



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I701226 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：105131531

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C03C17/32 (2006.01)

C03C17/30 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

B65D23/02 (2006.01)

A61J1/14 (2006.01)

(30)優先權：2015/09/30 歐洲專利局

15290254.0

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

美國

(72)發明人：亨利 大衛 HENRY, DAVID (FR)；拉卡利爾 維拉瑞克勞帝 LACARRIERE, VALERIE CLAUDINE (FR)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

TW 201100462A1

TW 201425255A

US 5209981

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：13 共 81 頁

(54)名稱

鹵化聚亞醯胺矽氧烷化學組成物及具有鹵化聚亞醯胺矽氧烷低摩擦塗層的玻璃製品

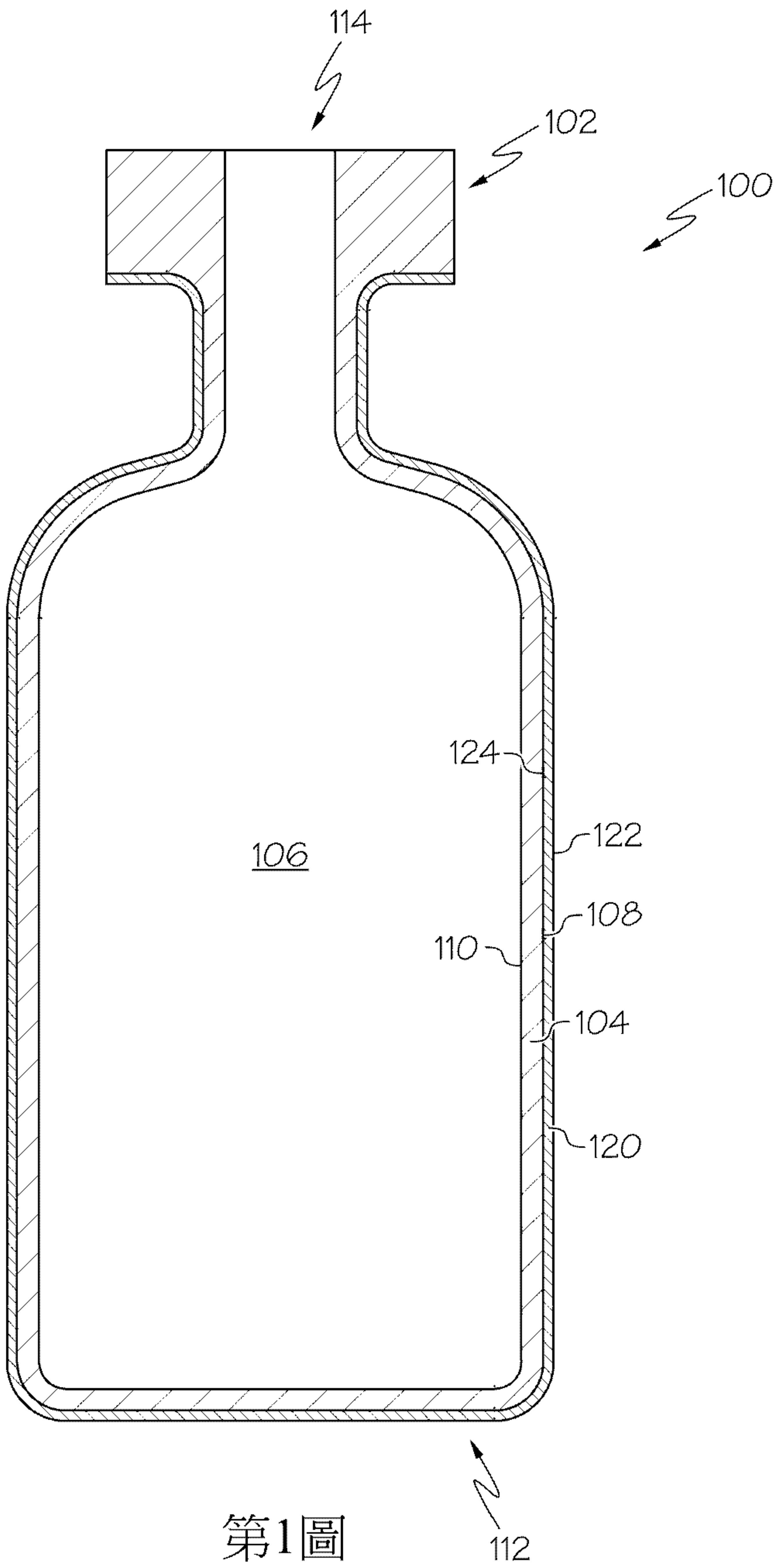
(57)摘要

如本文所述，聚亞醯胺化學組成物可用於塗覆玻璃製品。依據實施例，經塗覆玻璃製品可以包括玻璃容器，該玻璃容器可以包括第一表面及與該第一表面相對的第二表面、以及結合於該玻璃容器的第一表面之至少一部分的低摩擦塗層。該低摩擦塗層可以包括聚亞醯胺化學組成物。該聚亞醯胺化學組成物可以被鹵化，並且該聚亞醯胺化學組成物可以包括矽氧烷部分。

As described herein, a polyimide chemical composition may be used for coating glass articles. According to embodiments, a coated glass article may include a glass container which may include a first surface and a second surface opposite the first surface, and a low-friction coating bonded to at least a portion of the first surface of the glass container. The low-friction coating may include a polyimide chemical composition. The polyimide chemical composition may be halogenated and the polyimide chemical composition may include a siloxane moiety.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 100 . . . 經塗覆玻璃容器
 - 102 . . . 玻璃主體
 - 104 . . . 玻璃容器壁
 - 106 . . . 內部容積
 - 108 . . . 外表面
 - 110 . . . 內表面
 - 120 . . . 低摩擦塗層
 - 122 . . . 外表面
 - 124 . . . 玻璃主體接觸表面





I701226

【發明摘要】

【中文發明名稱】鹵化聚亞醯胺矽氧烷化學組成物及具有鹵化聚亞醯胺矽氧烷低摩擦塗層的玻璃製品

【英文發明名稱】HALOGENATED POLYIMIDE SILOXANE CHEMICAL COMPOSITIONS AND GLASS ARTICLES WITH HALOGENATED POLYIMIDE SILOXANE LOW-FRICTION COATINGS

【中文】

如本文所述，聚亞醯胺化學組成物可用於塗覆玻璃製品。依據實施例，經塗覆玻璃製品可以包括玻璃容器，該玻璃容器可以包括第一表面及與該第一表面相對的第二表面、以及結合於該玻璃容器的第一表面之至少一部分的低摩擦塗層。該低摩擦塗層可以包括聚亞醯胺化學組成物。該聚亞醯胺化學組成物可以被鹵化，並且該聚亞醯胺化學組成物可以包括矽氧烷部分。

【英文】

As described herein, a polyimide chemical composition may be used for coating glass articles. According to embodiments, a coated glass article may include a glass container which may include a first surface and a second surface opposite the first surface, and a low-friction coating bonded to at least a portion of the first surface of the glass container. The low-friction coating may include a polyimide chemical composition. The polyimide chemical composition may be halogenated and the polyimide chemical composition may include a siloxane moiety.

【指定代表圖】第（ 1 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1 0 0 經塗覆玻璃容器

1 0 2 玻璃主體

1 0 4 玻璃容器壁

1 0 6 內部容積

1 0 8 外表面

1 1 0 內表面

1 2 0 低摩擦塗層

1 2 2 外表面

1 2 4 玻璃主體接觸表面

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鹵化聚亞醯胺矽氧烷化學組成物及具有鹵化聚亞醯胺矽氧烷低摩擦塗層的玻璃製品

【英文發明名稱】 HALOGENATED POLYIMIDE SILOXANE CHEMICAL COMPOSITIONS AND GLASS ARTICLES WITH HALOGENATED POLYIMIDE SILOXANE LOW-FRICTION COATINGS

【技術領域】

【0001】 本專利申請案主張於2015年9月30日提出申請、標題為「鹵化聚亞醯胺矽氧烷化學組成物及具有鹵化聚亞醯胺矽氧烷低摩擦塗層的玻璃製品（Halogenated Polyimide Siloxane Chemical Compositions and Glass Articles with Halogenated Polyimide Siloxane Low-Friction Coatings）」的歐洲專利申請案第15290254.0號的優先權權益，該申請案之全部內容以引用方式併入本文中。

【0002】 本說明書大體而言係關於塗層，更具體言之係關於被施加於玻璃容器的低摩擦塗層，該玻璃容器例如藥物包裝。

【先前技術】

【0003】 歷史上，由於玻璃相對於其他材料的氣密性、光學透明性、及優異的化學耐用性，玻璃已被用作包裝藥物的較佳材料。具體來說，藥物包裝使用的玻璃必須具有足夠的化學耐用性，以免影響其中容納的醫藥組成物之穩定性。具有適當化學耐用性的玻璃包括在ASTM標準「IB

型」中的那些玻璃組成物，該等玻璃組成物具有已證實的化學耐用性歷史。

【0004】然而，玻璃在這種應用中的使用會受到玻璃的機械性能所限制。在製藥產業中，玻璃破裂對終端使用者來說是一種安全性問題，因為破裂的包裝及/或包裝的內容物可能會傷害終端使用者。另外，非災難性破裂（即當玻璃裂開但未破裂時）可能會導致內容物失去無菌性，此舉接著可能會導致昂貴的產品召回。

【0005】具體來說，在製造和填充玻璃藥物包裝中使用的高處理速度可能導致包裝表面上的機械損傷，例如磨損，因為包裝會與處理設備、操作設備及/或其他包裝接觸。這種機械損傷明顯降低玻璃藥物包裝的強度，導致玻璃中形成裂紋的可能性提高，從而可能危及包裝中所含藥物的無菌性或導致包裝完全失效。

【0006】一種改善玻璃包裝的機械耐用性的方法是對玻璃包裝進行熱及/或化學回火。熱回火藉由在成形後的快速冷卻期間誘生表面壓縮應力來強化玻璃。此技術對於具有平坦幾何形狀的玻璃製品（例如窗戶）、厚度大於約2 mm的玻璃製品、及具有高熱膨脹的玻璃組成物效果良好。然而，藥物玻璃包裝通常具有復雜的幾何形狀（小瓶、管狀、安瓿等）、薄壁（有時介於約1 - 1.5 mm之間）、而且由低膨脹玻璃製成，使得玻璃藥物包裝不適合藉由熱回火進行強化。化學回火還藉由引入表面壓縮應力來強化玻璃。應力是藉由將製品浸在熔融鹽浴中引入的。當來自

玻璃的離子被來自熔融鹽的較大離子取代時，壓縮應力即被誘生在玻璃表面中。化學回火的優點在於化學回火可被用在復雜的幾何形狀、薄的樣品上，而且化學回火對玻璃基材的熱膨脹特性是相對不敏感的。

【0007】 然而，儘管上述回火技術改善了強化玻璃抵抗鈍態撞擊的能力，但這些技術在改善玻璃對於製造、運輸及操作過程中可能發生的磨損（例如刮傷）的耐受性上不太有效。

【0008】 因此，需要對機械損傷有改良耐受性的替代玻璃製品。

【發明內容】

【0009】 依據一個實施例，經塗覆玻璃製品可以包含玻璃容器，該玻璃容器可以包含第一表面和與該第一表面相對的第二表面、及結合於該玻璃容器的該第一表面之至少一部分的低摩擦塗層。該低摩擦塗層可以包含聚亞醯胺化學組成物。該聚亞醯胺化學組成物可以被鹵化，並且該聚亞醯胺化學組成物可以包含矽氧烷部分。

【0010】 在另一個實施例中，一種聚亞醯胺化學組成物可以由可包含胺封端矽氧烷的第一單體、可包含鹵化芳香族二酸酐的第二單體、及可包含芳香族鹵化二胺的第三單體聚合形成。該聚亞醯胺化學組成物可以在乙酸酯、酮或乙酸酯與酮的混合物中以完全亞醯胺化的形式溶解。

【0011】 在又另一個實施例中，一種玻璃製品可以藉由包含將低摩擦塗層沉積到該玻璃製品之第一表面上的方

法塗覆。該低摩擦塗層可以包含聚亞醯胺化學組成物，其中該聚亞醯胺化學組成物被鹵化，並且其中該聚亞醯胺化學組成物包含矽氧烷部分。

【0012】 將在以下的實施方式中提出可被用於塗覆玻璃製品的聚亞醯胺、經塗覆玻璃製品、及用於製造該聚亞醯胺與該經塗覆玻璃製品的方法和製程之其他特徵與優點，而且從實施方式來看，部分的特徵與優點對於所屬技術領域中具有通常知識者而言將是顯而易見的，或者可藉由實施本文描述的實施例而認可部分的特徵與優點，本文描述的實施例包括以下的實施方式、申請專利範圍以及附圖。

【0013】 應瞭解的是，前文的概述與以下的實施方式皆描述各種實施例，而且意在提供用於瞭解請求保護的標的物之本質與特點的概觀或架構。附圖被包括以提供對各種實施例的進一步瞭解，而且附圖被併入本說明書中並構成本說明書的一部分。圖式說明本文描述的各種實施例，而且該等圖式與實施方式一起用以解釋請求保護的標的物之原理與操作。

【圖式簡單說明】

【0014】 第1圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例示意性描繪具有低摩擦塗層的玻璃容器之橫截面；

【0015】 第2圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例示意性描繪具有單層低摩擦塗層的玻璃容器之橫截面；

【0016】 第3圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例示意性描繪具有低摩擦塗層的玻璃容器之橫截面，該低摩擦塗層包含聚合物層和耦合劑層；

【0017】 第4圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例示意性描繪用於測定兩個表面之間的摩擦係數的測試夾具；

【0018】 第5圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例示意性描繪用於測試玻璃容器上的塗層之質量損失的設備；

【0019】 第6圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例描繪氟化聚亞醯胺矽氧烷化學組成物之 ^1H -NMR光譜；

【0020】 第7圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例描繪氟化聚亞醯胺矽氧烷化學組成物之 ^{19}F -NMR光譜；

【0021】 第8圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例以圖形描繪經塗覆玻璃容器之摩擦係數數據；

【0022】 第9圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例以圖形描繪經塗覆玻璃容器之質量損失數據；

【0023】 第10圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例以圖形描繪經塗覆玻璃容器之摩擦係數數據；

【0024】 第11圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例以圖形描繪包含氟化聚亞醯胺矽氧烷塗層的玻璃容器之顏色數據；

【0025】 第12圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例以圖形描繪經塗覆玻璃容器之摩擦係數數據；以及

【0026】 第13圖依據本文圖示和描述的一個或更多個實施例圖示經塗覆玻璃容器在小瓶-上-小瓶（vial-on-vial）夾具上進行各種熱處理之後在刮擦後的光學顯微影像。

【實施方式】

【0027】 現在將詳細參照聚亞醯胺組成物、玻璃製品上的低摩擦塗層、具有低摩擦塗層的玻璃製品、及上述之製造方法的各種實施例，將該等實施例之實例示意性描繪在圖式中。這種經塗覆玻璃製品可以是適用於各種包裝應用的玻璃容器，該等包裝應用包括、但不限於藥物包裝。在實施例中，在初始施用之後，當低摩擦塗層暴露於諸如在去熱原（depyrogenation）處理過程中使用的那些高溫時，低摩擦塗層是熱穩定的。例如，本文所述的經塗覆玻璃製品可以在熱處理之後充分保持它們的低摩擦係數，而且本文所述的經塗覆玻璃製品在這種熱處理之後可以大體上不是黃色的。這些藥物包裝可以含或可以不含醫藥組成物。在實施例中，低摩擦塗層可以包含可被以完全亞醯胺化形式（例如不作為聚醯胺酸）施加到玻璃製品上的聚亞醯胺。在實施例中，本文所述的聚亞醯胺可以被鹵化，例如氟化，並且可以包含矽氧烷部分。貫穿本揭示從頭至尾，可以將這種聚亞醯胺稱為鹵化聚亞醯胺矽氧烷。

【0028】本文中將具體參照附圖進一步詳細描述低摩擦塗層、具有低摩擦塗層的玻璃製品、及用於形成該低摩擦塗層與該玻璃製品的方法之各種實施例。儘管本文所述低摩擦塗層的實施例被施加到玻璃容器的外表面，但應當理解的是，所述低摩擦塗層可被用作各種材料（包括非玻璃材料）上及容器以外的基材（包括、但不限於玻璃顯示面板及類似物）上的塗層。

【0029】一般來說，低摩擦塗層可被施加於玻璃製品的表面，玻璃製品例如可以用作藥物包裝的容器。低摩擦塗層可以提供有利的性質給經塗覆玻璃製品，例如降低的摩擦係數和提高的耐損傷性。降低的摩擦係數可以藉由減輕對玻璃的摩擦損傷來賦予玻璃製品改良的強度和耐用性。另外，低摩擦塗層可以在暴露於升高的溫度和其他條件（例如在用於包裝藥物的包裝和預包裝步驟期間經歷的那些條件，例如去熱原、高壓滅菌及類似條件）之後保持前述的改良強度和耐用性特性。因此，低摩擦塗層和具有該低摩擦塗層的玻璃製品可以是熱穩定的。

【0030】低摩擦塗層通常可以包含鹵化聚亞醯胺矽氧烷，例如鹵化聚亞醯胺矽氧烷的單層。在另一個實施例中，諸如脲官能化矽烷的耦合劑可以與鹵化聚亞醯胺矽氧烷一起被包括在低摩擦塗層中。在一些實施例中，可以將耦合劑配置在位於玻璃製品表面上的耦合劑層中，並且可以將鹵化聚亞醯胺矽氧烷配置在位於耦合劑層上方的聚

合物層中。在其他實施例中，可以將耦合劑和鹵化聚亞醯胺矽氧烷組成物混合在單層中。

【0031】 第1圖示意性描繪經塗覆玻璃製品、特別是經塗覆玻璃容器100的橫截面。經塗覆玻璃容器100包含玻璃主體102和低摩擦塗層120。玻璃主體102具有玻璃容器壁104，玻璃容器壁104延伸於外表面108（即第一表面）與內表面110（即第二表面）之間。玻璃容器壁104的內表面110界定經塗覆玻璃容器100的內部容積106。低摩擦塗層120位於玻璃主體102的外表面108之至少一部分上。在一些實施例中，低摩擦塗層120可以位在玻璃主體102的大致整個外表面108上。低摩擦塗層120具有外表面122和玻璃主體接觸表面124，玻璃主體接觸表面124在玻璃主體102與低摩擦塗層120的界面。低摩擦塗層120可在外表面108結合於玻璃主體102。

【0032】 在一個實施例中，經塗覆玻璃容器100是藥物包裝。例如，玻璃主體102可以具有小瓶、安瓿、壺腹玻璃管、瓶子、燒瓶、管形小瓶、燒杯、桶、卡拉夫瓶、缸、注射器主體、或類似物的形狀。經塗覆玻璃容器100可被用於容納任何組成物，而且在一個實施例中，可被用於容納醫藥組成物。醫藥組成物可以包括任何被打算用於疾病的醫學診斷、治癒、治療或預防的化學物質。醫藥組成物的實例包括、但不限於醫藥、藥物、藥品、藥劑、治療物、

及類似物。醫藥組成物可以具有液體、固體、凝膠、懸浮液、粉末、或類似的形式。

【0033】 現在參照第1圖和第2圖，在一個實施例中，低摩擦塗層120包含本文中有時稱為單層結構的單一疊層結構。例如，低摩擦塗層120可以具有大致上均勻的、一種或更多種聚合物（例如鹵化聚亞醯胺矽氧烷）的組成物。低摩擦塗層120可以包含總量例如至少約50重量%、至少約60重量%、至少約70重量%、至少約80重量%、至少約90重量%、至少約95重量%、至少約99重量%的鹵化聚亞醯胺矽氧烷，或是可以基本上由鹵化聚亞醯胺矽氧烷所組成（例如，至少約99.5重量%的低摩擦塗層120是鹵化聚亞醯胺矽氧烷）。在另一個實施例中，鹵化聚亞醯胺矽氧烷化學組成物和耦合劑可以被大致上混合在單層中以形成低摩擦塗層120。例如，低摩擦塗層120可以是耦合劑與鹵化聚亞醯胺矽氧烷的混合物，其中低摩擦塗層120包含例如30重量%至70重量%的鹵化聚亞醯胺矽氧烷和30重量%至70重量%的耦合劑。

【0034】 現在參照第1圖和第3圖，在一個實施例中，低摩擦塗層120包含雙層結構。第3圖圖示經塗覆玻璃容器100的橫截面，其中低摩擦塗層包含聚合物層170和耦合劑層180。諸如鹵化聚亞醯胺矽氧烷的聚合物化學組成物可以被包含在聚合物層170中，耦合劑可以被包含在耦合劑層180中。耦合劑層180可以與玻璃容器壁104的外表面108直接接觸。聚合物層170可以與耦合劑層180直

接接觸並且可以形成低摩擦塗層120的外表面122。在一些實施例中，耦合劑層180結合於玻璃壁104，並且聚合物層170在界面174結合於耦合劑層180。聚合物層170可以包含總量例如至少約50重量%、至少約60重量%、至少約70重量%、至少約80重量%、至少約90重量%、至少約95重量%、至少約99重量%的鹵化聚亞醯胺矽氧烷，或是可以基本上由鹵化聚亞醯胺矽氧烷所組成（例如，至少約99.5重量%的聚合物層170是鹵化聚亞醯胺矽氧烷）。耦合劑層180可以包含總量例如至少約50重量%、至少約60重量%、至少約70重量%、至少約80重量%、至少約90重量%、至少約95重量%、至少約99重量%的一種或更多種耦合劑，或是可以基本上由一種或更多種耦合劑所組成（例如，至少約99.5重量%的耦合劑層180是耦合劑）。

【0035】 在一些其他的實施例中，聚合物層可以位於耦合劑層上方，意思是聚合物層170相對於耦合劑層180和玻璃壁104是在外層。如本文中使用的，位於第二層「上方」的第一層意思是第一層可以與第二層直接接觸或與第二層分隔、與例如位於第一層和第二層之間的第三層直接接觸。

【0036】 被施加於玻璃主體102的低摩擦塗層120可以具有小於或等於約100 μm 、小於或等於約10 μm 、小於或等於約8 μm 、小於或等於約6 μm 、小於或等於約4 μm 、小於或等於約3 μm 、小於或等於約2 μm 、或甚至

小於或等於約 $1\ \mu\text{m}$ 的厚度。在一些實施例中，低摩擦塗層 120 的厚度可以小於或等於約 $800\ \text{nm}$ 、小於或等於約 $600\ \text{nm}$ 、小於或等於約 $400\ \text{nm}$ 、小於或等於約 $300\ \text{nm}$ 、小於或等於約 $200\ \text{nm}$ 、或甚至小於或等於約 $100\ \text{nm}$ 厚。在其他實施例中，低摩擦塗層 120 可以小於約 $90\ \text{nm}$ 厚、小於約 $80\ \text{nm}$ 厚、小於約 $70\ \text{nm}$ 厚、小於約 $60\ \text{nm}$ 厚、小於約 $50\ \text{nm}$ 厚、或甚至小於約 $25\ \text{nm}$ 厚。在一些實施例中，低摩擦塗層 120 可以在整個玻璃主體 102 上不具有均勻的厚度。例如，由於使玻璃主體 102 與一種或更多種形成低摩擦塗層 120 的塗層溶液接觸的製程，經塗覆玻璃容器 100 可能在一些區域具有較厚的低摩擦塗層 120。在一些實施例中，低摩擦塗層 120 可以具有不均勻的厚度。例如，塗層厚度可以在經塗覆玻璃容器 100 的不同區域上改變，此舉可以在選定區域中促進保護。

【0037】 在包括至少兩個層（例如聚合物層 170 和耦合劑層 180）的實施例中，每個層都可以具有小於約 $100\ \mu\text{m}$ 、小於或等於約 $10\ \mu\text{m}$ 、小於或等於約 $8\ \mu\text{m}$ 、小於或等於約 $6\ \mu\text{m}$ 、小於或等於約 $4\ \mu\text{m}$ 、小於或等於約 $3\ \mu\text{m}$ 、小於或等於約 $2\ \mu\text{m}$ 、或甚至小於或等於約 $1\ \mu\text{m}$ 的厚度。在一些實施例中，每個層的厚度都可以小於或等於約 $0.5\ \mu\text{m}$ 、或甚至小於或等於約 $100\ \text{nm}$ 。在其他實施例中，每個層都可以小於約 $90\ \text{nm}$ 厚、小於約 $80\ \text{nm}$ 厚、小於約 $70\ \text{nm}$ 厚、小於約 $60\ \text{nm}$ 厚、小於約 $50\ \text{nm}$ 、或甚至小於約 $25\ \text{nm}$ 厚。

【0038】如本文所述，低摩擦塗層120包括聚合物鹵化聚亞醯胺矽氧烷化學組成物。該鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以由熱穩定的鹵化聚亞醯胺矽氧烷形成，例如在200℃至400℃範圍中的溫度（包括250℃、300℃、及350℃）下大致上不降解的鹵化聚亞醯胺矽氧烷。可以在有或沒有耦合劑之下施加這些鹵化聚亞醯胺矽氧烷。本文中使用的「鹵化聚亞醯胺矽氧烷」是指被鹵化並包含矽氧烷部分的聚亞醯胺。「矽氧烷部分」是指Si-O-Si鍵結化學基團。鹵化聚亞醯胺矽氧烷的一個或更多個單體可以包含此類矽氧烷部分。「鹵化」化合物是包括一個或更多個鹵素原子的化合物，該鹵素原子例如、但不限於氟、氯、溴、及/或碘，其中鹵素有時可以取代烴中的氫原子。

【0039】鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以由例如一種或更多種二胺單體組成物與一種或更多種二酐單體組成物的反應形成。許多聚亞醯胺在溶液中處於聚亞醯胺的形式是不穩定的，並且是作為聚醯胺酸存在於溶液中，聚醯胺酸是由二胺單體與二酐單體形成的非環化聚亞醯胺前驅物。然而，本揭示的鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以穩定地作為完全亞醯胺化的聚亞醯胺化學物種。在實施例中，鹵化聚亞醯胺矽氧烷可被以完全亞醯胺化的狀態沉積到玻璃製品上，而且可以不需要固化步驟來亞醯胺化，此類情況可能是被沉積到玻璃製品上的聚醯胺酸所必需的。在實施例中，可以將完全亞醯胺化的鹵化聚亞醯胺矽氧烷固化，例如使用約300℃的熱處理進行約30分鐘或更短的時間。在一些實

施例中，固化可以在耦合劑層和聚合物層沉積之後、或在混合的聚合物和耦合劑層沉積之後發生。不受理論的束縛，據信在使用耦合劑和不使用耦合劑的兩種實施例中，固化步驟皆可促進鹵化聚亞醯胺矽氧烷黏附於玻璃主體。

【0040】一般來說，必須將聚醯胺酸固化成為亞醯胺化學物種。這種固化可以包含在 300°C 下將聚醯胺酸加熱約30分鐘或更短的時間，或在高於 300°C 、例如至少 320°C 、 340°C 、 360°C 、 380°C 或 400°C 的溫度下將聚醯胺酸加熱較短的時間。不受理論的束縛，據信固化步驟藉由羧酸部分與醯胺部分的反應形成聚亞醯胺而將聚醯胺酸亞醯胺化。

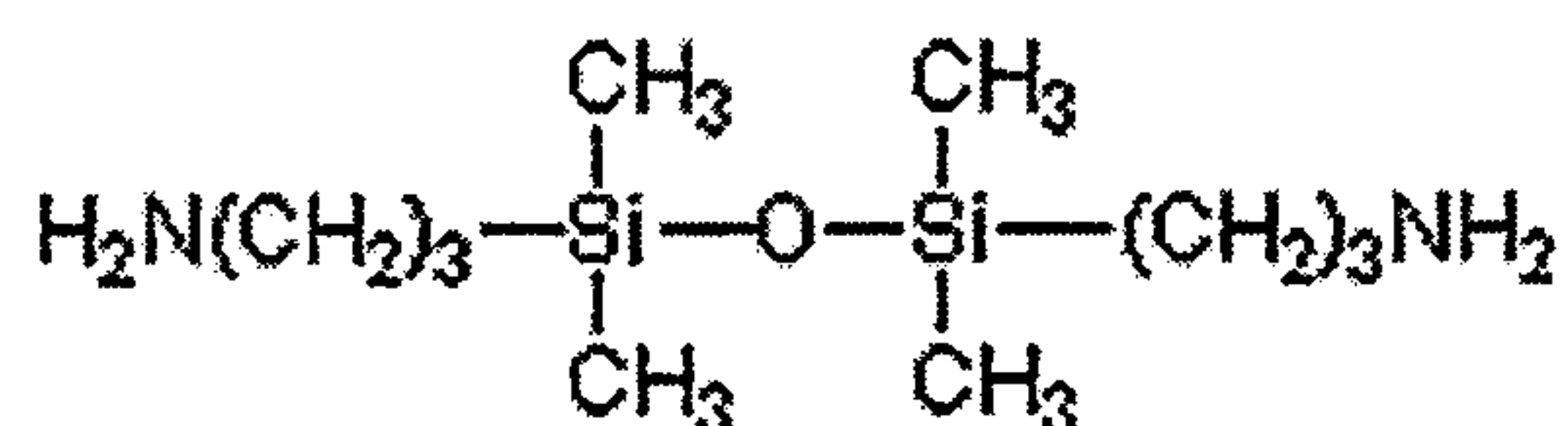
【0041】如上所述，許多傳統的聚亞醯胺無法以亞醯胺化形式溶解，而且只可以聚醯胺酸形式溶於溶液中。此外，假使傳統完全亞醯胺化的聚亞醯胺可溶於溶劑中，則這種溶劑可能是有毒或高沸點溶劑。在玻璃製品（例如經塗覆玻璃容器）的大規模製造期間存在有大量有毒或高沸點溶劑的製造環境中處理這種有毒或高沸點溶劑是困難的、而且可能是危險的。有毒或高沸點溶劑的實例包括N,N-二甲基乙醯胺（DMAc）、N,N-二甲基甲醯胺（DMF）、及1-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）溶劑、或上述溶劑之混合物。

【0042】本文描述的鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以以完全亞醯胺化的形式溶於無毒的低沸點溶劑中。這種無毒的低沸點溶劑可以包括乙酸酯或酮，例如、但不限於乙酸乙

酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、甲苯、丙酮、2-丁酮、及上述溶劑之混合物。不受理論的束縛，據信改良的溶解度及與溶劑（例如乙酸酯和酮）的相容性可以歸因於聚合物中至少一個胺封端的矽氧烷單元、至少一個氟化芳香族二酐、及至少一個芳香族氟化二胺的組合。

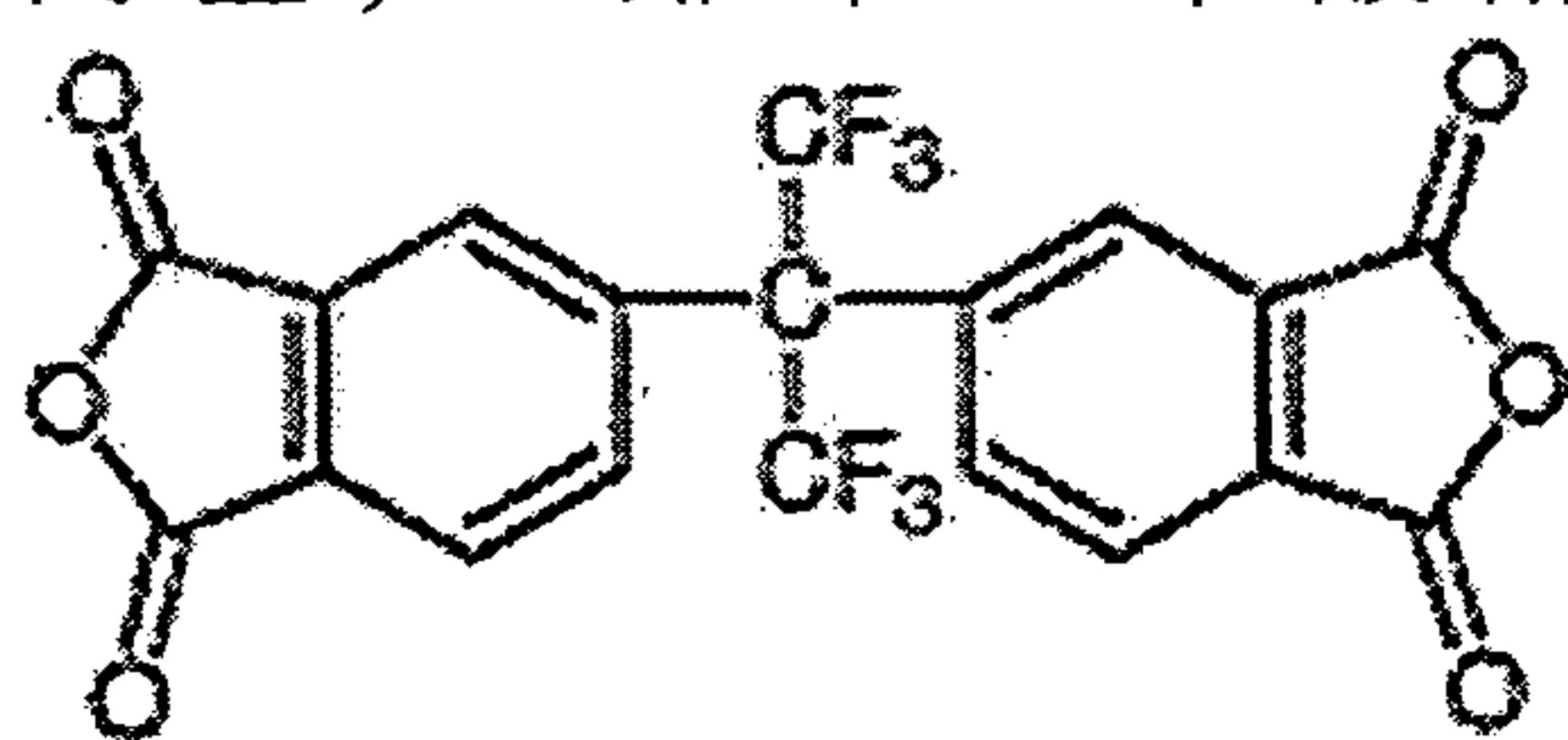
【0043】 在實施例中，鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以是包含以下中之一者或更多者的共聚物：包含胺封端矽氧烷的第一單體、包含鹵化酸酐（例如鹵化二酸酐）的第二單體、及包含鹵化胺（例如鹵化二胺）的第三單體。鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以另外包含其他單體。在實施例中，第二單體、第三單體、或上述兩者可以是氟化的。在實施例中，第二單體可以包含氟化芳香族二酸酐、及/或第三單體可以包含芳香族氟化二胺。如本文中使用的，被稱為「胺」的單體可以包含1個、2個、3個、或甚至更多個胺部分。同時，如本文中使用的，「酸酐」單體可以包含1個、2個、3個、或甚至更多個酸酐部分。舉例來說，儘管聚亞醯胺通常可由二酸酐和二胺形成，但二酸酐和二胺可以分別包含另外的酸酐或胺部分。

【0044】 在一個實施例中，包含胺封端矽氧烷的第一單體可以是結構被描繪於以下化學結構#1的1,3-雙(3-胺基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷。本文中可以将1,3-雙(3-胺基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷以簡寫形式稱為「BADS」。



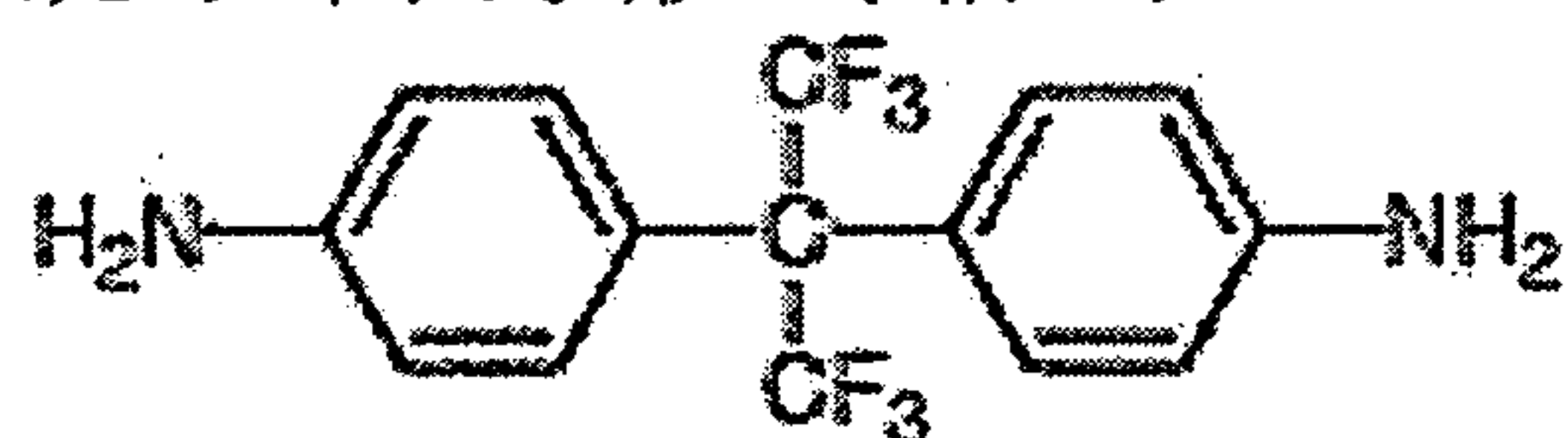
化學結構 # 1

【0045】 在一個實施例中，包含鹵化二酸酐的第二單體可以是結構被描繪於以下化學結構 # 2 的 4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐。本文中可以将 4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐以簡寫形式稱為「6FDA」。



化學結構 # 2

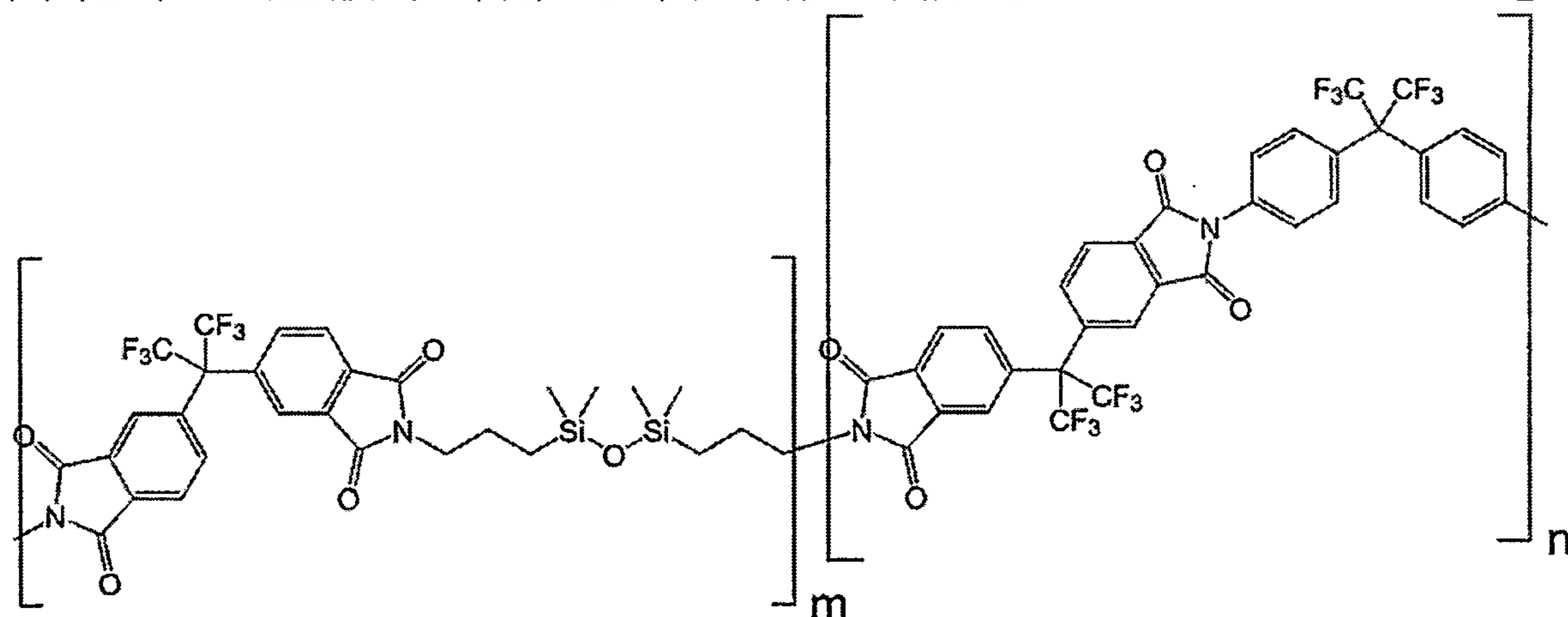
【0046】 在一個實施例中，包含鹵化二胺的第三單體可以是結構被描繪於以下化學結構 # 3 的 2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷。本文中可以将 2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷以簡寫形式稱為「6F」。



化學結構 # 3

【0047】 在一個實施例中，鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以由包含胺封端矽氧烷的第一單體、包含鹵化二酸酐的第二單體、及包含鹵化二胺的第三單體所組成。例如，鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以由化學結構 # 1、化學結構 # 2、及化學結構 # 3 中列出的三種單體所組成。由化學結構 # 1、化學結構 # 2、及化學結構 # 3 形成的這種鹵化聚亞醯胺矽

氧烷具有以下化學結構 # 4 所示的結構。本文中可以将由化學結構 # 1、化學結構 # 2、及化學結構 # 3 形成的這種鹵化聚亞醯胺矽氧烷以簡寫形式稱為「Silimide-6F」。



化學結構 # 4

【0048】在化學結構 # 4 中，6FDA 單體被使用 6F 和 BADS 單體聚合，其中 6F 和 BADS 單體的總和約等於存在於鹵化聚亞醯胺矽氧烷中的 6FDA 單體的量。在化學結構 # 4 中，6F 單體與 BADS 單體的比例是由 n 與 m 的比例表示。在實施例中，6F 單體與 BADS 單體的比例可以從約 9:1 至約 1:9，例如從約 8:2 至約 2:8、從約 7:3 至約 3:7、或從約 6:4 至約 4:6，例如約 1:1。在其他實施例中，6F 單體與 BADS 單體的比例可以從約 9:1 至約 6:1、或從約 8:1 至約 7:1。另外，應當理解的是，上述 6F 與 BADS 的比例通常可以應用來作為任何胺封端矽氧烷單體與用以形成鹵化聚亞醯胺矽氧烷的鹵化二胺單體的比例。

【0049】不受理論的束縛，據信當鹵化二胺單體與胺封端矽氧烷單體的比例高時，例如大於約 9:1，則在高溫下

對變色（特別是黃化）的抵抗性是可接受的、鹵化聚亞醯胺矽氧烷的玻璃轉移溫度高、但塗層的黏附性可能降低。當該比例低時，例如小於約1:9，鹵化聚亞醯胺矽氧烷可在玻璃上表現出良好的黏附性，但在較低溫度下可能熱降解、具有較低的玻璃轉移溫度、而且當固化或暴露於諸如去熱原的熱處理時可能具有可見的變色（黃化）。

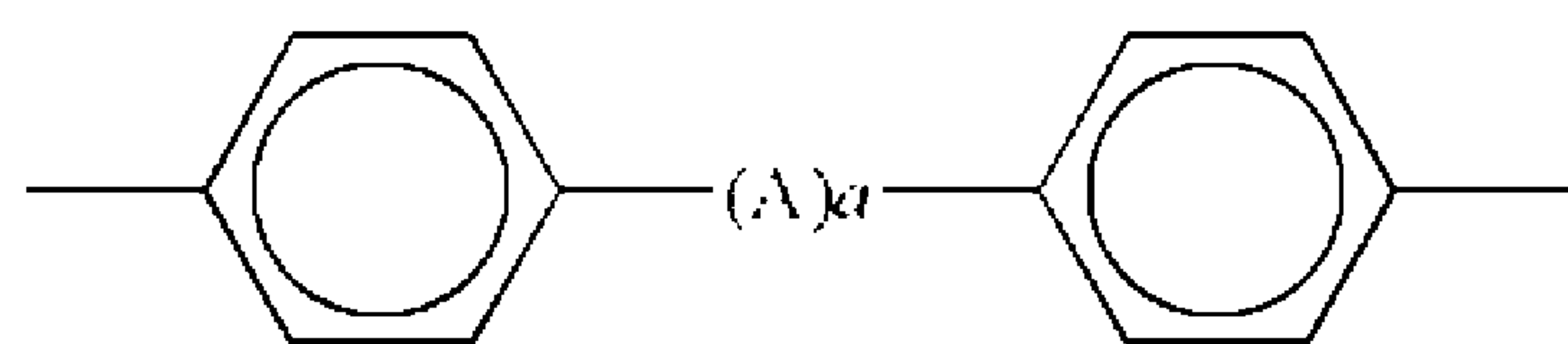
【0050】 本文描述的鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以具有約50°C至約300°C的玻璃轉移溫度。例如，由6FDA和6F以1:1的莫耳比形成的聚亞醯胺可以具有約300°C的玻璃轉移溫度，而由6FDA和BADS以1:1的莫耳比形成的聚亞醯胺可以具有約50°C的玻璃轉移溫度。不受理論的約束，據信由6FDA、BADS、及6F形成的聚亞醯胺將具有介於約50°C和約300°C之間的玻璃轉移溫度，其中玻璃轉移溫度為BADS與6F的比之函數。

【0051】 除了胺封端矽氧烷、鹵化二胺、及鹵化二酸酐之外，其他單體也可以存在於鹵化聚亞醯胺矽氧烷中。例如，不是胺封端矽氧烷、鹵化二胺、或鹵化二酸酐的單體可以構成多達鹵化聚亞醯胺矽氧烷的5%單體、10%單體、20%單體、或甚至至少約30%單體。可摻入這些另外的單體來提高在溶劑中的溶解度。

【0052】 儘管可以將另外的單體併入鹵化聚亞醯胺矽氧烷中，但鹵化聚亞醯胺矽氧烷仍可含量為總單體的至少約20%、總單體的至少約30%、總單體的至少約40%、總單體的至少約45%、或甚至總單體的50%的鹵化

二酸酐單體。鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以含量為總單體的至少約10%、總單體的至少約15%、總單體的至少約20%、總單體的至少約23%、或甚至總單體的25%的鹵化二胺單體。鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以含量為總單體的至少約10%、總單體的至少約15%、總單體的至少約20%、總單體的至少約23%、或甚至總單體的25%的胺封端矽氧烷單體。如本文中使用的，聚亞醯胺中特定單體的百分比是指特定單體的單體單元數目除以聚亞醯胺鏈中的單體總數之莫耳比。

【0053】 在一些實施例中，鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以包括包括化學結構#5中描繪的連接雙苯部分的單體。在化學結構#5中，「A」可以表示 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、或 $-\text{O}-$ ，並且「a」表示0或1（0意味著苯直接相連而沒有「A」基團）。



化學結構 # 5

【0054】 在實施例中，鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以是隨機共聚物。本文描述的鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以具有約19 Da、例如約18 Da至約20 Da、約17 Da至約21 Da、約16 Da至約22 Da、或約15 Da至約23 Da的數量平均莫耳質量（ M_n ）。例如，當 $m:n$ 為約3:1（在本文中稱為「Silimide-6F 25/75」）時，化學結構#4的Silimide-6F聚亞醯胺可以具有等於約19 Da的 M_n 。本

文描述的鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以具有約 40 Da、例如約 39 Da 至約 41 Da、約 38 Da 至約 42 Da、約 36 Da 至約 44 Da、或約 30 Da 至約 50 Da 的重量平均莫耳質量 (M_w)。例如，當 $m:n$ 為約 3:1 時，化學結構 # 4 的 Silimide-6F 聚亞醯胺可以具有等於約 19 Da 的 M_w 。本文描述的鹵化聚亞醯胺矽氧烷可以具有約 2.15、例如約 2.0 至約 2.3、約 1.8 至約 2.5、或約 1.5 至約 2.8 的多分散性指數。例如，當 $m:n$ 為約 3:1 時，化學結構 # 4 的 Silimide-6F 聚亞醯胺可以具有約 2.15 的多分散性指數。

【0055】 如本文所指，在一些實施例中，低摩擦塗層 120 包含耦合劑。耦合劑可以改善鹵化聚亞醯胺矽氧烷對玻璃主體 102 的黏附或黏合，而且通常位於玻璃主體 102 與鹵化聚亞醯胺矽氧烷之間或與鹵化聚亞醯胺矽氧烷混合。本文中使用的黏附是指在被施加於經塗覆玻璃容器的處理（例如熱處理）之前和之後低摩擦塗層的黏附或黏合強度。熱處理包括、但不限於高壓滅菌、去熱原、凍乾等。應當理解的是，本文描述的固化製程與本文描述的加熱處理分開，例如與藥物包裝工業中的製程類似或相同的那些加熱處理，例如用以界定熱穩定性的去熱原或加熱處理，如本文所述。

【0056】 在一個實施例中，耦合劑可以包含至少一種矽烷化學組成物。本文中使用的「矽烷」化學組成物是包含矽烷部分的任意化學組成物，包括官能性有機矽烷、以及

矽烷在水溶液中形成的矽烷醇。耦合劑的矽烷化學組成物可以是芳香族或脂族的。在一些實施例中，至少一種矽烷化學組成物可以包含胺部分，例如一級胺部分或二級胺部分。此外，耦合劑可以包含這種矽烷的水解物及/或寡聚物，例如由一種或更多種矽烷化學組成物形成的一種或更多種矽倍半氧烷化學組成物。矽倍半氧烷化學組成物可以包含完全籠狀結構、部分籠狀結構、或無籠狀結構。

【0057】 耦合劑可以包含任意數量的不同化學組成物，例如一種化學組成物、兩種不同的化學組成物、或超過兩種不同的化學組成物，包括由超過一種單體化學組成物形成的寡聚物。在一個實施例中，耦合劑可以包含以下中之至少一者：（1）第一矽烷化學組成物、其水解物、或其寡聚物，及（2）由至少第一矽烷化學組成物與第二矽烷化學組成物的寡聚反應形成的化學組成物。在另一個實施例中，耦合劑包含第一和第二矽烷。本文中使用的「第一」矽烷化學組成物和「第二」矽烷化學組成物是具有不同化學組成物的矽烷。第一矽烷化學組成物可以是芳香族或脂族化學組成物、可以可選地包含胺部分、而且可以可選地是烷氧基矽烷。類似地，第二矽烷化學組成物可以是芳香族或脂族化學組成物、可以可選地包含胺部分、而且可以可選地是烷氧基矽烷。

【0058】 例如，在一個實施例中，僅施加一種矽烷化學組成物作為耦合劑。在此類實施例中，耦合劑可以包含矽烷化學組成物、其水解物、或其寡聚物。

【0059】 在另一個實施例中，可以施加多種矽烷化學組成物作為耦合劑。在此類實施例中，耦合劑可以包含以下中之至少一者：（1）第一矽烷化學組成物和第二矽烷化學組成物的混合物，及（2）由至少第一矽烷化學組成物與第二矽烷化學組成物的寡聚反應形成的化學組成物。

【0060】 參照上述實施例，第一矽烷化學組成物、第二矽烷化學組成物、或上述兩者都可以是芳香族化學組成物。如本文中使用的，芳香族化學組成物含有苯系列和相關有機部分的一個或更多個六碳環特性。芳香族矽烷化學組成物可以是烷氧基矽烷，例如、但不限於二烷氧基矽烷化學組成物、其水解物、或其寡聚物、或三烷氧基矽烷化學組成物、其水解物、或其寡聚物。在一些實施例中，芳香族矽烷可以包含胺部分，並且可以是包含胺部分的烷氧基矽烷。在另一個實施例中，芳香族矽烷化學組成物可以是芳香族烷氧基矽烷化學組成物、芳香族醯氧基矽烷化學組成物、芳香族鹵素矽烷化學組成物、或芳香族胺基矽烷化學組成物。在另一個實施例中，芳香族矽烷化學組成物可以選自由胺基苯基、3-(間胺基苯氧基)丙基、N-苯基胺基丙基、或(氯甲基)苯基取代的烷氧基、醯氧基、鹵素、或胺基矽烷所組成之群組。例如，芳香族烷氧基矽烷可以是、但不限於胺基苯基三甲氧基矽烷（本文中有時稱為「A Ph T M S」）、胺基苯基二甲氧基矽烷、胺基苯基三乙氧基矽烷、胺基苯基二乙氧基矽烷、3-(間胺基苯氧基)丙基三甲氧基矽烷、3-(間胺基苯氧基)丙基二甲氧基矽

烷、3-(間胺基苯氧基)丙基三乙氧基矽烷、3-(間胺基苯氧基)丙基二乙氧基矽烷、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基胺基丙基二甲氧基矽烷、N-苯基胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基胺基丙基二乙氧基矽烷、上述之水解物、或上述之寡聚化學組成物。在例示性實施例中，芳香族矽烷化學組成物可以是胺基苯基三甲氧基矽烷。

【0061】 再次參照上述實施例，第一矽烷化學組成物、第二矽烷化學組成物、或上述兩者可以是脂族化學組成物。本文中使用的脂族化學組成物是非芳香族的，例如具有開鏈結構的化學組成物，例如、但不限於烷烴、烯烴及炔烴。例如，在一些實施例中，耦合劑可以包含烷氧基矽烷化學組成物，並且可以是脂族烷氧基矽烷，例如、但不限於二烷氧基矽烷化學組成物、其水解物、或其寡聚物、或三烷氧基矽烷化學組成物、其水解物、或其寡聚物。在一些實施例中，脂族矽烷可以包含胺部分，並且可以是包含胺部分的烷氧基矽烷，例如胺基烷基三烷氧基矽烷。在一個實施例中，脂族矽烷化學組成物可以選自由3-胺基丙基、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基、乙烯基、甲基、N-苯基胺基丙基、(N-苯基胺基)甲基、N-(2-乙烯基苄基胺基乙基)-3-胺基丙基取代的烷氧基、醯氧基、鹵素、或胺基矽烷、其水解物、或其寡聚物所組成之群組。胺基烷基三烷氧基矽烷包括、但不限於3-胺基丙基三甲氧基矽烷（本文中有時稱為「GAPS」）、3-胺基丙基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基二乙氧

基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷，N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基二乙氧基矽烷、其水解物、及其寡聚化學組成物。在其他實施例中，脂族烷氧基矽烷化學組成物可以不含胺部分，例如烷基三烷氧基矽烷或烷基二甲氧基矽烷。這種烷基三烷氧基矽烷或烷基二烷氧基矽烷包括、但不限於乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基二甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基二乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基二乙氧基矽烷、其水解物、或其寡聚化學組成物。在例示性實施例中，脂族矽烷化學組成物是3-胺基丙基三甲氧基矽烷。本文中還考慮作為耦合劑組成物的是胺基雙矽烷，例如、但不限於雙((3-三乙氧基矽基)丙基)胺或雙((3-三甲氧基矽基)丙基)胺。

【0062】 在一個實施例中，耦合劑可以包含脲官能化矽烷並且可以不含胺基和芳香族基團。不受理論的約束，據信這種脲官能化矽烷層不會經歷任何變色，因此可防止保護塗層在暴露於諸如去熱原的熱處理時黃化。此外，脲官能化矽烷耦合劑可以比胺基官能化矽烷更便宜，而且脂族矽烷可以比芳香族矽烷更便宜。因此，脂族脲官能化矽烷可以比一些胺基官能化芳香族矽烷更理想。脲官能化矽烷的實例包括1-[3-(三甲氧基矽基)丙基]脲、1-(3-(三乙

氧基矽基)丙基)脲、雙(脲基)矽烷、及由異氰酸酯或胺基矽烷製備的脲。

【0063】 在另一個實施例中，耦合劑可以包含胺基烷基矽倍半氧烷的化學組成物。在一個實施例中，耦合劑包含胺基丙基矽倍半氧烷（APS）寡聚物（市購可得來自Gelest的水溶液）。在一個實施例中，芳香族矽烷化學組成物是氯矽烷化學組成物。在另一個實施例中，耦合劑可以包含的化學組成物是胺基烷氧基矽烷的水解類似物，例如、但不限於(3-胺基丙基)矽烷三醇、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基-矽烷三醇及/或上述之混合物。

【0064】 在另一個實施例中，耦合劑可以是無機材料，例如金屬及/或陶瓷膜。用作耦合劑的適當無機材料之非限制性實例包括鈦酸鹽、鋁酸鹽、錫、鈦、及/或上述之氧化物。

【0065】 再次參照第1圖、第2圖及第3圖，可以將低摩擦塗層120以單沉積步驟施加（在低摩擦塗層120包含如第2圖的單層的情況下）或以多階段製程施加，其中使玻璃主體102與耦合劑溶液接觸以形成耦合劑層180（如上所述），並被可選地乾燥，然後與聚合物化學組成物溶液（例如鹵化聚亞醯胺矽氧烷在溶液中）接觸，例如藉由浸沒製程，或者聚合物層170可以藉由噴霧或其他適當的方式施加，並被可選地乾燥。用於本文所述低摩擦塗層120的適當沉積方法的描述可以在標題為「具有低摩擦塗層的玻璃製品（Glass Articles with Low-Friction

Coatings)」的美國專利申請第13/780,740號中找到，將該專利申請以引用方式全部併入本文中。

【0066】 可以施加低摩擦塗層120的玻璃製品（例如玻璃容器）可以由各種不同的玻璃組成物形成。玻璃製品的具體成分可以依據具體的應用來選擇，使得玻璃具有所需的物理性質組。

【0067】 玻璃容器可以由熱膨脹係數在約 $25 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 至 $80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 範圍中的玻璃組成物形成。例如，在本文描述的一些實施例中，玻璃主體102是由可藉由離子交換進行強化的鹼金屬鋁矽酸鹽玻璃組成物形成。這種組成物通常包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、至少一種鹼土金屬氧化物、及一種或更多種鹼金屬氧化物（例如 Na_2O 及/或 K_2O ）的組合。在這些實施例的一些實施例中，玻璃組成物可以不含硼和含硼化合物。在一些其他的實施例中，玻璃組成物可以進一步包含少量的一種或更多種另外的氧化物，例如 SnO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 As_2O_3 、或類似物。這些成分可以被添加作為澄清劑及/或用以進一步增強玻璃組成物的化學耐用性。在另一個實施例中，玻璃表面可以包含金屬氧化物塗層，該金屬氧化物塗層包含 SnO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 As_2O_3 、或類似物。

【0068】 在本文描述的一些實施例中，玻璃主體102是例如藉由離子交換強化進行強化，在本文被稱為「離子交換玻璃」。例如，玻璃主體102可以具有大於或等於約300 MPa或甚至大於或等於約350 MPa的壓縮應力。在

一些實施例中，壓縮應力可以在從約300 MPa至約900 MPa的範圍中。然而，應當理解的是，在一些實施例中，玻璃中的壓縮應力可以小於300 MPa或大於900 MPa。在一些實施例中，玻璃主體102可以具有大於或等於20 μm 的層深度。在這些實施例的一些實施例中，層深度可以大於50 μm 或甚至大於或等於75 μm 。在仍其他的實施例中，層深度可以多達或大於100 μm 。離子交換強化可以在溫度保持於約350 °C至約500 °C的熔融鹽浴中進行。為了實現所需的壓縮應力，可以將玻璃容器（未塗覆的）浸在鹽浴中持續少於約30小時或甚至少於約20小時。例如，在一個實施例中，將玻璃容器浸在450 °C的100% KNO_3 鹽浴中持續約8小時。

【0069】 在一個特別的例示性實施例中，玻璃主體102可以由在2012年10月25日提出申請並且、讓渡給康寧公司、標題為「具有改良的化學和機械耐用性的玻璃組成物（Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability）」的申請中美國專利申請序號第13/660894號中描述的可離子交換玻璃組成物形成。

【0070】 然而，應當理解的是，本文描述的經塗覆玻璃容器100可以由其他玻璃組成物形成，其他玻璃組成物包括、但不限於可離子交換玻璃組成物和非可離子交換玻璃組成物。例如，在一些實施例中，玻璃容器可以由1B型玻璃組成物形成，例如Schott 1B型鋁矽酸鹽玻璃。

【0071】 在本文描述的一些實施例中，玻璃製品可以由滿足藥物玻璃標準的玻璃組成物形成，藥物玻璃標準是由諸如USP（美國藥典）、EP（歐洲藥典）及JP（日本藥典）等管理機構基於玻璃組成物的耐水解性所描述的。依據USP 660和EP 7，硼矽酸鹽玻璃符合I型標準，而且被例行用於腸胃外包裝。硼矽酸鹽玻璃的實例包括、但不限於Corning® Pyrex® 7740、7800和Wheaton 180、200、及400、Schott Duran、Schott Fiolar、KIMAX® N-51A、Gerresheimer GX-51 Flint及其他。鈉鈣玻璃符合III型標準，而且在隨後將被溶解以製備溶液或緩衝液的乾粉的包裝中是可接受的。III型玻璃也適合用於包裝對鹼表現不敏感的液體製劑。III型鈉鈣玻璃的實例包括Wheaton 800和900。脫鹼性鈉鈣玻璃具有較高水平的氫氧化鈉和氧化鈣並符合II型標準。這些玻璃比I型玻璃更不耐浸濾，但比III型玻璃更耐浸濾。可將II型玻璃用於在保質期中保持pH低於7的產品。實例包括硫酸銨處理的鈉鈣玻璃。這些藥物玻璃具有不同的化學組成物，並且具有在 $20-85 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 範圍中的線性熱膨脹係數（CTE）。

【0072】 當本文描述的經塗覆玻璃製品是玻璃容器時，經塗覆玻璃容器100的玻璃主體102可以呈現各種不同的形式。例如，可以使用本文描述的玻璃主體來形成經塗覆玻璃容器100，例如小瓶、安瓿、藥筒、注射器主體及/或任何其他用於儲存醫藥組成物的玻璃容器。此外，

可以利用在塗覆之前化學強化玻璃容器的能力來進一步改善玻璃容器的機械耐用性。因此，應當理解的是，在至少一個實施例中，可以在施加低摩擦塗層之前對玻璃容器進行離子交換強化。或者，在塗覆之前可以使用如美國專利第7,201,965號中描述的其他強化方法（例如熱回火、火焰拋光、及層壓）來強化玻璃。

【0073】 可以在經塗覆玻璃容器處於初塗覆狀態時（即在施加塗層之後除了固化（若適用的話）之外沒有任何另外的處理之下）或在一個或更多個加工處理之後量測經塗覆玻璃容器的各種性質（即摩擦係數、水平壓縮強度、4點彎曲強度），該一個或更多個加工處理例如與在藥物填充線上進行的處理類似或相同的那些處理，包括、但不限於洗滌、凍乾、去熱原、高壓滅菌等。

【0074】 去熱原是一種從物質去除熱原的過程。玻璃製品（例如藥物包裝）的去熱原可以藉由對樣品施加熱處理來進行，其中樣品被加熱到升高的溫度持續一段時間。例如，去熱原可以包括將玻璃容器加熱到介於約250°C和約380°C之間的溫度持續約30秒至約72小時的時段，包括、但不限於20分鐘、30分鐘、40分鐘、1小時、2小時、4小時、8小時、12小時、24小時、48小時、及72小時。在熱處理之後，將玻璃容器冷卻到室溫。製藥工業中常採用的一種傳統去熱原條件是在約250°C的溫度下熱處理約30分鐘。然而，構思的是，假使使用更高的溫度，則可以縮短熱處理的時間。可以使本文所述的經塗覆玻璃容

器暴露於升高的溫度持續一段時間。本文所述的升高的溫度和加熱時段可能足以或可能不足以使玻璃容器去熱原。然而，應當理解的是，本文所述的一些加熱溫度和時間足以使經塗覆玻璃容器（例如本文所述的經塗覆玻璃容器）脫氫。例如，如本文所述，可以使經塗覆玻璃容器暴露於約 260°C 、約 270°C 、約 280°C 、約 290°C 、約 300°C 、約 310°C 、約 320°C 、約 330°C 、約 340°C 、約 350°C 、約 360°C 、約 370°C 、約 380°C 、約 390°C 、或約 400°C 的溫度持續一段30分鐘的時間。

【0075】本文中使用的凍乾條件（即冷凍乾燥）是指其中使樣品充滿含有蛋白質的液體、然後在 -100°C 下冷凍、隨後在 -15°C 的真空下水昇華20小時的製程。

【0076】本文中使用的的高壓滅菌條件是指在 100°C 下將樣品蒸汽淨化10分鐘，然後是20分鐘的停留期，其中樣品被暴露於 121°C 的環境，接著在 121°C 下熱處理30分鐘。

【0077】經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數（ μ ）可能低於由相同玻璃組成物所形成的未經塗覆玻璃容器的表面之摩擦係數。摩擦係數（ μ ）是兩個表面之間的定量摩擦量測，而且是第一和第二表面的機械和化學性質（包括表面粗糙度）、以及環境條件的函數，該環境條件例如、但不限於溫度和濕度。如本文所使用的，經塗覆玻璃容器100的摩擦係數量測結果被記述為第一玻璃容器（具有介於約 16.00 mm 和約 17.00 mm 之間

的外徑)的外表面與第二玻璃容器(與第一玻璃容器相同)的外表面之間的摩擦係數，其中第一和第二玻璃容器具有相同的主體和相同的塗層組成物(當施加時)，而且已在製造之前、製造期間、及製造之後暴露於相同的環境。除非本文另有說明，否則摩擦係數是指在小瓶-上-小瓶測試夾具上量測的、使用30 N的法向負載測得的最大摩擦係數，如本文所述。然而，應當理解的是，在特定施加負載下表現出最大摩擦係數的經塗覆玻璃容器也將在較小的負載下表現出相同或更好的(即較低的)最大摩擦係數。舉例來說，假使經塗覆玻璃容器在50 N的施加負載下表現出0.5或更低的最大摩擦係數，則經塗覆玻璃容器在25 N的施加負載下也將表現出0.5或更低的最大摩擦係數。

【0078】 在本文描述的實施例中，玻璃容器(經塗覆的和未經塗覆的)的摩擦係數是用小瓶-上-小瓶測試夾具量測。將測試夾具200示意性描繪在第4圖中。還可以使用相同的設備來量測被定位在夾具中的兩個玻璃容器之間的摩擦力。小瓶-上-小瓶測試夾具200包含以交叉架構設置的第一夾具212和第二夾具222。第一夾具212包含附接到第一基座216的第一固定臂214。第一固定臂214附接到第一玻璃容器210並且相對於第一夾具212將第一玻璃容器210保持固定。類似地，第二夾具222包含附接到第二基座226的第二固定臂224。第二固定臂224附接到第二玻璃容器220並相對於第二夾具222將第二玻璃容器220保持固定。第一玻璃容器210被定位在第一夾具

212 上並且第二玻璃容器 220 被定位在第二夾具 222 上，使得第一玻璃容器 210 的長軸與第二玻璃容器 220 的長軸被以約 90° 的角度相對於彼此定位在由 x-y 軸界定的水平面上。

【0079】 將第一玻璃容器 210 定位成在接觸點 230 與第二玻璃容器 220 接觸。在垂直於由 x-y 軸界定的水平面的方向上施加法向力。法向力可以藉由靜態重量或施加到固定的第一夾具 212 上的第二夾具 222 的其他力施加。例如，可以將重量定位在第二基座 226 上，並且可以將第一基座 216 放在穩定的表面上，從而在第一玻璃容器 210 與第二玻璃容器 220 之間在接觸點 230 引起可量測的力。或者，可以使用諸如 UMT（通用機械測試器）機器的機械設備來施加力。

【0080】 第一夾具 212 或第二夾具 222 可以在與第一玻璃容器 210 和第二玻璃容器 220 的長軸成 45° 角的方向上相對於另一者移動。例如，可以將第一夾具 212 保持固定，並且可以移動第二夾具 222，使得第二玻璃容器 220 在 x 軸的方向上移動穿過第一玻璃容器 210。類似的設置由 R. L. De Rosa 等人描述於 The Journal of Adhesion, 78: 113-127, 2002 中的「用於鋁矽酸鹽玻璃表面的耐刮聚亞醯胺塗層（Scratch Resistant Polyimide Coatings for Aluminosilicate Glass surfaces）」中。為了量測摩擦係數，使用測力器量測移動第二夾具 222 所需的力及被施加於第一和第二玻璃

容器 210、220 的法向力，並將摩擦係數計算為摩擦力與法向力的商。夾具是在 25 °C 和 50 % 相對濕度的環境中操作。

【0081】 在本文描述的實施例中，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分相對於類似的經塗覆玻璃容器具有小於或等於約 0.7 的摩擦係數，如使用上述的小瓶-上-小瓶夾具測得的。在其他實施例中，摩擦係數可以小於或等於約 0.6、或甚至小於或等於約 0.5。在一些實施例中，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分具有小於或等於約 0.4 或甚至小於或等於約 0.3 的摩擦係數。摩擦係數小於或等於約 0.7 的經塗覆玻璃容器通常表現出改善的耐摩擦損傷性，並因此具有改善的機械性能。例如，傳統的玻璃容器（沒有低摩擦塗層）可以具有大於 0.7 的摩擦係數。

【0082】 在本文描述的一些實施例中，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數比由相同玻璃組成物形成的未經塗覆玻璃容器的表面之摩擦係數小至少 20 %。例如，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以比由相同玻璃組成物形成的未經塗覆玻璃容器的表面之摩擦係數小至少 20 %、小至少 25 %、小至少 30 %、小至少 40 %、或甚至小至少 50 %。

【0083】 在一些實施例中，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分在暴露於約 260 °C、約 270 °C、約 280 °C、約 290 °C、約 300 °C、約 310 °C、約 320 °C、約 330 °C、約 340 °C、約 350 °C、約 360 °C、約 370 °C、約 380 °C、

約 390°C 、或約 400°C 的溫度持續一段30分鐘的時間之後可以具有小於或等於約0.7的摩擦係數。在其他實施例中，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分在暴露於約 260°C 、約 270°C 、約 280°C 、約 290°C 、約 300°C 、約 310°C 、約 320°C 、約 330°C 、約 340°C 、約 350°C 、約 360°C 、約 370°C 、約 380°C 、約 390°C 、或約 400°C 的溫度持續一段30分鐘的時間之後可以具有小於或等於約0.7（即小於或等於約0.6、小於或等於約0.5、小於或等於約0.4、或甚至小於或等於約0.3）的摩擦係數。在一些實施例中，在暴露於約 260°C 的溫度持續30分鐘之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以增加不超過約30%。在其他實施例中，在暴露於約 260°C 、約 270°C 、約 280°C 、約 290°C 、約 300°C 、約 310°C 、約 320°C 、約 330°C 、約 340°C 、約 350°C 、約 360°C 、約 370°C 、約 380°C 、約 390°C 、或約 400°C 的溫度持續一段30分鐘的時間之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以增加不超過約30%（即約25%、約20%、約15%、或甚至約10%）。在其他實施例中，在暴露於約 260°C 、約 270°C 、約 280°C 、約 290°C 、約 300°C 、約 310°C 、約 320°C 、約 330°C 、約 340°C 、約 350°C 、約 360°C 、約 370°C 、約 380°C 、約 390°C 、或約 400°C 的溫度持續一段30分鐘的時間之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以增加不超過約0.5（即約0.45、約0.4、約0.35、約

0.3、約0.25、約0.2、約0.15、約0.1、或甚至約0.05)。在一些實施例中，在暴露於約260°C、約270°C、約280°C、約290°C、約300°C、約310°C、約320°C、約330°C、約340°C、約350°C、約360°C、約370°C、約380°C、約390°C、或約400°C的溫度持續一段30分鐘的時間之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以一點也不增加。

【0084】 在一些實施例中，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分在被浸入溫度約70°C的水浴中持續10分鐘之後可以具有小於或等於約0.7的摩擦係數。在其他實施例中，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分在被浸入溫度約70°C的水浴中持續5分鐘、10分鐘、20分鐘、30分鐘、40分鐘、50分鐘、或甚至1小時之後可以具有小於或等於約0.7（即小於或等於約0.6、小於或等於約0.5、小於或等於約0.4、或甚至小於或等於約0.3）的摩擦係數。在一些實施例中，在被浸入溫度約70°C的水浴中持續10分鐘之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以增加不超過約30%。在其他實施例中，在被浸入溫度約70°C的水浴中持續5分鐘、10分鐘、20分鐘、30分鐘、40分鐘、50分鐘、或甚至1小時之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以增加不超過約30%（即約25%、約20%、約15%、或甚至約10%）。在一些實施例中，在被浸入溫度約70°C的水浴中持續5分鐘、10分鐘、20分鐘、30分鐘、40分

鐘、50分鐘、或甚至1小時之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以一點也不增加。

【0085】 在一些實施例中，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分在暴露於凍乾條件之後可以具有小於或等於約0.7的摩擦係數。在其他實施例中，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分在暴露於凍乾條件之後可以具有小於或等於約0.7（即小於或等於約0.6、小於或等於約0.5、小於或等於約0.4、或甚至小於或等於約0.3）的摩擦係數。在一些實施例中，在暴露於凍乾條件之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以增加不超過約30%。在其他實施例中，在暴露於凍乾條件之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以增加不超過約30%（即約25%、約20%、約15%、或甚至約10%）。在一些實施例中，在暴露於凍乾條件之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以一點也不增加。

【0086】 在一些實施例中，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分在暴露於高壓滅菌條件之後可以具有小於或等於約0.7的摩擦係數。在其他實施例中，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分在暴露於高壓滅菌條件之後可以具有小於或等於約0.7（即小於或等於約0.6、小於或等於約0.5、小於或等於約0.4、或甚至小於或等於約0.3）的摩擦係數。在一些實施例中，在暴露於高壓滅菌條件之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦

係數可以增加不超過約30%。在其他實施例中，在暴露於高壓滅菌條件之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以增加不超過約30%（即約25%、約20%、約15%、或甚至約10%）。在一些實施例中，在暴露於高壓滅菌條件之後，經塗覆玻璃容器具有低摩擦塗層的部分之摩擦係數可以一點也不增加。

【0087】 本文所述的經塗覆玻璃容器具有水平壓縮強度。參照第1圖，本文所述的水平壓縮強度是藉由將經塗覆玻璃容器100水平地定位在方向平行於玻璃容器的長軸的兩個平行壓板之間來量測。然後使用方向垂直於玻璃容器的長軸的壓板將機械負載施加於經塗覆玻璃容器100。小瓶壓縮的裝載速率為0.5吋/分鐘，這意味著壓板以0.5吋/分鐘的速率朝向彼此移動。水平壓縮強度是在25°C和50%相對濕度下量測。可以將水平壓縮強度的量測值作為在選擇的法向壓縮負載下的失效機率給出。如本文中使用的，當在至少50%的樣品中玻璃容器在水平壓縮之下破裂時即發生失效。在一些實施例中，經塗覆玻璃容器可以具有比未塗覆小瓶大至少10%、20%、或30%的水平壓縮強度。

【0088】 現在參照第1圖和第4圖，水平壓縮強度量測也可以在磨損的玻璃容器上進行。具體來說，測試夾具200的操作可以在經塗覆玻璃容器的外表面122上形成損傷，例如削弱經塗覆玻璃容器100的強度的表面刮痕或磨損。然後讓玻璃容器進行上述的水平壓縮程序，其中容

器被放在兩個壓板之間，且刮痕指向外平行於壓板。刮痕可以藉由小瓶-上-小瓶夾具所施加的選擇法向壓力和刮痕長度來特徵化。除非另有確認，否則用於水平壓縮程序的磨損玻璃容器的刮痕是藉由30 N的法向負載所形成的20 mm刮痕長度來特徵化。

【0089】 可以在熱處理之後評估經塗覆玻璃容器的水平壓縮強度。熱處理可以暴露於約260°C、約270°C、約280°C、約290°C、約300°C、約310°C、約320°C、約330°C、約340°C、約350°C、約360°C、約370°C、約380°C、約390°C、或約400°C的溫度持續一段30分鐘的時間。在一些實施例中，在暴露於熱處理（例如上述的那些熱處理）、然後如上所述被磨損之後，經塗覆玻璃容器的水平壓縮強度不會降低超過約20%、30%、或甚至40%。在一個實施例中，在暴露於約260°C、約270°C、約280°C、約290°C、約300°C、約310°C、約320°C、約330°C、約340°C、約350°C、約360°C、約370°C、約380°C、約390°C、或約400°C的熱處理持續一段30分鐘的時間、然後被磨損之後，經塗覆玻璃容器的水平壓縮強度不會降低超過約20%。

【0090】 本文所述的經塗覆玻璃製品在被加熱到至少260°C的溫度持續30分鐘的時段之後可以是熱穩定的。本文中使用的詞語「熱穩定的」意指被施加到玻璃製品的低摩擦塗層在暴露於升高的溫度之後保持大體上完整的在玻璃製品的表面上，使得在暴露之後，經塗覆玻璃製品

的機械性質（特別是摩擦係數和水平壓縮強度）只被最少地影響（若有的話）。這表示在暴露於升高的溫度之後，低摩擦塗層保持黏附於玻璃的表面，並繼續保護玻璃製品免於機械損傷，例如磨損、撞擊等。

【0091】 在本文描述的實施例中，假使經塗覆玻璃製品在被加熱到指定溫度並保持在該溫度下持續指定的時間之後滿足摩擦係數標準和水平壓縮強度標準，則將經塗覆玻璃製品視為是熱穩定的。為了確定是否滿足摩擦係數標準，使用第4圖描繪的測試夾具和30 N的施加負載測定在初接收狀態（即在任何熱暴露之前）的第一經塗覆玻璃製品之摩擦係數。將第二經塗覆玻璃製品（即具有與第一經塗覆玻璃製品相同的玻璃組成物和相同的塗層組成物的玻璃製品）在指定條件下進行熱暴露並冷卻到室溫。之後，使用第4圖描繪的測試夾具施加30 N的負載來磨損經塗覆玻璃製品，從而產生長度約20 mm的磨損（即「刮痕」），以測定第二玻璃製品的摩擦係數。假使第二經塗覆玻璃製品的摩擦係數小於0.7並且第二玻璃製品在磨損區域中的玻璃表面沒有任何可觀察到的損傷，則對於測定低摩擦塗層的熱穩定性的目的來說滿足摩擦係數標準。本文中使用的術語「可觀察到的損傷」意指當使用LED或鹵素光源用Nomarski或微分干涉對比（DIC）光譜顯微鏡以100倍的放大倍率觀察時，在玻璃製品的磨損區域中的玻璃表面每0.5 cm的磨損區域長度含有少於六個玻璃勾痕。玻璃勾痕或玻璃劃勾的標準定義被描述於

G. D. Quinn, "NIST Recommended Practice Guide: Fractography of Ceramics and Glasses," NIST special publication 960-17 (2006) 中。

【0092】 為了確定是否滿足水平壓縮強度標準，在第4圖描繪的測試夾具中在30 N的負載下磨損第一經塗覆玻璃製品以形成20 mm的刮痕。然後如本文所述讓第一經塗覆玻璃製品進行水平壓縮測試，並測定第一經塗覆玻璃製品的保留強度。將第二經塗覆玻璃製品（即具有與第一經塗覆玻璃製品相同的玻璃組成物和相同的塗層組成物的玻璃製品）在指定條件下進行熱暴露並冷卻到室溫。之後，在第4圖描繪的測試夾具中在30 N的負載下磨損第二經塗覆玻璃製品。然後讓第二經塗覆玻璃製品進行如本文所述的水平壓縮測試，並測定第二經塗覆玻璃製品的保留強度。假使第二經塗覆玻璃製品的保留強度相對於第一經塗覆玻璃製品降低不超過約20%，則對於測定低摩擦塗層的熱穩定性的目的來說滿足水平壓縮強度標準。

【0093】 在本文描述的實施例中，假使在使經塗覆玻璃容器暴露於至少約260°C的溫度持續約30分鐘的時段之後滿足摩擦係數標準和水平壓縮強度標準，則將經塗覆玻璃容器視為是熱穩定的（即經塗覆玻璃容器在至少約260°C的溫度下熱穩定持續約30分鐘的時段）。還可以在約260°C至高達約400°C的溫度下評估熱穩定性。例如，在一些實施例中，假使在至少約270°C或甚至約

280°C的溫度下滿足標準持續約30分鐘的時段，則經塗覆玻璃容器將被視為是熱穩定的。在仍其他的實施例中，假使在至少約290°C或甚至約300°C的溫度下滿足標準持續約30分鐘的時段，則經塗覆玻璃容器將被視為是熱穩定的。在進一步的實施例中，假使在至少約310°C或甚至約320°C的溫度下滿足標準持續約30分鐘的時段，則經塗覆玻璃容器將被視為是熱穩定的。在仍其他的實施例中，假使在至少約330°C或甚至約340°C的溫度下滿足標準持續約30分鐘的時段，則經塗覆玻璃容器將被視為是熱穩定的。在又其他的實施例中，假使在至少約350°C或甚至約360°C的溫度下滿足標準持續約30分鐘的時段，則經塗覆玻璃容器將被視為是熱穩定的。在一些其他的實施例中，假使在至少約370°C或甚至約380°C的溫度下滿足標準持續約30分鐘的時段，則經塗覆玻璃容器將被視為是熱穩定的。在仍其他的實施例中，假使在至少約390°C或甚至約400°C的溫度下滿足標準持續約30分鐘的時段，則經塗覆玻璃容器將被視為是熱穩定的。

【0094】 本文揭示的經塗覆玻璃容器也可以在一個溫度範圍內是熱穩定的，意思是經塗覆玻璃容器藉由在該範圍內的每個溫度下滿足摩擦係數標準和水平壓縮強度標準而是熱穩定的。例如，在本文描述的實施例中，經塗覆玻璃容器可以在從至少約260°C至低於或等於約400°C的溫度下是熱穩定的。在一些實施例中，經塗覆玻璃容器

可以在從至少約 260°C 至約 350°C 的範圍內是熱穩定的。在一些其他的實施例中，經塗覆玻璃容器可以在從至少約 280°C 至低於或等於約 350°C 的溫度下是熱穩定的。在仍其他的實施例中，經塗覆玻璃容器可以在從至少約 290°C 至約 340°C 下是熱穩定的。在另一個實施例中，經塗覆玻璃容器可以在約 300°C 至約 380°C 的溫度範圍下是熱穩定的。在另一個實施例中，經塗覆玻璃容器可以在從約 320°C 至約 360°C 的溫度範圍下是熱穩定的。

【0095】 本文描述的經塗覆玻璃容器具有四點彎曲強度。為了量測玻璃容器的四點彎曲強度，使用作為經塗覆玻璃容器100的前驅物的玻璃管進行量測。玻璃管具有與玻璃容器相同的直徑、但不包括玻璃容器底部或玻璃容器口部（即在將管成形為玻璃容器之前）。然後讓玻璃管進行四點彎曲應力測試以引起機械故障。該測試在50%相對濕度下進行，且外接觸構件間隔9"，內接觸構件間隔3"，加載速率 10 mm/min 。

【0096】 還可以在塗覆和磨損的管上進行四點彎曲應力量測。測試夾具200的操作可以在管的表面上形成磨損，例如削弱管的強度的表面刮痕，如在磨損小瓶的水平壓縮強度量測中描述的。然後讓玻璃管進行四點彎曲應力測試以引起機械故障。測試在 25°C 和50%相對濕度下使用間隔9"的外部探針和間隔3"的內接觸構件以10

mm/min 的加載速率進行，同時將管定位成使得刮痕在測試期間處於張力之下。

【0097】 在一些實施例中，具有低摩擦塗層的玻璃管在磨損之後的四點彎曲強度表現出比在相同條件下磨損的未塗覆玻璃管平均高至少10%、20%、或甚至50%的機械強度。

【0098】 在一些實施例中，在經塗覆玻璃容器100被相同玻璃容器以30 N的法向力磨損之後，經塗覆玻璃容器100的磨損區域在被相同玻璃容器以30 N的法向力在同一點進行另一磨損後摩擦係數增加不超過約20%，或者一點也不增加。在其他實施例中，在經塗覆玻璃容器100被相同玻璃容器以30 N的法向力磨損之後，經塗覆玻璃容器100的磨損區域在被相同玻璃容器以30 N的法向力在同一點進行另一磨損後摩擦係數增加不超過約15%或甚至10%，或者一點也不增加。然而，經塗覆玻璃容器100的所有實施例不必都顯示這種性質。

【0099】 質量損失是指經塗覆玻璃容器100的可量測性質，與經塗覆玻璃容器暴露於選擇的升高溫度持續選擇的時段時從經塗覆玻璃容器100釋放的揮發物量有關。質量損失通常表示塗層由於熱暴露所導致的機械降解。由於經塗覆玻璃容器的玻璃主體在記述的溫度下未表現出可量測的質量損失，所以如本文中詳述的質量損失測試僅產出被施加到玻璃容器的低摩擦塗層的質量損失數據。多個因素可能影響質量損失。例如，可從塗層去除的有機材料

量可能影響質量損失。聚合物中碳主鏈和側鏈的分解將導致理論上100%的塗層移除。有機金屬聚合物材料通常會失去全部的有機成分，但無機成分仍留在原處。因此，質量損失的結果是基於完全理論氧化時多少塗層是有機和無機的（例如塗層的二氧化矽%）來標準化。

【0100】 為了測定質量損失，最初將經塗覆樣品（例如經塗覆玻璃小瓶）加熱到150°C並在該溫度下保持30分鐘以乾燥塗層，從而有效地從塗層驅走H₂O。然後在氧化環境（例如空氣）中以10°C/min的升溫速率將樣品從150°C加熱到350°C。為了測定質量損失的目的，僅考量從150°C至350°C收集的數據。在一些實施例中，當被以約10°C/分鐘的升溫速率從150°C的溫度加熱到350°C時，低摩擦塗層具有少於其質量的約5%的質量損失。在其他實施例中，當被以約10°C/分鐘的升溫速率從150°C的溫度加熱到350°C時，低摩擦塗層具有少於約3%或甚至少於約2%的質量損失。在一些其他的實施例中，當被以約10°C/分鐘的升溫速率從150°C的溫度加熱到350°C時，低摩擦塗層具有少於約1.5%的質量損失。在一些其他的實施例中，當被以約10°C/分鐘的升溫速率從150°C的溫度加熱到350°C時，低摩擦塗層大體上不損失其質量。

【0101】 質量損失結果是基於其中在熱處理前後比較經塗覆玻璃容器的重量的程序，該熱處理例如本文所述從150°C至350°C、10°C/分鐘的升溫。熱處理前和熱處

理後的小瓶之間的重量差異是塗層的重量損失，可以被標準化為塗層的重量損失百分比，使得可藉由將未經塗覆玻璃容器與處理前經塗覆玻璃容器比較重量而知道塗層的熱處理前重量（重量不包括容器的玻璃主體並在預備加熱步驟之後）。或者，塗層的總質量可以藉由總有機碳測試或其他類似方式測定。

【0102】出氣是指經塗覆玻璃容器100的可量測性質，與經塗覆玻璃容器暴露於選擇的升溫持續選擇的時段時從經塗覆玻璃容器100釋放的揮發物量有關。出氣量測在本文中被記述為具有塗層的玻璃容器在暴露於升溫持續一段時間的過程中每表面積釋放的揮發物重量的量。由於經塗覆玻璃容器的玻璃主體在記述用於出氣的溫度下未顯現可量測的出氣，故如以上詳述的出氣測試大體上僅產出被施加於玻璃容器的低摩擦塗層的出氣數據。出氣結果是基於其中將經塗覆玻璃容器100放在第5圖描繪的設備400的玻璃樣品室402中的程序。在每次樣品運行之前收集空樣品室的背景樣品。將樣品室保持在由旋轉流量計406量測為恆定的100 ml/min空氣淨化下，同時將爐404加熱到350°C並在該溫度下保持1小時以收集腔室背景樣品。之後，將經塗覆玻璃容器100定位在樣品室402中，並將樣品室402保持在恆定的100 ml/min空氣淨化下而且加熱到升溫，並在該溫度下保持一段時間，以收集來自經塗覆玻璃容器100的樣品。玻璃樣品室是由Pyrex製成，將分析的最高溫度限制於600°C。將

Carbotrap 300 吸附劑捕集器 408 組裝在樣品室的排氣口上，以在生成的揮發性物種從樣品釋放並被空氣淨化氣體 410 掃過揮發性物種吸附的吸收性樹脂時吸附生成的揮發性物種。然後將吸收性樹脂直接放入被直接耦接到 Hewlett Packard 5890 Series II 氣相層析 / Hewlett Packard 5989 MS 引擎的 Gerstel 熱脫附單元中。出氣物種在 350°C 下被從吸附性樹脂熱脫附並被低溫聚集在非極性氣相層析管柱 (DB-5MS) 的頭部。氣相層析儀內的溫度以 10°C / 分鐘的速率上升到 325°C 的最終溫度，以便提供揮發性和半揮發性有機物種的分離和純化。已證明分離機制是基於不同有機物種的蒸發熱，基本上產生沸點或蒸餾層析圖。分離後，藉由傳統的電子碰撞離子化質譜方法分析純化的物種。藉由在標準條件下操作，可以將得到的質譜與現有的質譜庫進行比較。

【0103】 在一些實施例中，本文描述的經塗覆玻璃容器在暴露於約 250°C 、約 275°C 、約 300°C 、約 320°C 、約 360°C 、或甚至約 400°C 的升溫持續約 15 分鐘、約 30 分鐘、約 45 分鐘、或約 1 小時的時段期間表現出少於或等於約 54.6 ng/cm^2 、少於或等於約 27.3 ng/cm^2 、或甚至少於或等於約 5.5 ng/cm^2 的出氣。此外，經塗覆玻璃容器在指定的溫度範圍內可以是熱穩定的，意思是經塗覆容器在指定範圍內的每個溫度下都表現出一定的出氣，如上所述。在出氣量測之前，經塗覆玻璃容器可以處於初塗覆狀態（即在施加低摩擦塗層之後立即）或在去熱原、凍

乾、或高壓滅菌中的任一者之後。在一些實施例中，經塗覆玻璃容器100大體上可以未顯現出氣。

【0104】 在一些實施例中，可以使用出氣數據來判斷低摩擦塗層的質量損失。熱處理前塗層質量可以藉由塗層的厚度（藉由SEM影像或其他方式決定）、低摩擦塗層的密度、及塗層的表面積來決定。之後，可以讓經塗覆玻璃容器進行出氣程序，而且可以藉由求出在放氣過程中排出的質量與熱處理前質量的比來決定質量損失。

【0105】 可以使用分光光度計藉由在400-700 nm之間的波長範圍內量測容器的光透射來評估經塗覆容器的透明度和顏色。進行量測使得光束被垂直於容器壁定向，使得光束通過低摩擦塗層兩次，首次是進入容器時，然後是離開容器時。在一些實施例中，對於從約400 nm至約700 nm的波長來說，通過經塗覆玻璃容器的光透射可以大於或等於通過未經塗覆玻璃容器的光透射的約55%。如本文所述，可以在熱處理之前或熱處理之後量測光透射，該熱處理例如本文所述的熱處理。例如，對於從約400 nm至約700 nm的每個波長來說，光透射可以大於或等於通過未經塗覆玻璃容器的光透射的約55%。在其他實施例中，對於從約400 nm至約700 nm的波長來說，通過經塗覆玻璃容器的光透射大於或等於通過未經塗覆玻璃容器的光透射的約55%、約60%、約65%、約70%、約75%、約80%、或甚至約90%。

【0106】 如本文所述，可以在環境處理（例如本文所述的熱處理）之前或在環境處理之後量測光透射。例如，對於從約400 nm至約700 nm的波長來說，在約260°C、約270°C、約280°C、約290°C、約300°C、約310°C、約320°C、約330°C、約340°C、約350°C、約360°C、約370°C、約380°C、約390°C、或約400°C的熱處理持續30分鐘的一段時間之後、或在暴露於凍乾條件之後、或在暴露於高壓滅菌條件之後，通過經塗覆玻璃容器的光透射大於或等於通過未經塗覆玻璃容器的光透射的約55%、約60%、約65%、約70%、約75%、約80%、或甚至約90%。

【0107】 由暴露於熱處理所引起的黃化可以依據CIE 1931色彩空間藉由x和y坐標來量測，例如第11圖所示。x和y坐標在去熱原條件之後的變化可以證明經塗覆玻璃製品的黃化。

【0108】 在一些實施例中，當以任何角度觀看時，經塗覆玻璃容器100可被人的肉眼感知為無色透明的。在一些其他的實施例中，低摩擦塗層120可以具有可感知的色彩，例如當低摩擦塗層120包含由可購自Aldrich的聚（焦蜜石酸二酐-共-4,4'-氧二苯胺）醯胺酸形成的聚亞醯胺。

【0109】 在一些實施例中，經塗覆玻璃容器100可以具有能夠接收黏附標籤的低摩擦塗層120。也就是說，經塗覆玻璃容器100可以在塗覆表面上接收黏附標籤，使得黏

附標籤被牢固地附接。然而，附著黏附標籤的能力不是本文所述經塗覆玻璃容器100的所有實施例的必要條件。

實例

【0110】 將藉由以下實例進一步闡明具有低摩擦塗層的玻璃容器的各種實施例。這些實例本質上是說明性的，而且不應被理解為用以限制本揭示的標的物。

實例1

【0111】 本文中稱為「Silimide-6F50/50」的氟化聚亞醯胺矽氧烷是由2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷(6F)、1,3-雙(3-胺基丙基)-1,1,3,3-四甲基-二矽氧烷(BADS)、及4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)以粉末形式製備。6F:BADS:6FDA的莫耳比為1:1:2。

【0112】 首先，在容納N-甲基吡咯啉酮(50 ml)、裝有兩個隔板、裝有充滿礦物油或矽油的油鼓泡器的DeanStark分離器的250 ml三頸圓底燒瓶中稱入2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷(3.75 g, 11.2 mmol)。用氬氣淨化燒瓶，並在完全溶解之後加入1,3-雙(3-胺基丙基)-1,1,3,3-四甲基-二矽氧烷(2.8 g, 11.2 mmol)及攪拌溶液。攪拌約15分鐘之後，在氬氣氛圍下、在室溫下快速加入4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(10.00 g, 22.5 mmol)。在不超過60°C的溫度下混合約30分鐘之後，將所得的低黏度溶液在連續的溫和氬氣流下緩慢加熱到190°C。讓反應溶液在190°C下攪

拌3小時，總共有約5 ml的蒸餾物（水和N-甲基吡咯啉酮），以允許亞醯胺化發生。將中等黏度的橙黃色反應溶液冷卻至室溫。將50 ml的新鮮NMP加到此橙黃色反應溶液中以降低黏度，並在適度攪拌下將此低黏度溶液逐滴加入2-丙醇（2000 ml）中。使用50 μ m孔徑的尼龍網篩過濾白色沉澱物。將收集到的固體懸浮在異丙醇中，並再過濾一次。最後，將濕的固體在真空下乾燥，直到獲得自由流動的粉末。使用之前將聚合物粉末儲存在冰箱中4℃之下。

【0113】發現此聚亞醯胺可溶於各種溶劑中，包括快速或中等蒸發速率的溶劑，例如乙酸乙酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、甲苯、丙酮、2-丁酮等。

【0114】使用 ^1H -NMR光譜術分析形成的聚亞醯胺。第6圖顯示如實例1形成的氟化聚亞醯胺矽氧烷化學組成物的 ^1H -NMR光譜。元件符號504、506、508、510、及512描繪的 ^1H -NMR光譜部分對應於形成的氟化聚亞醯胺矽氧烷中的相似部分。

【0115】還使用 ^{19}F -NMR光譜術分析形成的聚亞醯胺。第7圖顯示如實例1形成的氟化聚亞醯胺矽氧烷化學組成物的 ^{19}F -NMR光譜。元件符號514和516描繪的 ^{19}F -NMR光譜部分對應於形成的氟化聚亞醯胺矽氧烷中的相似部分。

實例2

【0116】 玻璃小瓶被塗覆有一層胺基丙基矽倍半氧烷和一層實例1的氟化聚亞醯胺矽氧烷（Silimide-6F 50/50）。

【0117】 玻璃小瓶是由標題為「具有改善的化學和機械耐用性的玻璃組成物（Glass Compositions with Improved Chemical and Mechanical Durability）」的美國專利申請第13/660,394號的表1中的組成物E的玻璃組成物形成。隨後在施加塗層之前將玻璃小瓶進行離子交換強化，如美國專利申請第13/660,394號中所述。

【0118】 將23.5 wt%的胺基丙基矽倍半氧烷水溶液（購自ABCR的AB127715）用甲醇稀釋，得到2% wt/v的矽倍半氧烷溶液。

【0119】 將小瓶用去離子水洗滌、用氮氣吹乾、最後在塗覆之前藉由暴露於氧電漿15秒進行清洗。然後將小瓶用上面製備的矽倍半氧烷溶液的2%溶液浸塗（取出速度為80 cm/min）。將塗覆矽倍半氧烷的小瓶在室溫下乾燥10分鐘。然後將小瓶浸入藉由將2.5 g實例1中合成的Silimide-6F粉末溶於100 ml乙酸正丙酯溶劑中所製備的Silimide-6F 50/50溶液中（取出速度為20 cm/min）。

【0120】 之後，將塗覆過的小瓶放入360°C的預熱爐中30分鐘來固化塗層。

【0121】 固化之後，塗有 Silimide-6F 的小瓶沒有可見的顏色。塗層在小瓶-對-小瓶接觸測試中表現出低的摩擦係數和非常良好的玻璃保護。第10圖描繪實例2的經塗覆玻璃容器初固化時和在360°C下去熱原12小時之後在高達30 N的負載下（x軸）經塗覆玻璃容器的摩擦係數（在y軸上）。

實例3

【0122】 玻璃小瓶被塗覆有一層3-胺基丙基三甲氧基矽烷和一層實例1的氟化聚亞醯胺矽氧烷（Silimide-6F）。

【0123】 用3-胺基丙基三甲氧基矽烷（「GAPS」）層和實例1製備的 Silimide-6F 50/50 連續塗覆實例2所述的離子交換小瓶。塗覆程序與實例2描述的相同，不同之處僅在於實例2的矽倍半氧烷黏結層被GAPS水解物取代，該GAPS水解物是藉由將稱在15 ml離心管中的0.51 g GAPS（0.0028 mol）與0.075 ml的去離子水（0.0042 mol）和20 µl的37 wt% HCl混合所製備的。將溶液攪拌過夜，然後用甲醇稀釋，以得到最終的2% Wt/V GAPS塗層溶液。

實例4

【0124】 玻璃小瓶被塗覆有一層1-[3-(三甲氧基矽基)丙基]脲（「TMSPU」）和一層來自實例1的氟化聚亞醯胺矽氧烷（Silimide-6F）。

【0125】 用1-[3-(三甲氧基矽基)丙基]脲(TMSPU)層和實例1製備的Silimide-6F 50/50連續塗覆實例2所述的離子交換小瓶。塗覆程序與實例2描述的相同，不同之處僅在於實例2的矽倍半氧烷黏結層被TMPSU取代，TMPSU是藉由將放在15 ml塑膠管中的0.622 g TMSPU (0.0028 mol) 與0.060 ml的去離子水(0.0033 mol)和20 μ l的37 wt% HCl混合所製備的。將溶液攪拌過夜，然後用甲醇稀釋，以得到最終的2% Wt/V溶液。

【0126】 第11圖描繪實例4的經塗覆玻璃容器在360°C下去熱原12小時之後的X-Y色坐標。點536和538表示實例4的顏色數據(其中點538是初固化的，點536是在去熱原之後)，而點540和542表示未經塗覆玻璃容器(初固化和去熱原之後)的顏色。McAdams橢圓顯示實例4沒有人眼可偵測到的顏色變化。

實例5

【0127】 本文中稱為「Silimide-6F 25/75」的氟化聚亞醯胺矽氧烷是由2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷(6F)、1,3-雙(3-胺基丙基)-1,1,3,3-四甲基-二矽氧烷(BADS)、及4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)以粉末形式製備。6F:BADS:6FDA的莫耳比為1:3:4。

【0128】 首先，在容納N-甲基吡咯啉酮(50 ml)、裝有兩個隔板、裝有充滿礦物油或矽油的油鼓泡器的

Dean Stark 分離器的 250 ml 三頸圓底燒瓶中稱入 2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷(5.61 g, 16.8 mmol)。用氬氣淨化燒瓶，並在完全溶解之後加入 1,3-雙(3-胺基丙基)-1,1,3,3-四甲基-二矽氧烷(1.39 g, 5.59 mmol)及攪拌溶液。攪拌約 15 分鐘之後，在氬氣氛圍下、在室溫下快速加入 4'4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(10.00 g, 22.5 mmol)。在不超過 60°C 的溫度下混合約 30 分鐘之後，將所得的低黏度溶液在連續的溫和氬氣流下緩慢加熱到 190°C。讓反應溶液在 190°C 下攪拌 3 小時，總共有約 5 ml 的蒸餾物(水和 N-甲基吡咯啉酮)，以允許亞醯胺化發生。將中等黏度的橙黃色反應溶液冷卻至室溫。將 50 ml 的新鮮 NMP 加到此橙黃色反應溶液中以降低黏度，並在適度攪拌下將此低黏度溶液逐滴加入 2-丙醇(2000 ml)中。使用 50 μ m 孔徑的尼龍網篩過濾白色沉澱物。將收集到的固體懸浮在異丙醇中，並再過濾一次。最後，將濕的固體在真空下乾燥，直到獲得自由流動的粉末。藉由 NMR 和 FTIR 檢查聚合物成分和純度(單體和殘餘溶劑的存在)。使用之前將聚合物粉末儲存在冰箱中 4°C 之下。

實例 6

【0129】 玻璃小瓶被塗覆有一層實例 1 的氟化聚亞醯胺矽氧烷(Silimide-6F 50/50)。將 Silimide-6F 直接沉積到玻璃小瓶上(即沒有中間耦合劑層)。

【0130】 將實例2描述的離子交換小瓶用去離子水洗滌、用氮氣吹乾、最後在塗覆之前藉由暴露於氧電漿15秒進行清洗。然後將小瓶浸入Silimide 6F 50:50溶液中，Silimide 6F 50:50溶液是藉由將2.5 g實例1合成的Silimide-6F 50:50粉末溶於100 ml丙二醇甲基醚乙酸酯（DOWANOLTM PMA）溶劑中所製備的（取出速度為20 cm/min）。之後，藉由將經塗覆小瓶放入360°C的預熱爐中15分鐘來固化塗層。

【0131】 固化之後，塗有Silimide-6F 50:50的小瓶沒有可見的顏色。塗層在小瓶-對-小瓶接觸測試中表現出低的摩擦係數（COF為0.30至0.35）和非常良好的玻璃保護。還在一系列不同溫度的去熱原之後評估塗層對抗刮傷的性能。在270°C 4小時、300°C 12小時、及高壓滅菌處理（121°C 20分鐘）之後，Silimide-6F 50:50保持大約相同的性能（COF < 0.50和良好的玻璃保護）。無論施加什麼熱處理，在這些後處理之後都沒有觀察到性能降低，而且沒有觀察到變色。

實例7

【0132】 玻璃小瓶被塗覆有一層來自實例5的氟化聚亞醯胺矽氧烷（Silimide-6F 25/75）。將Silimide-6F 25/75直接沉積到玻璃小瓶上（即沒有中間耦合劑層）。

【0133】 如實例2描述的離子交換小瓶被塗覆有實例5製備的Silimide-6F 25/75。塗覆程序與實例6中描述的相同，不同之處僅在於實例6的Silimide-6F 50/50

塗層被 Silimide-6F 25/75 塗層取代，Silimide-6F 25/75 塗層是藉由將 2.5 g 的 Silimide-6F 25:75 粉末溶於 100 ml 丙二醇甲基醚乙酸酯（DOWANOL™ PMA）溶劑中所製備的。以 40 cm/min 進行浸塗，以獲得與實例 6 的 Silimide-6F 50:50 塗層相同的厚度（在相同實驗條件中塗覆並固化的顯微鏡載玻片上用 ZYGO 量測為約 50 nm 厚）。經塗覆小瓶的固化步驟類似於實例 6 描述的步驟。從 Silimide-6F 25:75 獲得的塗層表現出與使用 Silimide-6F 50:50 塗層的實例 6 大約相同的低摩擦係數和相同的良好玻璃保護。在同一系列的去熱原和高壓滅菌處理之後也保持該塗層的性能。樣品甚至安全度過在 360°C 下 12 小時的去熱原處理，在 30 N 負載下的刮傷測試之後沒有或僅有極少的勾痕進入玻璃基材中。

【0134】 第 8 圖描繪在各種熱處理之後實例 7 的經塗覆玻璃容器在高達 30 N 的負載（x 軸）下的摩擦係數（在 y 軸上）。元件符號 562 對應於在 360°C 下去熱原 12 小時之後的 COF，元件符號 564 對應於在 300°C 下去熱原 12 小時之後的 COF，元件符號 566 對應於在 270°C 下去熱原 4 小時之後的 COF，元件符號 568 對應於在 360°C 下固化 15 分鐘之後的 COF，以及元件符號 570 對應於在 121°C 下高壓滅菌 20 分鐘之後的 COF。

【0135】 第 13 圖圖示實例 7 的經塗覆玻璃容器在各種熱處理之後和初固化時在 COF 測試後的經塗覆玻璃容器光學顯微影像。

實例 8

【 0 1 3 6 】 由 1 個 單 體 份 的 4 , 4 ' - (六 氟 亞 異 丙 基) 二 鄰 苯 二 甲 酸 酐 (6 F D A) 對 1 個 單 體 份 的 2 , 2 - 雙 (4 - 胺 基 苯 基) 六 氟 丙 烷 (6 F) 製 備 聚 亞 醯 胺 矽 氧 烷 。 聚 合 物 的 製 備 與 實 例 1 所 述 類 似 。 之 後 ， 以 類 似 實 例 6 所 述 的 製 程 用 合 成 單 體 塗 覆 實 例 2 描 述 的 離 子 交 換 玻 璃 小 瓶 。

實例 9

【 0 1 3 7 】 由 1 個 單 體 份 的 4 , 4 ' - (六 氟 亞 異 丙 基) 二 鄰 苯 二 甲 酸 酐 (6 F D A) 對 1 個 單 體 份 的 1 , 3 - 雙 (3 - 胺 基 丙 基) - 1 , 1 , 3 , 3 - 四 甲 基 - 二 矽 氧 烷 (B A D S) 製 備 聚 亞 醯 胺 矽 氧 烷 。 聚 合 物 的 製 備 與 實 例 1 所 述 類 似 。 之 後 ， 以 類 似 實 例 6 所 述 的 製 程 用 合 成 單 體 塗 覆 實 例 2 描 述 的 離 子 交 換 玻 璃 小 瓶 。

【 0 1 3 8 】 第 9 圖 描 繪 實 例 1 、 5 、 8 、 及 9 的 聚 合 物 藉 由 本 文 所 述 T G A 量 測 的 質 量 損 失 。 元 件 符 號 5 5 2 對 應 於 實 例 8 的 聚 合 物 ， 元 件 符 號 5 5 4 對 應 於 實 例 5 的 聚 合 物 ， 元 件 符 號 5 5 6 對 應 於 實 例 1 的 聚 合 物 ， 以 及 元 件 符 號 5 5 8 對 應 於 實 例 9 的 聚 合 物 。 將 第 9 圖 的 數 據 進 一 步 列 於 下 表 1 中 。

	質量% @ 360° C	T° C @ 質量損失 = 1%	T° C @質量損失 = 5%
實例 9	99.5 %	458 °C	492 °C
實例 5	99.2 %	367 °C	429°C
實例 1	96.9 %	330 °C	380 °C

實例 8	97.2 %	311 °C	391 °C
------	--------	--------	--------

表 1

比較例A

【 0 1 3 9 】 玻璃小瓶被塗覆有一層混合的胺基苯基三甲氧基矽烷（「A P h T M S」）和3-胺基丙基三甲氧基矽烷（「G A P S」）及一層聚（焦蜜石酸二酐-共-4,4'-氧二苯胺）。

【 0 1 4 0 】 使用聚（焦蜜石酸二酐-共-4,4'-氧二苯胺）醯胺酸（「P M D A - O D A」）作為比較的聚亞醯胺。由於此聚亞醯胺的完全亞醯胺化形式不溶於有機溶劑，並且由於其聚醯胺酸形式不溶於快速蒸發的溶劑，故藉由混合10 g 的 P M D A - O D A 聚醯胺酸溶液（12.0 wt.% ± 0.5 wt.% [80 % N M P / 20 % 二甲苯]，購自Sigma Aldrich）與1.16 g 的三乙胺來將P M D A - O D A 轉化為其聚醯胺酸鹽。在劇烈攪拌之後，加入28.84 g 的甲醇以形成3重量％的溶液。

【 0 1 4 1 】 為了製備混合的A P h T M S 和G A P S 塗層，在100 ml 的25:75 v/v 水/甲醇混合物中加入1 g G A P S 和1 g A P H T M S 。最終的溶液具有2 % wt/v 的總矽烷濃度。在使用前24小時製備此溶液以讓矽烷發生水解。

【 0 1 4 2 】 使用A P h T M S 與G A P S 的混合物、以及溶於甲醇的0.5 % P M D A - O D A 聚醯胺酸鹽來對一組小瓶進行連續塗覆。經塗覆小瓶在360 °C 下固化15分鐘，並在

360°C下去熱原12小時。在小瓶-上-小瓶夾具中以30 N的法向負載刮傷未去熱原（初固化）和去熱原的樣品。

【0143】塗覆有聚（焦蜜石酸二酐-共-4,4'-氧二苯胺）溶液的小瓶在小瓶-對-小瓶接觸測試中表現出低摩擦係數，並且顏色為黃色。

【0144】第10圖描繪比較例A的經塗覆玻璃容器在初固化時及在360°C下去熱原12小時之後經塗覆玻璃容器在高達30 N的負載（x軸）下的摩擦係數（在y軸上）。

比較例B

【0145】玻璃小瓶被塗覆有一層TMSPU和一層PMDA-ODA。

【0146】如實例4所述製備TMSPU黏結層，並如比較例A所述製備PMDA-ODA溶液。TMSPU和PMDA-ODA塗層的取出速度分別為80 cm/min和20 cm/min。將經塗覆小瓶在360°C下固化15分鐘，並在360°C下去熱原12小時。在小瓶-上-小瓶夾具中以30 N的法向負載刮傷未去熱原（初固化）和去熱原的樣品。塗覆有聚（焦蜜石酸二酐-共-4,4'-氧二苯胺）溶液和TMSPU黏結層的小瓶表現出不可接受的高摩擦係數。高摩擦係數可歸因於PMDA-ODA對TMSPU黏結層的不良黏附。

【0147】第10圖描繪比較例B的經塗覆玻璃容器在初固化時及在360°C下去熱原12小時之後經塗覆玻璃容器在高達30 N的負載（x軸）下的摩擦係數（在y軸上）。

比較例 C

【 0 1 4 8 】 玻璃小瓶被塗覆有一層 A P h T M S 和 G A P S 、及一層來自實例 1 的氟化聚亞醯胺矽氧烷(S i l i m i d e - 6 F 5 0 / 5 0) 。

【 0 1 4 9 】 A P h T M S / G A P S 混合層的塗覆程序與比較例 A 所述相同。在塗覆 A P h T M S / G A P S 層之後，如實例 2 所述施加 S i l i m i d e - 6 F 5 0 / 5 0 ，除了在 A P h T M S / G A P S 層上方為 A P S 層。

【 0 1 5 0 】 第 1 1 圖描繪比較例 C 的經塗覆玻璃容器在 3 6 0 ° C 下去熱原 1 2 小時之後的 X - Y 色坐標。點 5 3 2 和 5 3 4 表示比較例 C 的顏色數據（其中點 5 3 4 是初固化的，點 5 3 2 是在去熱原之後），而點 5 4 0 和 5 4 2 表示未經塗覆玻璃容器的顏色（在去熱原之前和之後）。M c A d a m s 橢圓顯示比較例 C 具有可被人眼偵測到的顏色變化。

【 0 1 5 1 】 下面顯示的表 2 顯示各種實例的 C O F 和黃化指數，其中對於 C O F 測試來說，每個實例測試了兩個樣品小瓶。還依據 A S T M E 3 1 3 測試方法測定黃化指數。表 2 記述的黃化指數是在 2 ° 觀察者角度下的 D 6 5 照度。比較例 A 和 C 具有可見的黃化，而比較例 B 在去熱原之後具有明顯增加的 C O F 。本文描述的經塗覆製品可以具有小於或等於約 1 0 、 8 、或甚至 6 的黃化指數。

實例	初固化的 COF	在 360℃下去熱原 12 小時之後的 COF	黃化指數
實例 2	0.32 / 0.34	0.35 / 0.41	2.47

實例 3	0.32 / 0.33	0.34 / 0.37	4.25
實例 4	0.31 / 0.33	0.34 / 0.39	1.55
比較例 A	0.13 / 0.17	0.17 / 0.21	18.05
比較例 B	0.29 / 0.34	0.76 / 3.21	3.8
比較例 C	0.28 / 0.31	0.24 / 0.27	11.88

表 2

比較例 D

【 0 1 5 2 】 玻璃小瓶被塗覆有一層 P M D A - O D A 。 將 P M D A - O D A 直接沉積到玻璃小瓶上(即沒有中間耦合劑層)。P M D A 溶液被製成與比較例 A 的相似，並被以類似於比較例 A 的製程直接施加到玻璃小瓶上。

【 0 1 5 3 】 第 1 2 圖描繪在各種熱處理之後比較例 D 的經塗覆玻璃容器在高達 3 0 N 的負載（ x 軸）下的摩擦係數（在 y 軸上）。元件符號 5 7 2 對應於在 3 6 0 ° C 下去熱原 1 2 小時之後的 C O F ， 元件符號 5 7 4 對應於在 3 0 0 ° C 下去熱原 1 2 小時之後的 C O F ， 元件符號 5 7 6 對應於在 2 7 0 ° C 下去熱原 4 小時之後的 C O F ， 元件符號 5 7 8 對應於在 3 6 0 ° C 下固化 1 5 分鐘之後的 C O F ， 以及元件符號 5 8 0 對應於在 1 2 1 ° C 下高壓滅菌 2 0 分鐘之後的 C O F 。

【 0 1 5 4 】 第 1 3 圖圖示比較例 D 的經塗覆玻璃容器在各種熱處理之後和初固化時在 C O F 測試後的經塗覆玻璃容器光學顯微影像。

【 0 1 5 5 】 現在應當理解的是，由於施加低摩擦塗層的結果，本文所述具有低摩擦塗層的玻璃容器表現出改善的耐機械損傷性，因此玻璃容器具有增強的機械耐用性。此性

質使得玻璃容器非常適合在各種應用中使用，該等應用包括、但不限於藥物包裝材料。

【0156】 所屬技術領域中具有通常知識者將顯而易見的是，可以在不偏離所要求保護的標的物之精神和範圍下對本文描述的實施例進行各種修改和變化。因此，本說明書旨在涵蓋本文所述各種實施例的修改和變化，前提是這些修改和變化落入所附申請專利範圍及其均等物的範圍內。

【符號說明】

【0157】

100 經塗覆玻璃容器

102 玻璃主體

104 玻璃容器壁

106 內部容積

108 外表面

110 內表面

120 低摩擦塗層

122 外表面

124 玻璃主體接觸表面

170 聚合物層

174 界面

180 耦合劑層

200 測試夾具

210 第一玻璃容器

- 2 1 2 第一夾具
- 2 1 4 第一固定臂
- 2 1 6 第一基座
- 2 2 0 第二玻璃容器
- 2 2 2 第二夾具
- 2 2 4 第二固定臂
- 2 2 6 第二基座
- 2 3 0 接觸點
- 4 0 0 設備
- 4 0 2 玻璃樣品室
- 4 0 4 爐
- 4 0 6 旋轉流量計
- 4 0 8 吸附劑捕集器
- 4 1 0 空氣淨化氣體
- 5 3 2 點
- 5 3 4 點
- 5 3 6 點
- 5 3 8 點
- 5 4 0 點
- 5 4 2 點

【生物材料寄存】

【 0 1 5 8 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 1 5 9 】 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】 一種經塗覆玻璃製品，包含：

一玻璃容器，包含一第一表面和一與該第一表面相對的第二表面；以及

一低摩擦塗層，結合於該玻璃容器的該第一表面之至少一部分，該低摩擦塗層包含一聚亞醯胺化學組成物，其中該聚亞醯胺化學組成物被鹵化，並且其中該聚亞醯胺化學組成物包含一矽氧烷部分。

【第2項】 如請求項 1 所述之經塗覆玻璃製品，其中該聚亞醯胺化學組成物係藉由包含氟而被鹵化。

【第3項】 如請求項 1 所述之經塗覆玻璃製品，其中該聚亞醯胺化學組成物係一共聚物，該共聚物至少由以下形成：

一第一單體，包含一胺封端的矽氧烷；

一第二單體，包含一鹵化酸酐；及

一第三單體，包含一鹵化胺。

【第4項】 如請求項 3 所述之經塗覆玻璃製品，其中該第一單體為 1,3-雙(3-胺基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷。

【第5項】 如請求項 3 所述之經塗覆玻璃製品，其中該第二單體為 4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐。

【第6項】 如請求項 3 所述之經塗覆玻璃製品，其中該

第三單體為 2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷。

【第7項】 如請求項 1 所述之經塗覆玻璃製品，其中該經塗覆玻璃容器的該第一表面具有該低摩擦塗層的該部分具有一小於或等於約 0.7 的摩擦係數。

【第8項】 如請求項 7 所述之經塗覆玻璃製品，其中該經塗覆玻璃製品在至少約 280°C 的溫度下熱處理 30 分鐘之後保持小於或等於約 0.7 的摩擦係數。

【第9項】 如請求項 1 所述之經塗覆玻璃製品，其中對於從約 400 nm 至約 700 nm 的每個波長來說，通過該經塗覆玻璃製品的光透射率大於或等於通過未經塗覆玻璃製品的光透射率之約 55%。

【第10項】 如請求項 9 所述之經塗覆玻璃製品，其中在至少約 280°C 的溫度下熱處理 30 分鐘之後，對於從約 400 nm 至約 700 nm 的每個波長來說，該經塗覆玻璃製品將通過該經塗覆玻璃製品的光透射率保持大於或等於通過未經塗覆玻璃製品的光透射率之約 55%。

【第11項】 如請求項 1 所述之經塗覆玻璃製品，其中當被以約 10°C/分鐘的升溫速率從 150°C 的溫度加熱到 350°C 時，該低摩擦塗層具有少於自身質量之約 5% 的質量損失。

【第12項】 如請求項 1 所述之經塗覆玻璃製品，其中

該第一表面為該玻璃容器之一外表面。

【第13項】 如請求項1所述之經塗覆玻璃製品，其中該低摩擦塗層進一步包含一耦合劑。

【第14項】 如請求項13所述之經塗覆玻璃製品，其中該耦合劑包含脲官能化矽烷。

【第15項】 如請求項13所述之經塗覆玻璃製品，其中該低摩擦塗層包含：

一耦合劑層，該耦合劑層與該玻璃容器之該第一表面直接接觸，該耦合劑層包含該耦合劑；及

一聚合物層，該聚合物層與該耦合劑層直接接觸，該聚合物層包含該鹵化聚亞醯胺矽氧烷化學組成物。

【第16項】 如請求項1所述之經塗覆玻璃製品，其中該玻璃製品包含離子交換玻璃。

【第17項】 一種用於塗覆一透明基材的聚亞醯胺化學組成物，該聚亞醯胺化學組成物係由以下聚合形成：

一第一單體，包含一胺封端的矽氧烷；

一第二單體，包含一鹵化芳香族酸酐；及

一第三單體，包含一芳香族鹵化胺；

其中該聚亞醯胺化學組成物在乙酸酯、酮或乙酸酯與酮之混合物中以一完全亞醯胺化的形式溶解。

【第18項】 如請求項17所述之聚亞醯胺化學組成物，其中該聚亞醯胺化學組成物被完全亞醯胺化並溶於選

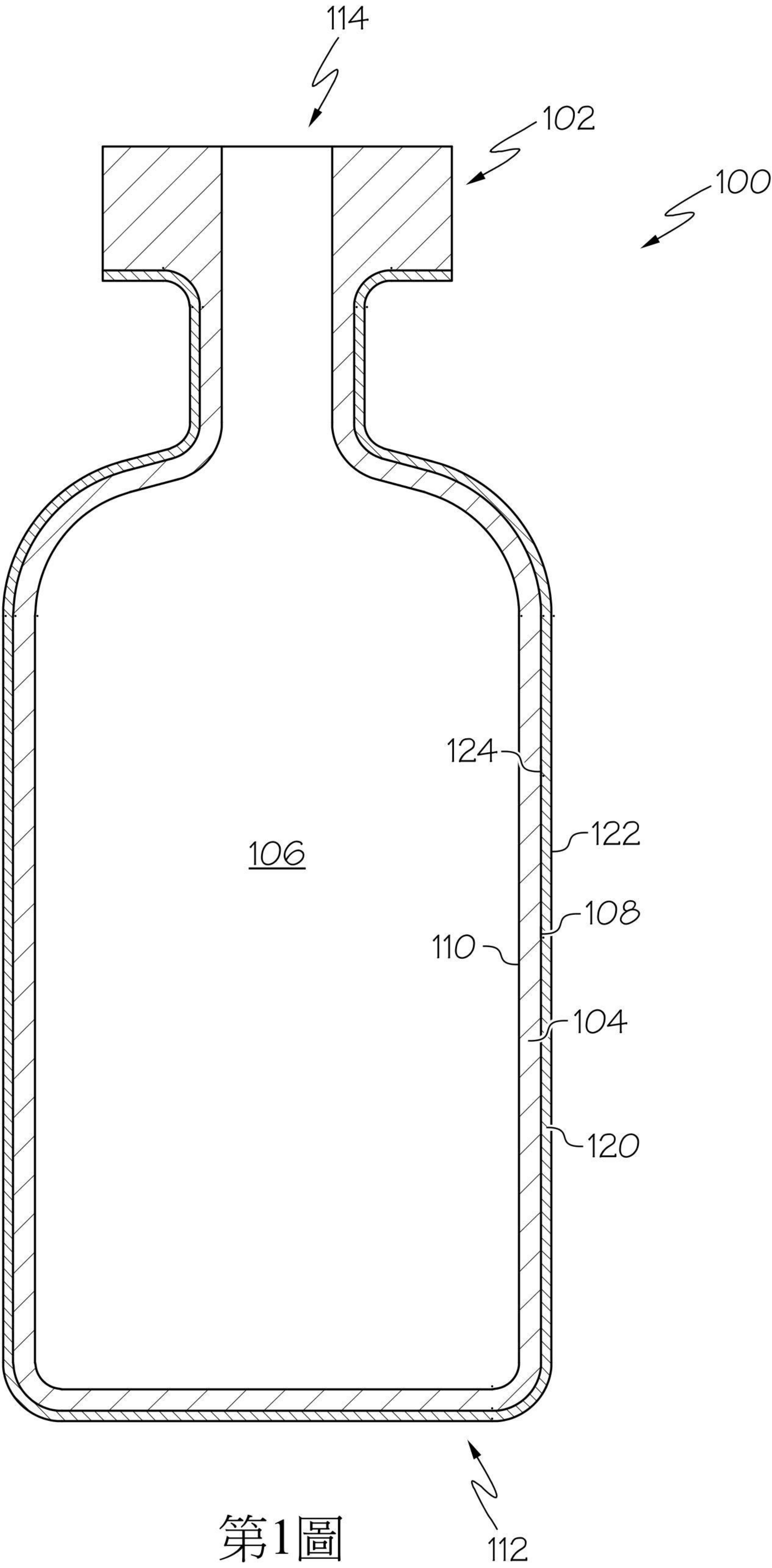
自乙酸酯、酮或乙酸酯與酮之混合物的溶劑中。

【第19項】 如請求項17所述之聚亞醯胺化學組成物，
其中該聚亞醯胺化學組成物為一固體。

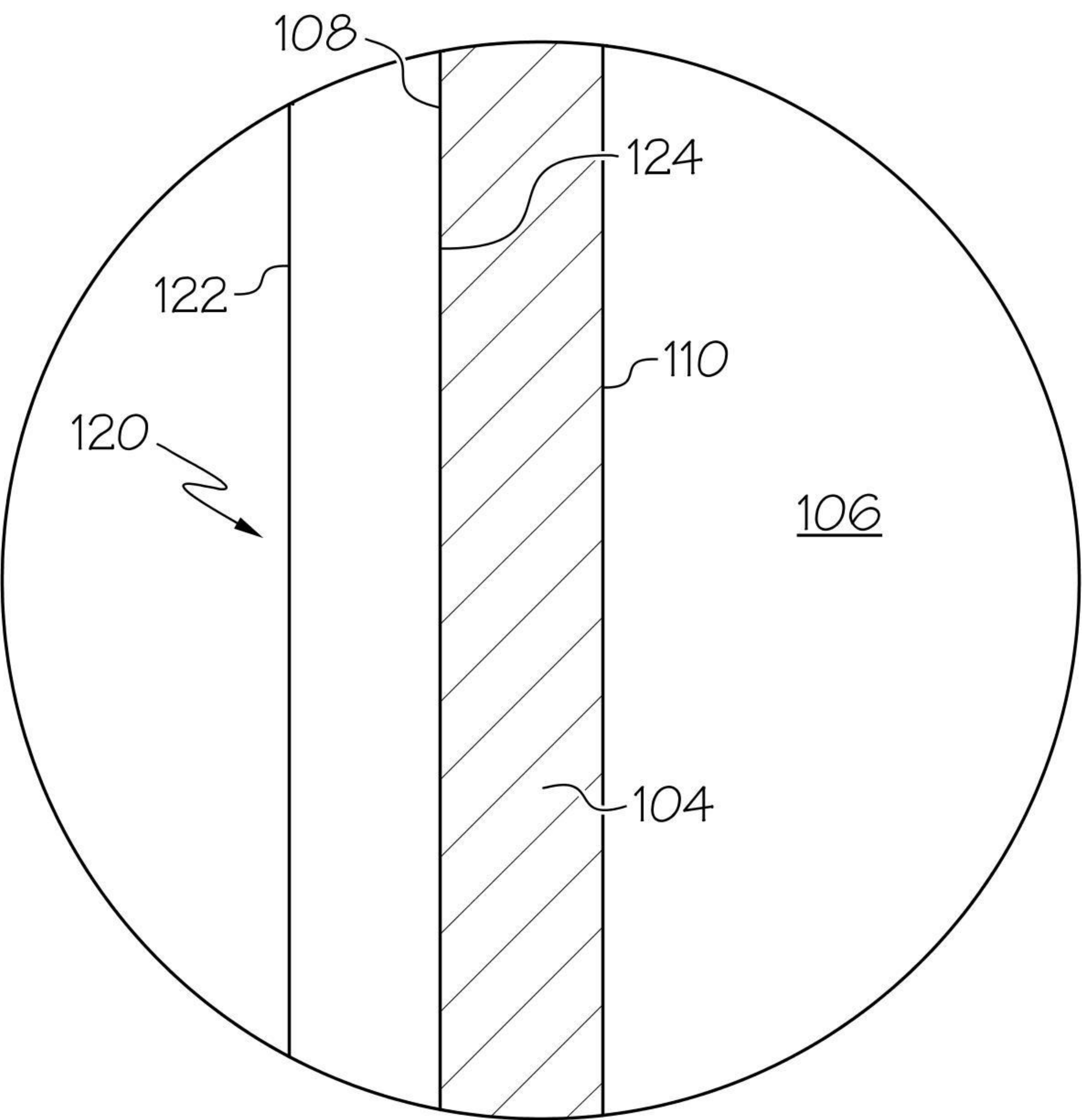
【第20項】 一種用於塗覆一玻璃製品的方法，該方法
包含以下步驟：

沉積一低摩擦塗層到該玻璃製品之一第一表面上，
該低摩擦塗層包含一聚亞醯胺化學組成物，其中該聚
亞醯胺化學組成物被鹵化，並且其中該聚亞醯胺化學
組成物包含一矽氧烷部分。

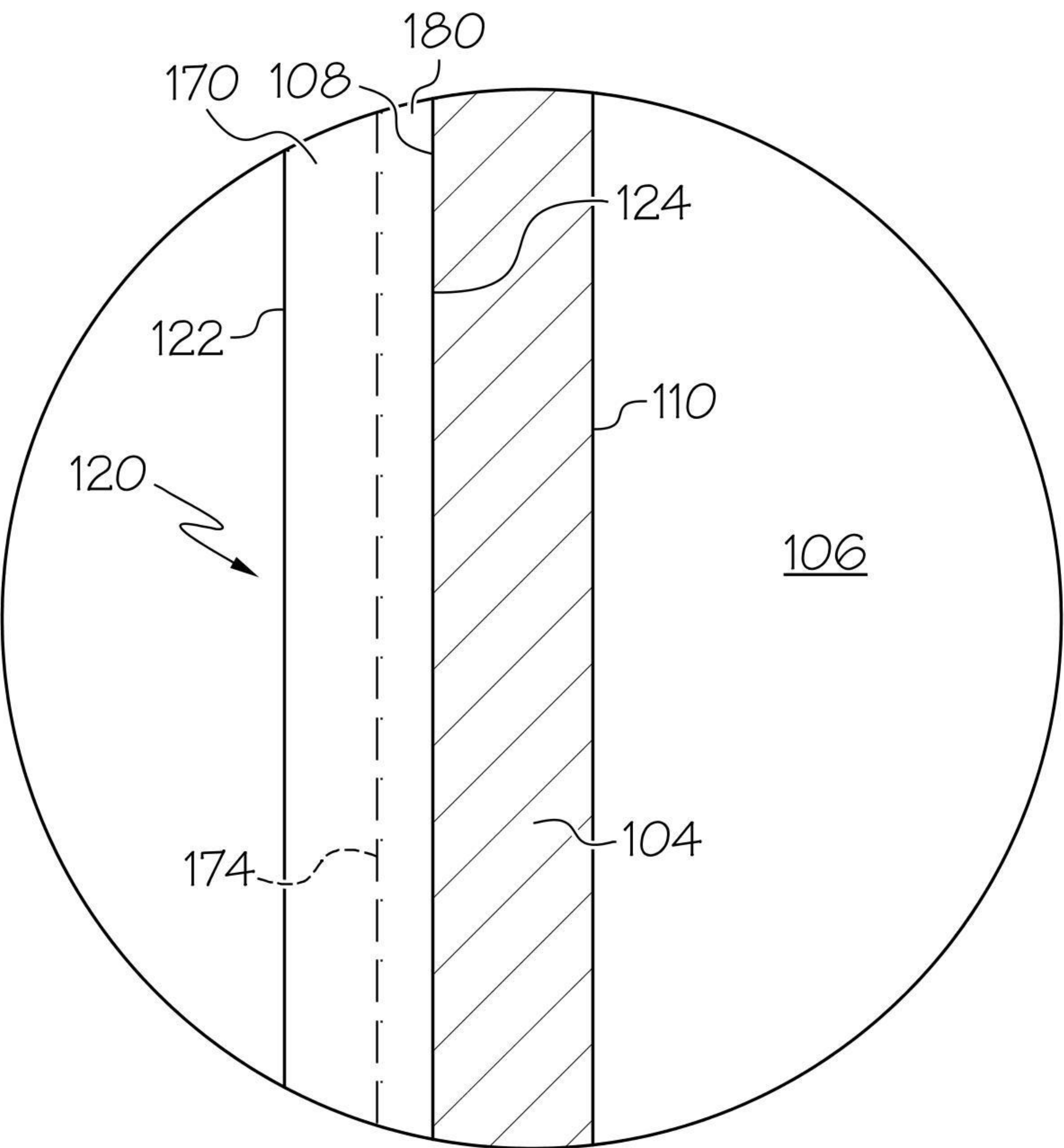
【發明圖式】



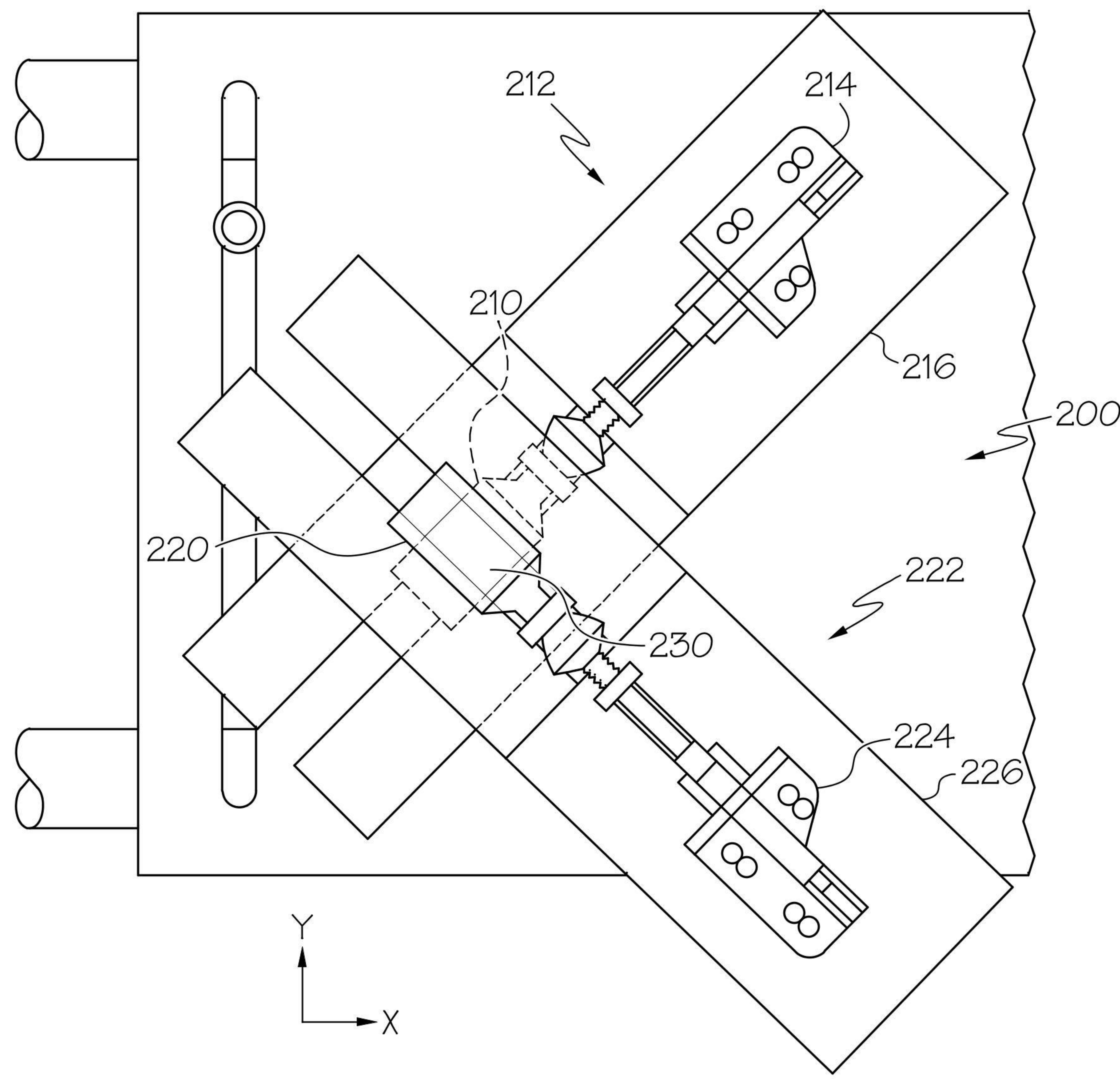
第1圖



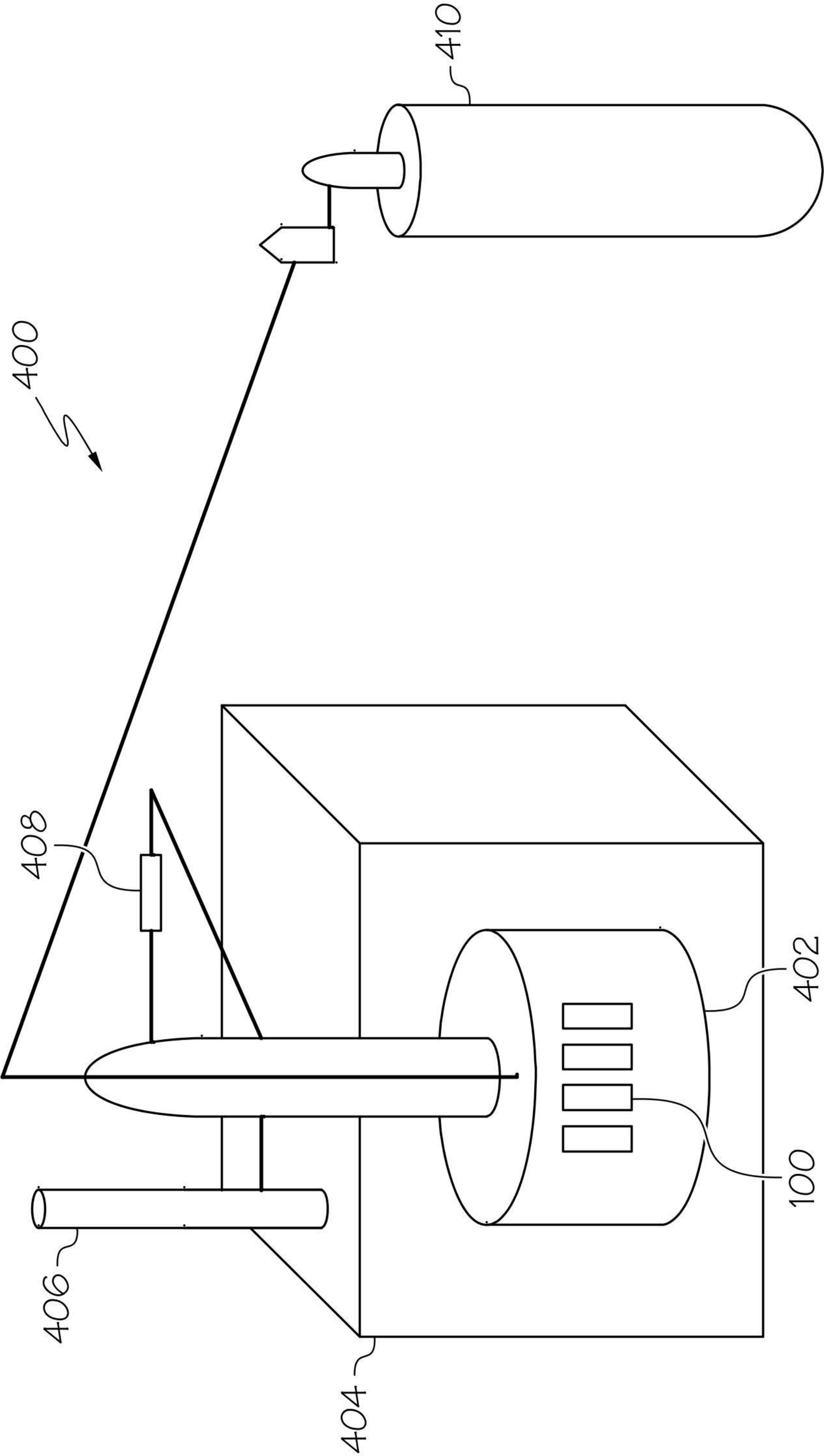
第2圖



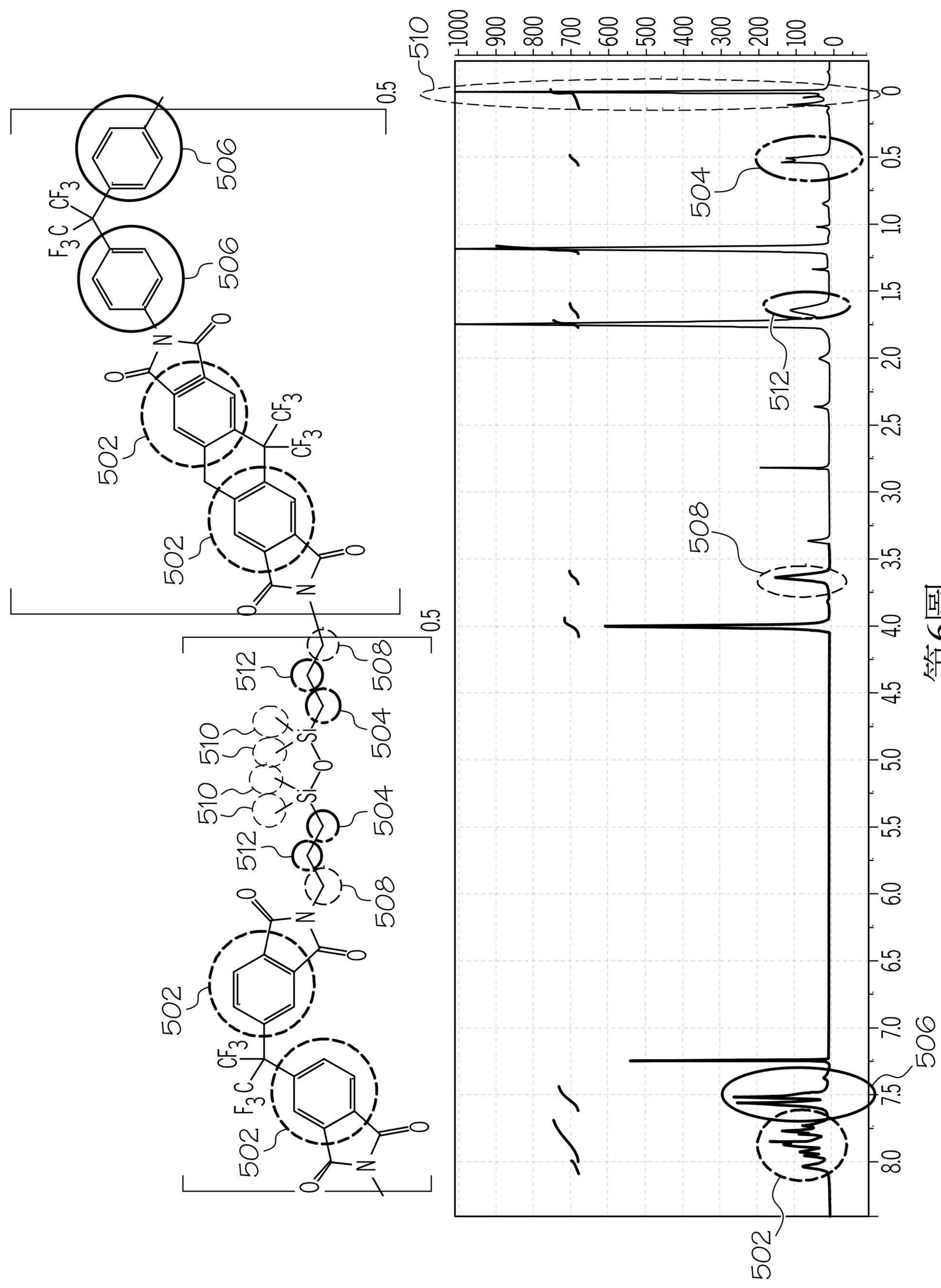
第3圖



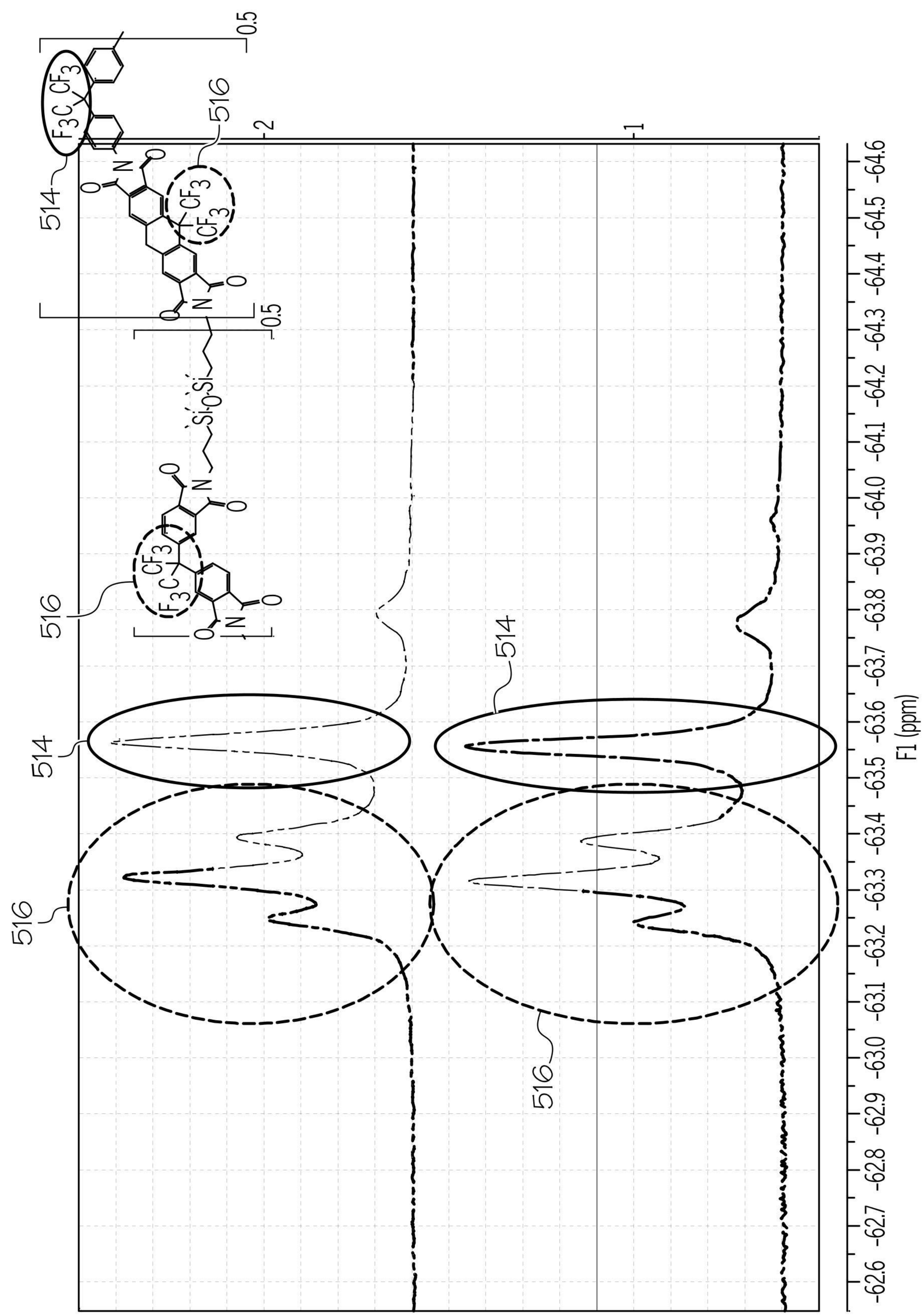
第4圖



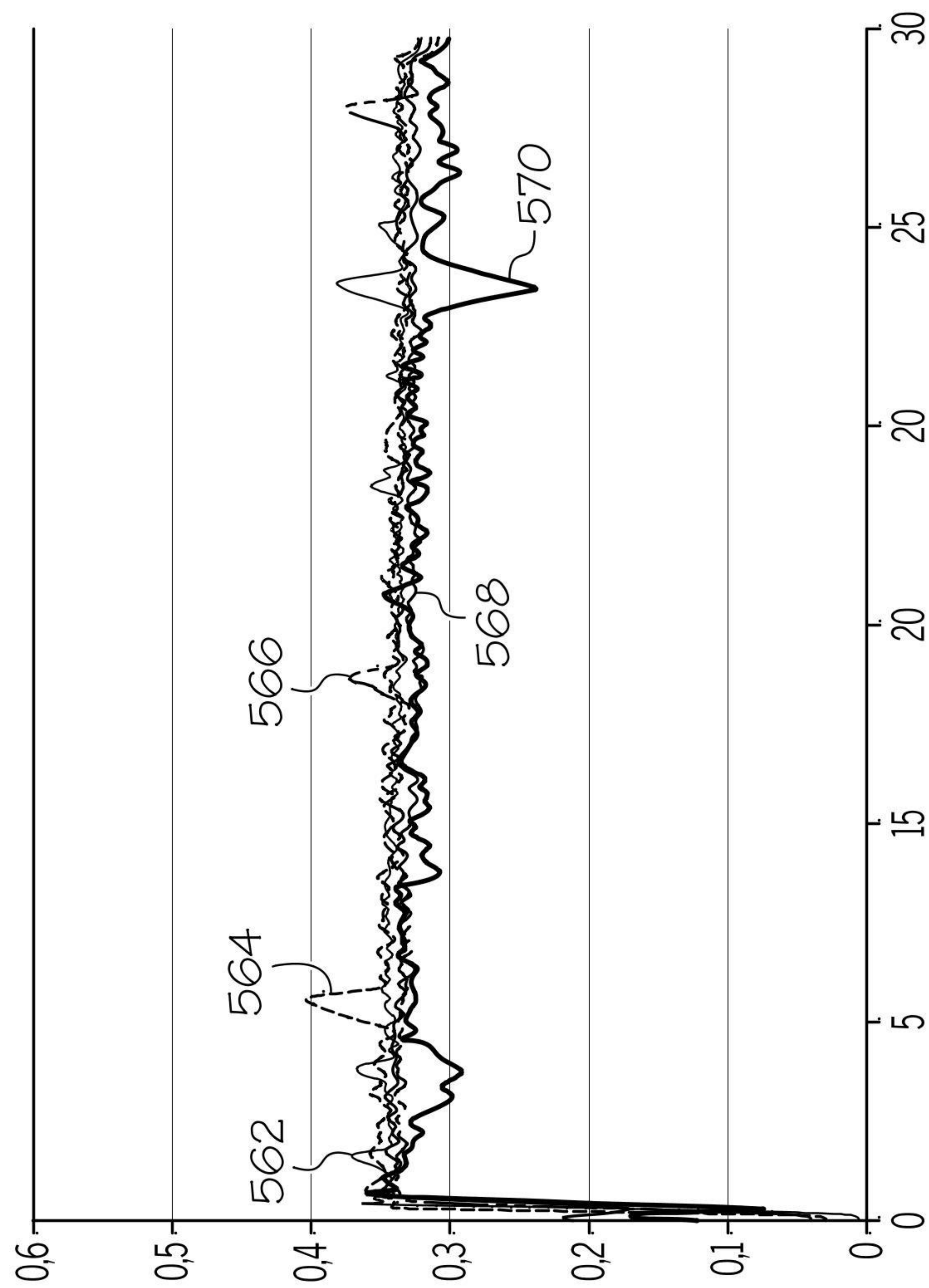
第5圖



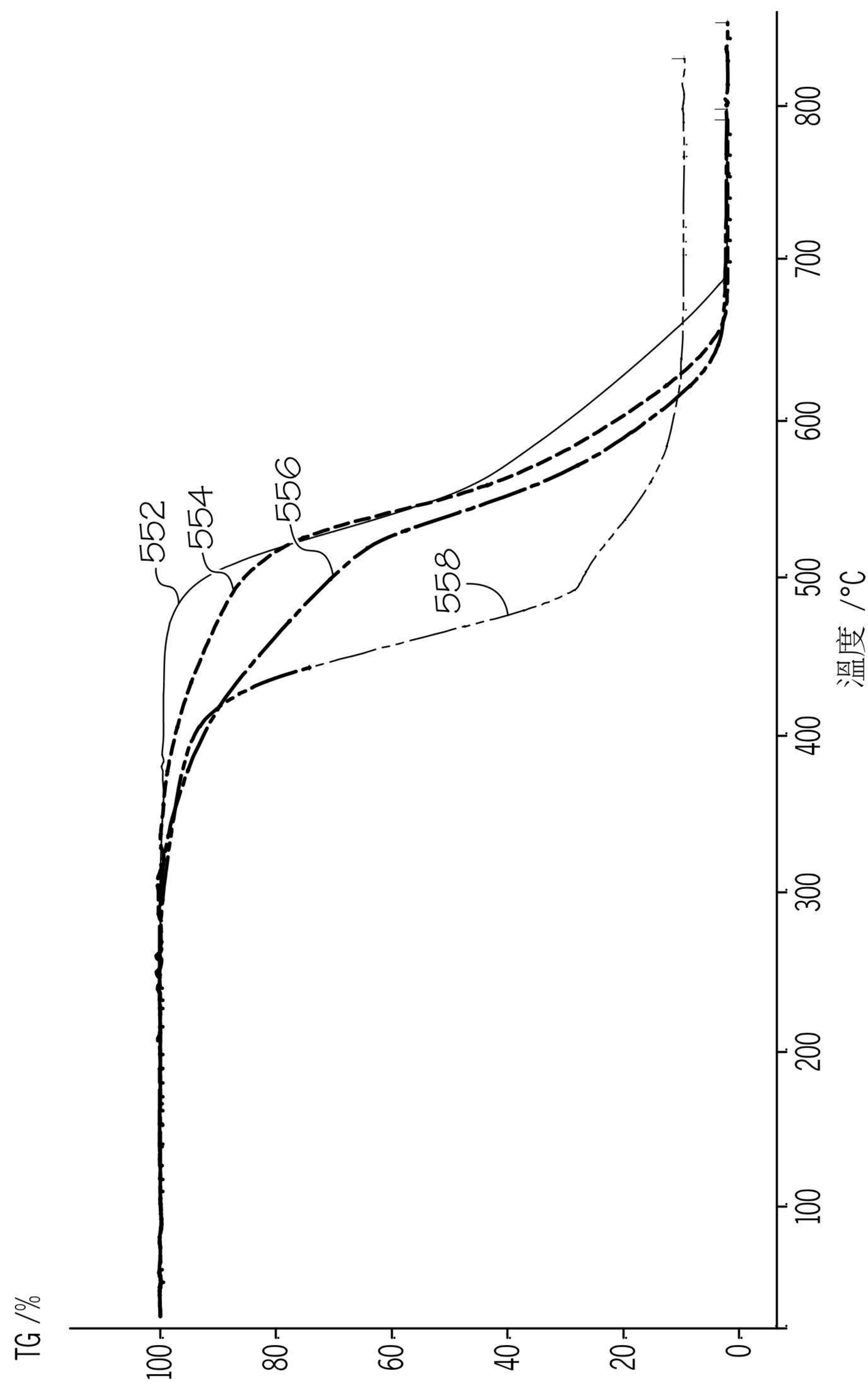
第6圖



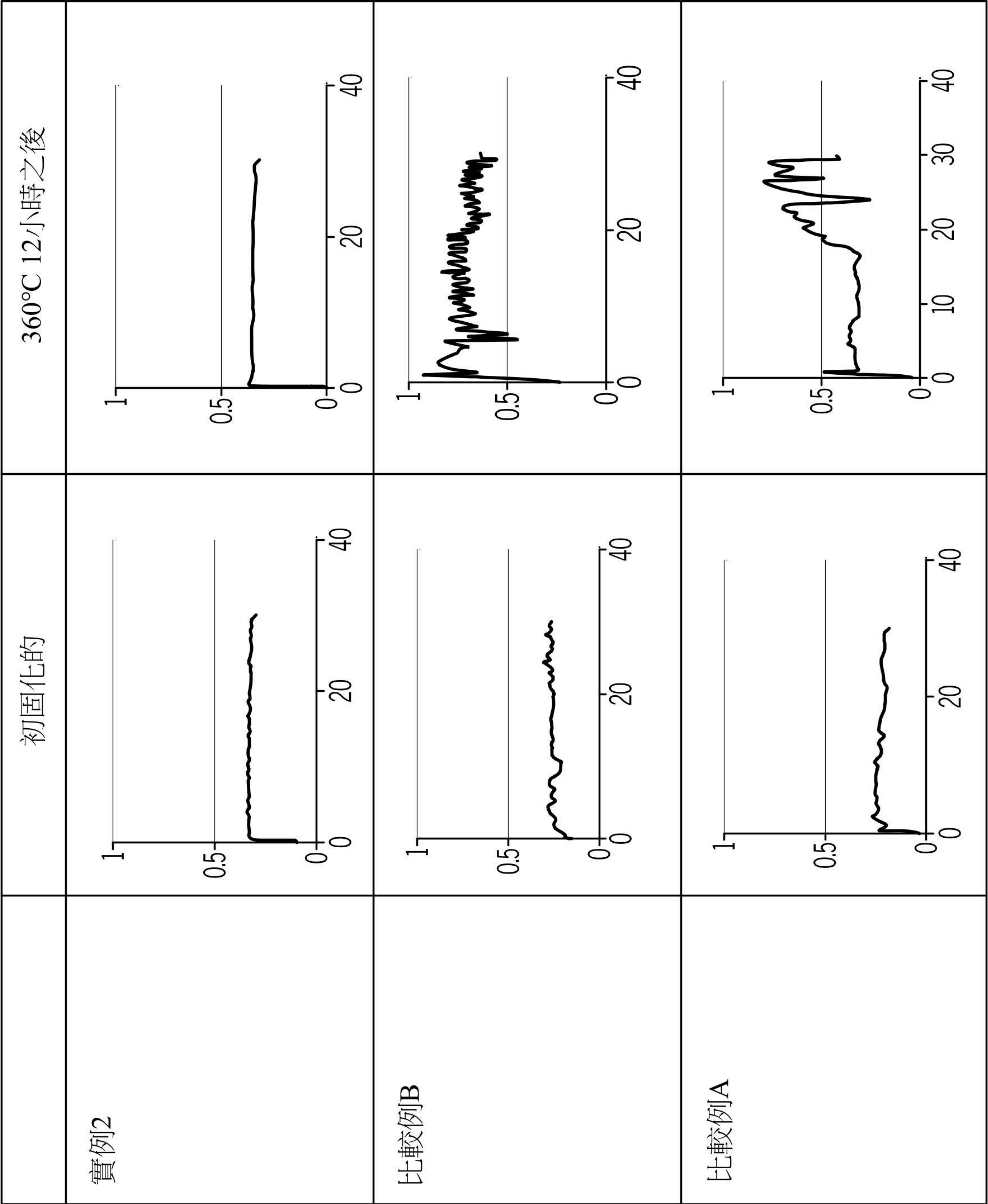
第7圖



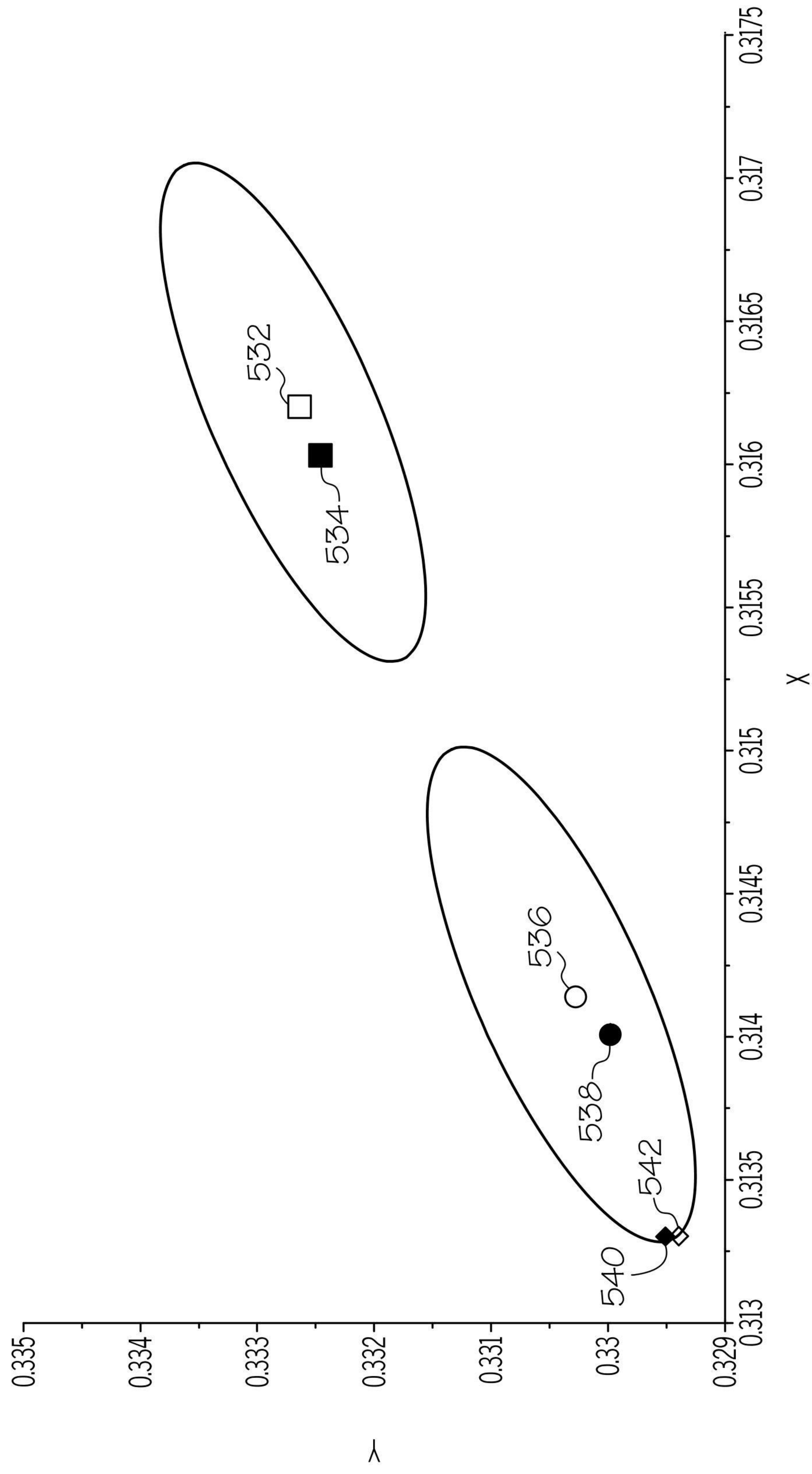
第8圖



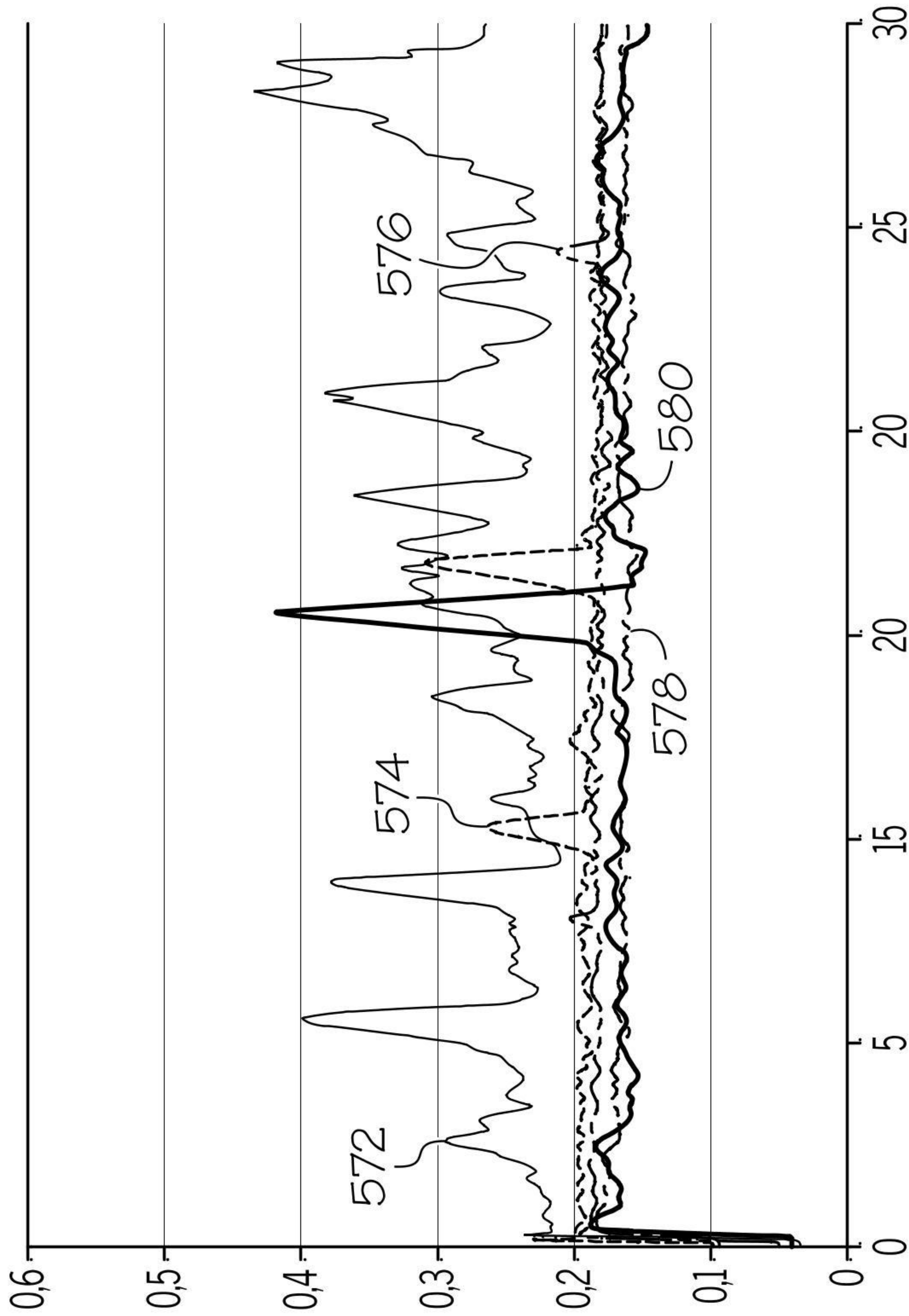
第9圖



第10圖



第11圖



第12圖

比較例D



實例7



初固化的

270°C 去熱原
4小時之後

300°C 去熱原
12小時之後

360°C 去熱原
4小時之後

第13圖