



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104066695 B

(45)授权公告日 2019.02.12

(21)申请号 201280052382.1

(22)申请日 2012.10.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104066695 A

(43)申请公布日 2014.09.24

(30)优先权数据

61/551,133 2011.10.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/061534 2012.10.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/063002 EN 2013.05.02

(73)专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 M·A·德拉克 R·M·莫伦纳

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 郭辉

(51)Int.Cl.

C03C 3/087(2006.01)

(56)对比文件

CN 102020418 A, 2011.04.20,

审查员 陈志君

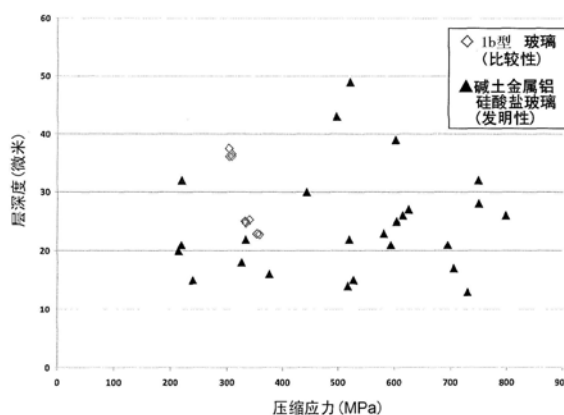
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

具有改善的化学和机械耐久性的碱土金属
铝硅酸盐玻璃组合物

(57)摘要

本文公开了具有改善的化学和机械耐久性的碱土金属铝硅酸盐玻璃组合物,以及包括所述玻璃组合物的药物包装。在一种实施方式中,玻璃组合物包括从约67摩尔%到约75摩尔% SiO_2 ;从约6摩尔%到约10摩尔% Al_2O_3 ;从约5摩尔%到约12摩尔%碱金属氧化物;以及从约9摩尔%到约15摩尔%的碱土金属氧化物。所述碱金属氧化物至少包括 Na_2O 和 K_2O 。所述玻璃组合物不含硼和硼的化合物,且易于进行离子交换,由此促进玻璃的化学强化,从而改善机械耐久性。



1. 一种玻璃药物包装,其包括:
从70摩尔%到75摩尔% SiO_2 ;
从6摩尔%到10摩尔% Al_2O_3 ;
从5摩尔%到12摩尔%的碱金属氧化物,其中所述碱金属氧化物包括 Na_2O 和 K_2O ,且 K_2O 以大于0摩尔%且小于或等于0.5摩尔%的量存在;以及
从9.0摩尔%到15摩尔%的至少一种碱土金属氧化物,其中所述玻璃药物包装易于通过离子交换强化、不含硼和硼的化合物、且在室温-300℃温度范围的CTE小于 $60 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 。
2. 一种玻璃药物包装,其包括:
从67摩尔%到75摩尔% SiO_2 ;
从6摩尔%到10摩尔% Al_2O_3 ;
从5摩尔%到12摩尔%的碱金属氧化物,其中所述碱金属氧化物包括大于0摩尔%且小于或等于0.5摩尔%量的 K_2O ;
从9摩尔%到15摩尔%的碱土金属氧化物,其中所述碱土金属氧化物包括 MgO 、 CaO 以及大于0摩尔%且小于或等于5摩尔%量的 SrO ,其中:
所述玻璃药物包装不含硼和硼的化合物;
所述玻璃药物包装在室温-300℃温度范围的CTE小于 $60 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$;以及
所述玻璃药物包装可离子交换至大于或等于15微米且小于或等于50微米的层深度、以及相应的大于或等于200MPa且小于或等于800MPa的压缩应力。
3. 如权利要求1所述的玻璃药物包装,其特征在于,所述碱土金属氧化物包括 SrO 和 BaO 中的至少一种。
4. 如权利要求2或权利要求3所述的玻璃药物包装,其特征在于,所述碱土金属氧化物包括大于或等于1摩尔%且小于或等于2摩尔%量的 SrO 。
5. 如权利要求2或权利要求3所述的玻璃药物包装,其特征在于,其特征在于,所述碱土金属氧化物包括 MgO 和 CaO ,以及所述 MgO 以大于3摩尔%且小于或等于7摩尔%的量存在。
6. 如权利要求1或权利要求2所述的玻璃药物包装,其特征在于, Al_2O_3 的浓度大于7摩尔%。
7. 如权利要求1或权利要求2所述的玻璃药物包装,其特征在于,所述碱金属氧化物还包括从1摩尔%到3摩尔%量的 Li_2O 。
8. 如权利要求1或权利要求2所述的玻璃药物包装,其特征在于,所述 Na_2O 以从3.5摩尔%到8摩尔%的量存在。
9. 如权利要求1或权利要求2所述的玻璃药物包装,其特征在于,所述碱土金属氧化物以从10摩尔%到14摩尔%的量存在。
10. 如权利要求1或权利要求2所述的玻璃药物包装,其特征在于,所述玻璃药物包装还包括大于0摩尔%且小于或等于0.3摩尔%的 SnO_2 。

具有改善的化学和机械耐久性的碱土金属铝硅酸盐玻璃组合物

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请根据35U.S.C.§119要求于2011年10月25日提交的的美国临时申请登记No.61/551,133的优先权,本申请以该文本为基础,且该文的全部内容通过引用纳入本申请。

[0003] 背景

[0004] 领域

[0005] 本发明总体涉及玻璃组合物,具体来说,涉及不含硼和硼的化合物且适用于药物包装的化学耐久玻璃组合物。

技术背景

[0006] 历史上,因为玻璃具有相对于其它材料的气密性、光学清晰度和优异的化学耐久性,已将玻璃用作药物包装的优选材料。具体来说,在药物包装中使用的玻璃必须具有足够的化学耐久性,从而不会影响药物包装中容纳的药物组合物的稳定性。具有合适的化学耐久性的玻璃,包括那些符合ASTM标准“1a型”和“1b型”的玻璃组合物,它们的化学耐久性久经考验。

[0007] 尽管1a型和1b型玻璃组合物常用于药物包装中,它们的确遭受了一些不足。最严重的是这些玻璃进行相分离的趋势。具体来说,玻璃趋于在精细微观尺度上分离成碱土金属硼酸盐相和富二氧化硅相。这种相分离是在这种玻璃中报道的玻璃薄片和脱层现象的前体。

[0008] 第二个不足是1a型和1b型玻璃组合物中的碱金属和氧化铝水平较低,导致只有极小的离子交换和强化这些玻璃的能力。因此,由1a型和1b型药物玻璃制成的药物包装,对来自冲击和刮擦等机械事件的耐受性不良。

[0009] 因此,存在对玻璃组合物的需求,所述玻璃组合物是化学耐久的且易于通过离子交换化学强化以用于药物包装和类似的应用。

[0010] 概述

[0011] 根据一种实施方式,玻璃组合物可包括:从约67摩尔%到约75摩尔%SiO₂;从约6摩尔%到约10摩尔%Al₂O₃;从约5摩尔%到约12摩尔%碱金属氧化物;以及从约9摩尔%到约15摩尔%碱土金属氧化物。碱金属氧化物至少包括Na₂O和K₂O。所述玻璃组合物不含硼和硼的化合物,且易于进行离子交换,由此促进玻璃的化学强化,从而改善机械耐久性。

[0012] 在另一种实施方式中,玻璃组合物可包括从约67摩尔%到约75摩尔%SiO₂;从约6摩尔%到约10摩尔%Al₂O₃;从约5摩尔%到约12摩尔%碱金属氧化物;以及从约9摩尔%到约15摩尔%的碱土金属氧化物。所述碱土金属氧化物包括SrO和BaO中的至少一种。所述玻璃组合物不含硼和硼的化合物,且易于进行离子交换,由此促进玻璃的化学强化,从而改善机械耐久性。

[0013] 还在另一种实施方式中,用于药物组合物的药物包装可包括玻璃组合物,该玻璃组合物可包括从约67摩尔%到约75摩尔%SiO₂;从约6摩尔%到约10摩尔%Al₂O₃;从约5摩

尔%到约12摩尔%碱金属氧化物;以及从约9摩尔%到约15摩尔%的碱土金属氧化物。碱金属氧化物至少包括 Na_2O 和 K_2O 。所述组合物不含硼和硼的化合物,且至少具有根据DIN12116的S3级别的耐酸性;根据ISO695的A1级别耐碱性;以及根据ISO720的HGA1型耐水解性。为了改善包装的机械耐久性,药物包装可以是离子交换强化的。

[0014] 在以下的详细描述中给出了本实施方式的其他特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言,根据所作描述就容易看出,或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的本发明而被认识。

[0015] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述介绍了各种实施方式,用来提供理解要求保护的主题的性质的特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对各种实施方式的进一步的理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图以图示形式说明了本文所述的各种实施方式,并与说明书一起用来解释要求保护的主题的原理和操作。

[0016] 附图简述

[0017] 图1图形化地显示了发明性玻璃组合物和出于比较目的的1B型玻璃组合物的离子交换性能(压缩应力和层深度)。

[0018] 详细描述

[0019] 现在将详细参考具有改善的化学和机械耐久性的玻璃组合物的各种实施方式。这种玻璃组合物适用于各种应用,包括,但不限于药物包装材料。还可化学强化所述玻璃组合物,由此赋予玻璃增加的机械耐久性。本文所述的玻璃组合物通常包括二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、碱土金属氧化物以及碱金属氧化物(如 Na_2O 和/或 K_2O),它们的量赋予玻璃组合物化学耐久性。此外,存在于玻璃组合物中的碱金属氧化物促进通过离子交换来化学强化所述玻璃组合物。本文将描述玻璃组合物的各种实施方式,且将参考具体的实施例来进一步阐述。

[0020] 如本文所使用,术语“软化点”指玻璃组合物的粘度为 $1 \times 10^{7.6}$ 泊(poise)时的温度。

[0021] 如本文所使用,术语“退火点”指玻璃组合物的粘度为 1×10^{13} 泊(poise)时的温度。

[0022] 如本文所使用,术语“CTE”指玻璃组合物在约室温-约300℃温度范围的热膨胀系数。

[0023] 如本文所使用,术语“化学耐久性”指当暴露于特定化学条件下时,玻璃组合物抵抗降解的能力。具体来说,根据3种熟知的材料测试标准来评估本文所述的玻璃组合物的化学耐久性:DIN12116,其题为“玻璃的测试-对煮沸盐酸水溶液攻击的抵抗-测试和分级方法(Testing of glass-Resistance to attack by a boiling aqueous solution of hydrochloric acid-Method of test and classification)”;ISO695:1991,其题为“玻璃-对煮沸混合碱金属水溶液攻击的抵抗-测试和分级方法(Glass--Resistance to attack by a boiling aqueous solution of mixed alkali--Method of test and classification)”;以及ISO720:1985,其题为“玻璃-玻璃晶粒在121℃下的耐水解性-测试和分级方法(Glass--Hydrolytic resistance of glass grains at 121 degrees C--Method of test and classification)”。本文将进一步详细描述各标准以及各标准的分级。

[0024] 本文所述的玻璃组合物是碱土金属铝硅酸盐玻璃组合物,其通常包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、至少一种碱土金属氧化物、至少包括 Na_2O 和 K_2O 的碱金属氧化物的组合,且不含硼和有硼的

化合物。这些组分的结合使得能形成玻璃组合物,该玻璃组合物是耐化学降解的且还适于通过离子交换化学强化。在一些实施方式中,所述玻璃组合物还可包括少量的一种或更多种其它氧化物如 SnO_2 , ZrO_2 , ZnO 等。可添加这些组分作为澄清剂(fining agent)和/或进一步增强所述玻璃组合物的化学耐久性。

[0025] 在本文所述的玻璃组合物的实施方式中, SiO_2 是该组合物的最大成分,因此是玻璃网络的主要成分。 SiO_2 增强化学耐久性,具体来说,增强玻璃组合物在酸中对分解的耐受性。因此,通常期望高的 SiO_2 浓度。但是,如果 SiO_2 含量过高,可降低玻璃的成形性,因为更高的 SiO_2 含量增加了熔融玻璃的难度,这依次不利地影响玻璃的成形性。但是,添加碱金属氧化物有助于通过降低玻璃的软化点来减轻这种影响。在本文所述的实施方式中,所述玻璃组合物通常包括大于或等于约67摩尔%且小于或等于约75摩尔%的量的 SiO_2 。在一些实施方式中,所述玻璃组合物存在大于或等于约67摩尔%且小于或等于约73摩尔%的量的 SiO_2 。在各个实施方式中,玻璃组合物中存在的 SiO_2 的量可大于或等于约70摩尔%或甚至大于或等于约72摩尔%。

[0026] 本文所述的玻璃组合物还包括 Al_2O_3 。 Al_2O_3 和存在于玻璃组合物中的碱金属氧化物如 Na_2O 等结合,改善玻璃进行离子交换强化的敏感性。此外,把 Al_2O_3 添加到组合物减小了碱金属成分(如Na和K)从玻璃渗出的倾向,并因此添加 Al_2O_3 增加了组合物对水解降解的耐受性。此外,添加大于约10摩尔%的 Al_2O_3 还可增加玻璃的软化点,由此降低玻璃的成形性。因此,本文所述的玻璃组合物通常包括大于或等于约6摩尔%且小于或等于约10摩尔%量的 Al_2O_3 。在一些实施方式中,玻璃组合物中的 Al_2O_3 的量大于或等于约7摩尔%且小于或等于约10摩尔%。

[0027] 玻璃组合物还包括至少两种碱金属氧化物。碱金属氧化物促进玻璃组合物的离子交换能力,并因此促进玻璃基材的化学强化。碱金属氧化物还降低玻璃的软化点,由此减少因玻璃组合物中更高的 SiO_2 浓度而导致的软化点升高。碱金属氧化物还有助于改善玻璃组合物的化学耐久性。碱金属氧化物通常以大于或等于约5摩尔%且小于或等于约12摩尔%的量存在于玻璃组合物中。在一些实施方式中,碱金属氧化物的量可大于或等于约5摩尔%且小于或等于约10摩尔%。在一些其它实施方式中,碱金属氧化物的量可大于或等于约5摩尔%且小于或等于约8摩尔%。在本文所述的所以玻璃组合物中,碱金属氧化物至少包括 Na_2O 和 K_2O 。在一些实施方式中,碱金属氧化物还包括 Li_2O 。

[0028] 主要通过离子交换之前存在于玻璃组合物中的初始的碱金属氧化物 Na_2O 的量,来把玻璃组合物的离子交换能力赋予该玻璃组合物。具体来说,为了在离子交换强化时在玻璃组合物获得所需的压缩强度和层深度,以所述玻璃组合物的分子量为基准计,所述玻璃组合物包括约大于或等于约2.5摩尔%且小于或等于约10摩尔%量的 Na_2O 。在一些实施方式中,玻璃组合物可包括大于或等于约3.5摩尔%且小于或等于约8摩尔%量的 Na_2O 。在一些实施方式中,玻璃组合物可包括大于或等于约6摩尔%且小于或等于约8摩尔%量的 Na_2O 。

[0029] 如上所述,玻璃组合物中的碱金属氧化物还可包括 K_2O 。存在于玻璃组合物中的 K_2O 的量,也与所述玻璃组合物的离子交换能力相关。具体来说,随着存在于玻璃组合物中的 K_2O 的量增加,通过离子交换获得的压缩应力降低。因此,限制存在于玻璃组合物中 K_2O 的量是所期望的。在一些实施方式中,以所述玻璃组合物的分子量为基准计, K_2O 的量大于0摩

尔%且小于或等于约2.5摩尔%。在一些实施方式中,以所述玻璃组合物的分子量为基准计,存在于玻璃组合物中的 K_2O 的量小于或等于约0.5摩尔%。

[0030] 如上所述,在一些实施方式中,玻璃组合物中的碱金属氧化物还包括 Li_2O 。在玻璃组合物中包括 Li_2O 进一步降低了玻璃的软化点。在碱金属氧化物包括 Li_2O 的实施方式中, Li_2O 可以大于或等于约1摩尔%且小于或等于约3摩尔%的量存在。在一些实施方式中,玻璃组合物中的 Li_2O 可以大于约2摩尔%且小于或等于约3摩尔%量存在。

[0031] 存在于所述组合物中碱土金属氧化物改善玻璃批料材料的熔融能力和增加玻璃组合物的化学耐久性。玻璃组合物存在碱土金属氧化物还降低了玻璃进行脱层的敏感性。在本文所述的玻璃组合物中,玻璃组合物通常包括从约9摩尔%到约15摩尔%的碱土金属氧化物。在一些实施方式中,玻璃组合物中存在的碱土金属氧化物的量可从约10摩尔%到约14摩尔%。

[0032] 玻璃组合物中的碱土金属氧化物可包括 MgO , CaO , SrO , BaO 或其组合。例如,在本文所述的实施方式中,碱土金属氧化物包括 MgO 。以所述玻璃组合物的分子量为基准计, MgO 以下述量存在于玻璃组合物中:大于或等于约3摩尔%且小于或等于约7摩尔%、或者甚至大于或等于约2摩尔%且小于或等于约5摩尔%。

[0033] 在一些实施方式中,所述碱土金属氧化物还包括 CaO 。在这些实施方式中,以所述玻璃组合物的分子量为基准计, CaO 以从约3摩尔%到小于或等于7摩尔%的量存在于玻璃组合物中。在一些实施方式中, CaO 可以大于或等于约4摩尔%且小于或等于约7摩尔%量存在于玻璃组合物中。

[0034] 在本文所述的一些实施方式中,碱土金属氧化物还包括 SrO 或 BaO 的至少一种。包括 SrO 降低了玻璃组合物的液相线温度,并因此改善了玻璃组合物的成形性。例如,在一些实施方式中,玻璃组合物可包括大于约0摩尔%且小于或等于约5摩尔%量的 SrO 。在一些实施方式中,玻璃组合物可包括从约1摩尔%到约2摩尔% SrO 。

[0035] 在玻璃组合物包括 BaO 的实施方式中, BaO 可以大于约0摩尔%且小于约2摩尔%量的 BaO 。在一些实施方式中, BaO 可以小于或等于约1.5摩尔%或甚至小于或等于约0.5摩尔%的量存在于玻璃组合物中。但是,在一些其他实施方式中,玻璃组合物不含钡和钡的化合物。

[0036] 在本文所述的玻璃组合物的所有实施方式中,玻璃组合物不含硼和硼的化合物如 B_2O_3 。具体来说,已测定制备不含硼或硼化合物的玻璃组合物,显著增加了该玻璃组合物的化学耐久性。此外,还测定通过减少用于取得具体值的压缩应力和/或层深度所需的加工时间和/或温度,形成不含硼和硼的化合物的玻璃改善了玻璃组合物的离子交换能力。

[0037] 除了 SiO_2 , Al_2O_3 、碱金属氧化物和碱土金属氧化物以外,本文所述的玻璃组合物还可任选的包括一种或更多种澄清剂,如 SnO_2 , As_2O_3 和/或 Cl^- (来自 $NaCl$ 等)。当玻璃组合物中存在澄清剂时,澄清剂可以小于或等于约1摩尔%或甚至小于或等于约0.5摩尔%的量存在。例如,在一些实施方式中,所述玻璃组合物可包括 SnO_2 作为澄清剂。在这些些实施方式中, SnO_2 可以大于约0摩尔%且小于或等于约0.30摩尔%量存在于玻璃组合物中。

[0038] 此外,本文所述的玻璃组合物可包括一种或更多种金属氧化物,来进一步改善玻璃组合物的化学耐久性。例如,所述玻璃组合物还可包括 ZnO 或 ZrO_2 ,它们各自进一步改善玻璃组合物对化学攻击的耐受性。在这些实施方式中,其它金属氧化物可以大于或等于约0

摩尔%且小于或等于约1.5摩尔%的量存在。例如,当其它金属氧化物是 ZrO_2 时, ZrO_2 可以小于或等于约1.5摩尔%的量存在。

[0039] 在第一示例实施方式中,玻璃组合物可包括从约67摩尔%到约75摩尔% SiO_2 ;从约6摩尔%到约10摩尔% Al_2O_3 ;从约5摩尔%到约12摩尔%碱金属氧化物;以及从约9摩尔%到约15摩尔%的碱土金属氧化物。碱金属氧化物至少包括 Na_2O 和 K_2O 。所述玻璃组合物不含硼和硼的化合物,且易于进行离子交换,由此促进玻璃的化学强化,从而改善机械耐久性。

[0040] 在所述第一示例实施方式中, Na_2O 可以从约6摩尔%到约8摩尔%的量存在。 K_2O 可以小于或等于约0.5摩尔%量存在。碱金属氧化物还可包括从约2摩尔%到约3摩尔%量的 Li_2O 。

[0041] 在所述第一示例实施方式中,碱土金属氧化物可以从约10摩尔%到约14摩尔%的量存在,且可包括 SrO 和 BaO 中的至少一种。当碱土金属氧化物包括 SrO 时, SrO 可以大于或等于约1摩尔%且小于或等于约2摩尔%的量存在。在一些实施方式中,玻璃组合物不含钡和钡的化合物。碱土金属氧化物还可包括 MgO 和 CaO 。

[0042] 在所述第一示例实施方式中, Al_2O_3 的浓度可大于约7摩尔%。所述玻璃组合物还包括小于或等于约1.5摩尔%量的 ZrO_2 和/或小于或等于约0.3摩尔%量的 SnO_2 。

[0043] 在第二种示例实施方式中,玻璃组合物可包括从约67摩尔%到约75摩尔% SiO_2 ;从约6摩尔%到约10摩尔% Al_2O_3 ;从约5摩尔%到约12摩尔%碱金属氧化物;以及从约9摩尔%到约15摩尔%的碱土金属氧化物。所述碱土金属氧化物包括 SrO 和 BaO 中的至少一种。所述玻璃组合物不含硼和硼的化合物,且易于进行离子交换,由此促进玻璃的化学强化,从而改善机械耐久性。

[0044] 在所述第二示例实施方式中,碱金属氧化物可包括 Na_2O 和 K_2O 。 Na_2O 可以从约6摩尔%到约8摩尔%的量存在。 K_2O 可以小于或等于约0.5摩尔%量存在。

[0045] 在所述第二示例实施方式中,当碱土金属氧化物包括 SrO 时, SrO 可以大于或等于约1摩尔%且小于或等于约2摩尔%的量存在。在一些实施方式中,玻璃组合物不含钡和钡的化合物。碱土金属氧化物还可包括 MgO 和 CaO 。

[0046] 在所述第二示例实施方式中, Al_2O_3 的浓度可大于约7摩尔%。所述玻璃组合物还包括小于或等于约1.5摩尔%量的 ZrO_2 和/或小于或等于约0.3摩尔%量的 SnO_2 。

[0047] 在本文所述的实施方式中,玻璃组合物的软化点通常小于约1040℃或甚至小于约950℃。在一些实施方式中,玻璃组合物的软化点小于约900℃。这些更低的软化点改善了玻璃组合物的成形性。

[0048] 在本文所述的实施方式中,玻璃组合物的CTE小于约 $70 \times 10^{-7} K^{-1}$ 或甚至小于约 $60 \times 10^{-7} K^{-1}$ 。相对于具有更高CTE的玻璃组合物而言,这些更低的CTE值改善了玻璃在热循环或热应力条件下的存活能力。

[0049] 如上所述,玻璃组合物存在碱金属氧化物促进了通过离子交换对玻璃的化学强化。通过改变玻璃中碱金属氧化物的浓度,特别是玻璃中 Na_2O 的浓度,能根据各种离子交换加工条件形成宽范围的压缩应力和层深度值。例如,将玻璃组合物在100%熔融 KNO_3 盐浴中于从约400℃到约500℃的温度下处理小于约30小时或甚至小于约20小时的时间之后,可在本文所述的玻璃组合物中获得从约200MPa到约850MPa的压缩应力、从约15微米到大于或等于约50微米层深度。

[0050] 如图1图形化显示,可通过离子交换来化学强化本文所述的玻璃组合物。图1图形化地显示了示例性层深度和相应的压缩应力。此外,出于比较之目的,还显示了1b型玻璃能获得的层深度和压缩应力。如图1所示,可离子交换本文所述的玻璃组合物,从而获得比1b型玻璃大得多的压缩应力和层深度。

[0051] 此外,如上所述,根据DIN12116标准、ISO695标准和ISO720标准所测定,玻璃组合物是化学耐久性的和耐降解的。

[0052] 具体来说,DIN12116标准是玻璃被置于酸性溶液中时对分解的耐受性的度量。简单来说,DIN12116标准使用称重过的具有已知表面区域的抛光玻璃样品,并随后使玻璃样品与比例量的煮沸的6M盐酸接触6小时。然后从溶液中取出样品,干燥并再次称重。暴露于酸溶液时玻璃的质量损失,是样品酸耐久性的度量,数值越小表明耐久性越大。测试结果用质量每表面区域的单位来报道,具体为毫克/分米²。DIN12116标准分裂成独立的级别。S1级别指半重量损失最高至0.7毫克/分米²;S2级别指半重量损失从0.7毫克/分米²到最高至1.5毫克/分米²;S3级别指半重量损失从1.5毫克/分米²到最高至15毫克/分米²;以及S4级别指半重量损失大于15毫克/分米²。

[0053] ISO695标准是玻璃被置于碱性溶液中时对分解的耐受性的度量。简单来说,ISO695标准使用称重过的抛光玻璃样品,并随后使玻璃样品在煮沸的1MNaOH+0.5M Na₂CO₃溶液中放置3小时。然后从溶液中取出样品,干燥并再次称重。暴露于碱溶液时玻璃的质量损失,是样品碱耐久性的度量,数值越小表明耐久性越大。和DIN12116标准类似,ISO695标准的结果以质量每表面区域的单位报道,具体为毫克/分米²。ISO695标准分裂成独立的级别。A1级别指重量损失最高达75毫克/分米²;A2级别指重量损失为从75毫克/分米²到最高达175毫克/分米²;以及A3级别指重量损失大于175毫克/分米²。

[0054] ISO720标准是玻璃在蒸馏水中时对降解的耐受性的度量。简单来说,ISO720标准协议使用粉碎的玻璃晶粒,在高压釜条件(121℃,2大气压)下,使所述玻璃晶粒与18MΩ的水接触30分钟。然后,用稀HCl比色滴定溶液,以中和pH。然后,把滴定成中性溶液所需的HCl的量转化成当量的从玻璃中提取的Na₂O,并以微克每玻璃来报道,数值越小表明耐久性越大。ISO720标准分裂成独立的类型。HGA1型指提取的当量Na₂O最高达31微克;HGA2型指提取的当量Na₂O大于31微克且最高达62微克;HGA3型指提取的当量Na₂O大于62微克且最高达264微克;HGA4型指提取的当量Na₂O大于264微克且最高达620微克;HGA5型指提取的当量Na₂O大于620微克且最高达1085微克。

[0055] 本文所述的玻璃组合物至少具有根据DIN12116的S3级别的耐酸性,有些实施方式的耐酸性至少为S2级别或甚至为S1级别。此外,本文所述的玻璃组合物至少具有根据ISO695的A2级别的耐碱性,有些实施方式的耐碱性为A1级别。本文所述的玻璃组合物还具有根据DIN12116HGA2型的耐水解性,有些实施方式具有HGA1型的耐水解性。

[0056] 本文所述的玻璃组合物通过混合玻璃原料批料(如SiO₂、Al₂O₃、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐等的粉末)来形成,从而玻璃原料批料具有所需的组成。然后,加热玻璃原料批料以形成熔融的玻璃组合物,并后续地冷却和固化以形成玻璃组合物。在固化时(即当玻璃组合物是可塑性形变的时),可通过标准的成形技术来成形玻璃组合物,从而把玻璃组合物成形为所需的最终形式。或者,可把玻璃制品成形为定型形式(stock form),如板、管等,并后续地再加热和成形为所需的最终形式。

[0057] 可把本文所述的玻璃组合物成形为各种形式如板、管等。但是,因为玻璃组合物的化学耐久性,本文所述的玻璃组合物特别适用于成形容纳药物组合物如液体、粉末等的药物包装。例如,本文所述的玻璃组合物可用来形成小瓶、安瓿瓶(ampoule)、墨盒、注射器主体和/或用来存储药物组合物的任意其它玻璃容器。此外,可利用通过离子交换化学强化玻璃组合物的能力,来改善这种药物包装的机械耐久性。因此,应理解,在至少一种实施方式中,在药物包装中结合了玻璃组合物,从而改善该药物包装的化学耐久性和/或机械耐久性。

实施例

[0058] 下面通过以下实施例进一步阐述本发明。

[0059] 下文的表1包括比较例1-4和发明性实施例A-C的组合物。还列出了各个组合物的软化点、CTE和化学耐久性。具体来说,比较例1-4包括 B_2O_3 。从玻璃组合物中除去 B_2O_3 以改善化学耐久性,导致玻璃软化点不利的增加。为了抵销这种趋势,用碱金属氧化物、 SiO_2 、 ZrO_2 或其组合来取代 B_2O_3 。 SiO_2 和 ZrO_2 改善玻璃的化学耐久性。添加碱金属氧化物把玻璃的软化点降低了多达80℃。但是,添加碱金属也降低了玻璃的耐水解性,但仍然满足ISO720HGA1型级别。

[0060] 表1:比较例1-4和发明性实施例A-C

[0061]

(摩尔%)	比 较 例 1	比 较 例 2	比 较 例 3	比 较 例 4	实 施 例 A	实 施 例 B	实 施 例 C
SiO_2	70.8	69.9	69.3	68.3	68.6	67.7	70.8
Al_2O_3	12.4	12.4	12.4	9	9.3	10.2	7.1
B_2O_3	1.2	0.6	1.2	0.6	0	0	0
Na_2O	0	0	0	2.5	2.5	2.5	2.5
K_2O	0	0	0	2.5	2.5	2.5	2.5

[0062]

MgO	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
CaO	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
SrO	1.4	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
BaO	3.8	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
ZrO ₂	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SnO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
软化点(°C)	1034	1031	1030	952	963	967	953
CTE ($\times 10^{-7} \text{K}^{-1}$)	40	37	37	48	56	56	56
DIN-12116	4.33	4.44	5.29	5.38	5.11	8.59	2.12
ISO -695	64.4	25.4	27.2	26.1	22.8	30.0	24.1
ISO -720	2.00	0.89	未检测	10.6	9.76	9.37	10.9

[0063] 表2显示了发明性实施例D-J的组合物和性质。具体来说,使用发明性实施例D-J的组合物来评估进一步添加碱金属氧化物(Na_2O , K_2O , Li_2O)对玻璃的化学耐久性和离子交换性能的效率。如表2所示,测试了高达11.5摩尔%的碱金属氧化物添加量,且稍微增加 SiO_2 的含量以保持酸耐久性。因为碱金属氧化物含量增加,这些玻璃组合物的软化点降低至870°C。此外,这些玻璃组合物的耐酸性、耐碱性、耐水解性都没有受到更高碱金属水平的不利影响,所有玻璃都满足S2或S3DIN12116级别、A1ISO695级别以及HGA1ISO720级别。

[0064] 表2:发明性实施例D-J的组合物和性质

[0065]

(摩尔%)	实施例D	实施例E	实施例F	实施例H	实施例I	实施例J
SiO_2	70.8	72.3	72.3	71.7	71.7	71.7
Al_2O_3	7.1	7.1	7.1	7.4	7.04	7.4
Li_2O	0	0	1	0	1	1
Na_2O	2.5	2.5	2.5	10	7	10
K_2O	2.5	2.5	2.5	0.5	0.5	0.5
MgO	5.1	5.1	4.1	5.1	5.1	5.1
CaO	5.3	5.3	5.3	4.3	5.3	4.3
SrO	3.8	3.8	3.8	0.5	2	0
BaO	1.4	1.4	1.4	0.5	0	0
ZrO ₂	1.5	0	0	0	0	0
SnO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
碱金属总量	5.0	5.0	6.0 (含)	10.5	8.5 (含)	11.5

[0066]

			1%Li ₂ O)		1%Li ₂ O)	(含 1%Li ₂ O)
退火点	721	707	660	642	638	637
软化点(°C)	954	942	900	873	869	869
CTE ($\times 10^{-7} \text{K}^{-1}$)	56.4	57.4	59.2	69.0	62.9	70.4
DIN-12116	2.73	1.74	1.66	1.73	1.49	1.50
ISO -695	20.5	41.9	52.7	69.9	57.7	45.5
ISO -720	15.6	--	13.9	15.3	11.2	17.9

[0067] 还研究了发明性实施例E-J的离子交换能力。具体来说,把发明性实施例E-J的玻璃组合物的样品,在100%KNO₃熔融盐浴中于430℃、475℃和440℃的温度下离子交换15小时。然后,测定表面压缩和层深度。还测定了离子交换后样品的化学耐久性。结果见下文的表3。

[0068] 表3表明玻璃组合物的离子交换能力强烈依赖于玻璃组合物中的碱金属氧化物的量。具有5摩尔%-6摩尔%碱金属氧化物水平的玻璃组合物中可达到200-350MPa的压缩应力值。具有8.5摩尔%-11.5摩尔%碱金属氧化物水平的玻璃组合物中可达到700-825MPa的压缩应力值。实施例H在440℃下离子交换15小时后,压缩应力为817MPa且层深度为48微米,这些值可与市售离子交换容损玻璃相比拟。

[0069] 表3还表明除了几种具有更高压缩应力值的玻璃的酸耐久性,离子交换处理对化学耐久性影响极小。在这些情况下,与相应的非离子交换玻璃组合物相比,测试后玻璃重量损失增加了20-200倍。不限于理论,这种结果更多的是测试时因为较高压缩应力导致玻璃边缘破碎的表现,而不是离子交换后化学耐受性实际降低的表现。

[0070] 表3:实施例E-J的离子交换性质

[0071]

	实施例 E	实施例 F	实施例 G	实施例 H	实施例 I	实施例 J
碱金属总量 (摩尔%)	5.0	5.0	6.0 (含 1%Li ₂ O)	10.5	8.5 (含 1%Li ₂ O)	11.5 (含 1%Li ₂ O)
离子交换 430°-15 小 时,	233 MPa, 13 μ m	214 MPa, 20 μ m	325 MPa, 18 μ m	750 MPa, 28 μ m	705 MPa, 17 μ m	800 MPa, 26 μ m

[0072]

100%KNO ₃						
离子交换 475°-15 小 时, 100%KNO ₃	239 MPa, 15 μ m	219 MPa, 21 μ m	333 MPa, 22 μ m	750 MPa, 32 μ m	695 MPa, 21 μ m	--
离子交换 440°-15 小 时, 100%KNO ₃	--	220 MPa, 32 μ m	--	817 MPa, 48 μ m	--	--
DIN-12116 (离子交换)	2.74	2.32	30.7	52.5	538	743
重复	1.31	1.01	3.68	94.3	58.9	55.6
预先沸腾	1.39	1.17	2.59	80.7	42.0	57.3
ISO -695 (离子交换)	19.08	48.86	44.78	79.45	64.54	42.91
ISO -720 (离 子交换)	3.07	1.84	4.46	8.93	6.41	13.66

[0073] 表4包含具有中等碱金属氧化物量(即从约5摩尔%到约10.5摩尔%)的碱土金属铝硅酸盐玻璃组合物的几个发明性实施例的组合物和性质。各个样品至少具有根据DIN12116标准的S3级别耐酸性。各个样品还具有根据ISO695标准的A1级别的耐碱性。没有获得根据ISO720标准的测试数据。这些玻璃组合物的软化点在830-940℃的范围。

[0074] 此外,发明性实施例K-R的玻璃组合物的压缩应力值在350-600MPa的范围,且层深度最高达约50微米。

[0075] 表4:实施例K-R的组合物和性质

[0076]

(摩尔%)	实 施 例 K	实 施 例 L	实 施 例 M	实 施 例 N	实 施 例 O	实 施 例 P	实 施 例 Q	实 施 例 R
SiO ₂	72.3	72.3	72.3	72.3	71.7	72.2	71.7	71.7
Al ₂ O ₃	7.1	7.1	7.1	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
Li ₂ O	0	0	0	0	0	0	3	1
Na ₂ O	2.5	4.5	5.9	7.7	7.4	10	5	7.2
K ₂ O	2.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0077]

MgO	5.1	5.1	5.1	6.8	6.5	5.1	5.1	9.1
CaO	5.3	5.3	5.3	4.3	5.5	4.3	5.3	3.3
SrO	3.8	3.8	3.8	0.5	1	0.5	2	0
BaO	1.4	1.4	0	0.5	0	0	0	0
SnO ₂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	.3
应变点 (°C)	604	631	628	632	636	635	562	--
退火点 (°C)	653	680	678	682	686	687	609	--
软化点 (°C)	887	910	913	911	916	940	834	--
CTE (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)	67.5	61.6	61.1	59.5	57.3	58.3	60.9	--
DIN-12116	--	1.94	1.71	1.43	1.62	--	--	--
ISO -695	--	52.3	16.6	52.7	51.6	--	--	--
ISO -720	--	--	--	--	--	--	--	--
离子交换 440°-15 小时, 100%KNO ₃	--	600M Pa, 25 μ m	610 MPa 25 μ m	522 MPa 15 μ m	--	--	730 MPa, 13 μ m	--
离子交换 475°-15 小时, 100%KNO ₃	--	590 MPa, 37 μ m	600 MPa 40 μ m	520 MPa 22 μ m	424 MPa 12 μ m	--	--	--
离子交换 490°-15 小时, 100%KNO ₃	--	497 MPa, 43 μ m	521 MPa 49 μ m	442 MPa 30 μ m	375 MPa 16 μ m	--	--	--

[0078] 应理解,本文所述的玻璃组合物还离子交换后,具有化学耐久性和机械耐久性。这些性质使所述玻璃组合物非常适用于各种应用,包括,但不限于药物包装材料。

[0079] 本领域的技术人员显而易见的是,可以在不偏离要求专利权的主题的精神和范围的情况下,对本文所述的实施方式各种修改和变动。因此,本说明书旨在涵盖本文所述的各种实施方式的修改和变化形式,只要这些修改和变化形式落在所附权利要求及其等同内容的范围之内。

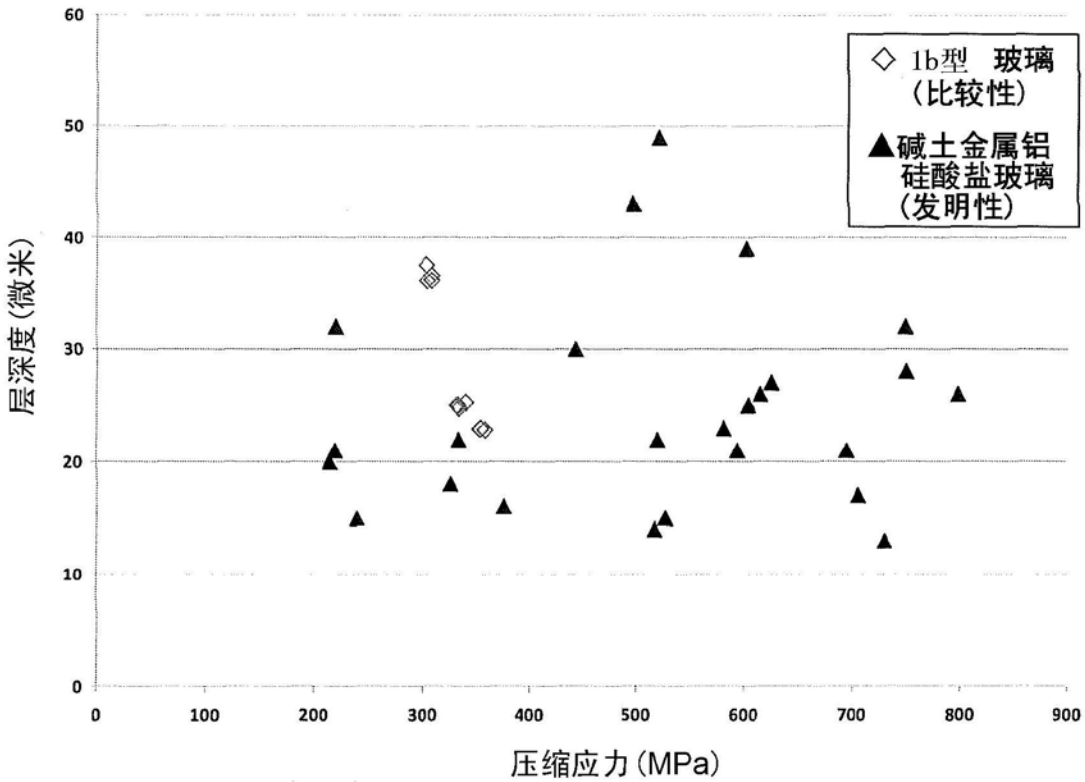


图1