), 5시간 동안 320℃로 가열 후 (501), 및 16시간 동안 335℃로 가열 후에 (502), 90/10 샘플에 대한 COF 데이터를 나타낸다. 부가적으로, 90/10 코팅은, 실리콘 웨이퍼 상에 적용되고, 및 타원편광법 (ellipsometry)에 의해 결정된 바와 같은, 1.73의 굴절률을 나타낸다. 이 굴절률은, 코팅 내에 TiO_2 형성의 가설에 잘 부합되는 것이다.
- [0098] 경화 후에, 90/10 비로 코팅된 바이알은, 가시적 색상 또는 헤이즈 (haze)가 없다 (빛 산란이 없음). 도 13은, 미코팅된 바이알 (510), 90/10 코팅으로 코팅되고 및 고압살균된 바이알 (513), 90/10으로 코팅되고 및 12시간 동안 300℃에 노출된 바이알 (510), 90/10으로 코팅되고 및 335℃에서 16시간 동안 노출된 바이알 (512), 및 90/10으로 코팅되고 및 320℃에서 5시간 동안 노출된 바이알 (514)에 대한 국제 조명위원회 (CIE) X 및 Y 색도 좌표 (International Committee on Illumination (CIE) X and Y Chromaticity coordinates)를 나타낸다. 맥아담스 (Mcadams) 타원은, 발열원제거 조건 후에도, 미코팅된 바이알과 관련된 색상차 (color difference)가 사람의 눈에 전적으로 감지할 수 없거나 또는 무시할 수 있음을 나타낸다.
- [0099] 부가적으로, 98/2 샘플은, 이하 기재된 바와 같이, 약 0.3 이하의 COF를 나타낸다. 이는, 금속 산화물/폴리이미드 혼합 물질에 존재하는 매우 소량의 폴리이미드 고분자가 낮은 마찰 계수 및 효율적인 유리 보호를 부여한다는 것을 설명한다.
- [0100] 50/50 샘플은, 경화된-대로의 상태에서도 수많은 체크 (checks)를 나타낸다. 이 비교 예는, 유리 표면이 너무 낮은 금속 산화물 분율이 사용되는 경우 잘 보호되지 않음을 예시한다. 도 8의 좌-측의 이미지는, 경화된-대로의 상태에서 COF 시험 후에 50/50 마멸된 코팅된 바이알을 나타낸다. 부가적으로, 도 12는, 경화된 대로의 (507), 320℃에서 5시간 동안 가열한 후 (508), 및 335℃에서 16시간 동안 가열한 후 (506), 50/50 샘플의 COF 데이터를 나타낸다.
- [0101] 부가적으로, 도 4는, 실시 예 1에 기재된 바와 같이 제조된 코팅된 바이알의 수평 압축 강도에 대한 결과를 도시한다. 구체적으로, 도 4는 경화된 (우측, "경화된"으로 표기됨) 및 발열원제거된 (좌측, "CTS"로 표기됨) 샘플에 대한 최대 하중 (x-축) 및 퍼센트 파괴 (percent failure)을 나타내는 플롯을 나타낸다. 도 4에 나타난 샘플은, n-프로필 아세테이트에서 2 wt.% 용액으로 TYZOR AA 대 LARC-CP1의 90/10 비를 갖는다. 경화 조건은 360℃에서 15분 동안이고, 및 발열원제거 조건은, 320℃에서 5시간 동안이다. 도 4에서 경화된 (및 발열원제거된 않은) 샘플은, 스크래치가 없지만, 발열원제거된 샘플은, 30 N 하중에서 여기에 기재된 바와 같이 스크래치된다. 도 4에 나타난 바와 같이, 수평 압축 강도에서 변화는, 스크래치되지 않은, 발열원이 제거되지 않은 샘플에 비해 스크래치 및 발열원제거된 샘플에서 거의 또는 전혀 검출되지 않았는데, 이는 약제 충전 라인에서의 조건과 유사할 수 있는 것과 같은, 열처리 및 마모를 통하여 우수한 유리 보호의 증거이다.
- [0102] 실시 예 2

- [0103] 유리 바이알은, 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 금속 산화물 전구체 및 6FDA-4-BDAF 폴리이미드를 포함하는 코팅 혼합물로 이들의 외부 표면에 코팅되어 ZrO_2 및 6FDA-4-BDAF 폴리이미드를 포함하는 고체 코팅을 형성한다. 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 대 6FDA-4-BDAF 폴리이미드의 중량비는, 다른 샘플들에서 변화된다.
- [0104] 먼저, 유리 바이알은, 발명의 명칭이 "Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability"인 미국 특허출원 제13/660,394호의 표 1에서 "조성물 E"의 유리 조성물로부터 형성된다. 유리 바이알은 나중에, 미국 특허출원 제13/660,394호에 기재된 바와 같이, 코팅의 적용 전에 이온-교환 강화된다. 바이알은 약 16.00 mm의 외부 직경을 갖는다.
- [0105] 코팅 혼합물을 제조하기 위해, 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 용액 (ref. 771600로서 SIGMA ALDRICH로부터 상업적으로 이용 가능한, 부탄올/톨루엔 혼합물에서 25 wt.% 용액) 및 LARC-CP1 (ref. LARC-CP1로서 NEXOLVE로부터 상업적으로 이용 가능한 6FDA-4-BDAF 폴리이미드)의 일부는 측정되고, 및 용액은, 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트 (ref. 484431로서 SIGMA ALDRICH로부터 DOWANOL™ PMA 용매로 상업적으로 이용 가능함)를 100mL까지 첨가하여 형성된다. 용기는 밀폐되고 및 LARC-CP1 폴리이미드의 완전 용해까지 교반하에 놓아둔다.
- [0106] 코팅될 바이알은, 탈-이온수로 세척되고, 질소로 불어 건조시킨 다음, 및 코팅 전에 15초 동안 산소 플라즈마에 노출시켜 최종적으로 세정된다. 그 다음, 바이알은 전술된 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 및 LARC-CP1 폴리이미드 혼합물의 용액으로 담-코팅된다. 인출 속도는, 10cm/min로 고정되어 약 30nm 내지 40nm의 건조 코팅 두께를 달성한다. 그 후, 코팅된 바이알은, 예열된 가열로에 이들을 놓아 360℃에서 15분 동안 경화된다.
- [0107] 코팅 혼합물에 포함된 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 용액 및 LARC-CP1 폴리이미드의 양은 변화되며, 여기서, 코팅 혼합물에서 고형분 (지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 및 LARC-CP1 폴리이미드)의 중량 퍼센트는, 1 wt.% 또는 2 wt.%이고, 여기서, 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 대 LARC-CP1의 더 낮은 비를 갖는 샘플은, 1 wt.% 코팅 혼합물을 갖고, 및 더 높은 비는 2 wt.% 코팅 혼합물을 갖는다. 예를 들어, 2 wt.% 고형분을 갖는 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 대 LARC-CP1 폴리이미드의 50/50 중량비를 형성하기 위해, 4 g의 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 용액 (25 wt.%) 및 1 g의 LARC-CP1 폴리이미드는, 조합되고, 및 그 다음 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트는 첨가되어 용액 100mL을 만든다. 따라서, 고형분 (비-용매)의 총 중량 첨가는, 2.0g이다. 70/30 샘플의 경우, 5.6g의 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 용액 및 0.6g의 LARC-CP1은 100mL 코팅 혼합물에 포함된다. 코팅된 바이알의 샘플은, 0/100, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 및 100/0의 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 대 LARC-CP1 폴리이미드의 중량비를 갖도록 제조된다. 코팅에서 ZrO_2 중량 비율은, 경화 동안에 분해되고 추출되는 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트)의 일부 (코팅에 남은 ZrO_2 에 기여하지 않은 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트)의 일부)을 고려하고 및 코팅 혼합물에서 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 및 LARC-CP1 폴리이미드의 중량에 기초하여 결정된다. 예를 들어, 반응은, ZrO_2 생성물에 대한 지르코늄(IV) 디부톡사이드(비스-2,4-펜탄디오네이트) 반응물의 1:1 몰비로 진행되는 것으로 추정된다. 각 샘플에 대한 ZrO_2 부피 비율은, 비결정질 ZrO_2 및 LARC-CP1 폴리이미드의 밀도를 사용하여 중량 비율로부터 계산되며, 이는 각각 4.85 g/cm³ 및 1.54 g/cm³이다. 예를 들어, 50/50 샘플은, 22 wt.% ZrO_2 및 8.2 vol.% ZrO_2 를 함유하는 코팅을 갖는다. 실시 예 2에서 제조된 각 샘플의 ZrO_2 중량 비율 및 ZrO_2 부피 비율은, 표 3에 나타난다.
- [0108] 실시 예 2에 따라 제조된 각각의 샘플은, 30 N의 하중으로, 도 3의 시험 지그를 활용하는 본 개시에 기재된 방법과 일치하는 공정에 의해 COF에 대해 시험된다. COF 시험은, 경화된 대로의 샘플에 대해, 320℃에서 5시간 동안 열처리 후, 및 335℃에서 16시간 동안의 열 처리 후에, 수행된다. 표 3은, 경화 후 또는 기재된 발열원제거 조건 후에 실시 예 2의 코팅된 바이알 각 샘플에 대한 평균 COF 및 최대 COF를 나타낸다. 발열원이 제거된 바이알은 또한 발열원제거 전 경화를 겪는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 표 3에서, "없음"으로 표시된 발열원제거 조건은 경화된 대로의 코팅된 바이알에 상응한다. 부가적으로, COF 시험 후, 샘플은, 유리가 적절히 보호되었는지의 여부를 결정하기 위해 시각적으로 조사된다. "유리 보호"로 표시된 표 3의 칼럼은, 가시적 유리 체크, 가

시적 마모 표시 또는 둘 다 있었는 지의 여부를 나타낸다.

표 3

[0109]

LARC-CP1에 대한 ZrO ₂ 전구체의 중량비	ZrO ₂ wt. %	ZrO ₂ vol. %	코팅 물질에서 ZrO ₂ 전구체 및 LARC-CP1의 wt. %	발열원제거	COF (평균/최대)	유리 보호
0/100	0	0	1	없음	0.47/0.57	no
				5 h 동안 320℃	0.45/0.57	no
				16 h 동안 335℃	0.43/0.56	no
10/90	3	1	1	없음	0.31/0.39	no
				5 h 동안 320℃	0.32/0.49	no
				16 h 동안 335℃	0.33/0.39	no
20/80	6.6	2.2	1	없음	0.30/0.42	no
				5 h 동안 320℃	0.35/0.44	no
				16 h 동안 335℃	0.37/0.46	no
30/70	10.8	3.7	1	없음	0.30/0.32	no
				5 h 동안 320℃	0.38/0.58	no
				16 h 동안 335℃	0.38/0.48	no
40/60	15.5	5.6	1	없음	0.35/0.42	no
				5 h 동안 320℃	0.36/0.46	no
				16 h 동안 335℃	0.40/0.51	no
50/50	22	8.2	2	없음	0.40/0.43	yes
				5 h 동안 320℃	0.43/0.49	yes
				16 h 동안 335℃	0.45/0.48	yes
60/40	29.8	11.8	2	없음	0.42/0.43	yes
				5 h 동안 320℃	0.42/0.47	yes
				16 h 동안 335℃	0.47/0.49	yes
70/30	39.8	17.3	2	없음	0.44/0.47	yes
				5 h 동안 320℃	0.46/0.47	yes
				16 h 동안 335℃	0.35/0.37	no
80/20	53	26.4	2	없음	0.39/0.41	yes
				5 h 동안 320℃	0.39/0.40	yes
				16 h 동안 335℃	0.34/0.37	no
90/10	71.8	44.7	2	없음	0.35/0.36	yes
				5 h 동안 320℃	0.34/0.35	yes
				16 h 동안 335℃	0.34/0.38	no
100/0	100	100	2	없음	>>1	no
				5 h 동안 320℃	>>1	no
				16 h 동안 335℃	>>1	no

[0110]

50/50 코팅 혼합물로 코팅된 바이알은, 가시적 색상이나 또는 헤이즈를 갖지 않는다. 코팅은, 적용된 발열원제거 조건이 무엇이든지 간에, 낮은 마찰 계수 (COF < 0.50) 및 우수한 유리 보호를 나타냈다. 도 14는, 경화된 대로 (532), 320℃에서 5시간 동안 가열 후 (530), 및 335℃에서 16시간 동안 가열한 후 (531), 50/50 샘플에 대한 COF 데이터를 나타낸다. 도 16의 좌-측의 이미지는, 경화된 대로, 320℃에서 5시간 동안 가열한 후, 및 335℃에서 16시간 동안 가열 후, 50/50 마멸된 코팅 바이알을 나타낸다.

[0111]

이러한 70/30 코팅으로 코팅된 바이알은, 335℃에서 16시간 동안 노출 후 COF 시험 후 가시적 스크래칭을 갖는다. 도 15는, 경화된 대로 (542), 320℃에서 5시간 동안 가열한 후 (541), 및 335℃에서 16h 동안 가열한 후 (540), 50/50 샘플에 대한 COF 데이터를 나타낸다. 도 16의 우-측의 이미지는, 경화된 대로, 320℃에서 5시간 동안 가열한 후, 및 335℃에서 16시간 동안 가열한 후, 70/30의 마멸된 바이알을 나타낸다.

[0112]

실시 예 3

[0113]

유리 바이알은, 티타늄(IV) 부톡사이드 고분자 및 6FDA-4-BDAF 폴리이미드를 포함하는 코팅 혼합물로 이들의 외부 표면에 코팅되어 TiO₂ 및 6FDA-4-BDAF 폴리이미드를 포함하는 고체 코팅을 형성한다. 티타늄(IV) 부톡사이드 고분자 대 6FDA-4-BDAF 폴리이미드의 중량비는 90/10이다. 코팅은, 67.5 wt.% 및 46.3 vol%의 TiO₂를 함유한

다.

- [0114] 먼저, 유리 바이알은, 발명의 명칭이 "Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability"인, 미국 특허출원 제13/660,394호의 표 1에서 "조성물 E"의 유리 조성물로부터 형성된다. 유리 바이알은 나중에, 미국 특허출원 제13/660,394호에 기재된 바와 같이, 코팅의 적용 전에 이온 교환 강화된다. 바이알은, 약 16.00 mm의 외부 직경을 갖는다.
- [0115] 코팅 혼합물을 제조하기 위해, 1.8g의 티타늄(IV) 부톡사이드 고분자 (100 wt.%, ref. 510718로서 SIGMA ALDRICH로부터 상업적으로 이용 가능함) 및 0.2g의 LARC-CP1 (ref. LARC-CP1로서 NEXOLVE로부터 상업적으로 이용 가능한, 6FDA-4-BDAF 폴리이미드)은, 플라스틱 용기에서 측량되고, 및 코팅 혼합물은, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (ref. 484431로서 SIGMA ALDRICH로부터 DOWANOL™ PMA 용매로 상업적으로 이용 가능함)를 100mL까지 첨가하여 형성된다. 용기는 밀폐되고, LARC-CP1 폴리이미드의 완전 용해까지 교반 하에 놓아둔다.
- [0116] 코팅된 바이알은, 탈-이온수로 세척되고, 질소로 불어 건조시킨 다음, 및 코팅 전에 15초 동안 산소 플라즈마에 노출시켜 최종적으로 세정된다. 그 다음, 바이알은, 전술된 티타늄(IV) 부톡사이드 고분자 및 LARC-CP1 폴리이미드 혼합물의 용액으로 딥-코팅된다. 인출 속도는, 60cm/min로 고정되어 약 30nm 내지 40nm의 건조 코팅 두께를 달성한다. 그 후, 코팅된 바이알은, 예열된 가열로에 이들을 놓아 360℃에서 15분 동안 경화된다.
- [0117] 실시 예 3의 코팅된 바이알은, 30 N의 하중으로, 도 3의 시험 지그를 활용하는 본 개시에 기재된 방법과 일치하는 공정에 의해 COF에 대해 시험된다. COF 시험은, 경화된 대로의 샘플에 대해, 320℃에서 5시간 동안 열처리한 후, 및 335℃에서 16시간 동안 열처리한 후에, 수행된다.
- [0118] 실시 예 3의 코팅된 바이알은, 360℃에서 15분 동안 경화 후에 0.27/0.28, 320℃에서 5시간 동안 발열원제거 후에 0.28/0.29, 및 335℃에서 16시간 동안 발열원제거 후에 0.25/0.26의 평균/최대 COF를 갖는다. 본 실시 예는, 고분자성 티타네이트가 여기에 기재된 방법을 실행하는데 사용될 수 있음을 예시한다.
- [0119] 실시 예 4
- [0120] 유리 바이알은, 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 및 6FDA-4-BDAF 폴리이미드를 포함하는 코팅 혼합물로 이들의 외부 표면상에 코팅되어 Al₂O₃ 및 폴리이미드를 포함하는 고체 코팅을 형성한다. 티타늄 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 대 6FDA-4-BDAF 폴리이미드의 중량비는, 다른 샘플들에서 변화된다. 본 실시 예는, 4-배위 알루미늄이 여기에 기재된 방법에서 활용될 수 있음을 예시한다.
- [0121] 먼저, 유리 바이알은, 발명의 명칭이 "Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability"인 미국 특허출원 제13/660,394호의 표 1에서 "조성물 E"의 유리 조성물로부터 형성된다. 유리 바이알은 나중에, 미국 특허출원 제13/660,394호에 기재된 바와 같이, 코팅의 적용 전에 이온 교환 강화된다. 바이알은, 약 16.00 mm의 외부 직경을 갖는다.
- [0122] 코팅 혼합물을 제조하기 위해, 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 (ref. 89350로서 ALFA AESAR로부터 상업적으로 이용 가능함) 및 LARC-CP1 (ref. LARC-CP1로서 NEXOLVE로부터 상업적으로 이용 가능한 6FDA-4-BDAF 폴리이미드)는, 플라스틱 용기에서 측량되고, 및 용액은 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트 (ref. 484431로서 SIGMA ALDRICH로부터 DOWANOL™ PMA 용매로 상업적으로 이용 가능함)를 100mL까지 첨가하여 형성된다. 용기는, 밀폐되고, 6FDA-4-BDAF 폴리이미드의 완전 용해까지 교반 하에 둔다.
- [0123] 코팅된 바이알은, 탈-이온수로 세척되고, 질소로 불어 건조시킨 다음, 및 코팅 전에 15초 동안 산소 플라즈마에 노출시켜 최종적으로 세정된다. 그 다음, 바이알은, 전술된 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 및 LARC-CP1 폴리이미드 혼합물의 용액으로 딥-코팅된다. 인출 속도는, 60cm/min로 고정되어 약 30nm 내지 40nm의 건조 코팅 두께를 달성한다. 그 후, 코팅된 바이알은, 예열된 가열로에 이들을 놓아 360℃에서 15분 동안 경화된다.
- [0124] 코팅 혼합물에 포함된 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 및 LARC-CP1 폴리이미드의 비는, 샘플에 따라 변화된다. 코팅 혼합물에 고형분 (알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 및 LARC-CP1 폴리이미드)의 중량 퍼센트는, 1 wt.%, 3 wt.%, 4 wt.%, 또는 5 wt.%이고, 여기서, 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 대 LARC-CP1의 더 낮은 비를 갖는 샘플은, 1 wt.% 코팅 혼합물을 가지며, 및 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 대 LARC-CP1의 더 높은 비를 갖는 샘플은 더 높은 wt.%의 코팅 혼합물을 갖는다. 예를 들어, 3 wt.% 코팅 혼합물을

갖는 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 대 LARC-CP1 폴리이미드의 95/5 중량비를 형성하기 위해, 2.85 g의 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 및 0.15 g의 LARC-CP1 폴리이미드는 조합되고, 및 그 다음 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트는 첨가되어 용액 100mL를 만든다. 코팅된 바이알의 샘플은, 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 95/5, 97/3, 98/2, 99/1, 99.5/0.5, 및 100/0의 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 대 LARC-CP1 폴리이미드의 중량비를 갖도록 제조된다. 코팅에서 Al_2O_3 중량 분율은, 경화 동안에 분해되고 추출되는 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르의 일부 (코팅에 남은 Al_2O_3 에 기여하지 않는 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트의 일부)을 고려하고 및 코팅 혼합물에서 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 및 LARC-CP1 폴리이미드의 중량에 기초하여 결정된다. 예를 들어, 알루미늄 디(이소프로폭사이드)아세토아세테이트 에스테르 킬레이트 반응물 대 Al_2O_3 생성물의 2:1 몰비는 추정된다. 각 샘플에 대한 Al_2O_3 부피 분율은, 비결정질 알루미늄 및 LARC-CP1 폴리이미드의 밀도를 사용하여 중량 분율로부터 계산된다.

[0125] 실시 예 4에 따라 생산된 각각의 샘플은, 30 N 하중으로, 도 3의 지그 시험을 활용하여 본 개시에 기재된 방법과 일치하는 공정에 의해 COF에 대해 시험된다. COF 시험은, 경화된 대로의 샘플에 대해, 320℃에서 5시간 동안 열처리 후, 및 335℃에서 16시간 동안 열 처리 후에, 수행된다. 표 4는, 경화 후 또는 기재된 발열원 제거 조건 후에 실시 예 4의 코팅된 바이알 각 샘플에 대한 평균 COF 및 최대 COF를 나타낸다. 발열원 제거된 바이알은 또한 발열원 제거 전에 경화를 겪는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 표 4에서, "없음"으로 표시된 발열원 제거 조건은, 경화된 대로 코팅된 바이알에 상응한다. 부가하여, COF 시험 후에, 샘플은, 유리가 적절하게 보호되었는지를 결정하기 위해 시각적으로 조사된다. "유리 보호"로 표시된 표 4의 칼럼은, 가시적 유리 체크, 가시적 마모 표시 또는 둘 다가 있었던 지의 여부를 나타낸다.

[0126] 부가적으로, 실시 예 4의 다양한 샘플에 대한 COF 데이터는, 도 7a-7l에 나타낸다. 각각의 도 7a-7l은, 시험 동안에 측정된 대로의 마찰 계수를 나타내고, 및 부가적으로, COF 시험 후에 마멸된 유리 바이알의 이미지를 나타낸다. 알 수 있는 바와 같이, 유리 체크 및 가시적인 손상은, 때로는 증가된 COF로부터 결과한다. 표 5는, 도 7a-7l에 상응하는 실시 예 4의 샘플들을 열거한다. 도 7a-7l은, (경화 후) 발열원이 제거되지 않은 COF 시험에 대한 COF 데이터를 나타낸다.

표 4

[0127]

LARC-CP1에 대한 Al_2O_3 전구체의 중량비	Al_2O_3 wt. %	Al_2O_3 vol. %	용액에서 Al_2O_3 전구체 및 LARC-CP1의 wt. %	발열원 제거	COF (평균/최대)	유리 보호
0/100	0	0	1	없음	0.31/0.45	no
				5 h 동안 320℃	0.14/0.24	no
				16 h 동안 335℃	0.20/0.44	no
10/90	4	1.6	1	없음	0.24/0.29	no
				5 h 동안 320℃	0.26/0.45	no
				16 h 동안 335℃	0.23/0.45	no
20/80	8.5	3.5	1	없음	0.28/0.46	no
				5 h 동안 320℃	0.24/0.36	no
				16 h 동안 335℃	0.20/0.30	no
30/70	13.7	5.9	1	없음	0.26/0.37	no
				5 h 동안 320℃	0.34/0.51	no
				16 h 동안 335℃	0.32/0.45	no
50/50	27.1	12.8	1	없음	0.32/0.46	no
				5 h 동안 320℃	0.35/0.45	no
				16 h 동안 335℃	0.25/0.38	no
60/40	35.8	18	3	없음	0.36/0.40	yes
				5 h 동안 320℃	0.28/0.42	yes
				16 h 동안 335℃	0.38/0.45	yes
70/30	46.4	25.5	3	없음	0.37/0.44	yes
				5 h 동안 320℃	0.42/0.44	yes
				16 h 동안 335℃	0.34/0.43	yes
80/20	59.8	37	3	없음	0.41/0.44	yes

90/10	77	56.9	3	5 h 동안 320℃	0.39/0.44	yes
				16 h 동안 335℃	0.40/0.43	yes
				없음	0.32/0.35	yes
				5 h 동안 320℃	0.31/0.33	yes
				16 h 동안 335℃	0.32/0.34	yes
				없음	0.27/0.29	yes
95/5	87.6	73.6	3	5 h 동안 320℃	0.29/0.30	yes
				16 h 동안 335℃	0.25/0.31	yes
				없음	0.29/0.30	yes
98/2	94.8	87.8	4	5 h 동안 320℃	0.28/0.30	yes
				16 h 동안 335℃	0.29/0.30	yes
				없음	0.47/0.54	no
99/1	97.3	93.6	5	5 h 동안 320℃	>>1	no
				16 h 동안 335℃	>>1	no
				없음	>>1	no
100/0	100	100	5	5 h 동안 320℃	>>1	no
				16 h 동안 335℃	>>1	no
				없음	>>1	no

표 5

[0128]

도면 번호	LARC-CP1에 대한 Al ₂ O ₃ 전구체의 중량비
7a	0/100
7b	10/90
7c	20/80
7d	30/70
7e	50/50
7f	60/40
7g	70/30
7h	80/20
7i	90/10
7j	95/5
7k	98/2
7l	99/1

[0129]

수집된 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이, 0/100, 30/70, 50/50, 99/1, 99.5/0.5 및 100/0의 알루미늄 디(이소프로폭사이드) 대 LARC-CP1의 중량비를 갖는 샘플은, 유리를 적절하게 보호하지 못하였다. 부가적으로, 99/1 및 100/0 (순수한 Al₂O₃)은, 발열원제거 후에 1을 훨씬 초과하는 COF를 갖는다.

[0130]

95/5 샘플은, 적용된 발열원제거 조건 (320℃에서 5시간 또는 335℃에서 16시간)이 무엇이든 간에, 바이알-대-바이알 접촉 시험에서 낮은 마찰 계수 (COF < 0.50) 및 우수한 유리 보호를 나타낸다. 도 9의 우-측 이미지는, 경화된-대로의 상태에서 COF 시험 후에 95/5 마멸된 코팅된 바이알을 나타낸다. 도 18의 이미지는, 경화된 대로, 320℃에서 5시간 동안 가열 후, 및 335℃에서 16시간 동안 가열 후, 95/5 연마된 코팅된 바이알을 나타낸다. 부가적으로, 도 17은, 경화된 대로 (552), 320℃에서 5시간 동안 가열한 후 (551), 및 335℃에서 16시간 동안 가열 후 (550), 95/5 샘플에 대한 COF 데이터를 나타낸다.

[0131]

비교 예 1

[0132]

유리 바이알은, 알루미늄-트리-sec-부톡사이드 및 6FDA-4-BDAF 폴리이미드를 포함하는 코팅 혼합물로 외부 표면 상에 코팅되어 Al₂O₃ 및 폴리이미드를 포함하는 고체 코팅을 형성한다. 알루미늄-트리-sec-부톡사이드 대 6FDA-4-BDAF 폴리이미드의 중량비는, 90/10이다. 코팅은, 78.8 wt.% 및 59.5 vol%의 Al₂O₃를 함유한다.

[0133]

먼저, 유리 바이알은, 발명의 명칭이 "Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability"인, 미국 특허출원 제13/660,394호의 표 1에서 "조성물 E"의 유리 조성물로부터 형성된다. 유리 바이알은 나중에, 미국 특허출원 제13/660,394호에 기재된 바와 같이, 코팅의 적용 전에 이온-교환 강화된다. 바이알은, 약 16.00 mm의 외부 직경을 갖는다.

- [0134] 코팅 혼합물을 제조하기 위해, 1.8g의 알루미늄-트리-sec-부톡사이드 (97 wt.%, ref. 201073로서 SIGMA ALDRICH로부터 상업적으로 이용 가능함) 및 0.2g의 LARC-CP1 (ref. LARC-CP1로서 NEXOLVE로부터 상업적으로 이용 가능한 6FDA-4-BDAF 폴리이미드)은 플라스틱 용기에서 측량되고, 및 코팅 혼합물은, 프로필렌 글리콜 메틸테르 아세테이트 (ref. 484431로서 SIGMA ALDRICH로부터 DOWANOL™ PMA 용매로 상업적으로 이용 가능함)를 100mL까지 첨가하여 형성된다. 용기는, 밀폐되고, LARC-CP1 폴리이미드의 완전한 용해까지 교반 하에 둔다.
- [0135] 코팅될 바이알은, 탈-이온수로 세척되고, 질소로 불어 건조시킨 다음, 및 코팅 전에 15초 동안 산소 플라즈마에 노출시켜 최종적으로 세정된다. 그 다음, 바이알은, 전술된 알루미늄-트리-sec-부톡사이드 및 LARC-CP1 폴리이미드 혼합물의 용액으로 딥-코팅된다. 인출 속도는, 60cm/min로 고정되어 약 30nm 내지 40nm의 건조 코팅 두께를 달성한다. 그 후, 코팅된 바이알은, 예열된 가열로에 이들을 놓아 360℃에서 15분 동안 경화된다.
- [0136] 비교 예 1의 코팅된 바이알은, 30 N의 하중으로, 도 3의 시험 지그를 활용하는 본 개시에 기재된 방법과 일치하는 공정에 의해 COF에 대해 시험된다. COF 시험은, 경화된 대로의 샘플에 대해, 320℃에서 5시간 동안 열 처리 후, 및 335℃에서 16시간 동안 열 처리 후에, 수행된다. 비교 예 1의 코팅된 바이알은, 360℃에서 15분 동안 경화 후에 0.41/0.45, 320℃에서 5시간 동안 발열원제거 후에 0.49/0.54, 및 335℃에서 16시간 동안 발열원제거 후에 0.51/0.65의 평균/최대 COF를 갖는다. 그러나, 코팅이 (경화된-대로의) 경화 단계 후에 바이알-대-바이알 접촉 시험에서 상대적으로 낮은 마찰 계수 ($COF < 0.50$)를 나타낼지라도, 이는 스크래치에 대해 열악한 유리 보호를 나타내며, 및 약간의 체크는 유리 기관에서 검출된다. 더 많은 손상은, 320℃에서 5시간, 및 335℃에서 16시간 동안 발열원제거 후에 관찰된다.
- [0137] 비교 예 2
- [0138] 유리 바이알은, 테트라에틸 오르토실리케이트 (TEOS) 및 6FDA-4-BDAF 폴리이미드를 포함하는 코팅 혼합물로 외부 표면상에 코팅되어 SiO_2 및 폴리이미드를 포함하는 고체 코팅을 형성한다. TEOS 대 6FDA-4-BDAF 폴리이미드의 중량비는, 50/50이다. 코팅은, 22.38 wt.% 및 14.35 vol.%의 SiO_2 를 함유한다.
- [0139] 먼저, 유리 바이알은, 발명의 명칭이 "Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability"인, 미국 특허출원 제13/660,394호의 표 1에서 "조성물 E"의 유리 조성물로부터 형성된다. 유리 바이알은 나중에, 미국 특허출원 제13/660,394호에 기재된 바와 같이, 코팅의 적용 전에 이온 교환 강화된다. 바이알은 약 16.00 mm의 외부 직경을 갖는다.
- [0140] 코팅 혼합물을 제조하기 위해, 0.5 g의 TEOS (100 wt.%, ref. 333859로서 SIGMA ALDRICH로부터 상업적으로 이용 가능함) 및 0.5g의 LARC-CP1 (ref. LARC-CP1로서 NEXOLVE로부터 상업적으로 이용 가능한 6FDA-4-BDAF 폴리이미드)은, 플라스틱 용기에서 측량되고, 및 코팅 혼합물은, 프로필렌 글리콜 메틸테르 아세테이트 (ref. 484431로서 SIGMA ALDRICH로부터 DOWANOL™ PMA 용매로 상업적으로 이용 가능함)를 100mL까지 첨가하여 형성된다. 용기는 밀폐되고, LARC-CP1 폴리이미드의 완전한 용해까지 교반 하에 둔다.
- [0141] 코팅될 바이알은, 탈-이온수로 세척되고, 질소로 불어 건조시킨 다음, 및 코팅 전에 15초 동안 산소 플라즈마에 노출시켜 최종적으로 세정된다. 그 다음, 바이알은 전술된 TEOS 및 LARC-CP1 폴리이미드 혼합물 용액으로 딥-코팅된다. 인출 속도는, 10cm/min로 고정되어 약 30nm 내지 40nm의 건조 코팅 두께를 달성한다. 그 후, 코팅된 바이알은, 예열된 가열로에 이들을 놓아 360℃에서 15분 동안 경화된다.
- [0142] 비교 예 2의 코팅된 바이알은, 30 N의 하중으로, 도 3의 시험 지그를 활용하는 본 개시에 기재된 방법과 일치하는 공정에 의해 COF에 대해 시험된다. COF 시험은, 경화된 대로의 샘플에 대해, 320℃에서 5시간 동안 열 처리 후, 및 335℃에서 16시간 동안의 열 처리 후에, 수행된다. 비교 예 2의 코팅된 바이알은, 360℃에서 15분 동안 경화한 후 0.30/0.43, 320℃에서 5시간 동안 발열원제거 후에 1 초과, 및 335℃에서 16시간 동안 발열원제거 후에 1 초과, 평균/최대 COF를 갖는다. 유리에서 다수의 체크는, 발열원제거 조건뿐만 아니라 경화 후 COF 시험 후에 검출된다.
- [0143] 비교 예 3
- [0144] (전술된 방식으로 세정되고 및 제조된) 이전의 실시 예들에서 기재된 바와 같은 유리 바이알은, 2wt/v%의 실세스퀴옥산 용액을 얻기 위해 메탄올로 희석된 23.5 wt.%의 아미노프로필실세스퀴옥산 수용액 (ABCR로부터 ref. AB127715로서 상업적으로 이용 가능함)으로 코팅된다. 바이알은, 실세스퀴옥산 용액으로 80cm/min의 인출 속도로 딥 코팅된 후, 및 150℃에서 8분 동안 건조된다. (Sigma Aldrich로부터 Kapton 폴리이미드로 상업적으로 이용 가능한) PMDA-ODA의 제2 코팅은, Fadeev 등의 미국 공개특허 제2013/0171456호에 기재된 바와 같은 실세스퀴

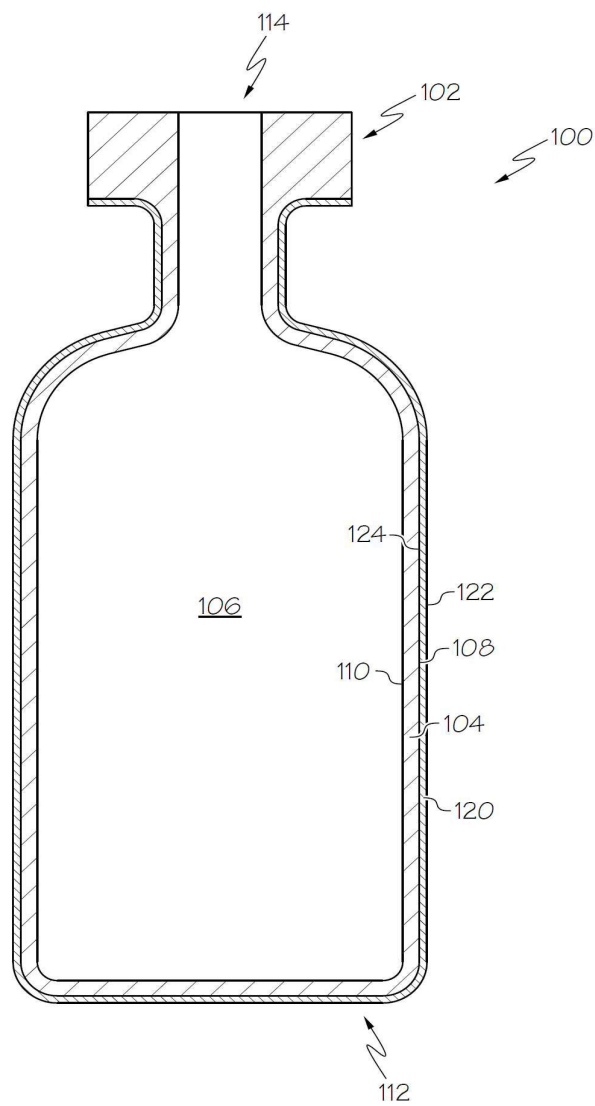
옥산 코팅에 위에 적용된다. 구체적으로는, 폴리아믹산은, 10 g의 PMDA-ODA 폴리아믹산 용액 (12.0 wt.% \pm 0.5 wt.% [80% NMP/20% 크실렌] 1.16 g 트리에틸아민)에 첨가하여 이의 폴리아믹산염으로 전환된다. 격렬한 교반 후에, 28.84 g의 메탄올은 첨가되어 3 wt.% 용액을 형성한다. 실세스퀴옥산 코팅 후에, 바이알은, 분무 방법을 사용하여 메탄올 내에 0.5% PMDA-ODA 폴리아믹산으로 코팅된다. 코팅된 바이알은, 360℃에서 15분 동안 경화되고, 및 320℃에서 5시간 및 335℃에서 16시간 동안 열에 노출시켜 발열원제거된다. (경화된-대로의) 발열원제거되지 않은 및 발열원제거된 샘플은, 30 N 수직 하중에서 바이알-대-바이알 지그에서 스크래치된다. 바이알은, 바이알-대-바이알 접촉 시험에서 낮은 마찰 계수 및 우수한 유리 보호를 나타내지만, 황색 색상을 나타낸다. 도 13은, 미코팅 바이알 (511), 경화된 대로의 비교 예 3의 코팅으로 코팅된 바이알 (518), 비교예 3의 코팅으로 코팅되고 및 300℃에서 12시간 동안 노출된 바이알 (516), 비교예 3의 코팅으로 코팅되고 및 335℃에서 16시간 동안 노출된 바이알 (517), 및 비교 예 3의 코팅으로 코팅되고 및 320℃에서 5시간 동안에 노출된 바이알 (519)에 대한 CIE XYZ 색상 좌표를 나타낸다. 맥아담스 (McAdams) 타원은, 발열원제거 조건 이전에도, 미코팅된 바이알과 관련된 색상차가 사람의 눈으로 감지할 수 있음을 나타낸다.

[0145] 여기에 기재된 저-마찰 코팅을 갖는 유리 용기는, 저 마찰 코팅의 적용의 결과로서 기계적 손상에 대하여 개선된 내성을 나타내며, 및 이로써, 유리 용기가, 향상된 기계적 내구성을 갖는 것으로 이해되어야 한다. 이 특성은, 유리 용기가 약제 패키지 물질을, 제한 없이, 포함하는 다양한 적용에서 사용하는데 매우 적합하게 만든다.

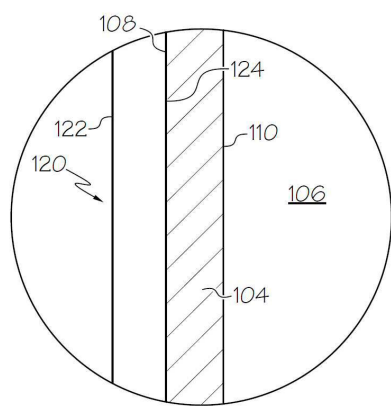
[0146] 기술분야의 당 업자에게 청구된 주제의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 다양한 변경 및 변화가 여기에 기재된 구체 예에 대해 이루어질 수 있음은 명백할 것이다. 따라서, 이러한 변경 및 변화가 첨부된 청구범위 및 이들의 균등물의 범위에 속한다는 전제하에서, 본 명세서는, 여기에 기재된 다양한 구체 예의 변경 및 변화를 포함하는 것으로 의도된다.

도면

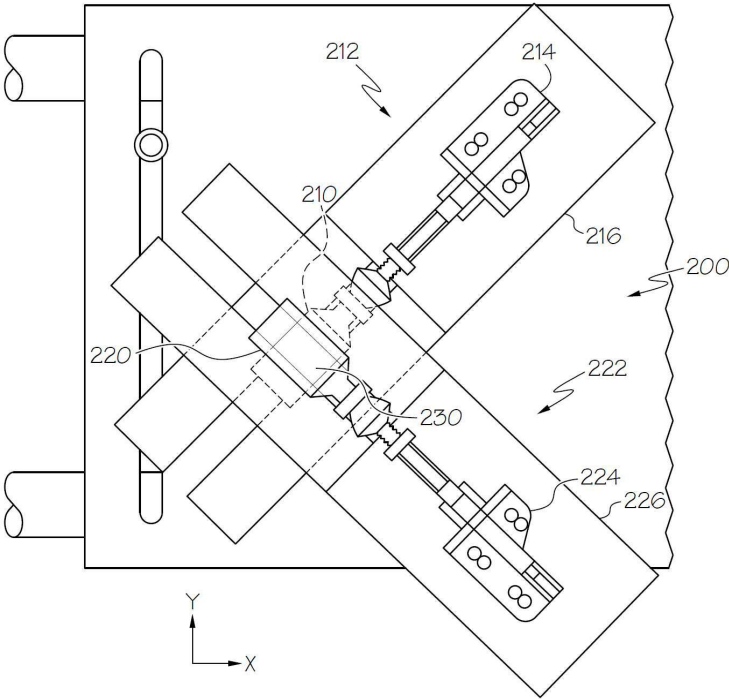
도면1



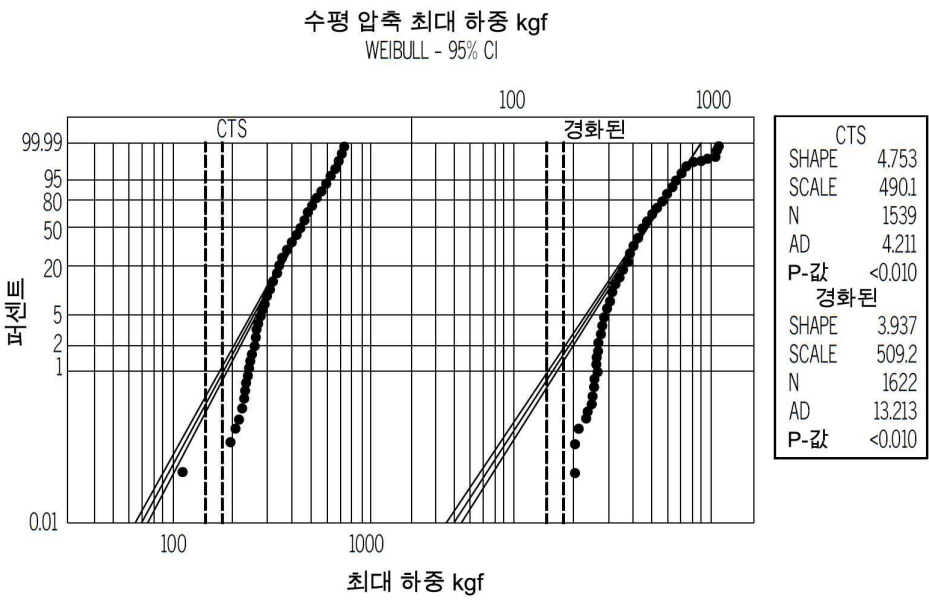
도면2



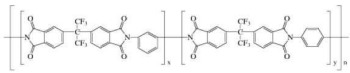
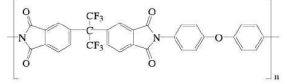
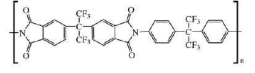
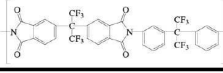
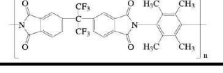
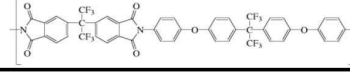
도면3



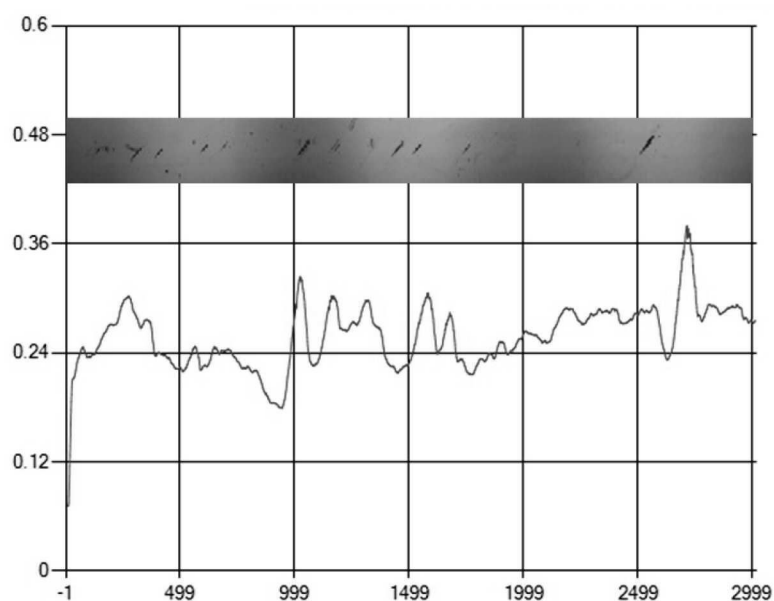
도면4



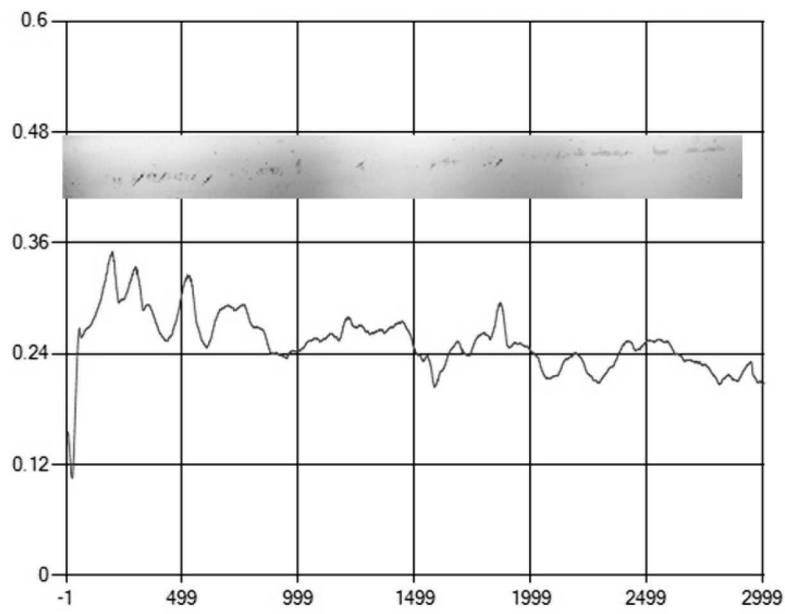
도면5

약어	상업명	화학 구조
6FDA-mPDA/pDA	AVIMID N	
6FDA-ODA	PYRALIN DI 2566 DUPONT	
6FDA-4,4'-6FDA	SIXEF 44	
6FDA-3,3'-6FDA	SIXEF 33	
6FDA-DURENE	SIXEF DURENE	
6FDA-4-BDAF	LARC-CP 1 NeXolve	

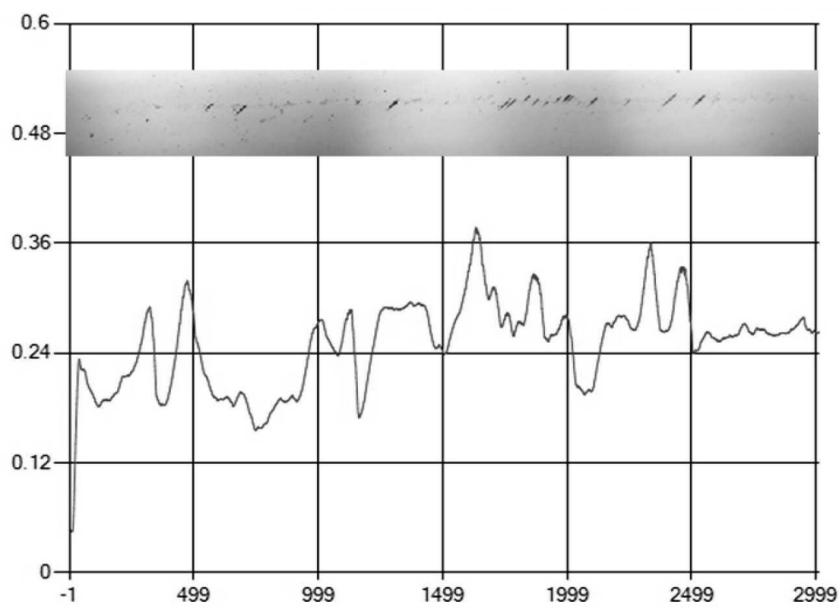
도면6a



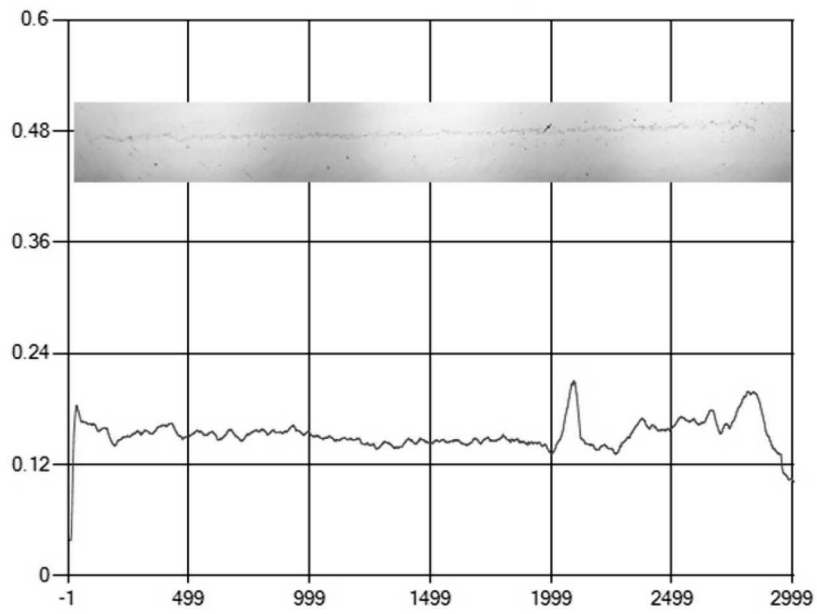
도면6b



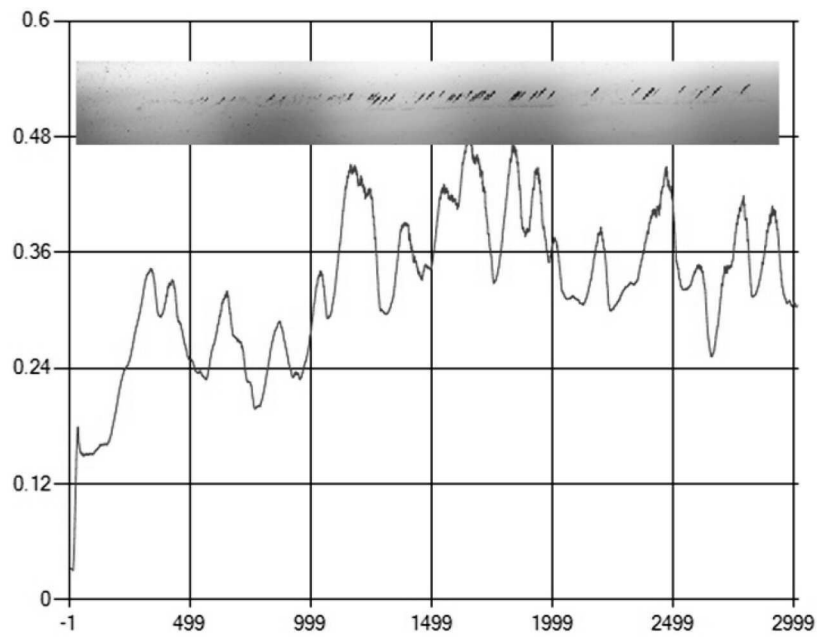
도면6c



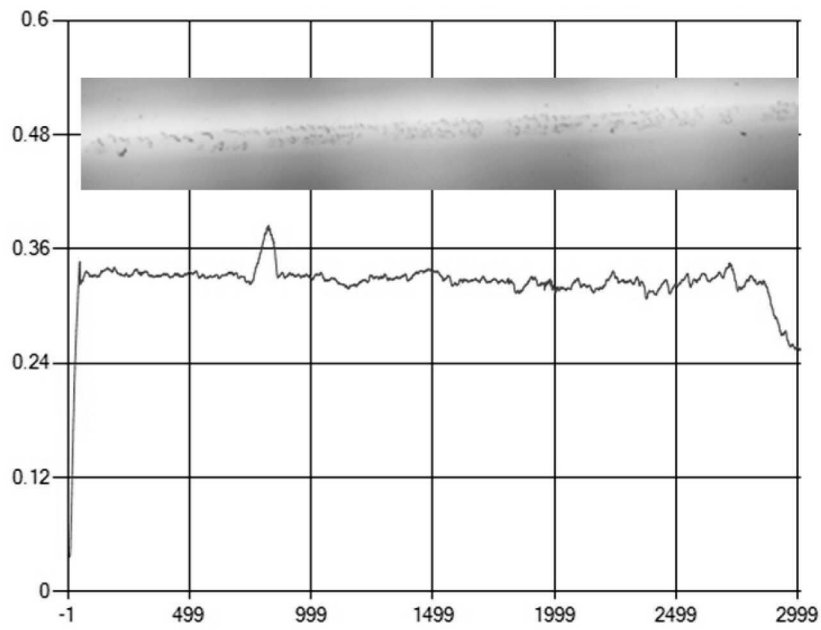
도면6d



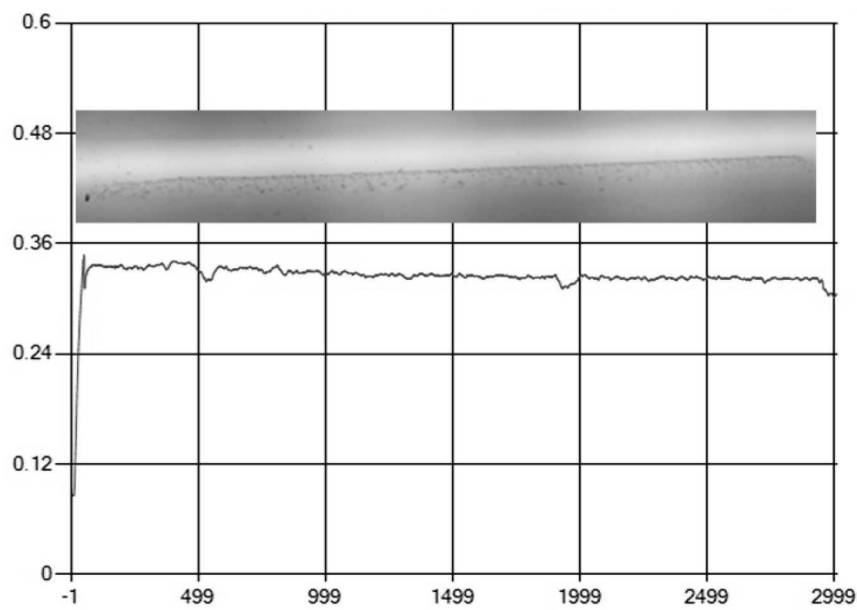
도면6e



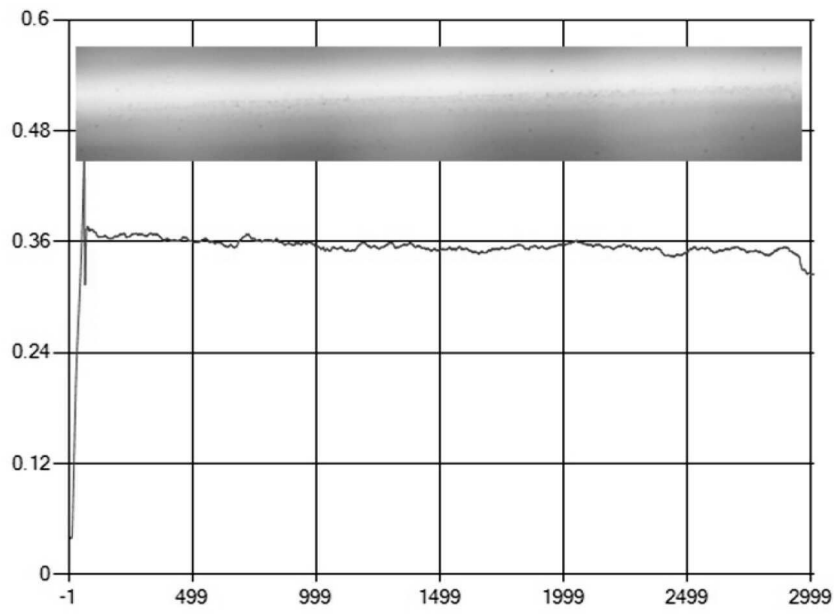
도면6f



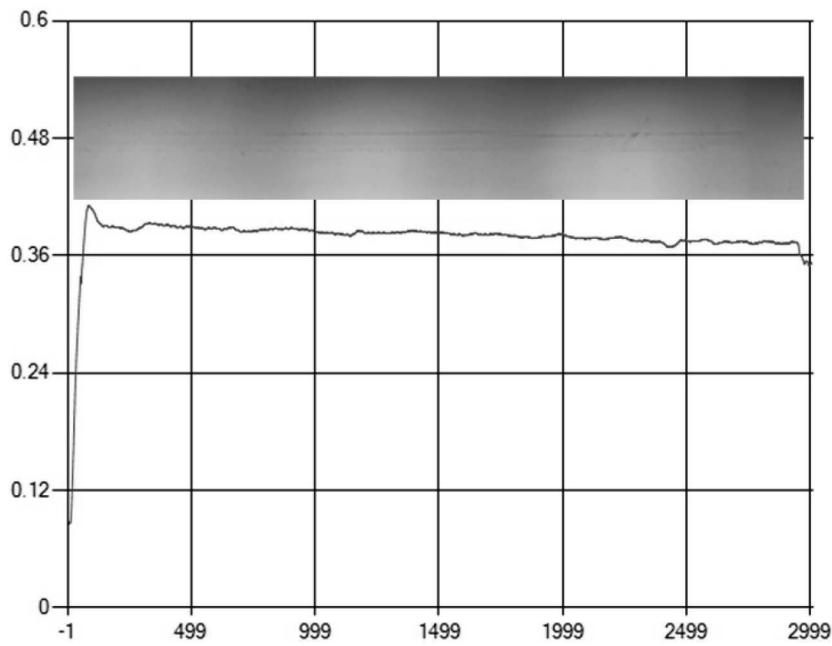
도면6g



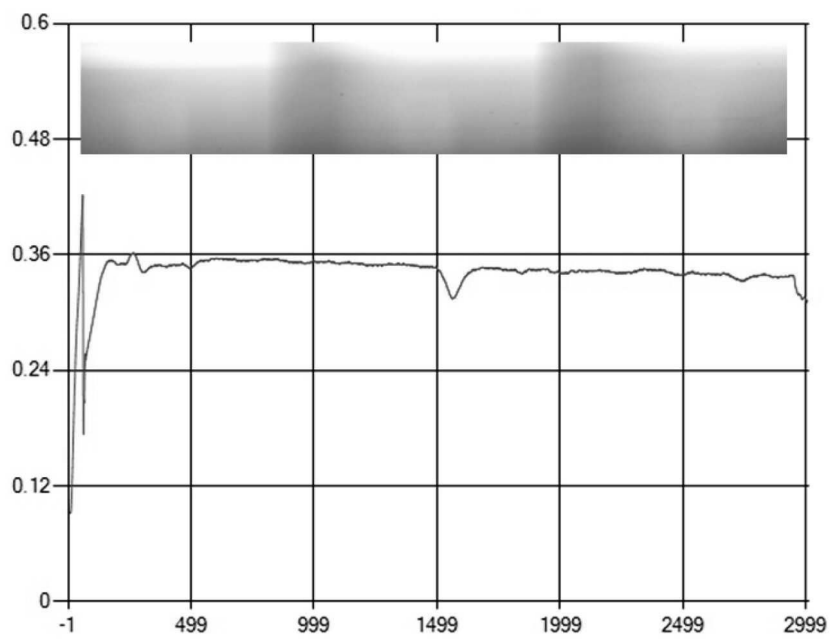
도면6h



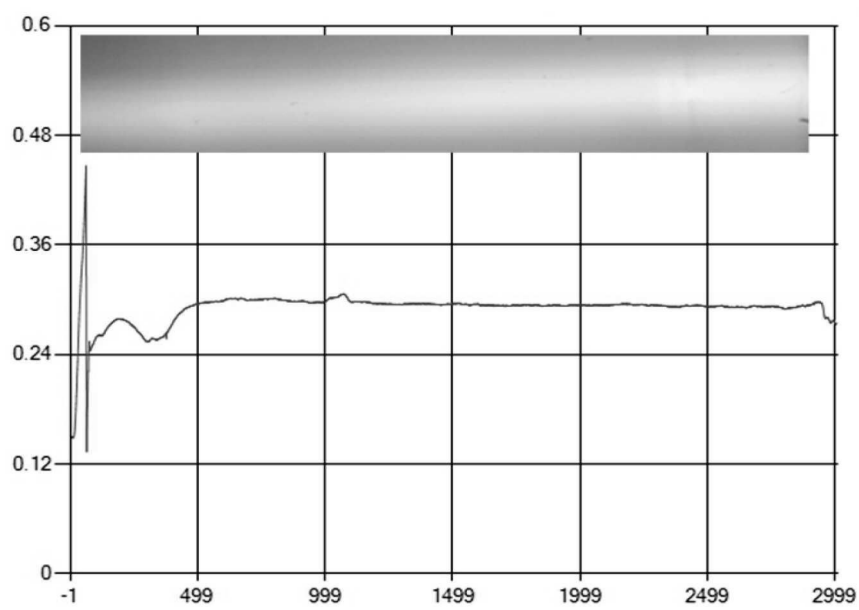
도면6i



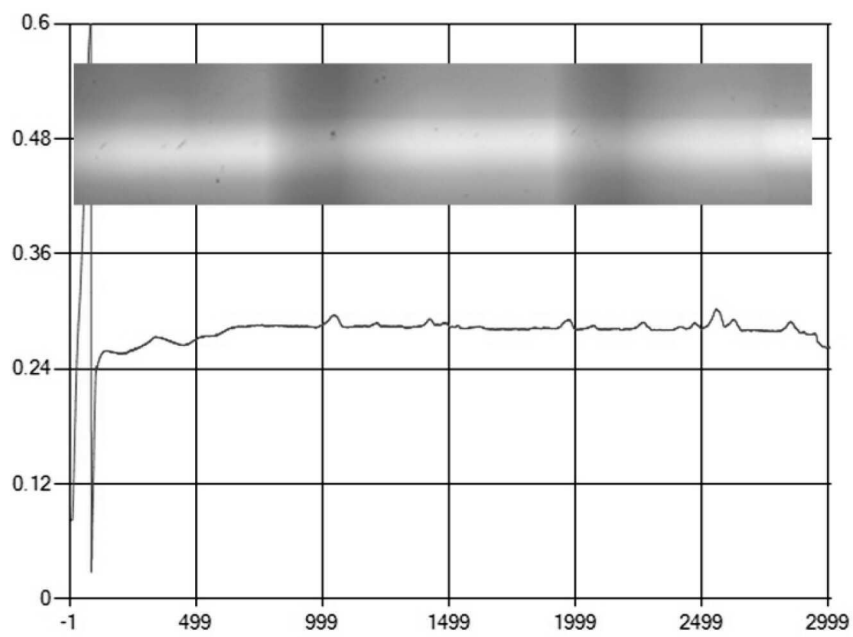
도면6j



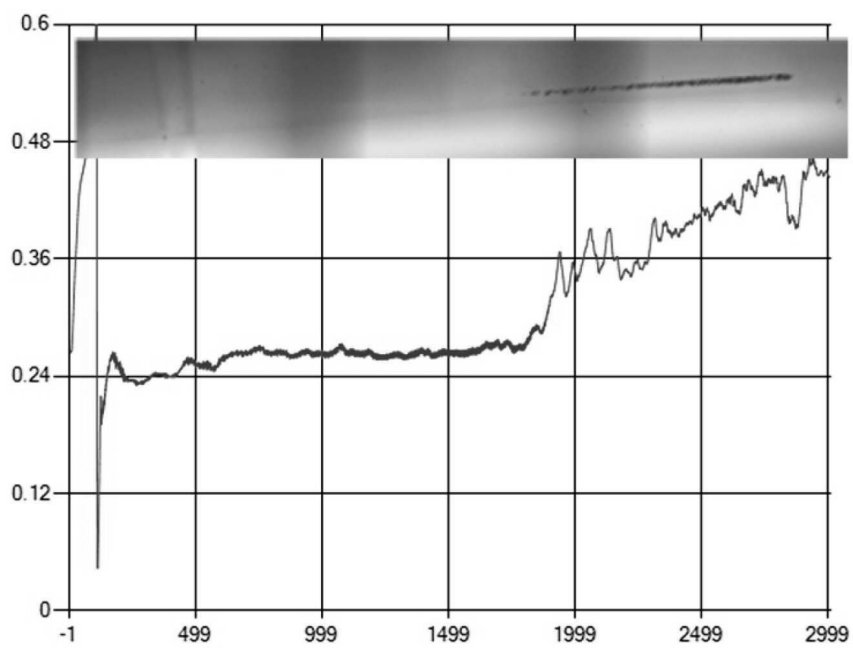
도면6k



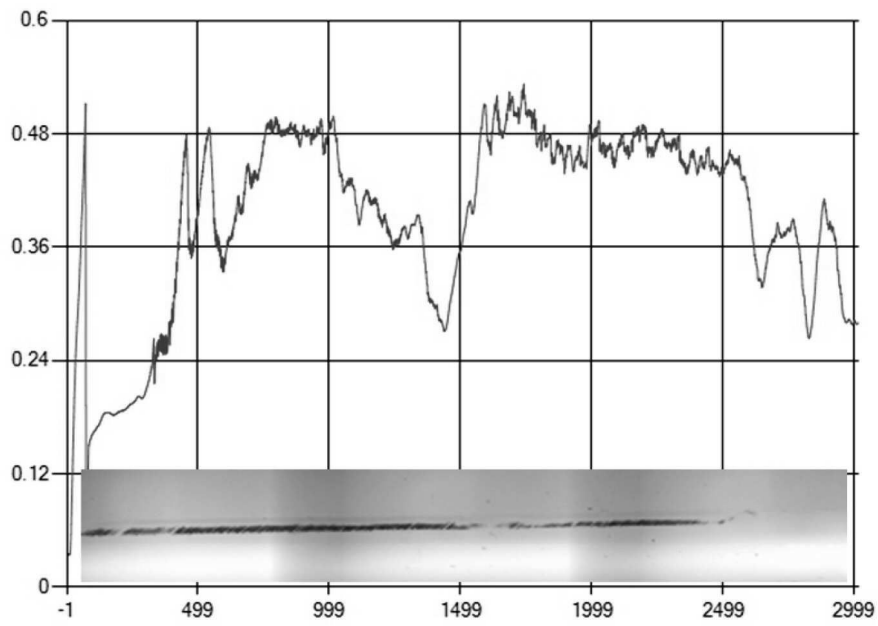
도면61



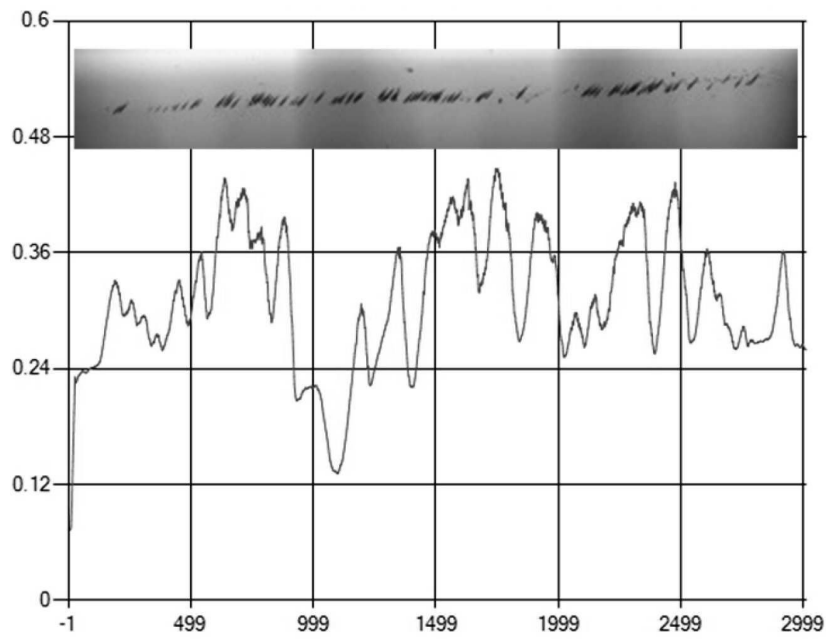
도면6m



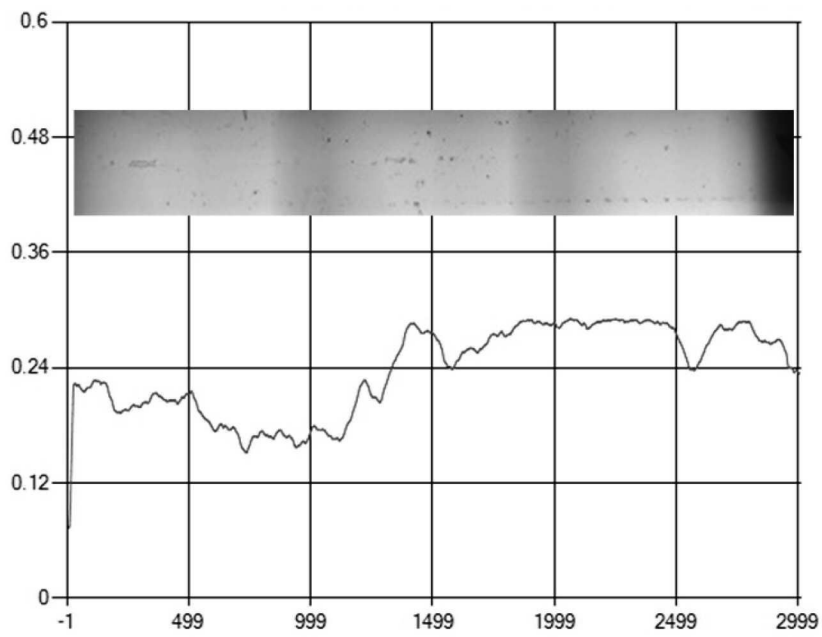
도면6n



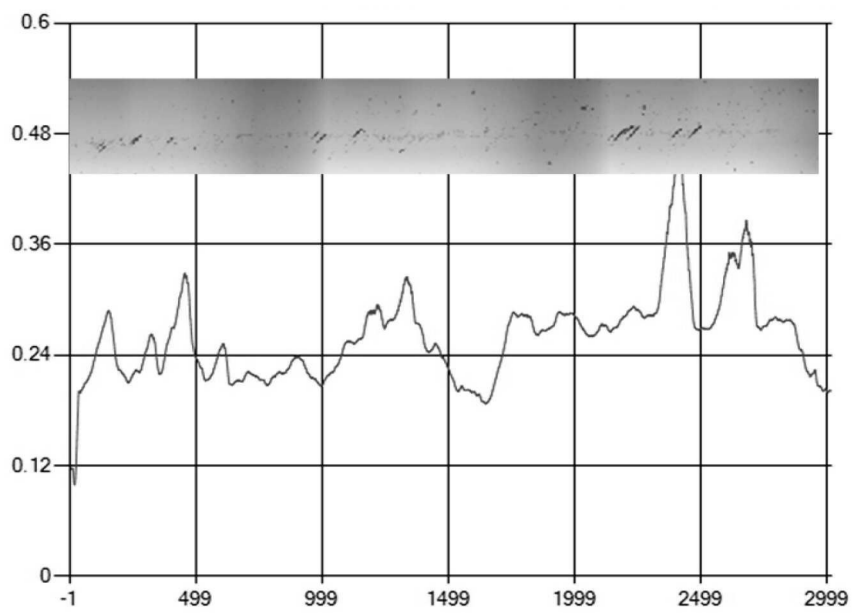
도면7a



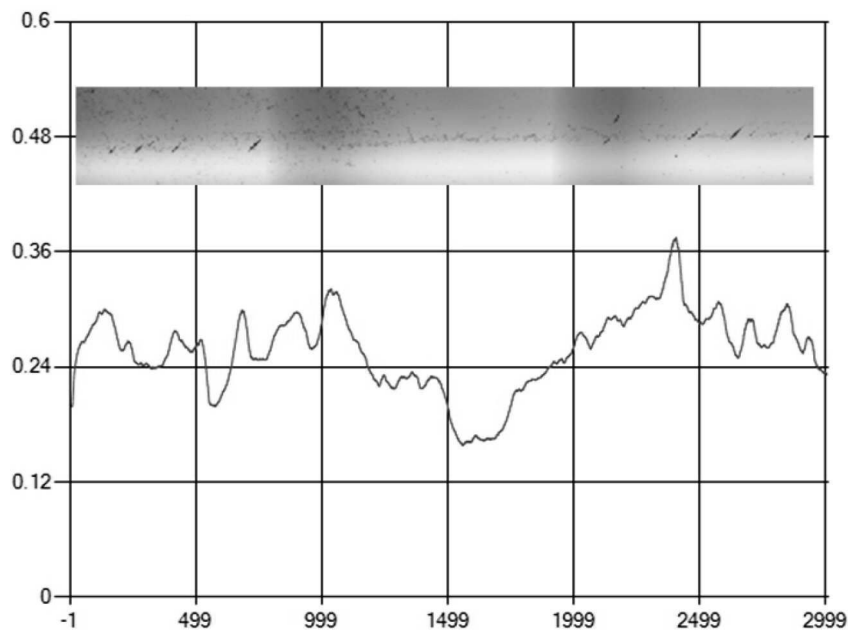
도면7b



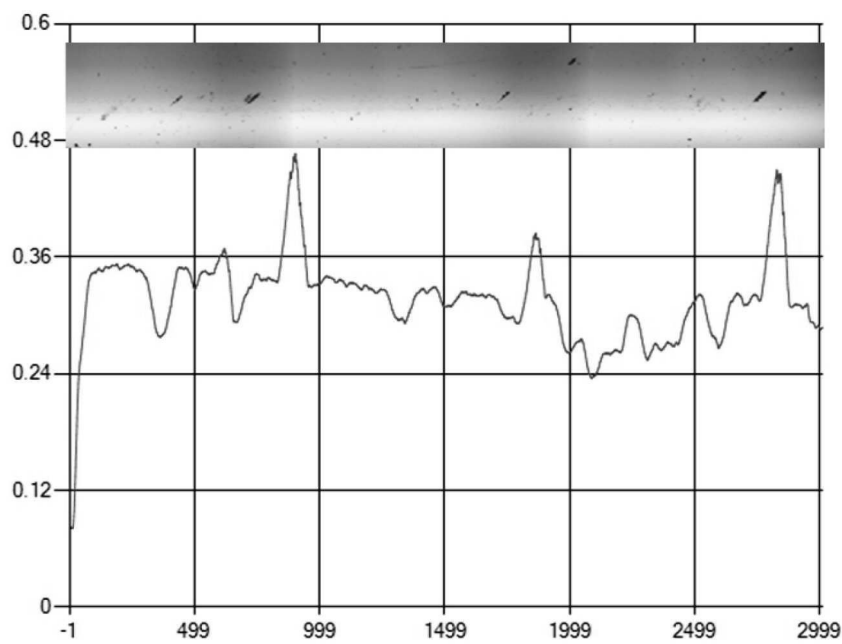
도면7c



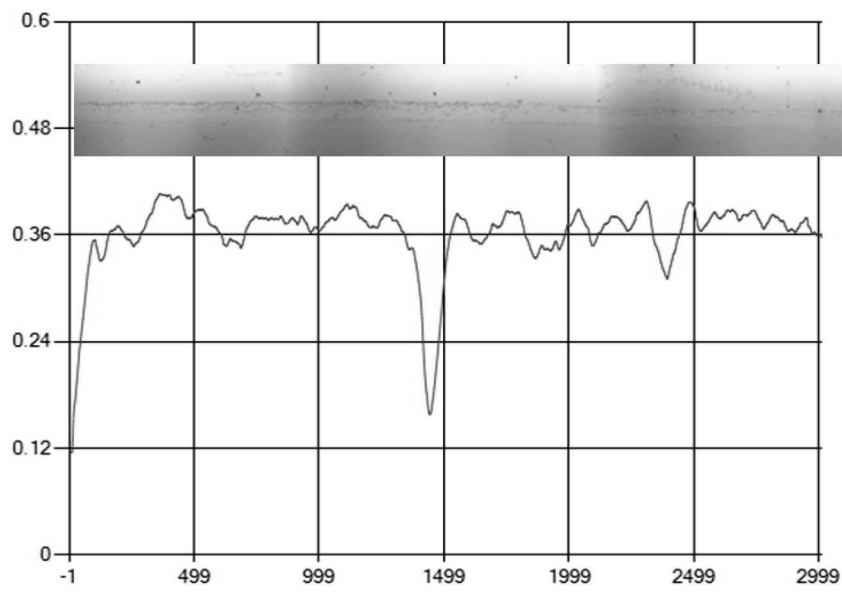
도면7d



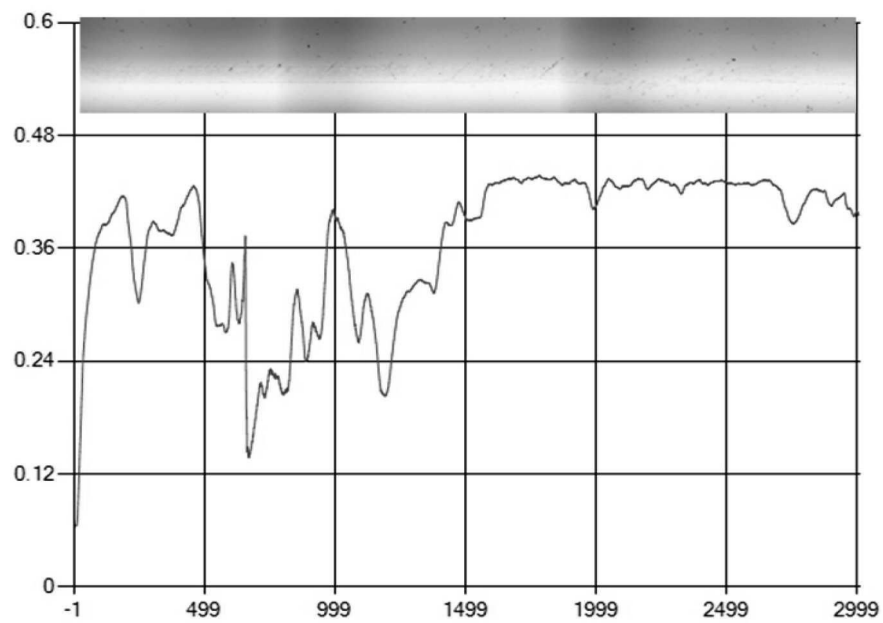
도면7e



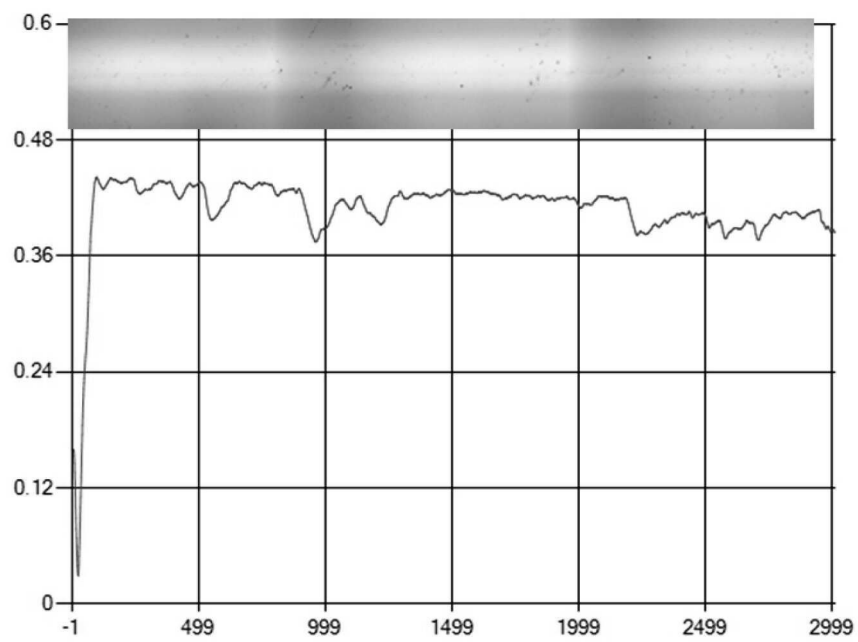
도면7f



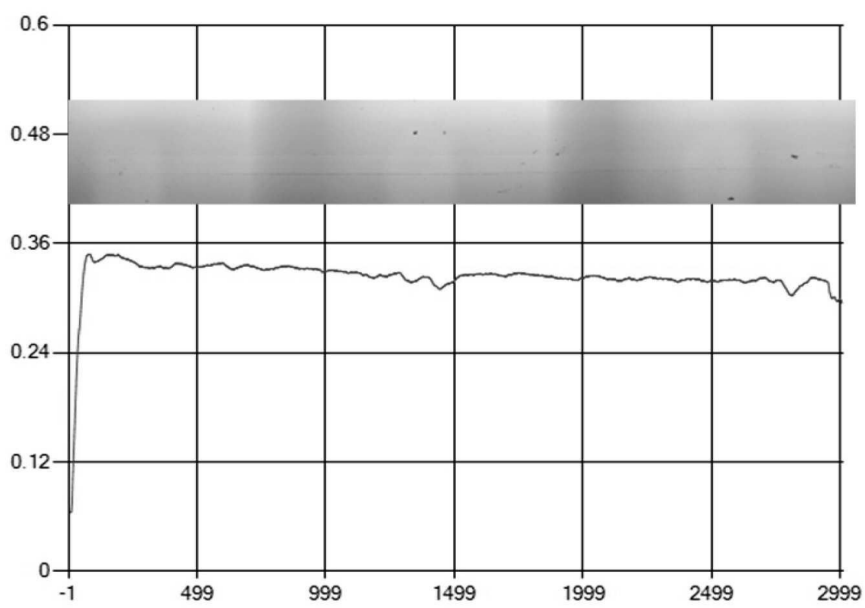
도면7g



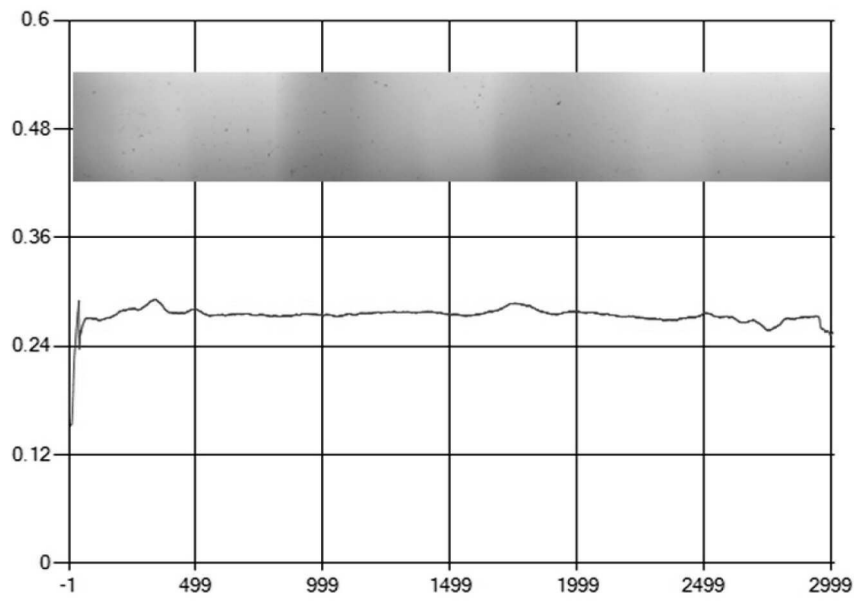
도면7h



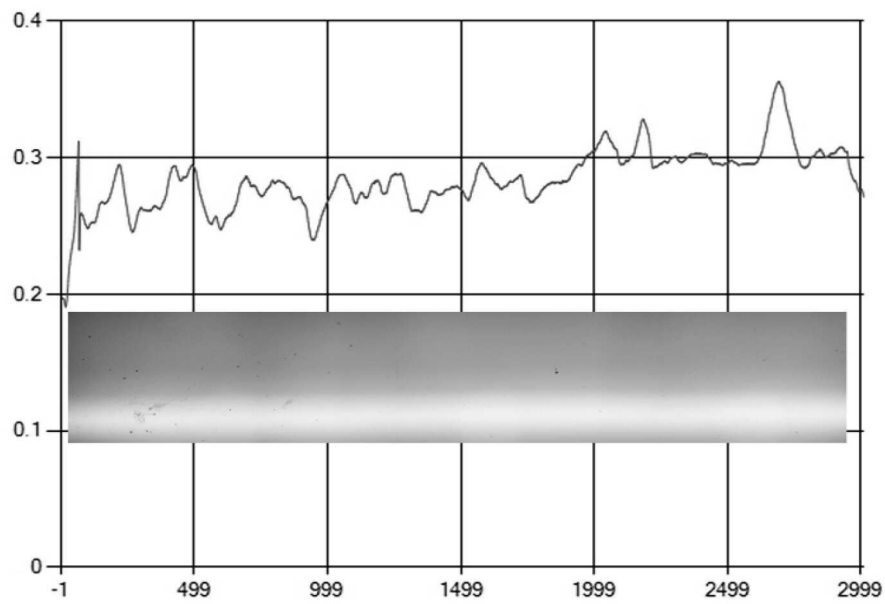
도면7i



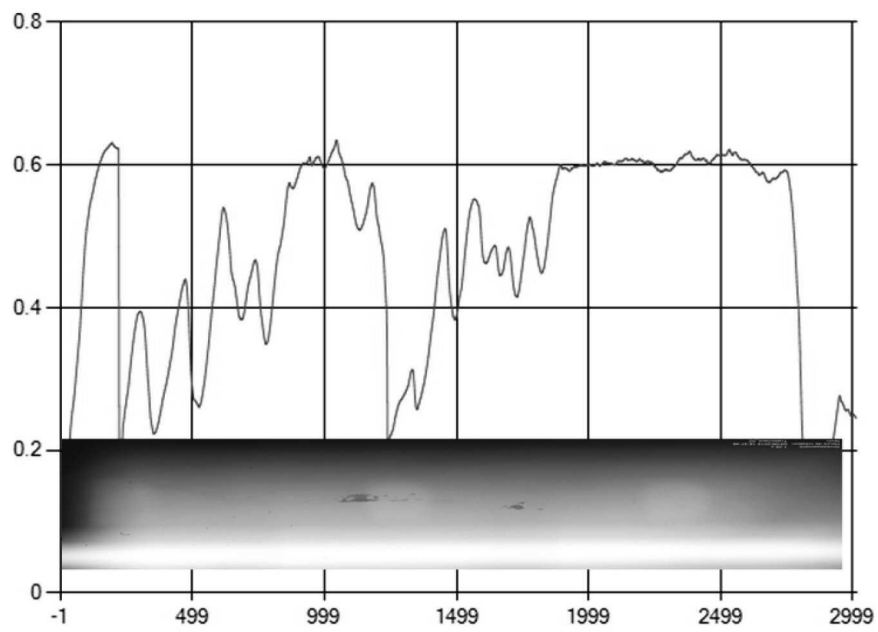
도면7j



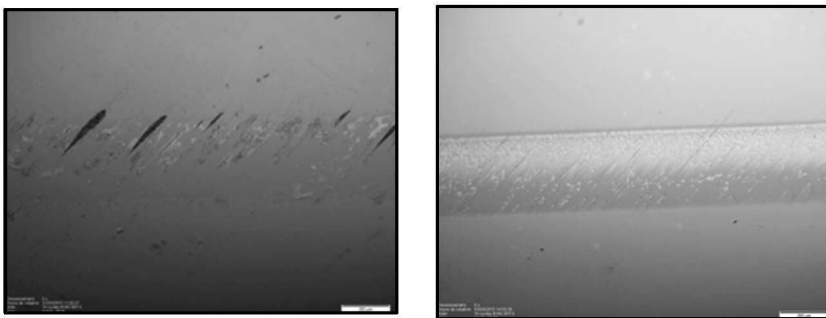
도면7k



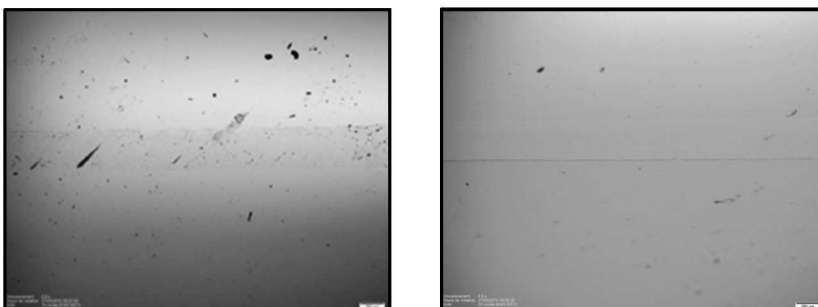
도면71



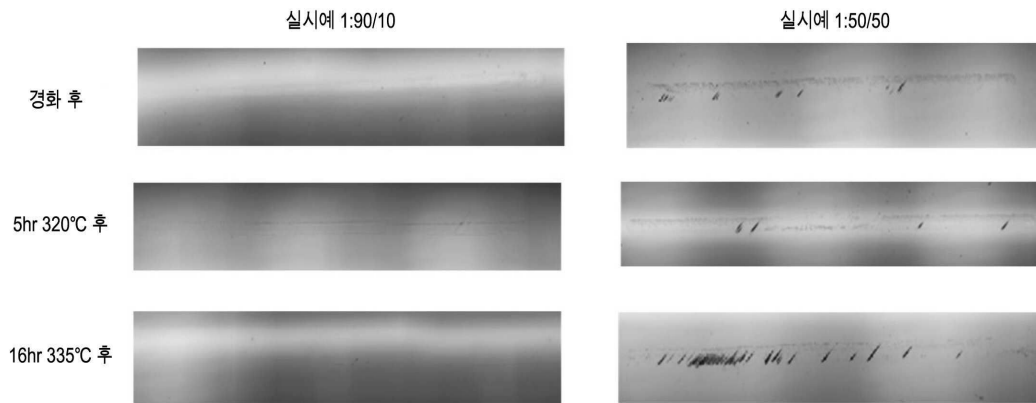
도면8



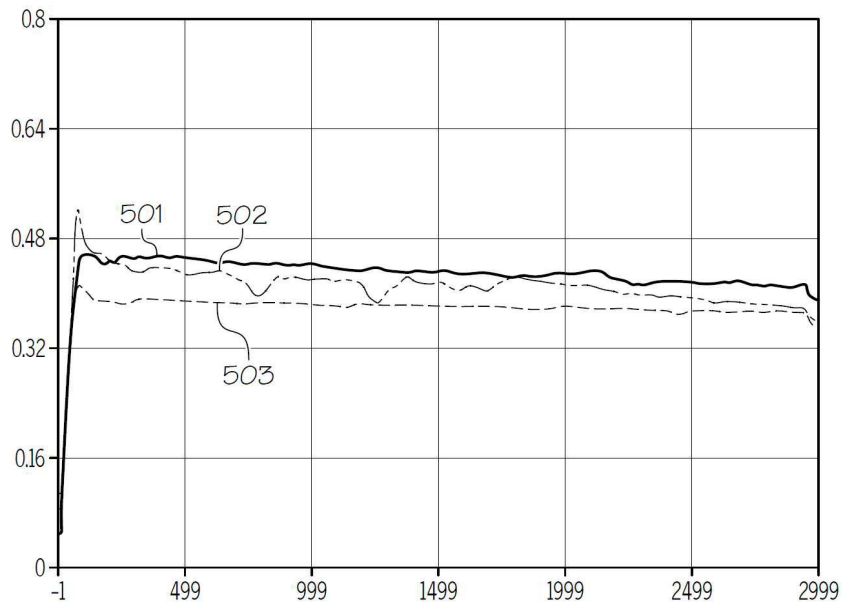
도면9



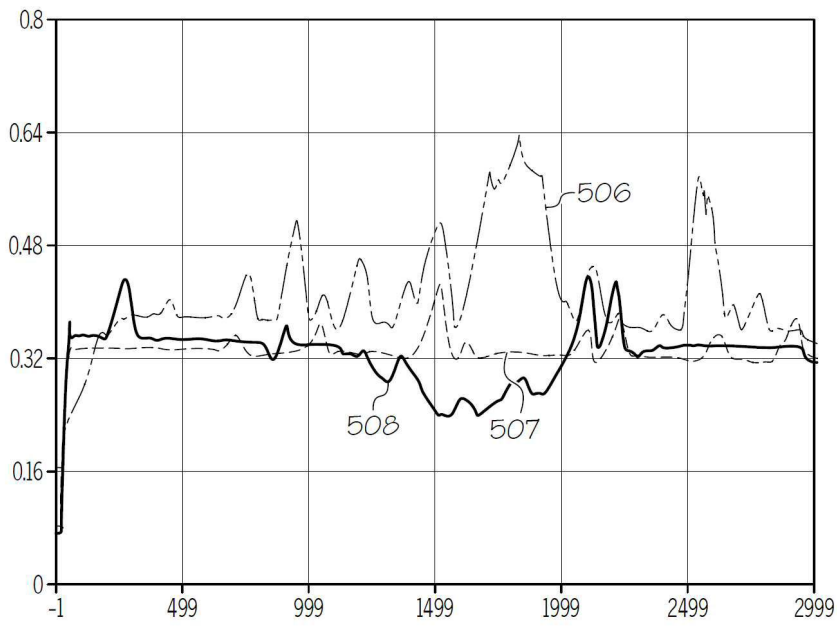
도면10



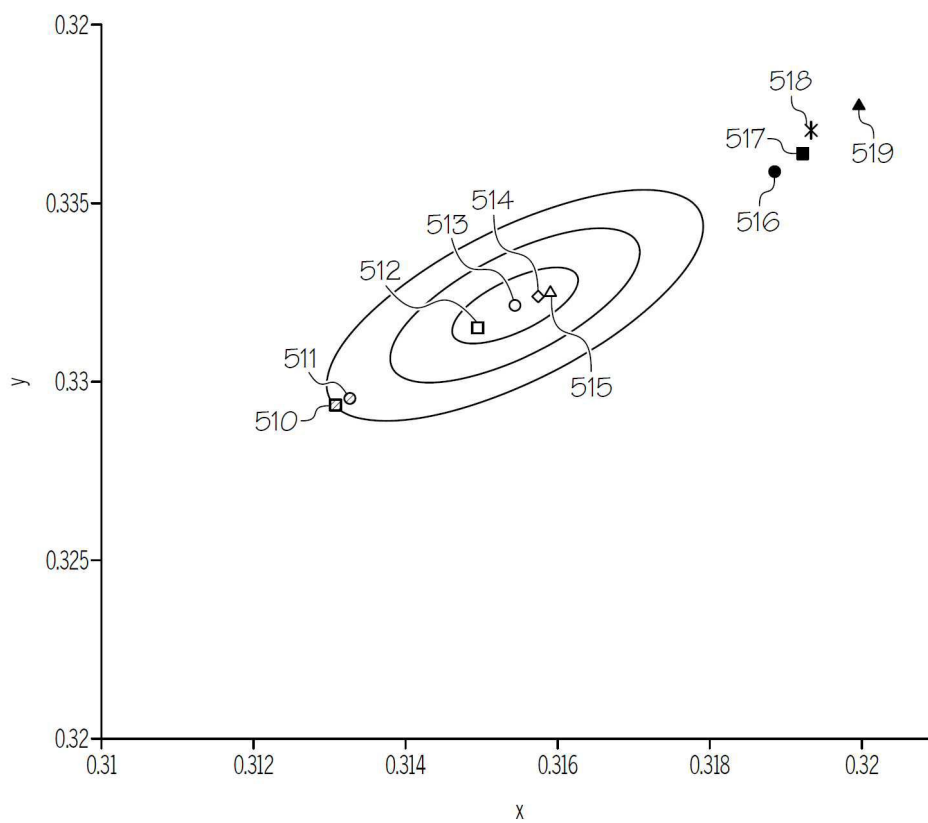
도면11



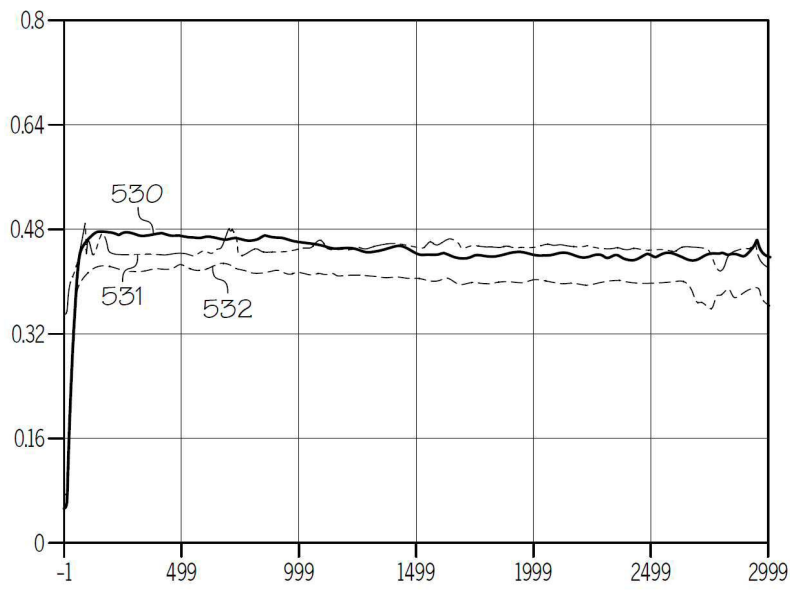
도면12



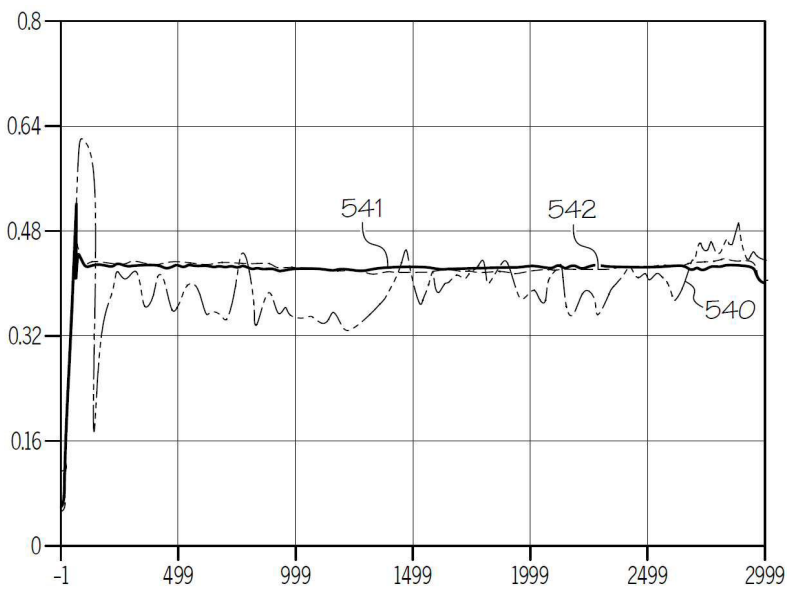
도면13



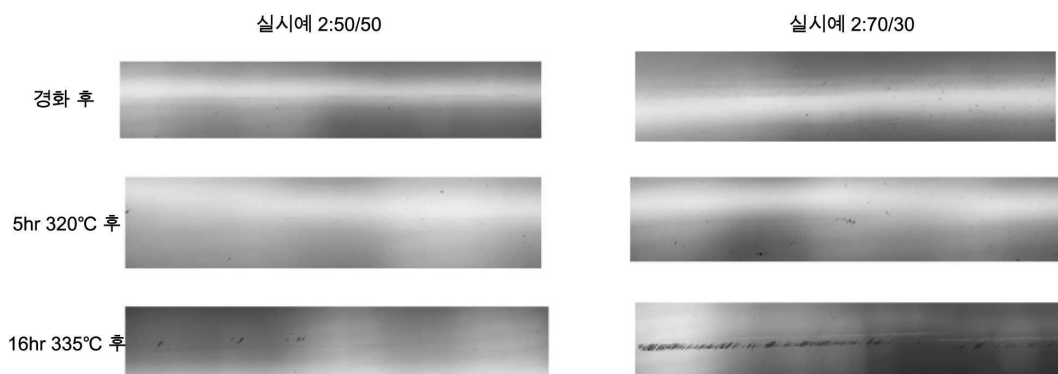
도면14



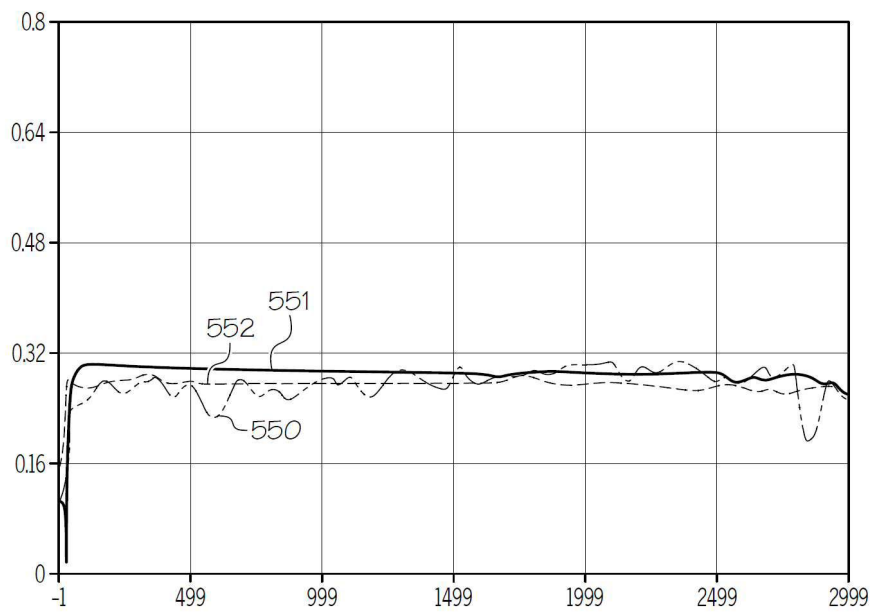
도면15



도면16



도면17



도면18

경화 후 15min 360°C



발열원 제거 후 5hr 320°C



발열원 제거 후 16hr 335°C

