

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月28日(28.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/116709 A1

(51) 国際特許分類:

C03C 3/091 (2006.01) **B65D 1/02** (2006.01)
A61J 1/05 (2006.01) **B65D 1/09** (2006.01)
A61J 1/06 (2006.01)

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/041233

(22) 国際出願日: 2017年11月16日(16.11.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-247433 2016年12月21日(21.12.2016) JP

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 Shiga (JP).

(72) 発明者: 木村 美樹(KIMURA Miki); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: BOROSILICATE GLASS FOR MEDICAL CONTAINERS

(54) 発明の名称: 医薬容器用ホウケイ酸ガラス

(57) Abstract: Provided is a borosilicate glass for medical containers, which does not contain BaO, while having good chemical durability and good hydrolysis resistance. This borosilicate glass for medical containers is characterized by containing, in mol%, 70-80% of SiO₂, 1-7% of Al₂O₃, 8.5-12% of B₂O₃, 4-9% of Na₂O, more than 0% but 5% or less of K₂O, 0-0.1% of Li₂O and 0-2% of CaO, while containing substantially no BaO and having a CaO/K₂O value of 1.2 or less in terms of a molar ratio.

(57) 要約: BaOを含有しないガラスであって、化学的耐久性や加水分解抵抗性が良好である医薬容器用ホウケイ酸ガラスを提供する。モル%で、SiO₂ 70~80%、Al₂O₃ 1~7%、B₂O₃ 8.5~12%、Na₂O 4~9%、K₂O 0超~5%、Li₂O 0~0.1%、CaO 0~2%含有し、BaOを実質的に含まず、CaO/K₂Oの値が、モル比で1.2以下であることを特徴とする。



WO 2018/116709 A1

明 細 書

発明の名称： 医薬容器用ホウケイ酸ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、バイアル、アンプル等の管瓶用ガラスや注射器のシリンジに使用される医薬容器用ホウケイ酸ガラスに関する。

背景技術

[0002] アンプルやバイアルなどの医薬容器は、一般的に、ガラス管を局所的にバーナーで加熱して加工することで得られ、加工後には、ガラス中の残留歪を除去するために電気炉内で熱処理される。

[0003] また、バイアル、アンプル等の医薬容器用には、ホウケイ酸ガラスが使用される。そして、このホウケイ酸ガラスには、下記に示すような特性が要求される。

(a) 充填される薬液中の成分とガラス中の成分が反応しないこと

(b) 充填される薬液を汚染ないように化学的耐久性や加水分解抵抗性が高いこと

(c) ガラス管の製造工程や、バイアル、アンプル等への加工時に、サーマルショックによる破損が生じ難いように低熱膨張であること

(d) バイアル、アンプル等への加工が低温で行えるように、作業温度が低いこと

[0004] これらの要求特性を満足する標準的な医薬容器用ホウケイ酸ガラスは、一般的に、構成成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 BaO と少量の清澄剤を含有している。（例えば特許文献1）

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-237562号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、充填される薬液の開発が進み、より薬効の高い薬液が使用されつつある。これに伴い、バイアルやアンプルを構成する医薬容器用ホウケイ酸ガラスには、従来以上に化学的耐久性や加水分解抵抗性の高いガラスが要求されている。

[0007] ところで、ホウケイ酸ガラス中にBaOを含有していると、ガラス熔融時にアルミナ系耐火物との反応によってバリウム長石結晶が析出し易くなり生産歩留まりが低下すると共に、薬液中の硫酸イオンと反応して沈殿物を発生させる恐れがある。

[0008] 本発明の目的は、BaOを含有しないガラスであって、化学的耐久性や加水分解抵抗性が良好である医薬容器用ホウケイ酸ガラスを提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、鋭意検討の結果、医薬容器用ホウケイ酸ガラスにBaOを含有させないことにより沈殿物の発生を抑制することができ、更に、モル比でCaO/K₂Oの値を厳密に規制することにより、ガラスの化学的耐久性や加水分解抵抗性が向上することを見出し、本発明として提案する。

[0010] すなわち、本発明の医薬容器用ホウケイ酸ガラスは、モル%で、SiO₂ 70～80%、Al₂O₃ 1～7%、B₂O₃ 8.5～12%、Na₂O 4～9%、K₂O 0超～5%、Li₂O 0～0.1%、CaO 0～2%含有し、BaOを実質的に含まず、CaO/K₂Oの値が、モル比で1.2以下であることを特徴とする。

[0011] なお「BaOを実質的に含まない」とは、BaOを積極的に添加しないという意味であり、不純物として混入するものまで排除する主旨ではない。より具体的にはBaOの含有量が0.05質量%以下であることを指す。また、「CaO/K₂O」とは、CaOの含有量を、K₂Oの含有量で除した値である。なお、以降の説明において、特に断りがない限り、%表示はモル%を意味する。

[0012] 本発明者は、医薬容器用ホウケイ酸ガラス組成系において、CaO/K₂O

のモル比の値が、ガラス構造中における酸塩基反応に大きく関連していることを見出した。

[0013] 上記メカニズムに関し、本発明者は以下のように考える。本発明の医薬容器用ホウケイ酸ガラスにおいて、酸塩基反応の観点では、ガラス構造中の K_2O や CaO 等の塩基性酸化物は、中間酸化物である Al_2O_3 や、酸性酸化物である SiO_2 や B_2O_3 と反応すると考えられる。

[0014] ここで、本発明の医薬容器用ホウケイ酸ガラス組成のうち、主な塩基性酸化物を塩基性度が高い順から並べた場合、 $K_2O > Na_2O > Li_2O > CaO$ という順序である。酸・塩基反応としてはまず、 Al_2O_3 が塩基性酸化物と反応するのであるが、その後、塩基性度が高い K_2O が、酸性度が高い B_2O_3 の方と優先的に反応する。そして、塩基性度が低い成分、例えば CaO は弱酸性度の SiO_2 と反応しやすいと考えられる。

[0015] 本発明では、 CaO/K_2O の値をモル比で、1.2以下に規制することで、 K_2O と B_2O_3 の反応を一定以上に維持している。このようにすることで、ガラス構造中から B_2O_3 が脱離するのを抑制できるため、ガラスの化学的耐久性や加水分解抵抗性を向上させることができる。更に、酸性酸化物の酸性度と塩基性酸化物の塩基性度のバランスを適切に規制しているため、ガラス構造が安定し、ひいては化学的耐久性や加水分解抵抗性をより向上させることが可能である。 CaO/K_2O の値が大きすぎると、化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下し、更に粘度が高くなるため生産性が低下する。

[0016] また、本発明では、 BaO を含有しないため、ガラス溶融時あるいは成形時に BaO とアルミナ系耐火物との反応によりバリウム長石結晶が析出しない。また、ガラスからの Ba イオンの溶出が少なく、薬液中の硫酸イオンと不溶物の沈殿物を形成し難いガラスが得られる。

[0017] 本発明においては、さらに MgO の含有量が0～2モル%、 SrO の含有量が0～2モル%であることが好ましい。このようにすれば、化学的耐久性や加水分解抵抗性の低下を抑制しつつ、作業温度の低いガラスが得やすくなる。

- [0018] 本発明においては、さらに $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}$ の含量が0～2モル％であることが好ましい。このようにすれば、化学的耐久性や加水分解抵抗性の低下を抑制しつつ、作業温度の低いガラスが得やすくなる。
- [0019] 本発明においては、さらに $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ の含量が6～9モル％であることが好ましい。このようにすれば、化学的耐久性や加水分解抵抗性の低下を抑制しつつ、作業温度の低いガラスを得やすくなる。
- [0020] 本発明においては、さらに CaO の含有量が、0～0.7モル％であることが好ましい。このようにすれば、化学的耐久性や加水分解抵抗性を更に向上させることが可能になる。
- [0021] 本発明においては、低粘性、高加水分解抵抗性に優れたガラスを得るために、モル比で、 $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ の値を、0.10未満に調整することが好ましい。なお「 $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ 」とは、 MgO 、 CaO 及び SrO の含量を、 Na_2O 、 K_2O 及び Li_2O の含量で除した値である。このようにすれば、化学的耐久性や加水分解抵抗性の低下を抑制しつつ、作業温度の低いガラスが得やすくなる。
- [0022] 本発明においては、 $\text{CaO} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ が、モル比で0.1未満であることが好ましい。なお「 $\text{CaO} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ 」とは、 CaO の含有量を、 Na_2O 、 K_2O 及び Li_2O 含量で除した値である。このようにすれば、作業性がよく、化学的耐久性や加水分解抵抗性の高いガラスが得られる。
- [0023] 本発明においては、 $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ が、モル比で0.2以下であることが好ましい。なお、「 $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ 」とは、 K_2O の含有量を Na_2O の含有量で除した値である。このようにすれば、化学的耐久性や加水分解抵抗性の低下を抑制しつつ、作業温度の低いガラスを得やすくなる。
- [0024] 本発明においては、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO})$ がモル比で0.1～0.3であることが好ましい。なお「 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} +$

SrO)」とは、 Al_2O_3 の含有量を、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 CaO 及びSrOの含量で除した値である。このようにすれば、化学的耐久性や加水分解抵抗性をさらに向上させることが可能になる。

[0025] 本発明においては、 $Al_2O_3 / (Na_2O + K_2O + Li_2O)$ が、モル比で0.3～1.0であることが好ましい。なお「 $Al_2O_3 / (Na_2O + K_2O + Li_2O)$ 」とは、 Al_2O_3 の含有量を、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O の含量で除した値である。このようにすれば、化学的耐久性や加水分解抵抗性をさらに向上させることが可能になる。

[0026] 本発明においては、 $Al_2O_3 / (Na_2O + K_2O + Li_2O + MgO + CaO + SrO)$ がモル比で0.41～0.55であることが好ましい。なお、「 $Al_2O_3 / (Na_2O + K_2O + Li_2O + MgO + CaO + SrO)$ 」とは、 Al_2O_3 の含有量を、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 CaO 及びSrOの含量で除した値である。このようにすれば、化学的耐久性や加水分解抵抗性を改善しつつ、作業温度を抑制したガラスが得やすくなる。

[0027] 本発明においては、EP 8,4に準じた加水分解抵抗性試験の粉末試験法において、単位ガラス質量当たりの0.02mol/Lの塩酸の消費量が0.040mL以下であることが好ましい。

[0028] 本発明においては、DIN 12116に準じた耐酸性試験において、面積あたりの質量減少量が1.0mg/dm²以下であることが好ましい。

[0029] 本発明においては、作業温度が1150℃～1190℃であることが好ましい。なお作業温度とは、ガラスの粘度が $10^{4.0}$ dPa・sとなる温度である。

[0030] このようにすれば、ガラス管からアンプルやバイアル等のガラス容器を製作する際の加工温度を低くすることが可能となり、ガラス中のアルカリホウ酸塩の蒸発量を著しく低減できる。結果として、ガラス容器中に保管される薬液成分の変質や薬液のpH上昇などを引き起こす事態を回避することができる。

[0031] 本発明においては、液相粘度が $10^{4.5}$ dPa・s以上であることが好まし

い。このようにすれば、ガラス管の成形にダンナー法を採用した場合でも、成形時の失透が生じ難くなるため好ましい。

[0032] 本発明の医薬容器用ガラス管は、上記医薬容器用ホウケイ酸ガラスからなることが好ましい。

[0033] 本発明の医薬容器は、上記医薬容器用ホウケイ酸ガラスからなることが好ましい。

発明を実施するための形態

[0034] 本発明の医薬容器用ホウケイ酸ガラスは、ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 70～80%、 Al_2O_3 1～7%、 B_2O_3 8.5～12%、 Na_2O 4～9%、 K_2O 0超～5%、 Li_2O 0～0.1%、 CaO 0～2%含有し、 BaO を実質的に含まず、 $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ の値が、モル比で1.2以下である。

[0035] 本発明では、 $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ のモル比の値を規制すると共に、ガラス構造を安定化する目的で、酸塩基反応を考慮して、塩基性酸化物の塩基性度と酸性酸化物の酸性度の反応バランスを調整することが重要である。このようにすることで、化学的耐久性や加水分解抵抗性を向上させることができる。

[0036] 以下、各成分について、それぞれの組成範囲を上記のように限定した理由と好適な範囲を詳細に述べる。なお以下の説明において、特に断りがない限り、%表示はモル%を意味する。

[0037] SiO_2 はガラスネットワークを構成する元素の1つである。 SiO_2 の含有量は70～80%であり、好ましくは、75～80%未満、さらに76～80%未満、特に76.5～79.5%である。 SiO_2 の含有量が少な過ぎると化学的耐久性が低下し、医薬容器用ホウケイ酸ガラスに求められる耐酸性を満たすことができない。一方、 SiO_2 の含有量が多過ぎると液相粘度が低下し、製造工程で失透が起こりやすくなる。

[0038] Al_2O_3 はガラスの失透を抑制し、また化学的耐久性及び加水分解抵抗性を向上させる成分である。 Al_2O_3 の含有量は1～7%であり、好ましくは3%を超え、6%以下、さらに3.5～6%、特に3～5.5%である。A

Al_2O_3 の含有量が少な過ぎると上記の効果が得られない。一方、 Al_2O_3 の含有量が多過ぎるとガラスの粘度が上昇し、目標とする作業温度を得ることができない。また、上述したとおり、 Al_2O_3 は塩基性酸化物と優先的に反応するため、塩基性酸化物と酸性酸化物との反応バランスの観点からも、上記範囲に規制することが好適である。

[0039] B_2O_3 はガラスの融点を低下させるだけでなく、液相粘度を上昇させ、失透を抑制する成分である。そのため、 B_2O_3 の含有量は8.5～12%、好ましくは8.6～11.5%未満、更に8.7～11%未満、特に9～11%未満である。 B_2O_3 の含有量が少な過ぎると高温粘度が上昇する。一方、 B_2O_3 の含有量が多過ぎると加水分解抵抗性や化学的耐久性が低下する。

[0040] Na_2O はガラスの粘度を低下させ、線熱膨張係数を上昇させる成分である。 Na_2O の含有量は4～9%であり、好ましくは5～9%、さらに6～9%、特に6.5～8%である。 Na_2O の含有量が少なすぎると高温粘度が上昇する。また、 Na_2O は B_2O_3 と優先的に反応し、 B_2O_3 が構造中から脱離するのを抑制できるため、酸塩基反応の観点でガラス構造の安定化や化学的耐久性や加水分解抵抗性向上に寄与する重要な成分である。しかし、 Na_2O の含有量が多過ぎると化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下する。

[0041] K_2O も Na_2O と同様にガラスの粘度を低下させ、線熱膨張係数を上昇させる成分である。 K_2O の含有量は0超～5%であり、好ましくは0.1～4%、0.3～3%、さらに0.4～2.5%、特に0.6～2%である。上述したとおり、 K_2O は、優先的に B_2O_3 と反応し、 B_2O_3 が構造中から脱離するのを抑制できるため、酸塩基反応の観点でガラス構造の安定化や化学的耐久性や加水分解抵抗性向上に寄与する重要な成分である。しかし、 K_2O の含有量が多過ぎると化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下する。

[0042] なお K_2O と Na_2O の両成分を併用すれば、混合アルカリ効果により、加水分解抵抗性が向上するため、望ましい。

[0043] 加水分解抵抗性をさらに向上させるために、モル比で、 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ の値を0.2以下、0.2未満、0.18以下、特に0.05～0.15以下

に調整することが好ましい。一般的に、ガラスの作業温度を低下させようとすると、ガラスの化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下してしまう傾向がある。その一方で、ガラスの作業温度が高いと、ガラス容器を作製する際の加工温度が高くなり、ガラス中のアルカリホウ酸塩の蒸発量が著しく増加する結果、ガラス容器の化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下してしまう。このように、ガラスの化学的耐久性及び加水分解抵抗性と、ガラス容器の化学的耐久性及び加水分解抵抗性を両立させるのは困難である。しかし、 K_2O/Na_2O の値を上記の範囲に規制することにより、ガラスとガラス容器の化学的耐久性及び加水分解抵抗性を両立させることが可能である。この値が大きすぎると作業温度が上昇し、生産性が低下すると同時に、バイアルやアンプルなどの容器に加工する際、ガラスから著しくアルカリホウ酸塩が蒸発し、結果として薬液を充填、保存している間にガラスから溶出したアルカリ成分により薬液成分の変質を引き起こす可能性がある。また、この値が小さすぎると化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下する。

[0044] また、 Li_2O は Na_2O や K_2O と同様にガラスの粘度を低下させ、また線熱膨張係数を増加させる効果がある。しかし Li_2O を添加するとガラス熔融時に耐火物を侵食し易くなる上、原料コストも高くなり、生産コストの増加に繋がる。そのため Li_2O の含有量は0～0.1%であり、0～0.1%未満、さらに0～0.05%、特に0～0.01%とすることが好ましく、特段の事情がなければ Li_2O 以外の他のアルカリ酸化物を使用することが望ましい。

[0045] Na_2O 、 K_2O 及び Li_2O の含量は、好ましくは6～9%、さらに7～9%、特に7.5～8.5%である。これらの成分の含量が少なすぎると、作業性が低くなる。アルカリ金属酸化物はまた、酸塩基反応の観点でガラス構造の安定化や化学的耐久性や加水分解抵抗性向上に寄与する重要な成分である。しかし、これらの成分の含量が多すぎると、化学的耐久性や加水分解抵抗性が低くなる。

[0046] CaO はガラスの高温粘度を低下させる効果がある。 CaO の含有量は、

0～2%であり、好ましくは0～2%未満、0～1.5%、0～1%、0～0.9%、特に0～0.7%であることが好ましい。このようにすることで、酸性酸化物の酸性度と塩基性酸化物の塩基性度のバランスを適切にできるため、ガラス構造が安定し、ひいては化学的耐久性や加水分解抵抗性を向上させることができる。また、CaO含有量が多過ぎると加水分解抵抗性が低下する。

[0047] また本発明においては、モル比で、CaO/K₂Oの値が1.2以下であり、1.1以下、さらに1.0以下、特に0.9未満に調整することが好ましい。この値が大きすぎると化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下し、更に粘度が高くなるため生産性が低下する。

[0048] 本発明においては、上記以外にも種々の成分を添加することが可能である。

[0049] MgOは化学的耐久性向上の効果がある。MgOの含有量は、好ましくは0～2%、0～2%未満、0～1.5%、特に0～1%である。このようにすることで、酸性酸化物の酸性度と塩基性酸化物の塩基性度のバランスを適切にできるため、ガラス構造が安定し、ひいては化学的耐久性や加水分解抵抗性を向上させることができる。また、MgOの含有量が多すぎると加水分解抵抗性が低下する。

[0050] SrOは化学的耐久性向上の効果がある。SrOの含有量は、好ましくは0～2%、0～2%未満、0～1.5%、特に0～1%である。このようにすることで、酸性酸化物の酸性度と塩基性酸化物の塩基性度のバランスを適切にできるため、ガラス構造が安定し、ひいては化学的耐久性や加水分解抵抗性を向上させることができる。また、SrOの含有量が多すぎると加水分解抵抗性が低下する。

[0051] MgOとCaOとSrOの合量は、好ましくは0～2%、0～2%未満、0～1.5%、0～1%未満、特に0～0.7%である。このようにすることで、酸性酸化物の酸性度と塩基性酸化物の塩基性度のバランスを適切にできるため、ガラス構造が安定し、ひいては化学的耐久性や加水分解抵抗性を

向上させることができる。また、これらの成分の含量が多すぎると加水分解抵抗性が低下する。

[0052] MgO と CaO の含量は、好ましくは0～2%、0～2%未満、0～1.5%、0～1%未満、特に0～0.7%である。このようにすることで、酸性酸化物の酸性度と塩基性酸化物の塩基性度のバランスを適切にできるため、ガラス構造が安定し、ひいては化学的耐久性や加水分解抵抗性を向上させることができる。また、これらの成分の含量が多すぎると加水分解性が低下する。

[0053] Fe_2O_3 は、ガラスを着色させ可視域での透過率を低下させる恐れがあるため、その含有量は、0.2%以下、0.1%以下、特に0.02%以下に制限することが望ましい。

[0054] また清澄剤として Cl 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 SO_3 等を一種以上含有しても良い。これらの清澄剤の含有量の合計は3%以下であり、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下である。またこれらの清澄剤の中では、環境的側面から SnO_2 を使用することが好ましい。 Cl を使用する場合、その含有量は3%以下、特に0.1～1.0%であることが好ましい。 SnO_2 を使用する場合、その含有量は2%以下、0.01～1%、特に0.01～0.5%であることが好ましい。

[0055] なお BaO がガラス組成中に含まれていると、前述のようにアルミナ系耐火物との反応や、薬液中の硫酸イオンとの反応によって結晶を析出させたり、沈殿物を発生させたりする恐れがある。それゆえ本発明では BaO を実質的に含有しない。

[0056] また本発明においては、低粘性、高加水分解抵抗性のガラスを得るために、モル比で、 $(MgO + CaO + SrO) / (Na_2O + K_2O + Li_2O)$ の値を、0.1未満、0.08以下、0.07以下、特に0.07未満に調整することが好ましい。この値が大きすぎると化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下する。

[0057] また本発明においては、モル比で、 $CaO / (Na_2O + K_2O + Li_2O)$

の値を、0.1未満、0.08以下、0.07以下、特に0.07未満に調整することが好ましい。この値が大きすぎると化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下する。

[0058] また本発明においては、加水分解抵抗性を向上させるものの、ガラスの粘度を上昇させる成分である Al_2O_3 と、ガラスの粘度を低下させるものの、加水分解抵抗性を低下させる成分である B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO の含有量のバランスを取ることが、加水分解抵抗性と良好な加工性を両立させる上で望ましい。具体的には、モル比で、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO})$ の値を、0.1～0.3、特に0.2～0.25に調整することが好ましい。この値が小さすぎると、化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下する。その結果、アンプルやバイアルなどの容器を作製し、薬液を充填、保存した際に、ガラス成分、特にアルカリ成分の溶出が大幅に増加して薬液成分の変質を引き起こす恐れがある。また、この値が大きすぎると、ガラスの粘度が上昇し、生産性が低下する。

[0059] また、本発明においては、モル比で、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ の値を、0.3～1、0.4～0.6、特に0.45～0.55に調整することが好ましい。この値が小さすぎると化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下し、また、この値が大きすぎると生産性が低下する。

[0060] また、本発明においては、モル比で、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO})$ の値を、0.41～0.55、0.43～0.55、さらに0.45～0.54、特に0.45～0.53に調整することが好ましい。この値が小さすぎると化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下する。その結果、アンプルやバイアルなどの容器を作製し、薬液を充填、保存した際、ガラス成分、特にアルカリ成分の溶出が大幅に増加して薬液成分の変質を引き起こす恐れがある。また、この値が大きすぎると作業温度が上昇し、生産性が低下すると同時に、バイアルやアンプルなどの容器に加工する際、ガラスから著しくアルカリホウ酸塩が蒸発し、結果として薬液を充填

、保存している間にガラスから溶出したアルカリ成分により薬液成分の変質を引き起こす可能性がある。

[0061] また、本発明においては、モル比で、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{B}_2\text{O}_3$ の値を、0.35～0.52、0.36～0.50、0.37～0.48、特に0.38～0.44未満に調整することが好ましい。この値が大きすぎると化学的耐久性や加水分解抵抗性が低下する。また、この値が大きすぎると生産性が低下する。

[0062] また本発明の医薬容器用ホウケイ酸ガラスは、以下の特性を有することが好ましい。

[0063] EP 8, 4 に準じた加水分解抵抗性試験の粉末試験法において、単位ガラス質量当たりの0.02 mol/Lの塩酸の消費量は、好ましくは0.040 mL以下、0.035 mL以下、0.032 mL以下、特に0.030 mL以下である。塩酸消費量が多すぎると、アンプルやバイアルなどの瓶容器を作製し、薬液を充填、保存した際、ガラス成分特にアルカリ成分の溶出が大幅に増加して薬液成分の変質を引き起こす恐れがある。

[0064] DIN 12116 に準じた耐酸性試験において、単位面積あたりの質量減少量は、好ましくは1.0 mg/dm²以下、特に0.8 mg/dm²以下である。質量減少量が多くなると、アンプルやバイアルなどの瓶容器を作製し、薬液を充填、保存した際、ガラス成分の溶出量が大幅に増加して薬液成分の変質を引き起こす恐れがある。

[0065] 前述したとおり、加水分解抵抗性を向上させると、作業温度や熔融温度が上昇する傾向がある。例えば、パイレックス（登録商標）ガラスは加水分解抵抗性に優れているが、作業温度が1250℃以上と高い。しかし、本発明のガラスは、加水分解抵抗性が高いにも関わらず、 Al_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O の含有量の比率を適切な範囲に調節することで、作業温度を1190℃以下、1150℃～1185℃、特に1150℃～1180℃とすることができる。そのため、本発明のガラスは、加工温度を低くでき、医薬容器に加工した後及び熱処理後でも高い化学耐久性と加水分解抵抗性を維持する

ことができる。

[0066] 前述したとおり、作業温度が高いとガラス管からアンプルやバイアル等のガラス容器を作製する際の加工温度が高くなり、ガラス中のアルカリホウ酸塩の蒸発量が著しく増加する。蒸発したアルカリホウ酸塩はガラス容器の内表面に付着し、薬液の保存中や薬液充填後のオートクレーブ処理時に溶出し、薬液成分の変質や薬液のpH上昇などを引き起こす原因となるが、本発明に係るガラス容器には上記懸念が少ない。

[0067] 液相粘度は、好ましくは $10^{4.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、 $10^{4.8} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、 $10^{5.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上、特に $10^{5.1} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上である。液相粘度が低くなると、ダンナー法によるガラス管成形時に失透が起こり易くなり、生産性が低下する。

[0068] 線熱膨張係数はガラスの耐熱衝撃性において重要なパラメータである。ガラスが十分な耐熱衝撃性を得るためには、 $30 \sim 380^\circ\text{C}$ の温度範囲における線熱膨張係数は、好ましくは $58 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下、特に $48 \sim 55 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。

[0069] 次に本発明の医薬容器用ガラス管を製造する方法を説明する。以下の説明は、ダンナー法を用いた例である。

[0070] まず、上記のガラス組成になるように、ガラス原料を調合してガラスバッチを作製する。次いで、このガラスバッチを $1550 \sim 1700^\circ\text{C}$ の溶融窯に連続投入して溶融、清澄した後、得られた溶融ガラスを回転する耐火物上に巻きつけながら、耐火物先端部からエアを吹き出しつつ、当該先端部からガラスを管状に引き出す。引き出した管状ガラスを所定の長さに切断して医薬容器用ガラス管を得る。このようにして得られたガラス管は、バイアルやアンプルの製造に供される。

[0071] なお、本発明の医薬容器用ガラス管は、ダンナー法に限らず、従来周知の任意の手法を用いて製造しても良い。例えば、ペロー法やダウンドロー法も本発明の医薬容器用ガラス管の製造方法として有効な方法である。

実施例

[0072] 以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

[0073] 表 1 は本発明の実施例（試料 N o. 1 ～ 8）、及び比較例（試料 N o. 9 ～ 10）を示している。

[0074]

[表1]

	単位	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
		77.4	78.2	78.0	77.9	78.4	78.5	78.3	77.8	77.2	78.6
SiO ₂		4.0	3.7	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.2	4.3	3.1
Al ₂ O ₃		10.0	9.6	9.6	10.0	9.6	9.6	9.6	9.7	9.9	9.8
B ₂ O ₃		7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.0	7.6	7.3	6.0	7.0
Na ₂ O		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.5	0.7	1.3	0.0
K ₂ O		0.5	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.8	1.1
CaO		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SrO		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BaO		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.49	0.0
Li ₂ O		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
SnO ₂		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
Cl		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00
F		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33
CaO/K ₂ O		0.74	0.45	0.45	0.02	0.00	0.00	0.00	0.45	0.59	∞
K ₂ O/Na ₂ O		0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.12	0.07	0.09	0.22	0.00
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	7.9	8.1	8.0	7.3	7.0
MgO+CaO+SrO		0.52	0.32	0.32	0.01	0.00	0.00	0.00	0.31	0.79	1.10
MgO+CaO		0.52	0.32	0.32	0.01	0.00	0.00	0.00	0.31	0.79	1.10
(MgO+CaO+SrO)/(Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O)		0.06	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.11	0.16
CaO/(Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O)		0.06	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.11	0.16
Al ₂ O ₃ /(B ₂ O ₃ +MgO+CaO+SrO+Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O)		0.50	0.47	0.50	0.50	0.50	0.51	0.50	0.52	0.59	0.44
Al ₂ O ₃ /(Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O)		0.50	0.47	0.50	0.50	0.50	0.51	0.50	0.52	0.59	0.44
Al ₂ O ₃ /(Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O+CaO+SrO)		0.47	0.45	0.48	0.50	0.50	0.51	0.50	0.50	0.53	0.38
(Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O-Al ₂ O ₃)/B ₂ O ₃		0.40	0.44	0.41	0.40	0.41	0.40	0.43	0.39	0.31	0.40
熱膨張係数	30-380℃	53.7	53.3	53.0	52.8	52.2	52.4	52.1	53.1	52.5	49.0
Ps		528	528	527	522	528	526	525	526	525	524
Ta		572	572	571	568	572	571	570	571	570	566
Is		785	785	788	786	788	789	791	787	785	780
10 ⁴		1154	1157	1157	1157	1161	1166	1162	1166	1175	1161
液相温度		962	986	970	994	969	964	967	943	930	1030
液相粘度		10 ^{5.4}	10 ^{5.2}	10 ^{5.4}	10 ^{5.1}	10 ^{5.4}	10 ^{5.5}	10 ^{5.4}	10 ^{5.6}	10 ^{5.6}	10 ^{4.8}
加水分解抵抗性	EP8. 4 粉末法に基づく塩酸消費量	0.030	0.028	0.027	0.027	0.027	0.027	0.025	0.029	0.027	0.035
耐酸性	DIN12116に基づく質量減少量	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.4

[0075] 各試料は以下のようにして調製した。

- [0076] まず表に示す組成となるように、ガラス建て500gのバッチを調合し、白金坩堝を用いて1600℃で4時間溶融した。なお融液中の泡を除去するために、溶融中に攪拌2回を行った。溶融後、インゴットを作製し、測定に必要な形状に加工し、各種の評価に供した。
- [0077] なお線熱膨張係数の測定は、約5mmφ×50mmのロッド状に成形したガラス試料を用い、ディラートメーターにより、20～300℃の温度範囲において行った。
- [0078] 歪点（P_s）、徐冷点（T_a）及び軟化点（T_s）の測定はファイバーエロンゲーション法で行った。
- [0079] 作業温度は、白金球引き上げ法によって求めた高温粘度とFulcherの粘度計算式からガラスの粘度曲線を求め、この粘度曲線から10^{4.0} dPa・sに相当する温度を求めた。
- [0080] 液相温度の測定は、約120×20×10mmの白金ボートに粉砕したガラス試料を充填し、線形の温度勾配を有する電気炉に24時間投入した。その後、顕微鏡観察にて結晶析出箇所を特定し、結晶析出箇所に対応する温度を電気炉の温度勾配グラフから算出し、この温度を液相温度とした。
- [0081] 液相粘度の算出は、歪点、徐冷点、軟化点、作業温度とFulcherの粘度計算式からガラスの粘度曲線を求め、この粘度曲線から液相温度におけるガラスの粘度を算出し、この粘度を液相粘度とした。
- [0082] 加水分解抵抗性試験は、アルミナ製の乳鉢と乳棒を用いて試料を粉砕し、EP8.4の粉末試験法に準じた方法で行った。詳細な試験手順は以下の通りである。試料の表面をエタノールで良く拭き、アルミナ製の乳鉢と乳棒で試料を粉砕した後、ステンレス製の目開き710μm、425μm、300μmの3つの篩を用いて分級した。篩に残ったものは再度粉砕し、同じ篩操作を行い、300μmの篩上に残った試料粉末をエタノールで洗浄し、ビーカー等のガラス容器に投入した。その後、エタノールを入れてかき混ぜ、超音波洗浄機で1分間洗浄した後、上澄み液だけを流し出す操作を6回行った。その後、110℃のオーブンで30分間乾燥させ、デシケーター内で30

分間冷却した。得られた試料粉末を、電子天秤を用いて $10\text{ g} \pm 0.0001\text{ g}$ で秤量し、 250 mL の石英フラスコに入れ、超純水 50 mL を加えた。密栓後、フラスコをオートクレーブに入れて 121°C 、 30 分間保持した。 100°C から 121°C までは $1^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 121°C から 100°C までは $2^\circ\text{C}/\text{分}$ で降温した。 95°C まで冷却後、試料をコニカルビーカーに取り出した。 30 mL の超純水でフラスコ内を洗浄し、コニカルビーカーに流し入れる操作を 3 回行った。試験後の液にメチルレッドを約 0.05 mL 滴下後、 0.02 mol/L の塩酸で中和滴定を行い、塩酸の消費量を記録し、試料ガラス 1 g あたりの塩酸消費量を算出した。

[0083] 耐酸性試験は、化学的耐久性を評価するための一手段であり、試料表面積を 50 cm^2 、溶出液である 6 mol/L の塩酸の液量を 800 mL とし、D1N12116 に準じて行った。詳細な試験手順は以下の通りである。まず全ての表面を鏡面研磨仕上げとした総表面積が 50 cm^2 のガラス試料片を準備し、前処理として試料をフッ酸（ 40 質量％）と塩酸（ 2 mol/L ）を体積比で $1:9$ となるように混合した溶液に浸漬し、 10 分間マグネティックスターラーで攪拌した。次いで試料片を取出し、超純水中で 2 分間の超音波洗浄を 3 回行った後、エタノール中で 1 分間の超音波洗浄を 2 回行った。次に、試料片を 110°C のオーブンの中で 1 時間乾燥させ、デシケーター内で 30 分間冷却した。このようにして得られた試料片の質量 m_1 を精度 $\pm 0.1\text{ mg}$ まで測定し、記録した。続いて石英ガラス製のビーカーに 6 mol/L の塩酸 800 mL を入れ、電熱器を用いて沸騰するまで加熱し、白金線で吊した試料片を投入して 6 時間保持した。試験中の液量の減少を防ぐために、容器の蓋の開口部はガスケット及び冷却管で栓をした。その後、試料片を取り出し、超純水中で 2 分間の超音波洗浄を 3 回行った後、エタノール中で 1 分間の超音波洗浄を 2 回行った。さらに洗浄した試料片を 110°C のオーブンの中で 1 時間乾燥し、デシケーター内で 30 分間冷却した。このようにして処理した試料の質量片 m_2 を精度 $\pm 0.1\text{ mg}$ まで測定し、記録した。最後に沸騰塩酸に投入する前後の試料の質量 m_1 、 $m_2\text{ mg}$ と試料の総表面積 $A\text{ cm}^2$

m^2 から以下の式 1 によって単位面積当たりの質量減少量を算出し、耐酸性試験の測定値とした。

[0084] [式 1] 単位面積当たりの質量減少量 $= 100 \times (m_1 - m_2) / 2 \times A$

[0085] 表 1 から明らかなように、試料 No. 1～8 は良好な加水分解抵抗性及び化学的耐久性を示した。また、試料 No. 1～8 は 1170°C 以下の作業温度を有していた。一方、比較例 No. 9 は BaO を含有しているため、薬液中の硫酸イオンと反応して沈殿物を発生させる恐れがある。また、比較例 No. 10 は K_2O が不含有であり、 CaO/K_2O の値が大きいため、加水分解抵抗性が悪かった。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の医薬容器用ホウケイ酸ガラスは、アンプル、バイアル、プレフィルドシリンジ、カートリッジなど様々な医薬容器用材質として好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] モル%で、 SiO_2 70～80%、 Al_2O_3 1～7%、 B_2O_3 8.5～12%、 Na_2O 4～9%、 K_2O 0超～5%、 Li_2O 0～0.1%、 CaO 0～2%を含有し、 BaO を実質的に含まず、 $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ の値が、モル比で1.2以下であることを特徴とする医薬容器用ハウケイ酸ガラス。
- [請求項2] MgO の含有量が0～2モル%、 SrO の含有量が0～2モル%であることを特徴とする請求項1に記載の医薬容器用ハウケイ酸ガラス。
- [請求項3] $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}$ の含量が0～2モル%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の医薬容器用ハウケイ酸ガラス。
- [請求項4] $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ の含量が6～9モル%であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の医薬容器用ハウケイ酸ガラス。
- [請求項5] CaO の含有量が、0～0.7モル%であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の医薬容器用ハウケイ酸ガラス。
- [請求項6] $(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ の値が、モル比で0.10未満であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の医薬容器用ハウケイ酸ガラス。
- [請求項7] $\text{CaO} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ の値が、モル比で0.1未満であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の医薬容器用ハウケイ酸ガラス。
- [請求項8] $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ の値が、モル比で0.2以下であることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の医薬容器用ハウケイ酸ガラス。
- [請求項9] $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO})$ の値が、モル比で0.1～0.3であることを特徴とする請求項1～8の何れかに記載の医薬容器用ハウケイ酸ガラス。
- [請求項10] $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ の値が、モル比で0.3～1.0であることを特徴とする請求項1～9の何れかに記載の医薬

容器用ホウケイ酸ガラス。

- [請求項11] $Al_2O_3 / (Na_2O + K_2O + Li_2O + MgO + CaO + SrO)$ の値が、モル比で0.41～0.55であることを特徴とする請求項1～10の何れかに記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラス。
- [請求項12] EP 8. 4 に準じた加水分解抵抗性試験の粉末試験法において、単位ガラス質量当たりの0.02 mol/L の塩酸の消費量が0.040 mL 以下であることを特徴とする請求項1～11の何れかに記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラス。
- [請求項13] DIN 12116 に準じた耐酸性試験において、面積あたりの質量減少量が1.0 mg/dm² 以下であることを特徴とする請求項1～12の何れかに記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラス。
- [請求項14] 作業温度が1150℃～1190℃であることを特徴とする請求項1～13の何れかに記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラス。
- [請求項15] 液相粘度が10^{4.5} dPa・s 以上であることを特徴とする請求項1～14の何れかに記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラス。
- [請求項16] 請求項1～15の何れかに記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラスからなることを特徴とする医薬容器用ガラス管。
- [請求項17] 請求項1～16の何れかに記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラスからなることを特徴とする医薬容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C03C3/091 (2006.01) i, A61J1/05 (2006.01) i, A61J1/06 (2006.01) i, B65D1/02 (2006.01) i, B65D1/09 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-214084 A (SCHOTT AG) 17 November 2014, paragraphs [0001], [0045], [0053], [0054], [0064], [0065], [0085] & US 2014/0323287 A1, paragraphs [0002], [0003], [0053], [0062], [0063], [0073], [0074], table. 1 & EP 2796431 A1 & DE 102013207634 A1	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2018

Date of mailing of the international search report

06 February 2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-98430 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 28 May 2015, claims, paragraphs [0001], [0066], [0078], [0089], [0090] (Family: none)	1-7, 9-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C3/091(2006.01)i, A61J1/05(2006.01)i, A61J1/06(2006.01)i, B65D1/02(2006.01)i, B65D1/09(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C1/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-214084 A (ショット アクチエンゲゼルシャフト) 2014.11.17, [0001], [0045], [0053]-[0054], [0064]-[0065], [0085] & US 2014/0323287 A1, [0002]-[0003], [0053], [0062]-[0063], [0073]-[0074], Table.1 & EP 2796431 A1 & DE 102013207634 A1	1-17

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.01.2018

国際調査報告の発送日

06.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

永田 史泰

4 T

3029

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-98430 A (日本電気硝子株式会社) 2015. 05. 28, 特許請求の範囲, [0001], [0066], [0078], [0089]-[0090] (ファミリーなし)	1-7, 9-17