

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6159304号
(P6159304)

(45) 発行日 平成29年7月5日 (2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日 (2017.6.16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 3 C 23/00 (2006.01)

C O 3 C 23/00 A

C O 3 B 23/11 (2006.01)

C O 3 B 23/11

C O 3 B 25/02 (2006.01)

C O 3 B 25/02

C O 3 C 15/00 (2006.01)

C O 3 C 15/00 Z

A 6 1 J 1/06 (2006.01)

A 6 1 J 1/06 A

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2014-190753 (P2014-190753)
 (22) 出願日 平成26年9月19日 (2014.9.19)
 (65) 公開番号 特開2016-60674 (P2016-60674A)
 (43) 公開日 平成28年4月25日 (2016.4.25)
 審査請求日 平成28年11月22日 (2016.11.22)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 500232123
 大和特殊硝子株式会社
 大阪府大阪市淀川区新高2丁目1番7号
 (74) 代理人 100077012
 弁理士 岩谷 龍
 (72) 発明者 角谷 昌宏
 大阪府大阪市淀川区新高2丁目1番7号
 大和特殊硝子株式会社内
 (72) 発明者 宮本 憲一
 大阪府大阪市淀川区新高2丁目1番7号
 大和特殊硝子株式会社内
 (72) 発明者 橋本 正人
 大阪府大阪市淀川区新高2丁目1番7号
 大和特殊硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス容器の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硼珪酸製のガラス管を加熱下に成形加工してガラス容器を得るガラス容器の製造工程、ガラス容器の製造工程で得たガラス容器の内表面を、水、酸の水溶液、界面活性剤水溶液または界面活性剤を添加した酸の水溶液からなる洗浄液で洗浄する洗浄工程、および洗浄工程で洗浄したガラス容器を加熱昇温した後に冷却して除歪する除歪工程を含むガラス容器の製造方法において、洗浄工程におけるガラス容器の温度を30～150、洗浄時間を10～15秒とし、除歪工程におけるガラス容器の実際の温度が660～700である時間を60～120秒とするように制御することを特徴とする1.0 μS/cm未満の低導電率溶液収納用ガラス容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばアンプル、管瓶などの例えば医薬品、食品又は化粧品製品を収納するガラス容器の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

医薬品、食品、化粧品等を収納する管瓶、バイアル、アンプル、シリンジ等のガラス容器はガラス管を加熱下に成形加工して製造される場合が多い。その典型的な成形加工法として、縦型成形方法がある。この方法は、一定の径を有し、両端が開放されたガラス管を

垂直に立て、口部となる下端部を加熱して軟化させ所望の形状に加工して成形し、次いで、該ガラス管を所望の長さに切断後、ガラス容器の底部を形成して目的とするガラス容器を製造するものである。切断された残部のガラス管はガラス容器を1個製造した分だけ短くなり、前記作業を繰り返すことによって、ガラス容器を大量生産することができる。この方法は機械を用いて自動的に行われ、通常は縦型成型機が用いられる。

【0003】

しかしながら、このようにして製造されるガラス容器に、例えば液状の医薬等を収納すると、ガラス容器の内側のガラス表面からアルカリ成分が溶出して、医薬品等が汚染され、例えばpH値を上昇させるなど、また場合によってはガラス表面から溶出したアルカリ成分が内容液と反応して沈殿物が発生することで、内容液の品質が損なわれるという問題があった。

10

【0004】

これらの問題を解決するために、成形加工の時の加熱条件をできるだけ低く抑えることでガラスの加工劣化を少なくする方法を採用したり、ガラス容器を製造後、ガラス内表面をコーティングする方法（例えば、特許文献1参照）を採用したり、ガラス内表面に硫酸アンモニウムを用いたサルファー処理を施す方法を採用したりしていた。

しかし、これらのガラス表面のコーティング処理、サルファー処理あるいは低温加熱によるガラス管の加工は工程が煩雑化したり、ガラス容器の製造原価が高くなる原因となっていた。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平5-132065号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

医薬用ガラス容器の製造においては、製造されたガラス容器に、例えば薬液等を充填した後の加熱滅菌工程や、保管中に、液との反応によりガラス表面からアルカリ成分等の溶離性分が溶出しないかあるいは極くわずかししか溶出しないガラス容器の提供が望まれる。しかも従来の方法のように、コーティング処理やサルファー処理等の特別な処理を行うことでガラス管からガラス容器を製造する工程が煩雑化することがないようにすることが求められる。また、脱アルカリ過程で硫酸ナトリウム等のブルームを製造後のガラス容器から除去するために、医薬品を充填する前のガラス容器を洗浄する工程が重厚にならないことも求められる。

30

【0007】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、特別な処理工程や処理設備を導入することなく、化学的耐久性に優れたガラス容器を簡単に製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

40

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた。垂直に立てたガラス管の下端を例えばガスバーナー等で加熱して軟化させ、所望の形状に成形加工するとき加熱によってガラス質が変質し、加熱されたガラスからガラスの揮発成分（例えば、 Na_2O 、 K_2O ）が発生し、ガラス管の開放された下端と上端の間の空間部を煙突効果によって上昇する際に、これらの揮発成分がガラス管内面に付着することでアルカリ成分を形成し、この付着したアルカリ成分がガラス容器製造後にガラス表面から溶出するとの知見を得た。

【0009】

さらに本発明者等は、上記縦型成形法によりガラス管からガラス容器を得た後、熱履歴による歪みを除去するための除歪操作を行う前に、ガラス容器の内面を洗浄液で洗浄した

50

ところ、内面のガラス表面からのアルカリ成分の溶出が極めて少ないガラス容器を製造し
うることを見出した。さらに、予想外なことに、当該ガラス容器に収納される内容液の導
電率が極めて低くなることを見出したのである。本発明は、これらの知見に基づいて完成
されたものである。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、ガラス管を加熱下に成形加工してガラス容器を得るガラス容器の
製造工程、ガラス容器の製造工程で得たガラス容器の内表面を、水、酸の水溶液、界面活
性剤水溶液または界面活性剤を添加した酸の水溶液からなる洗浄液で洗浄する洗浄工程、
および洗浄工程で洗浄したガラス容器を加熱昇温した後に冷却して除歪する除歪工程を含
むガラス容器の製造方法において、洗浄工程におけるガラス容器の温度を 3 0 ~ 1 5 0
、洗浄時間を 1 0 ~ 1 5 秒とし、除歪工程における最高雰囲気温度を 6 5 0 ~ 6 7 0 と
なるように制御することを特徴とするガラス容器の製造方法に関する。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明のガラス容器の製造方法によれば、特別な処理工程を伴わずに、ガラス表面から
のアルカリ成分の溶出が少なく、化学的耐久性に優れるとともに、当該ガラス容器に収納
される内容液の導電率が極めて低いガラス容器を提供することができる。このように、ガ
ラス表面からのアルカリ成分の溶出が少なく、当該ガラス容器に収納される内容液の導電
率が極めて低いので、内容液である薬剤等が変質する可能性がなく、所定の品質を
保持することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】図 1 は、本発明のガラス容器の製造方法の一例を小工程毎に示す模式図である。

【図 2】図 2 は、本発明のガラス容器の製造方法に好適に用いられる製造装置の一例を示
す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

本発明の材料として使用されるガラス管は、特に制限はないが、例えば硼硅酸ガラス、
ソーダ石灰ガラス等が好ましい。ガラス管の断面は通常は真円状であるが、楕円形状等
その他の形状でもよい。ガラス管の直径は特に制限はないが、通常は 1 0 ~ 1 0 0 mm 程
度である。ガラス管の長さも特に制限はないが、通常 1 ~ 5 m 程度でよい。ガラス管は無
色透明でもよいし、例えば褐色等に着色されていてもよい。

30

【 0 0 1 4 】

このようなガラス管を用いてガラス容器を製造する方法は従来充分に確立されているの
で、本発明におけるガラス容器もそれに従って製造することができる。

例えば、一定の径を有し両端が開放されたガラス管を垂直に立て、通常は加熱手段を備
えた縦型成型機に下端部を挿入し、例えば、温度約 1 5 0 0 ~ 1 8 0 0 のガスバーナー
で加熱して、所望の管瓶の形状に成形し、次いで成形物と残部の上方に延びているガラス
管とを加熱下に切り離すと共にガラス瓶と底部を形成する。次いで、切り離されたガラス
管の下端を断面がもとの真円となるように成形する。成形加工後のガラス容器の温度は通
常約 3 0 0 ~ 4 0 0 となる。

40

【 0 0 1 5 】

この操作を繰り返すことによって、ガラス容器を量産することができる。この際、通常
、上記したように、加熱によってガラス質が変質してガラスの揮発成分（例えば Na_2O
、 K_2O ）が、ガラス管の開放された下端と上端の間の空間部を煙突効果によって上昇し
てガラス管内面に付着し、アルカリ質の溶離性成分を形成すると考えられる。

【 0 0 1 6 】

本発明は、上記ガラス容器の製造工程の後、次に詳述するガラス容器の洗浄工程を経る
ことによって、ガラス管内面に付着したアルカリ質の溶離性成分を除去又は低減し、さら
に、このようにして得られるガラス容器を除歪工程に付することによって、表面が均質化

50

されたガラス容器の提供を可能としたものである。

【0017】

本発明における、ガラス容器の洗浄工程は、ガラス容器の製造工程で得たガラス容器の内表面を、水、酸の水溶液、界面活性剤水溶液または界面活性剤を添加した酸の水溶液などの洗浄液を用いて洗浄する工程である。

【0018】

成形加工後の上記約300～400のガラス容器を、必要により、例えば大気温下に放冷し、好ましくは150以下のガラス容器を洗浄液で洗浄する。ガラス容器の温度が高い程、ガラス容器内面に付着した溶離性成分の除去又は低減効果は高いと考えられるが、高温のガラス容器に洗浄液を接触させるとガラス容器が破損するおそれがある。また、洗浄時のガラス容器の下限温度は、洗浄効率を考慮して、好ましくは30以上とされる。また、洗浄時間は、10秒未満では洗浄が不十分であり、15秒を超えると生産性が低下対するので、10～15秒が好ましい。

10

【0019】

洗浄工程における洗浄液の温度は限定されないが、約30～100の洗浄液を用いることが好ましく、約40～70の洗浄液を用いることがより好ましい。この範囲内であれば、本発明の目的とする化学的耐久性に優れたガラス容器を得ることができる。

【0020】

洗浄液としては、水、酸の水溶液、界面活性剤水溶液または界面活性剤を添加した酸の水溶液が好ましく用いられ、ガラス容器内表面に付着したアルカリ質の溶離性成分の溶解性が高い点で、酸の水溶液または界面活性剤を添加した酸の水溶液がより好ましい。

20

【0021】

酸の水溶液に用いられる酸は有機酸と無機酸に大別される。有機酸の例としては、蟻酸、酢酸、シュウ酸、フタル酸およびクエン酸等を挙げることができ、また、無機酸の例としては、塩酸、硫酸および硝酸等を挙げることができる。これらの酸は、1種または2種以上を併用してもよい。洗浄効果および取扱い性の面からクエン酸、シュウ酸、塩酸および硫酸が好ましく用いられる。有機酸は、残渣が生じても除歪工程で二酸化炭素と水に燃焼分解するため、ガラス表面が非常に清浄に保たれる点で好ましく、中でもクエン酸が好ましく用いられる。

【0022】

酸の濃度が高いほど、アルカリ成分の溶解性が高い傾向にあるが、廃液の生成を含めた取扱い性の点から、通常、酸の濃度は約0.005～1.0モル/L、好ましくは約0.01～0.1モル/Lとされる。

30

【0023】

上記洗浄液の中で界面活性剤水溶液または界面活性剤を添加した酸の水溶液に用いられる界面活性剤は、特に限定されるものではないが、好ましい界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤が挙げられる。ノニオン系界面活性剤は、ポリエチレングリコール型と多価アルコール型に大別され、ポリエチレングリコール型としては、高級アルコール、脂肪酸、油脂、ポリプロピレングリコールもしくはアルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物や、多価アルコール脂肪酸エステル、高級アルキルアミンもしくは脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物等が挙げられ、多価アルコール型としては、グリセロール、ペンタエリスリトール、ソルビトールもしくはショ糖の脂肪酸エステルや多価アルコールのアルキルエーテル等が挙げられる。界面活性剤の濃度は本発明の目的と効果を妨げない範囲で適宜選択すればよい。

40

【0024】

上記洗浄液を用いてガラス容器の内表面を洗浄液で洗浄するには、通常、ガラス容器を適宜の治具に挿入又は吊り下げなどした状態で、ガラス容器の口部から底部に向けて、例えばノズルから洗浄液を、通常、圧力をかけ吹き上げ噴霧することにより行う。ノズルの洗浄液噴霧口を、例えば、洗浄液と同時に圧搾空気を吐出し得るようにして、洗浄液の噴霧圧を高めてもよい(ジェット噴霧洗浄とも称される)。

50

【0025】

洗浄液として水以外の洗浄液を用いる場合は、洗浄液による洗浄後、清浄な水によるすすぎの工程、及び、例えば空気の吹き込みによる十分な水切りの工程を経て、洗浄工程が終了する。

【0026】

また、上記ガラス容器の製造工程では、微量ではあるがガラス容器の外表面に上記ガラスの揮発成分が付着することもあり得るので、洗浄液による洗浄をガラス容器の内表面の他に、ガラス容器の外表面に行ってもよい。

【0027】

なお、上記洗浄液によるガラス容器の内表面の洗浄は、超音波洗浄によってもよい。超音波洗浄の場合、通常、上記の洗浄液を用いて、内表面だけでなくガラス容器全体を洗浄し、すすぎ洗浄を行う。超音波洗浄を採用するか否かは、後述する縦型成型機、洗浄機および除歪炉などの生産ライン全体のレイアウトを考慮して決定される。

10

【0028】

本発明におけるガラス容器の除歪工程は、洗浄工程で洗浄したガラス容器を、雰囲気温度が650～670 となるように制御されている除歪炉に送給して、加熱昇温した後に冷却することにより行われる。洗浄後の約30～80 のガラス容器を除歪炉内で加熱昇温した後に約300 まで冷却することからなる除歪処理の全時間、すなわち、除歪炉内での在炉時間（除歪時間）は、3分～40分とされる。このような除歪処理により、ガラス管からガラス容器に成形加工した際の熱履歴に基づくガラス容器に残存する歪みが除去されると同時に、ガラス表面が均質化される。

20

【0029】

除歪炉でガラス容器が加熱されて650～670 の最高雰囲気温度となるように制御されている除歪炉において、650～670 以上である時間は1～2分が好ましい。650～670 以上である時間が1～2分間であれば、ガラス表面が変形したり、シワが発生することなく、熱履歴に基づく残存歪みが除去されて、内外表面がほぼ平滑なガラス容器を製造することができる。なお、除歪炉で加熱されるガラス容器自体の温度は600～700 で、60～120秒保持されることが、変形やシワの発生を防止し、平滑な表面を得る上で好ましい。

【0030】

30

除歪炉の最高雰囲気温度が680 で制御されると、ガラス容器自体の温度が700 を超えやすく、ガラス表面が変形したり、シワが発生することがある。一方、除歪炉の最高雰囲気温度が650 未満で制御されると、ガラス容器自体の温度が600 を下回りやすく、ガラス化が不十分となることがある。

【0031】

本発明によって、アルカリ成分等の溶出が減少するとともに、当該ガラス容器に収納される内容液の導電率が極めて低いガラス容器が提供される。

【0032】

製造された管瓶、バイアル、アンプル、シリンジ等のガラス容器に収納される医薬品、食品、化粧品はどのような形状でもよい。例えば、固状、液状、気体状のいずれでもよく、医薬品を例にとると、錠剤、液剤、顆粒剤、散剤、粉剤、軟膏剤、スプレー剤、パウダー剤、ジェル剤等どのような形状、性状でもよい。食品や化粧品についても同様にどのような形状、性状でもよい。

40

【0033】

本発明によって製造されるガラス容器に収納される内容液の導電率が極めて低いので、例えば、精製水用容器、滅菌精製水用容器または注射用水用容器として好適である。第16改正日本薬局方の第731頁には、容器入精製水、容器入滅菌精製水または容器入注射水の導電率に関して、内容量が10mL以下の容器の場合、その導電率（25 ）は25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下と規定され、内容量が10mLを超える容器の場合、その導電率（25 ）は5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下と規定されているが、本発明の方法で製造されたガラス容器によ

50

れば、上記規定を満足することができる。

【実施例】

【0034】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明の技術的範囲を逸脱しない範囲において、様々な変更や修正が可能であることは言うまでもない。

【0035】

[実施例1]

《容量2mLのバイアルについて、除歪炉の雰囲気温度による容器内精製水の導電率への影響》

直径16mm、長さ1m60cmのガラス管を使用し、以下の方法により、容量2mLのバイアルを得た。まず、図1の(1)に示すようにガラス管1の端部を上にして管瓶の縦型成型機2に挿入し、下端部をガスバーナーで加熱してガラスを軟化させ、瓶の開口部分の形状となるように成形加工した。以下、より詳しく図1にもとづいて工程順に説明する。

【0036】

(1) ガラス管1の下端部を1200～2000のフィッシュテールバーナー3で加熱した。

(2) ロールー4とプランジャー5とを用いて肩部を成形した。

(3) 1200～2000のポイントバーナー6で加熱した。

(4) ロールー4とプランジャー5とで口部を成形した。

(5) 全高板7を用いて瓶高を決定した。

(6) 温度1200～2000のカットバーナー8を用いてカットした。

(7) ポイントバーナー6を用いて底部を均質化した。

(8) エアー9を吹き込み、1200～2000のポイントバーナー6を用いて底部成形を完成した。

【0037】

このようにして得られたバイアル10を、ネットコンベアー11上に載置された治具に挿入した状態(図2)で洗浄機12に搬送し、大気温下に放冷し(図1における(9)冷却工程)、約30のバイアルの内表面をシリンジを使用して10mLの25の洗浄液13(純水)で10秒間吹き上げ洗浄を行い(図1における(10)洗浄工程)、エアー9を吹き込んで十分に水を切った(図1における(11)水切り工程)。尚、図2では細部を省略しているが、バイアル10は、ネットコンベアー11によって洗浄機12および除歪炉14に搬送可能とされている。

【0038】

洗浄が終了した約25のバイアル10を、バーナーヒーター13を備えた加熱炉有効長5mの除歪炉14に搬送し、除歪炉内の最高雰囲気温度が650となるように制御して25分間除歪処理(雰囲気温度が650以上である時間は90秒で、実際のガラス容器の温度は650～680)を行ったガラス容器と、2)除歪炉内の最高雰囲気温度が660となるように制御して25分間除歪処理(雰囲気温度が660以上である時間は78秒で、実際のガラス容器の温度は660～690)を行ったガラス容器と、3)除歪炉内の最高雰囲気温度が670となるように制御して25分間除歪処理(雰囲気温度が670以上である時間は108秒で、実際のガラス容器の温度は670～700)を行ったガラス容器と、4)除歪炉内の最高雰囲気温度が680となるように制御して25分間除歪処理(雰囲気温度が680以上である時間は54秒で、実際のガラス容器の温度は680～710)を行ったガラス容器とを得、これらのガラス容器を、常温まで放冷した。なお、除歪炉14は、入口側と出口側が開放されているので、除歪炉内に設けた熱電対で感知される除歪炉内の雰囲気温度を、例えば650～680としても、入口側や出口側はこの温度よりも低くなる。また、除歪炉内の雰囲気温度は3箇所に設置した熱電対で測定し、そのうちの1つの熱電対で測定した温度が目標温度となるように、バーナーヒーターをオン・オフ制御した。さらに、ガラス容器の温度はガラス容器に融着

10

20

30

40

50

させた熱電対により測定した。

【 0 0 3 9 】

その後、上記各ガラス容器に 1 . 8 m L の精製水を注入した後、 1 2 1 で 6 0 分間、オートクレーブ処理を行った。その後、このガラス容器内の精製水について、第 1 6 改正日本薬局方の第 7 3 1 頁に規定された条件に従って、導電率 ($\mu S / c m$) を測定した。その結果、以下の表 1 の結果を得た。表 1 ~ 表 5 において、「差」は、「測定値」から「ブランク」を差し引いた実際の有効な導電率を示す。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

| | 除歪炉の雰囲気温度 | | | | | | | | | | | |
|----|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 650℃ | | | 660℃ | | | 670℃ | | | 680℃ | | |
| | 測定値 | ブランク | 差 | 測定値 | ブランク | 差 | 測定値 | ブランク | 差 | 測定値 | ブランク | 差 |
| 1 | 2. 39 | 0. 90 | 1. 49 | 2. 16 | 0. 90 | 1. 26 | 1. 95 | 1. 03 | 0. 92 | 2. 02 | 0. 90 | 1. 12 |
| 2 | 1. 83 | 0. 92 | 0. 91 | 1. 86 | 0. 92 | 0. 94 | 2. 00 | 1. 07 | 0. 93 | 2. 00 | 0. 92 | 1. 08 |
| 3 | 2. 05 | 0. 90 | 1. 15 | 1. 83 | 0. 90 | 0. 93 | 2. 02 | 1. 09 | 0. 93 | 1. 60 | 0. 90 | 0. 70 |
| 4 | 1. 77 | 0. 93 | 0. 84 | 1. 76 | 0. 93 | 0. 83 | 2. 05 | 1. 07 | 0. 98 | 1. 72 | 0. 93 | 0. 79 |
| 5 | 1. 68 | 0. 94 | 0. 74 | 1. 76 | 0. 94 | 0. 82 | 2. 21 | 1. 07 | 1. 14 | 1. 69 | 0. 94 | 0. 75 |
| 平均 | | | 1. 03 | | | 0. 96 | | | 0. 98 | | | 0. 87 |

10

20

【 0 0 4 1 】

表 1 に示すように、除歪炉内の雰囲気温度を 6 5 0 ~ 6 8 0 とすることで、第 1 6 改正日本薬局方の第 7 3 1 頁に規定された、容器入精製水、容器入滅菌精製水または容器入注射水の導電率の数値を満足することができる。しかし、雰囲気温度が 6 8 0 となるように制御したガラス容器は、底部にシワが見られた。

【 0 0 4 2 】

[実施例 2]

《容量 1 5 m L のバイアルについて、除歪炉の雰囲気温度による容器内精製水の導電率への影響》

30

直径 2 4 . 5 m m 、長さ 1 m 4 0 c m のガラス管を使用し、実施例 1 と同じ方法により、容量 1 5 m L のバイアルを得た。そして、このバイアルを実施例 1 と同じ方法により洗浄した。洗浄が終了した約 5 0 のバイアル 1 0 を、バーナーヒーター 1 3 を備えた加熱炉有効長 5 m の除歪炉 1 4 に搬送し、除歪炉内の最高雰囲気温度が 6 5 0 となるように制御して 2 5 分間除歪処理（雰囲気温度が 6 5 0 以上である時間は 9 0 秒で、実際のガラス容器の温度は 6 5 0 ~ 6 8 0 ）を行ったガラス容器と、2）除歪炉内の最高雰囲気温度が 6 6 0 で 2 5 分間除歪処理（雰囲気温度が 6 6 0 以上である時間は 9 0 秒で、実際のガラス容器の温度は 6 6 0 ~ 6 9 0 ）を行ったガラス容器と、3）除歪炉内の最高雰囲気温度が 6 7 0 となるように制御して 2 5 分間除歪処理（雰囲気温度が 6 7 0 以上である時間は 9 0 秒で、実際のガラス容器の温度は 6 7 0 ~ 7 0 0 ）を行ったガラス容器と、4）除歪炉内の最高雰囲気温度が 6 8 0 となるように制御して 2 5 分間除歪処理（雰囲気温度が 6 8 0 以上である時間は 6 0 秒で、実際のガラス容器の温度は 6 8 0 ~ 7 1 0 ）を行ったガラス容器とを得、これらのガラス容器を、常温まで放冷した。

40

【 0 0 4 3 】

その後、上記各ガラス容器に 1 3 . 5 m L の精製水を注入した後、 1 2 1 で 6 0 分間、オートクレーブ処理を行った。その後、このガラス容器内の精製水について、第 1 6 改正日本薬局方の第 7 3 1 頁に規定された条件に従って、導電率 ($\mu S / c m$) を測定した。その結果、以下の表 2 の結果を得た。

【 0 0 4 4 】

50

【表 2】

| | 除歪炉の雰囲気温度 | | | | | | | | | | | |
|----|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 650℃ | | | 660℃ | | | 670℃ | | | 680℃ | | |
| | 測定値 | ブランク | 差 | 測定値 | ブランク | 差 | 測定値 | ブランク | 差 | 測定値 | ブランク | 差 |
| 1 | 1.29 | 0.90 | 0.39 | 1.21 | 0.90 | 0.31 | 1.65 | 1.03 | 0.62 | 1.17 | 0.90 | 0.27 |
| 2 | 1.26 | 0.90 | 0.36 | 1.20 | 0.90 | 0.30 | 1.30 | 1.07 | 0.23 | 1.21 | 0.90 | 0.31 |
| 3 | 1.29 | 0.91 | 0.38 | 1.20 | 0.91 | 0.29 | 1.20 | 1.09 | 0.11 | 1.18 | 0.91 | 0.27 |
| 4 | 1.27 | 0.90 | 0.37 | 1.17 | 0.90 | 0.27 | 1.31 | 1.07 | 0.24 | 1.17 | 0.90 | 0.27 |
| 5 | 1.27 | 0.90 | 0.37 | 1.21 | 0.90 | 0.31 | 1.29 | 1.07 | 0.22 | 1.16 | 0.90 | 0.26 |
| 平均 | | | 0.37 | | | 0.30 | | | 0.28 | | | 0.28 |

10

【0045】

表2に示すように、除歪炉内の雰囲気温度を650～680 とすることで、第16改正日本薬局方の第731頁に規定された、容器入精製水、容器入滅菌精製水または容器入注射水の導電率の数値を満足することができる。しかし、雰囲気温度が680 となるように制御したガラス容器は、底部にシワが見られた。

【0046】

20

[実施例3]

《容量2mLのバイアルについて、洗浄時間による容器内精製水の導電率への影響》

実施例1と同じ方法により得た容量2mLのバイアルについて、洗浄時間を10秒と3秒の2種類を選択して実施例1と同じように洗浄し、除歪炉内の最高雰囲気温度が670

となるように制御して25分間除歪処理（雰囲気温度が670 以上である時間は90秒で、実際のガラス容器の温度は670～700 ）を行って、常温まで放冷した。その後、これら各ガラス容器に1.8mLの精製水を注入した後、121 で60分間、オートクレーブ処理を行った。このガラス容器内の精製水について、第16改正日本薬局方の第731頁に規定された条件に従って、導電率（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）を測定した。その結果、以下の表3の結果を得た。

30

【0047】

【表3】

| | 洗浄時間(10秒) | | | 洗浄時間(3秒) | | |
|----|-----------|------|------|----------|------|------|
| | 測定値 | ブランク | 差 | 測定値 | ブランク | 差 |
| 1 | 1.95 | 1.03 | 0.92 | 2.40 | 1.03 | 1.37 |
| 2 | 2.00 | 1.07 | 0.93 | 2.30 | 1.07 | 1.23 |
| 3 | 2.02 | 1.09 | 0.93 | 2.40 | 1.09 | 1.31 |
| 4 | 2.05 | 1.07 | 0.98 | 2.70 | 1.07 | 1.63 |
| 5 | 2.21 | 1.07 | 1.14 | 2.31 | 1.07 | 1.24 |
| 平均 | | | 0.98 | | | 1.36 |

40

【0048】

表3に示すように、洗浄時間を3秒から10秒と長くすることで、容器内精製水の導電率を低下することができる。

【0049】

[実施例4]

《容量2mLと15mLのバイアルについて、洗浄の有無による容器内精製水の導電率へ

50

の影響》

実施例 1 と同じ方法により得た容量 2 mL のバイアルと、実施例 2 と同じ方法により得た容量 15 mL のバイアルとについて、洗浄の有無による容器内精製水の導電率への影響を調査した。すなわち、容量 2 mL のバイアルと容量 15 mL のバイアルについて、実施例 1、2 と同じように洗浄処理（洗浄時間 10 秒）を行ったものと、洗浄処理を行わなかったものについて、除歪炉内の最高雰囲気温度が 670 となるように制御して 25 分間除歪熱処理（雰囲気温度が 670 以上である時間は 90 秒で、実際のガラス容器の温度は 670 ~ 700 ）を行って、常温まで放冷した。その後、これら各ガラス容器に容量の 90 % 相当の精製水を注入した後、121 で 60 分間、オートクレーブ処理を行った。このガラス容器内の精製水について、第 16 改正日本薬局方の第 731 頁に規定された条件に従って、導電率 ($\mu S / cm$) を測定した。その結果、以下の表 4 の結果を得た。

【 0050 】

【表 4】

| | 2mLバイアル | | | | | | 15mLバイアル | | | | | |
|----|---------|------|------|------|------|-------|----------|------|------|------|------|-------|
| | 洗浄有り | | | 洗浄無し | | | 洗浄有り | | | 洗浄無し | | |
| | 測定値 | ブランク | 差 | 測定値 | ブランク | 差 | 測定値 | ブランク | 差 | 測定値 | ブランク | 差 |
| 1 | 1.60 | 1.10 | 0.50 | 15.5 | 1.10 | 14.4 | 1.65 | 1.10 | 0.55 | 18.0 | 1.10 | 16.9 |
| 2 | 1.51 | 1.09 | 0.42 | 21.0 | 1.09 | 19.91 | 1.30 | 1.09 | 0.21 | 17.5 | 1.09 | 16.41 |
| 3 | 1.51 | 1.05 | 0.46 | 17.1 | 1.05 | 16.05 | 1.20 | 1.05 | 0.15 | 16.0 | 1.05 | 14.95 |
| 4 | 1.41 | 1.10 | 0.31 | 16.0 | 1.10 | 14.9 | 1.31 | 1.10 | 0.21 | 15.5 | 1.10 | 14.4 |
| 5 | 1.50 | 1.10 | 0.40 | 18.0 | 1.10 | 16.9 | 1.29 | 1.10 | 0.19 | 15.0 | 1.10 | 13.9 |
| 平均 | | | 0.42 | | | 16.43 | | | 0.26 | | | 15.31 |

【 0051 】

表 4 に示すように、洗浄処理を行うことによって、容器内精製水の導電率を大幅に低下し得ることが分かる。

【 0052 】

〔実施例 5〕

《容量 2 mL のバイアルについて、除歪炉の雰囲気温度による容器内精製水の導電率への影響》

実施例 1 と同じ方法により得た容量 2 mL のバイアルについて、除歪炉の雰囲気温度による容器内精製水の導電率への影響を調査した。すなわち、実施例 1 と同じように洗浄処理（洗浄時間 10 秒）を行ったものについて、徐歪炉内の最高雰囲気温度が 670 となるように制御して 25 分間除歪処理（雰囲気温度が 670 以上である時間は 90 秒で、実際のガラス容器の温度は 670 ~ 700 ）を行ったものと、除歪炉内の最高雰囲気温度が 600 となるように制御して 25 分間除歪処理（雰囲気温度が 600 以上である時間は 102 秒で、実際のガラス容器の温度は 600 ~ 630 ）を行ったものを常温まで放冷した。その後、これら各ガラス容器に 1.8 mL の精製水を注入した後、121 で 60 分間、オートクレーブ処理を行った。このガラス容器内の精製水について、第 16 改正日本薬局方の第 731 頁に規定された条件に従って、導電率 ($\mu S / cm$) を測定した。その結果、以下の表 5 の結果を得た。

【 0053 】

【表 5】

| | 除歪炉の雰囲気温度 | | | | | |
|----|-----------|------|------|----------|------|------|
| | 670℃×25分 | | | 600℃×25分 | | |
| | 測定値 | ブランク | 差 | 測定値 | ブランク | 差 |
| 1 | 1.95 | 1.03 | 0.92 | 2.70 | 1.03 | 1.67 |
| 2 | 2.00 | 1.07 | 0.93 | 2.75 | 1.07 | 1.68 |
| 3 | 2.02 | 1.09 | 0.93 | 2.60 | 1.09 | 1.51 |
| 4 | 2.05 | 1.07 | 0.98 | 2.20 | 1.07 | 1.13 |
| 5 | 2.21 | 1.07 | 1.14 | 2.00 | 1.07 | 0.93 |
| 平均 | | | 0.98 | | | 1.38 |

10

【0054】

表5に示すように、除歪炉の制御雰囲気温度を600 から670 に上昇させることによって、容器内精製水の導電率を低下し得ることが分かる。

【0055】

[実施例6]

《容量2mLのバイアルについて、洗浄時間によるガラス内表面から容器内精製水への溶出Na量》

20

実施例1と同じ方法により得た容量2mLのバイアルについて、洗浄時間を10秒と3秒の2種類を選択して実施例1と同じように洗浄処理を行ったものと、洗浄処理を行わなかったものについて、除歪炉内の最高雰囲気温度が670 となるように制御して25分間除歪処理（雰囲気温度が670 以上である時間は90秒で、実際のガラス容器の温度は670～700 ）を行って、常温まで放冷した。その後、これら各ガラス容器に1.8mLの精製水を注入した後、121 で60分間、オートクレーブ処理を行った。このガラス容器内の精製水について、原子吸光分光光度計を用いて、溶出Na量(ppm)を測定した。その結果、以下の表6の結果を得た。

【0056】

30

【表6】

| | 洗浄時間 | | |
|----|------|------|------|
| | 洗浄無し | 10秒 | 3秒 |
| 1 | 6.29 | 0.22 | 0.84 |
| 2 | 6.20 | 0.22 | 0.66 |
| 3 | 6.20 | 0.23 | 0.59 |
| 4 | 6.61 | 0.24 | 0.61 |
| 5 | 6.57 | 0.22 | 0.76 |
| 6 | 6.57 | 0.24 | 0.32 |
| 7 | 6.44 | 0.24 | 0.95 |
| 8 | 6.82 | 0.22 | 0.99 |
| 9 | 6.28 | 0.23 | 0.84 |
| 10 | 6.87 | 0.24 | 0.40 |
| 平均 | 6.49 | 0.23 | 0.70 |

40

50

【 0 0 5 7 】

表 6 に示すように、洗浄時間を 3 秒から 1 0 秒へと長くすることで、ガラス内表面から容器内精製水への溶出 N a 量を低減することができる。

【 0 0 5 8 】

〔 実施例 7 〕

《 容量 2 m L のバイアルについて、除歪炉の雰囲気温度によるガラス内表面から容器内精製水への溶出 N a 量 》

実施例 1 と同じ方法により得た容量 2 m L のバイアルについて、除歪炉の雰囲気温度によるガラス内表面から容器内精製水への溶出 N a 量を調査した。すなわち、実施例 1 と同じように洗浄処理（洗浄時間 1 0 秒）を行ったものについて、除歪炉内の最高雰囲気温度が 6 7 0 となるように制御して 2 5 分間除歪処理（雰囲気温度が 6 7 0 以上である保持時間は 9 0 秒で、実際のガラス容器の温度は 6 7 0 ～ 7 0 0 ）を行ったものと、除歪炉内の最高雰囲気温度が 6 0 0 となるように制御して 2 5 分間除歪処理（雰囲気温度が 6 0 0 以上である時間は 1 0 0 秒で、実際のガラス容器の温度は 6 0 0 ～ 6 3 0 ）を行ったものとを常温まで放冷した。その後、これら各ガラス容器に 1 . 8 m L の精製水を注入した後、1 2 1 で 6 0 分間、オートクレーブ処理を行った。このガラス容器内の精製水について、原子吸光分光光度計を用いて、溶出 N a 量 (ppm) を測定した。その結果、以下の表 7 の結果を得た。

【 0 0 5 9 】

【 表 7 】

| | 除歪炉の雰囲気温度 | |
|----|-----------|-------|
| | 600℃ | 670℃ |
| 1 | 1. 90 | 0. 26 |
| 2 | 1. 88 | 0. 27 |
| 3 | 1. 83 | 0. 29 |
| 4 | 1. 80 | 0. 29 |
| 5 | 1. 82 | 0. 28 |
| 6 | 2. 86 | 0. 29 |
| 7 | 1. 96 | 0. 29 |
| 8 | 1. 87 | 0. 29 |
| 9 | 1. 82 | 0. 28 |
| 10 | 1. 95 | 0. 31 |
| 平均 | 1. 97 | 0. 29 |

【 0 0 6 0 】

表 7 示すように、除歪炉の雰囲気温度を 6 0 0 から 6 7 0 に上昇させることによって、ガラス内表面から容器内精製水への溶出 N a 量を大幅に低減することができる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 1 】

本発明によれば、精製水用容器、滅菌精製水用容器または注射用水用容器として好適なガラス容器を製造することができる。

【 符号の説明 】

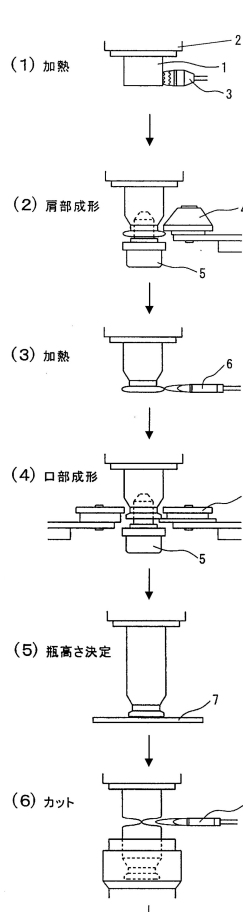
【 0 0 6 2 】

- 1 ガラス管
- 2 縦型成型機

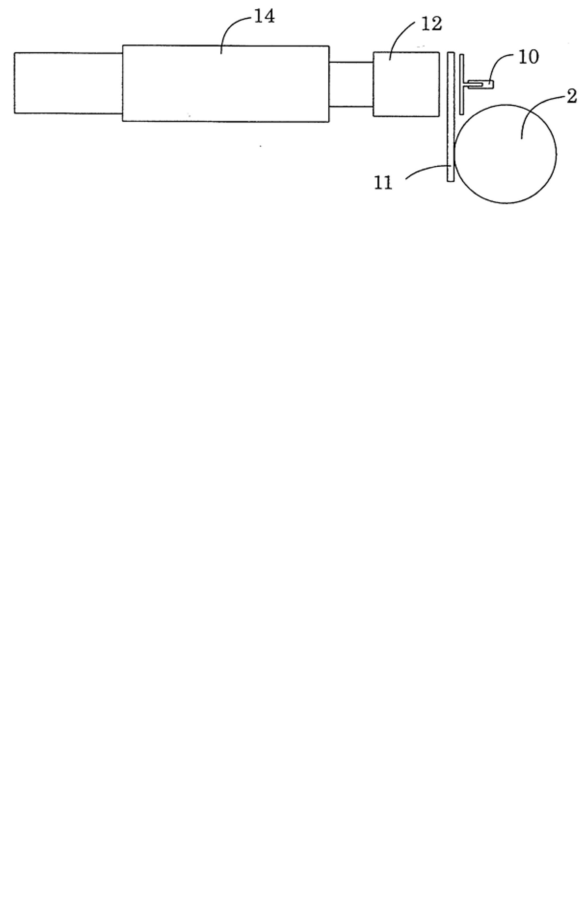
- 3 フィシュテールバーナー
- 4 ロールー
- 5 プランジャー
- 6 ポイントバーナー
- 7 全高板
- 8 カットバーナー
- 9 エアー
- 10 ガラス容器（バイアル）
- 11 ネットコンベアー
- 12 洗浄機
- 13 バーナーヒーター
- 14 除歪炉

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 飯濱 翔太郎

(56)参考文献 国際公開第2009/116300(WO, A1)
国際公開第2010/038776(WO, A1)
特開平10-053669(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 23/00
A61J 1/06
C03B 23/11
C03B 25/02