

(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
2021年11月4日(04.11.2021)



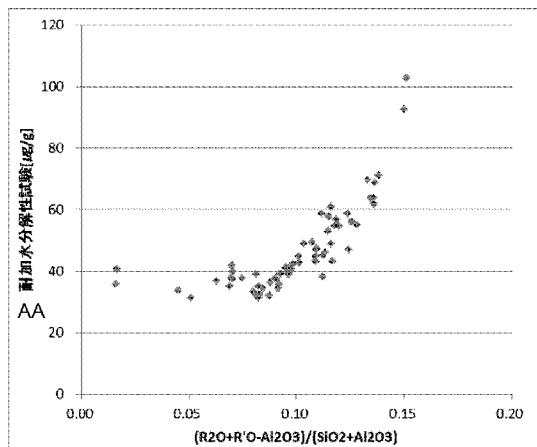
(10) 国際公開番号

WO 2021/220801 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/083 (2006.01) *C03C 3/091* (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01) *C03C 3/093* (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) *A61J 1/05* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/015340
- (22) 国際出願日: 2021年4月13日(13.04.2021)
- (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 2020-080013 2020年4月30日(30.04.2020) JP
- (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: 新井 智 (ARAI Satoshi); 〒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, IT, JO, JP, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: MEDICINE CONTAINER GLASS, MEDICINE CONTAINER GLASS TUBE, AND MEDICINE CONTAINER

(54) 発明の名称: 医薬品容器用ガラス、医薬品容器用ガラス管及び医薬品容器



AA Hydrolysis resistance test [µg/g]

(57) Abstract: A medicine container glass according to the present invention has a glass composition comprising, in terms of mol%, 70-85% of SiO₂, 3-13% of Al₂O₃, 0-5% of B₂O₃, 0.1-18% of Li₂O + Na₂O + K₂, and 0-10% of MgO + CaO + SrO + BaO, and is characterized in that the value of the molar ratio of (Li₂O + Na₂O + K₂O)/Al₂O₃ is 1 or greater, and the value of the molar ratio of (Li₂O + Na₂O + K₂O + MgO + CaO + SrO + BaO-Al₂O₃)/(SiO₂ + Al₂O₃) is 0.2 or less.



WO 2021/220801 A1

(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, 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).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 本発明の医薬品容器用ガラスは、ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 70~85%、 Al_2O_3 3~13%、 B_2O_3 0~5%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0.1~18%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 0~10%を含有し、モル比 $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ の値が1以上、モル比 $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ の値が0.2以下であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

医薬品容器用ガラス、医薬品容器用ガラス管及び医薬品容器

技術分野

[0001] 本発明は、加工性及び耐加水分解性に優れた医薬品容器用ガラス、医薬品容器用ガラス管及び医薬品容器に関する。

背景技術

[0002] 従来、医薬品容器には、種々のガラス容器が用いられている。

[0003] 医薬品は経口剤と非経口剤の2種類に大別される。特に、非経口剤の場合、ガラス容器に充填・保管された薬剤が直接患者の血液中へ投与される。このため、非経口剤を充填したガラス容器には、非常に高い品質が要求される。

[0004] また、医薬品容器には、充填された薬剤の成分が変質しないことが求められる。ガラス成分が薬剤中に溶出すると、薬剤の特性を変化させ、患者の健康、ひいては生命にまで影響を及ぼす虞がある。そのため、各国薬局方では、ガラス容器からのガラス成分の溶出量が制限されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013/063275号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、医学、薬学の発展によって、薬効が高い薬剤が開発されている。しかし、ホウケイ酸ガラスのガラス容器に、そのような薬剤を充填、保管すると、ガラス容器の内面が浸食、剥離して、フレークスとして薬剤中を浮遊する、所謂、デラミネーションと呼ばれる現象が生じる場合がある。デラミネーション等により発生した不溶性異物は、薬剤とともに患者の体内に注射されると、血管の中で血栓が形成される等の致命的な問題が発生する虞がある

。

[0007] また、医薬品容器用ガラスは、アンプル、バイアル、プレフィルドシリンジ、カートリッジ等の複雑な形状に加工されるため、加工時の作業温度が低いことも望まれている。

[0008] 例えば、特許文献1には、ガラス組成中の B_2O_3 の含有量を減らすと、デラミネーションを抑制し得ることが記載されているが、その場合、ガラスが高粘度化して、加工時の作業温度が上昇するため、加工時にガラス成分が蒸発して、ガラス容器の内面や薬剤を汚染する虞がある。一方、特許文献1に記載のガラスは、加工時の作業温度を低下させるために、ガラス組成中に Na_2O を多く含むが、この場合、耐加水分解性が悪化するという問題が生じる。要するに、特許文献1に記載のガラスでは、耐加水分解性と加工性を両立することが困難であった。

[0009] 本発明の技術的課題は、上記事情に鑑み、ガラス組成中の B_2O_3 の含有量が少なく、しかも耐加水分解性と加工性を両立し得る医薬品容器用ガラス、医薬品容器用ガラス管及び医薬品容器を得ることである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、鋭意検討を行った結果、各ガラス成分の含有量を厳密に規制することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明として提案するものである。すなわち、本発明の医薬品容器用ガラスは、ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 70~85%、 Al_2O_3 3~13%、 B_2O_3 0~5%、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 0.1~18%、 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 0~10%を含有し、モル比 $(Li_2O+Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$ の値が1以上、モル比 $(Li_2O+Na_2O+K_2O+MgO+CaO+SrO+BaO-Al_2O_3)/(SiO_2+Al_2O_3)$ の値が0.2以下であることを特徴とする。これにより、デラミネーションを抑制しつつ、耐加水分解性と加工性を両立することが可能になる。

[0011] ここで、「 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ 」は、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の合計含有量を指している。「 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 」は、 MgO

、 CaO 、 SrO 及び BaO の合計含有量を指している。「 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ 」は、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の合計含有量を Al_2O_3 の含有量で除した値を指す。「 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 」は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO の合計含有量から Al_2O_3 の含有量を引いた含有量を、 SiO_2 と Al_2O_3 の合計含有量で除した値を指す。

[0012] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、 Li_2O の含有量が0～8.1モル%、 Na_2O の含有量が0.1～8モル%、 K_2O の含有量が0.01～5モル%であることが好ましい。これにより、耐加水分解性を効果的に高めることができる。

[0013] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有量が0～5モル%であることが好ましい。これにより、耐加水分解性を効果的に高めることができる。

[0014] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、 MgO の含有量が0～1.5モル%、 CaO の含有量が0～4モル%、 SrO の含有量が0～0.3モル%、 BaO の含有量が0～0.3モル%であることが好ましい。これにより、耐加水分解性を効果的に高めることができる。

[0015] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、モル比 $\text{Li}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ が0.6以下であることが好ましい。ここで、「 $\text{Li}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 」は、 Li_2O の含有量を Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の合計含有量で除した値を指す。

[0016] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、モル比 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が2以上であることが好ましい。これにより、加工性を高めることができる。

[0017] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、モル比 $\text{CaO} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ が0.018未満であることが好ましい。ここで、「 $\text{CaO} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ 」は、 CaO の含有量を Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO の合計含有量で除した値を指す。

aO+S r O+B a O) 」は、C a Oの含有量をL i₂O、N a₂O、K₂O、M g O、C a O、S r O及びB a Oの合計含有量で除した値を指す。

[0018] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、C a Oを含み、モル比L i₂O/C a Oが3.1以下であることが好ましい。これにより、耐加水分解性と加工性を両立し易くなる。ここで、「L i₂O/C a O」は、L i₂Oの含有量をC a Oの含有量で除した値を指す。

[0019] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、S i O₂+A l₂O₃+L i₂O+N a₂O+K₂O+M g O+C a O+S r O+B a Oの含有量が90モル%以上であることが好ましい。これにより、耐加水分解性と加工性を両立し易くなる。ここで、「S i O₂+A l₂O₃+L i₂O+N a₂O+K₂O+M g O+C a O+S r O+B a O」は、L i₂O、N a₂O、K₂O、M g O、C a O、S r O及びB a Oの合計含有量を指す。

[0020] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、B₂O₃の含有量が0.01~1モル%であることが好ましい。これにより、デラミネーションの発生を抑制しつつ、加工性を高めることができる。

[0021] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、Z r O₂の含有量が0~2モル%であることが好ましい。

[0022] 本発明の医薬品容器用ガラスは、ガラス組成として、モル%で、S i O₂ 70~85%、A l₂O₃ 3~10%、B₂O₃ 0~5%、L i₂O+N a₂O+K₂O 0.1~13.9%未満、M g O+C a O+S r O+B a O 0~10%を含有し、モル比L i₂O/(L i₂O+N a₂O+K₂O)が0.5以下、モル比(L i₂O+N a₂O+K₂O)/A l₂O₃が2.0以上、モル比(L i₂O+N a₂O+K₂O+M g O+C a O+S r O+B a O-A l₂O₃)/(S i O₂+A l₂O₃)が0.156以下、モル比C a O/(L i₂O+N a₂O+K₂O+M g O+C a O+S r O+B a O)が0.018未満であることを特徴とする。

[0023] 本発明の医薬品容器用ガラスは、ガラス組成として、モル%で、S i O₂ 70~85%、A l₂O₃ 3~10%、B₂O₃ 0~5%、L i₂O+N a₂

$O + K_2O$ 0.1~13.9%未満を含有し、 CaO を含み、モル比 $Li_2O / (Li_2O + Na_2O + K_2O)$ が0.5以下、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ が2.0以上、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO - Al_2O_3) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ が0.156以下、モル比 Li_2O / CaO が3.1以下であることを特徴とする。

[0024] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、モル比 $(MgO + CaO + SrO + BaO) / (Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO)$ が0.06以下であることが好ましい。 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO の合計含有量を、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO の合計含有量で除した値を指す。

[0025] 本発明の医薬品容器用ガラスは、ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 75~85%、 Al_2O_3 3~13%、 B_2O_3 0~4%、 $Li_2O + Na_2O + K_2O$ 0.11~16%、 Na_2O 0.1~15%、 K_2O 0.01~5%を含有し、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ が2以上、モル比 $(MgO + CaO + SrO + BaO) / (Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO)$ が0.06以下、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO - Al_2O_3) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ が0.2以下であることを特徴とする。

[0026] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、モル比 $CaO / (MgO + CaO + SrO + BaO)$ が0.5以上であることが好ましい。これにより、耐加水分解性を高めることができる。

[0027] 本発明の医薬品容器用ガラスは、ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 70~85%、 Al_2O_3 3~13%、 B_2O_3 0~5%、 $Li_2O + Na_2O + K_2O$ 0.1~16%、 Na_2O 0.1~15%、 $MgO + CaO + SrO + BaO$ 0.1~5%を含有し、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ が2以上、モル比 $CaO / (MgO + CaO + SrO + BaO)$ が0.5以上、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO - Al_2O_3) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ が0.2以下であることを

特徴とする。ここで、「 $\text{CaO} / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ 」は、 CaO の含有量を MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO の合計含有量で除した値を指す。

[0028] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、モル比 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ が10以上であることが好ましい。ここで、「 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 」は、 SiO_2 の含有量を Al_2O_3 の含有量で除した値を指す。

[0029] 本発明の医薬品容器用ガラスは、ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 70~85%、 Al_2O_3 3~13%、 B_2O_3 0~5%、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0.21~16%、 Li_2O 0.1~10%、 Na_2O 0.1~15%、 K_2O 0.01~5%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0~6%を含有し、モル比 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ が1以上、モル比 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ が13.2より大きく、モル比 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ が0.155未満であることを特徴とする。

[0030] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、ISO720に準じた耐加水分解性試験（アセトン洗浄）におけるクラスが、少なくともHGA1であることが好ましい。ここで、「ISO720に準じた耐加水分解性試験（アセトン洗浄）」とは以下の試験を指す。

(1) ガラス試料をアルミナ乳鉢で粉碎し、篩で300~425 μm に分級する。

(2) 得られた粉末試料をアセトンで洗浄し、140 $^{\circ}\text{C}$ のオーブンで乾燥する。

(3) 乾燥後の粉末試料10gを石英フラスコに入れ、更に50mLの精製水を加えて蓋をして、オートクレーブ内で処理する。処理は、100 $^{\circ}\text{C}$ から121 $^{\circ}\text{C}$ まで1 $^{\circ}\text{C}$ /分で昇温した後、121 $^{\circ}\text{C}$ で30分間保持し、100 $^{\circ}\text{C}$ まで0.5 $^{\circ}\text{C}$ /分で降温する、という処理条件によって行う。

(4) オートクレーブ処理後、石英フラスコ内の溶液を別のビーカーに移し、更に石英フラスコ内を15mLの精製水で3回洗浄し、その洗浄液もビー

カーに加える。

(5) ビーカーにメチルレッド指示薬を加え、 0.02 mol/L 塩酸水溶液で滴定する。

(6) 0.02 mol/L 塩酸水溶液 1 mL を Na_2O $620\text{ }\mu\text{g}$ に相当するとしてガラス 1 g あたりのアルカリ溶出量に換算する。

[0031] なお、「ISO 720に準じた耐加水分解性試験（アセトン洗浄）におけるクラスが、少なくともHGA1である」とは、上記試験により求めた Na_2O 換算したガラス 1 g あたりのアルカリ溶出量が $62\text{ }\mu\text{g/g}$ 以下であることを意味する。

[0032] また、本発明の医薬品容器用ガラスでは、作業点が 1300°C 以下であることが好ましい。ここで、「作業点」は、ガラスの粘度が $10^{4.0}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ になる温度を指す。

[0033] 本発明の医薬品容器用ガラス管は、上記の医薬品容器用ガラスからなることが好ましい。

[0034] 本発明の医薬品容器は、上記の医薬品容器用ガラスからなることが好ましい。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]各種ガラスのモル比 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ を横軸、耐加水分解性試験のデータを縦軸にプロットしたグラフである。なお、表中で $\text{R}'\text{O}$ は $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ を示している。

[図2]図1について、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有の有無を異なるプロットで示したグラフである。

[図3]図1に示すデータの内、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ を含まないガラスのデータを抜き出して示したグラフである。

[図4]図1に示すデータの内、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ を含むガラスのデータを抜き出して示したグラフである。

発明を実施するための形態

- [0036] 各成分の含有範囲を限定した理由を述べる。なお、以下の説明では、特に断りのない限り、「%」は「モル%」を意味する。
- [0037] SiO_2 は、ガラスのネットワーク構造を構成する成分の一つである。 SiO_2 の含有量が少ない程、加工性が向上するが、その含有量が少な過ぎると、耐加水分解性が悪化し易くなる上に、ガラス化し難くなり、また熱膨張係数が増大して、耐熱衝撃性が低下し易くなる。一方、 SiO_2 の含有量が多い程、耐加水分解性が良化するが、その含有量が多過ぎると、ガラスの粘度が高くなり、加工性が低下し易くなる上に、液相温度が上昇し、失透し易くなる。よって、 SiO_2 の含有量は70~85%であり、好ましくは71~84%、72~83%、73~82.5%、74~82%、75~81.5%、特に76~81%である。
- [0038] Al_2O_3 は、ガラスのネットワーク構造を構成する成分の一つであり、また耐加水分解性を良化させる効果がある。 Al_2O_3 の含有量が少な過ぎると、耐加水分解性が悪化し易くなる。一方、 Al_2O_3 の含有量が多過ぎると、ガラスの粘度が上昇する。よって、 Al_2O_3 の含有量は3~13%であり、好ましくは3.5~12%、3.6~11%、3.7~10%、3.8~9.5%、3.9~9%、4~8.5%、4.1~8%、4.2~7.8%、4.3~7.5%、4.4~7.3%、特に4.5~7%である。
- [0039] B_2O_3 は、ガラスの粘度を下げ、熔融性や加工性を高める効果がある。しかし、 B_2O_3 は、デラミネーションを引き起こす要因の一つと考えられており、その含有量が多過ぎると、耐デラミネーション性が悪化して、フレークスが発生し易くなる。よって、 B_2O_3 の含有量は0~5%であり、好ましくは0.01~4%、0.02~3%、0.03~2%、0.04~1%、0.04~0.8%、特に0.05~0.5%である。
- [0040] アルカリ金属酸化物 (R_2O) である Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O は、ガラスのネットワーク構造を切断する成分の一つであり、ガラスの粘度を低下させ、加工性や熔融性を高める効果がある。 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量の下限範囲は0.1%以上であり、好ましくは0.11%以上、0.21%

以上、0.5%以上、1%以上、2%以上、3%以上、4%以上、4.5%以上、5%以上、5.5%以上、6%以上、6.5%以上、7%以上、7.5%以上、特に8%以上である。なお、加工性を特に重視する場合は、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量の下限範囲は、好ましくは8.5%以上、9%以上、9.5%以上、10%以上、10.5%以上、11%以上である。一方、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量が多過ぎると、耐加水分解性が悪化したり、熱膨張係数が増大して耐熱衝撃性が低下したりする。よって、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量の上限範囲は18%以下であり、好ましくは17%以下、16.1%以下、16%以下、15.9%以下、15.5%以下、15%以下、14.5%以下、14%以下、14.0%以下、13.9%以下、13.9%未満、13.8%以下、13.8%未満、13.7%以下、13.5%以下、特に13%以下である。

[0041] Li_2O は、既述の通り、ガラスの粘度を低下させて、加工性や溶融性を高める効果がある。アルカリ金属酸化物の中でも、 Li_2O は、ガラスの粘度を低下させる効果が最も高く、次いで Na_2O 、 K_2O の順に効果が高い。しかし、 Li_2O の含有量が多過ぎると、耐加水分解性が悪化し易くなる。よって、 Li_2O の含有量は、好ましくは0~9%、0~8.1%、0~8%、0~7%、0~6.8%、0~6.5%、0~6.3%、0~6%、0~5.9%、0~5.8%、0~5.7%、0~5.5%、0~5.0%、0~4.9%、特に0~4.8%である。なお、 Li_2O の含有量が6%以下になると、失透が生じ難くなる。

[0042] 加工性を重視する場合、 Li_2O の含有量は、好ましくは0.1~9%、0.5~8%、1~7.5%、2~7.4%、2.5~7.3%、3~7.2%、3.5~7.1%、特に4~7%である。

[0043] 耐加水分解性と加工性の両立を重視する場合、 Li_2O の含有量は、好ましくは2~8%、2.5~7%、3~6.5%、3.1~6.3%、3.3~6.2%、3.5~6.1%、特に4~6%である。

[0044] Na_2O は、 Li_2O と同様にガラスの粘度を低下させて、加工性や溶融性

を高める効果がある。また、 Na_2O の含有量が少な過ぎると、耐失透性が低下することもある。一方、 Na_2O は含有量が多過ぎると、耐加水分解性が悪化し易くなる。よって、 Na_2O の含有量は、好ましくは0~12%、0~10%、0~9%、0~8.5%、0~8.3%、0~8%、0~7.9%、0~7.5%、0~7%、0~6.5%、0~6%、0~5.5%、特に0~5%である。

[0045] 加工性を重視する場合、 Na_2O の含有量は、好ましくは0.1~12%、0.5~11%、1~10%、2~9%、2.5~8.5%、3~8%、3.3~7.5%、3.5~7%、3.8~6.5%、特に4~6%である。

[0046] K_2O は、 Li_2O 、 Na_2O の効果ほどではないが、ガラスの粘度を低下させて、加工性や溶融性を高める効果がある。しかし、 K_2O の含有量が多過ぎると、耐加水分解性が悪化し易くなる。一方、 K_2O の含有量が少な過ぎると、耐失透性が低下することがある。よって、 K_2O の含有量は、好ましくは0~5%、0~4%、0~3.8%、0~3.7%、0~3.6%、0~3.5%、0~3.3%、0~3.1%、0~3%、特に0~3%未満である。

[0047] 加工性を重視する場合は、 K_2O の含有量は、好ましくは0.01~11%、0.05~10%、0.1~8%、0.5~6%、0.8~5.5%、1~5%、1.2~4.5%、1.4~4.3%、特に1.5~4%である。

[0048] アルカリ金属酸化物 (R_2O) において、ガラスの粘度を低下させる効果は、 Li_2O が最も高く、次いで Na_2O 、 K_2O の順に効果が高い。よって、ガラスの粘度を下げる観点では、アルカリ金属酸化物の含有量の関係は、好ましくは $\text{Li}_2\text{O} \geq \text{Na}_2\text{O} \geq \text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \geq \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ 又は $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} \geq \text{K}_2\text{O}$ であり、特に $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ である。また、アルカリ金属酸化物の中で K_2O の割合が高過ぎると、耐加水分解性と加工性の両立することが困難になる。そのため、耐加水分解性と加工性を両立させる観点では、 $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ が好ましい。

[0049] アルカリ金属酸化物の中で Li_2O の割合が高過ぎると、耐失透性が低下し易くなる。よって、耐失透性の観点では、アルカリ金属酸化物の含有量の関

係は、 $\text{Na}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O}$ が好ましい。また、耐失透性を改善する効果は、 K_2O が最も高く、次いで Na_2O 、 Li_2O の順に効果が高い。耐加水分解性と耐失透性を両立させる観点では、好ましくは $\text{Li}_2\text{O} \geq \text{Na}_2\text{O} \geq \text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \geq \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$ 又は $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} \geq \text{K}_2\text{O}$ 、特に $\text{Li}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$ である。

[0050] 既述の通り、アルカリ金属酸化物の中で Li_2O の割合が高過ぎると、耐失透性が低下し易くなる。よって、耐失透性の観点では、モル比 $\text{Li}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ の上限範囲は、好ましくは0.8以下、0.7以下、0.6以下、0.55以下、0.54以下、0.53以下、0.52以下、0.51以下、0.5以下、0.50未満、0.49以下、0.48以下、0.47以下、0.46以下、特に0.45以下である。

[0051] また、アルカリ金属酸化物の中で K_2O の割合が高過ぎると、ガラスの粘度を低下させる効果が低くなる。よって、モル比 $\text{K}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ の上限範囲は、好ましくは0.6以下、0.5以下、0.4以下、0.24以下、0.22以下、0.21以下、特に0.2以下である。一方、モル比 $\text{K}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ が小さ過ぎると、耐失透性が低下する虞がある。よって、モル比 $\text{K}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ の下限範囲は、好ましくは0超、0.01以上、特に0.03以上、0.05以上、0.08以上、0.1以上、特に0.13以上である。

[0052] Al_2O_3 の含有量が多くなると、耐加水分解性が良化するが、その一方でガラスの粘度が上昇する。また、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量が多くなると、ガラスの粘度が低下するが、耐加水分解性が悪化する。よって、モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ は、好ましくは50以下、40以下、30以下、20以下、10以下、5以下、3以下、2以下、1.2以下、0~1、0~0.85、0~0.8、0超~0.74、0.01~0.7、0.1~0.67、0.2~0.65、0.3~0.61、0.35~0.60、0.4~0.59、特に0.4超~0.55である。モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ が上記範囲外になると、耐加水分解性と加

工性の両立が困難になり、モル比 $Al_2O_3 / (Li_2O + Na_2O + K_2O)$ が 0.67 以下になると、耐加水分解性と加工性が特に両立し易くなる。

[0053] 既述の通り、アルカリ金属酸化物は、ガラスの粘度を低下させると同時に、化学的耐久性を悪化させる成分であるが、これはアルカリ金属酸化物がガラスのネットワーク構造を切断するためである。しかし、 Al_2O_3 は、ガラス中でアルカリ金属酸化物を伴ってガラスのネットワーク構造を形成する。よって、ガラス組成中に Al_2O_3 を導入すると、一部のアルカリ金属酸化物の役割を、ネットワーク構造の切断からネットワーク構造の形成に変えることができる。このことから、耐加水分解性を重視する観点では、化学量論比ですべての Al_2O_3 がアルカリ金属酸化物を伴って結合を形成している状態が好ましく、その状態は、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ の値が1以上の時である。よって、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ の値が1に近い程、ネットワーク構造が増加するため、耐加水分解性が良化する。一方、その状態では、アルカリ金属酸化物が少なくなるため、加工性が低下してしまう。よって、耐加水分解性と加工性を両立させる観点から、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ の下限範囲は1以上であり、好ましくは1.5以上、1.6以上、1.7以上、1.8以上、1.9以上、2以上、2.0以上、2.1以上、2.2以上、2.3以上、2.4以上、特に2.5以上である。一方、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ が大き過ぎると、加工性が向上するが、耐加水分解性が悪化し易くなる。よって、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ の上限範囲は、好ましくは5以下、4以下、3.5以下、3.4以下、3.3以下、3.2以下、3.1以下、特に3以下である。

[0054] SiO_2 に対して Al_2O_3 含有量が少な過ぎると、耐加水分解性が悪化し易くなる上に、耐失透性も低下し易くなる。よって、モル比 SiO_2 / Al_2O_3 の上限範囲は、好ましくは30以下、25以下、20以下、18以下、17以下、16以下、特に15以下である。また、 SiO_2 に対して Al_2O_3 の含有量が多過ぎると、耐加水分解性と加工性を両立し難くなる。よって、モル

比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の下限範囲は、好ましくは10以上、11以上、12以上、12.5以上、12.8以上、12.9以上、13以上、13.0以上、13.1以上、13.2以上であり、特に13.2超である。

[0055] 耐加水分解性と加工性を両立させるために、 SiO_2 とアルカリ金属酸化物の成分バランスを規制することが好ましく、モル比 $\text{SiO}_2/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ は、好ましくは10以下、8以下、7.9以下、7以下、6.9以下、6.5以下、6.1以下、6.0以下、5.9以下、特に5.8以下である。特に、モル比 $\text{SiO}_2/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ が6.9以下になると、耐加水分解性と加工性が特に両立し易くなる。

[0056] モル比 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ の下限範囲は、好ましくは0.1以上、0.2以上、0.3以上、0.4以上、0.5以上、0.6以上、特に0.7以上である。これにより、 Li_2O の効果を的確に享受しつつ、耐加水分解性を悪化させる Na_2O の悪影響を抑制することができる。一方、モル比 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ が大き過ぎると、原料コストが高騰する。よって、モル比 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ の上限範囲は、好ましくは2.0以下、1.5以下、1.2以下、1.1以下、1.0以下、1.0未満、0.9以下、0.85以下、0.83以下、特に0.82以下である。

[0057] アルカリ土類金属酸化物($\text{R}'\text{O}$)である MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO は、アルカリ金属酸化物と同様にガラスのネットワーク構造を切断する成分の一つであり、ガラスの粘度を低下させる効果もある。また耐加水分解性にも影響を与える成分である。 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ の含有量が多過ぎると、耐加水分解性が悪化し易くなるだけでなく耐失透性も低下し易くなる上、薬剤中に溶出したアルカリ土類金属酸化物が炭酸塩又は硫酸塩として析出する虞がある。よって、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ の含有量は、耐加水分解性を重視する観点では、0~10%であり、好ましくは0~5%、0~4%、0~3.7%、0~3%、0~2%、0~1%、0~0.9%、0~0.8%、0~0.7%、0~0.6%、0~0.5%、0~0.4%、0~0.3%、0~0.2%、0~0.1%、0~0.01%、

0.01%未満、特に0.001%未満である。加工性を重視する観点では、 $MgO + CaO + SrO + BaO$ の含有量は、好ましくは0.01~11%、0.05~10%、0.1~9%、0.5~8%、0.7~7%、0.9~6%、1.0~5%、1超~4.9%、1.1~4.8%、1.2~4.7%、1.3~4.6%、1.4~4.3%、特に1.5~4%、1.8~4%未満、特に1.9~3.8%である。

[0058] アルカリ土類金属酸化物の炭酸塩又は硫酸塩の析出の程度は、それぞれの塩の溶解度に依存する。具体的には、 MgO の溶解度が最も高く、次いで CaO 、 SrO 、 BaO の順に溶解度は低くなる。つまり MgO が最も塩の析出を生じさせ難く、 BaO が最も塩の析出を生じさせ易い。よって、溶解度に着目する場合、アルカリ土類金属酸化物間の含有量の関係は、 $MgO \geq CaO$ （特に $MgO > CaO$ ）、 $MgO \geq SrO$ （特に $MgO > SrO$ ）、 $MgO \geq BaO$ （特に $MgO > BaO$ ）、 $CaO \geq SrO$ （特に $CaO > SrO$ ）、 $CaO \geq BaO$ （特に $CaO > BaO$ ）、 $SrO \geq BaO$ （特に $SrO > BaO$ ）が好ましく、 $MgO \geq CaO \geq SrO \geq BaO$ がより好ましく、 $MgO > CaO > SrO > BaO$ が更に好ましい。

[0059] 一方、ガラスの粘度を低下させる効果は BaO が最も高く、次いで SrO 、 CaO 、 MgO の順に効果は低くなる。よって、加工性に着目する場合、アルカリ土類金属酸化物間の含有量の関係は、 $MgO \leq CaO$ （特に $MgO < CaO$ ）、 $MgO \leq SrO$ （特に $MgO < SrO$ ）、 $MgO \leq BaO$ （特に $MgO < BaO$ ）、 $CaO \leq SrO$ （特に $CaO < SrO$ ）、 $CaO \leq BaO$ （特に $CaO < BaO$ ）、 $SrO \leq BaO$ （特に $SrO < BaO$ ）が好ましく、 $MgO \leq CaO \leq SrO \leq BaO$ がより好ましく、 $MgO < CaO < SrO < BaO$ が更に好ましい。

[0060] 既述の通り、 MgO は、炭酸塩又は硫酸塩の溶解度が高く、塩の析出が起こり難い成分である。しかし、 Mg イオンは水和ケイ酸と反応し易いため、ガラス中の Mg イオンが溶出すると、ガラス表面に生成する水和ケイ酸と Mg イオンが反応して不溶性のケイ酸マグネシウム水和物皮膜を生成する虞が

ある成分である。この皮膜は振動等によって剥離して薄片状の不溶性異物となる可能性がある。また、MgOの含有量が多過ぎると、耐加水分解性が悪化し易くなる。よって、MgOの含有量は、好ましくは0~10%、0~8%、0~5%、0~3%、0~1.5%、0~1%、0~0.9%、0~0.8%、0~0.7%、0~0.6%、0~0.5%、0~0.4%、0~0.3%、0~0.2%、0~0.1%、0~0.05%、0~0.03%、0~0.03%未満、0~0.01%、0~0.01%未満、特に0~0.001%未満である。なお、加工性を重視する場合、MgOを0.01%以上導入してもよい。

[0061] CaOは、アルカリ土類金属酸化物の中でも、ガラスの粘度の低下と、塩及び不溶性異物の析出し難さを両立し得る成分である。しかし、CaOの含有量が多過ぎると、耐加水分解性が低下する虞がある。よって、CaOの含有量は、好ましくは0~10%、0~8%、0~5%、0~3%、0~1%、0~0.9%、0~0.8%、0~0.7%、0~0.6%、0~0.5%、0~0.4%、0~0.3%、0~0.2%、0~0.1%であり、0~0.05%、0~0.03%、0~0.03%未満、0~0.01%、0~0.01%未満、特に0~0.001%未満である。また、加工性を重視する観点では、CaOを含有させることが好ましく、CaOの含有量は、好ましくは0超~10%、1~10%、1.2~9%、1.4~8%、1.6~7%、1.8~6%、2~5%、2.2~4.8%、2.4~4.6%、2.6~4.4%、2.8~4.2%、3~4%、特に3.2~3.8%である。

[0062] 耐加水分解性を重視する場合、モル比 $\text{CaO} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ は、好ましくは0.5以下、0.4以下、0.3以下、0.25以下、0.24以下、0.23以下、0.2以下、0.1以下、0.05以下、0.04以下、0.03以下、0.025以下、0.02以下、0.019以下、0.018以下、0.018未満、0.015以下、0.01以下、特に0.001以下である。

[0063] 耐加水分解性と加工性を両立させるために、アルカリ土類金属酸化物において、炭酸塩又は硫酸塩の析出が起こり難いMgOとCaOを優先的に導入することが好ましい。更にガラスの粘度を低下させる効果が高いCaOが相対的に多くなるように調整することが好ましい。加工性と塩及び不溶性異物の析出し難さの両立を重視する場合、モル比 $CaO / (MgO + CaO + SrO + BaO)$ の値を大きくすることが好ましく、モル比 $CaO / (MgO + CaO + SrO + BaO)$ の下限範囲は、好ましくは0.01以上、0.03以上、0.05以上、0.1以上、0.2以上、0.3以上、0.4以上、0.5以上、0.6以上、0.7以上、0.8以上、特に0.9以上である。

[0064] SrOの含有量は、好ましくは0~1%、0~0.9%、0~0.8%、0~0.7%、0~0.6%、0~0.5%、0~0.4%、0~0.3%、0~0.2%、0~0.1%、0~0.01%、0~0.01%未満、特に0~0.001%である。SrOの含有量が多過ぎると、炭酸塩又は硫酸塩が析出し易くなり、また耐加水分解性が悪化し易くなる。

[0065] BaOの含有量は、好ましくは0~1%、0~0.9%、0~0.8%、0~0.7%、0~0.6%、0~0.5%、0~0.4%、0~0.3%、0~0.2%、0~0.1%、0~0.01%、0~0.01%未満、特に0~0.001%である。BaOの含有量が多過ぎると、炭酸塩又は硫酸塩が析出し易くなり、また耐加水分解性が悪化し易くなる。

[0066] MgOは、炭酸塩又は硫酸塩の溶解度が高く、これらの塩の析出が生じ難い成分である。一方、Mgイオンは、水和ケイ酸と反応し易いため、不溶性のケイ酸マグネシウム水和物皮膜を生成する虞がある成分でもある。よって、モル比 $MgO / (MgO + CaO + SrO + BaO)$ は、好ましくは1以下、1未満、0.9以下、0.8以下、0.7以下、0.6以下、0.5以下、0.5未満、0.4以下、0.3以下、0.2以下、0.1以下、0.01以下、特に0.001以下である。

[0067] 不溶性のケイ酸マグネシウム水和物皮膜の生成を抑制する観点では、モル

比 $MgO / (Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO)$ は、好ましくは0.5以下、0.4以下、0.3以下、0.2以下、0.1以下、0.09以下、0.08以下、0.07以下、0.06以下、0.06未満、0.05以下、0.04以下、0.03以下、0.02以下、0.01以下、特に0.001以下である。

[0068] 耐加水分解性を重視する観点では、モル比 $(MgO + CaO + SrO + BaO) / (Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO)$ は、好ましくは0.5以下、0.4以下、0.3以下、0.2以下、0.1以下、0.09以下、0.08以下、0.07以下、0.06以下、0.06未満、0.05以下、0.04以下、0.03以下、0.02以下、0.01以下、特に0.001以下である。

[0069] $MgO + CaO$ の含有量は、好ましくは0~10%、0~5%、0~4%、0~3.7%、0~3%、0~2%、0~1%、0~0.9%、0~0.8%、0~0.7%、0~0.6%、0~0.5%、0~0.4%、0~0.3%、0~0.2%、0~0.1%、0~0.01%、0~0.01%未満、特に0~0.001%である。 $MgO + CaO$ の含有量が多過ぎると、炭酸塩又は硫酸塩が析出し易くなる。なお、「 $MgO + CaO$ 」は、 MgO と CaO の合計含有量を指している。

[0070] 既述の通り、 MgO は、不溶性のケイ酸マグネシウム水和物皮膜を生成する虞があるが、 CaO は MgO に比べて SiO_2 と反応し難い成分であり、不溶性の皮膜を生成する虞が少ない成分である。よって、医薬品容器の安全性を高める観点から、モル比 MgO / CaO は、好ましくは9.0未満、8.0以下、6.0以下、5.0未満、3.0未満、1.0以下、1.0未満、0.9以下、0.7未満、0.5未満、0.4未満、0.3未満、0.2未満、特に0.1未満である。モル比 MgO / CaO が大き過ぎると、耐加水分解性が悪化し易くなる。

[0071] 耐加水分解性と加工性を両立するために、 Li_2O と CaO の成分バランスを図る際に、 Li_2O の含有量を重視する場合、モル比 Li_2O / CaO を規

制することが好ましい。モル比 $\text{Li}_2\text{O}/\text{CaO}$ は、好ましくは 100 以下、90 以下、80 以下、70 以下、60 以下、50 以下、40 以下、30 以下、20 以下、10 以下、9 以下、8 以下、7 以下、6 以下、5 以下、4 以下、3.5 以下、3.4 以下、3.3 以下、3.2 以下、3.1 以下、3 以下、2 以下、1.8 以下、1.7 以下、1.6 以下、特に 1.5 以下である。

[0072] 耐加水分解性と加工性を両立するために、 Li_2O と CaO の成分バランスを図る際に、 CaO の含有量を重視する場合、モル比 $\text{CaO}/\text{Li}_2\text{O}$ を規制することが好ましい。モル比 $\text{CaO}/\text{Li}_2\text{O}$ は、好ましくは 2.0 以下、1.5 以下、1.2 以下、1.1 以下、1.0 以下、1.0 未満、0.9 以下、0.8 以下、0.7 以下、0.6 以下、0.5 以下、0.4 以下、0.3 以下、0.2 以下、0.1 以下、特に 0.001 以下である。

[0073] $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有量は、好ましくは 90% 以上、93% 以上、95% 以上、96% 以上、97% 以上、98% 以上、98.5% 以上、特に 99% 以上である。 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有量が少な過ぎると、耐加水分解性と加工性を両立し難くなる。

[0074] モル比 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ は、ガラス中のネットワーク構造を切断する成分と、ガラス中にネットワーク構造を形成する成分との比を意味している。既述の通り、アルカリ金属酸化物とアルカリ土類金属酸化物は、ガラス中のネットワーク構造を切断する効果を有するが、 Al_2O_3 はアルカリ金属酸化物を伴ってガラス中のネットワーク構造を形成するため、 Al_2O_3 の含有量と同量のアルカリ金属酸化物はネットワークを切断する効果がない。また SiO_2 と Al_2O_3 はガラス中のネットワーク構造を形成する成分である。つまりモル比 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ が小さい程、ネットワーク構造を形成する成分に対してネットワーク構造を切断する成分が少なくなるため、化学

的耐久性、特に耐加水分解性が良化する。よって、モル比 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の上限範囲は0.2以下であり、好ましくは0.19以下、0.18以下、0.17以下、0.16以下、0.159未満、0.158以下、0.157以下、0.156以下、0.155未満、0.15以下、0.14以下、0.13以下、0.12以下、特に0.11以下である。特に、モル比 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ が0.156以下にあると、耐加水分解性と加工性を特に両立し易くなる。一方、モル比 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ が小さ過ぎると、ガラスの粘度が高くなり易い。よって、モル比 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の下限範囲は、好ましくは0以上、0.01以上、0.02以上、0.03以上、0.04以上、0.05以上、0.06以上、0.07以上、0.08以上、0.09以上、特に0.1以上である。

[0075] 上記成分以外にも他の成分を導入してもよい。

[0076] ZrO_2 は、耐アルカリ性を高める成分である。しかし、 ZrO_2 の含有量が多過ぎると、ガラスの粘度が上昇し、また耐失透性が低下し易くなる。よって、 ZrO_2 の含有量は、好ましくは0~3%、0~2.5%、0~2%、0~1.5%、0.1~0.8%、特に0.2~0.6%である。

[0077] ZnO は、ガラスの粘度を低下させる効果がある。しかし、 ZnO の含有量が多過ぎると、耐加水分解性に悪影響を与える。よって、 ZnO の含有量は、好ましくは0~4%、0~1%、特に0~0.01%である。

[0078] ガラスを着色したい場合、 TiO_2 と Fe_2O_3 をバッチ原料に添加すればよい。この場合、 TiO_2 と Fe_2O_3 の合計含有量及び個別含有量は、好ましくは7%以下、6%以下、0超~5%、0.001~1%、特に0.1~0.5%である。

[0079] TiO_2 および Fe_2O_3 は、例えば SiO_2 原料に不純物として含まれる成

分でもある。そのため、ガラスを着色しない場合でも TiO_2 と Fe_2O_3 をガラスに含んでもよい。ガラスを着色しない場合、 TiO_2 と含有量は、好ましくは 0.1% 以下、0.08% 以下、0.05% 以下、0.03% 以下、0.01% 以下、特に 0.005% 以下であり、 Fe_2O_3 含有量は、好ましくは 0.1% 以下、0.08% 以下、0.05% 以下、0.03% 以下、0.01% 以下、特に 0.005% 以下である。

[0080] 清澄剤として、F、Cl、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 SO_3 等を 1 種類以上導入してもよい。これらの清澄剤の合計含有量及び個別含有量は、好ましくは 5% 以下、1% 以下、0.5% 以下、特に 0.3% 以下である。なお、Cl は清澄剤として加えない場合でも、バッチ原料に含まれる不純物としてガラス中に含まれ得る。Cl の含有量が多過ぎると、ガラスを加熱加工する際に白色の欠陥を生じ易くなる。よって、Cl の含有量は、好ましくは 0.1% 以下、0.05% 以下、0.01% 以下、0.005% 以下、特に 0.04% 以下である。

[0081] 化学的耐久性、高温粘度等の改良のために、 P_2O_5 、 Cr_2O_3 、 PbO 、 La_2O_3 、 WO_3 、 Nb_2O_3 、 Y_2O_3 等をそれぞれ 3% 以下、2% 以下、1% 以下、1% 未満、0.5% 以下で導入してもよい。

[0082] 不純物として、 H_2 、 CO_2 、CO、 H_2O 、He、Ne、Ar、 N_2 等の成分をそれぞれ 0.1% まで導入してもよい。また Pt、Rh、Au 等の貴金属元素の混入量はそれぞれ 500 ppm 以下、更には 300 ppm 以下であることが好ましい。

[0083] 本発明の医薬品容器用ガラスにおいて、ISO 720 に準じた耐加水分解性試験（アセトン洗浄）におけるクラスは、少なくとも HGA 2 であることが好ましく、特に HGA 1 であることが好ましい。

[0084] また、ISO 720 に準じた耐加水分解性試験（アセトン洗浄）による Na_2O 換算のアルカリ溶出量は、好ましくは 527 $\mu g/g$ 未満、200 $\mu g/g$ 以下、100 $\mu g/g$ 以下、90 $\mu g/g$ 以下、80 $\mu g/g$ 以下、70 $\mu g/g$ 以下、62 $\mu g/g$ 未満、60 $\mu g/g$ 以下、57 $\mu g/g$ 以下

、 $55\mu\text{g/g}$ 以下、 $53\mu\text{g/g}$ 以下、特に $50\mu\text{g/g}$ 以下である。アルカリ溶出量が多過ぎると、ガラスをアンプルやバイアルに加工し、薬剤を充填して保存した際に、ガラスから溶出したアルカリ成分によって薬剤成分が変質する虞がある。

[0085] また、ISO 695 に準じた試験による耐アルカリ性は、少なくともクラス 2 であることが好ましい。ここで、「ISO 695 に準じた耐アルカリ性試験」とは、以下の試験を指す。

(1) 表面を全て鏡面仕上げとした表面積 $A\text{ cm}^2$ (但し、 A は $10\sim 15\text{ cm}^2$ とする) の試料を準備する。始めに前処理として、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を調製する。これに試料を浸し、10 分間マグネチックスターラーで攪拌する。試料を取り出し、精製水による 2 分間の超音波洗浄を 3 回行い、エタノールによる 1 分間の超音波洗浄を 2 回行う。

(2) その後、試料を 110°C のオーブン中で 1 時間乾燥させ、デシケータ内で 30 分間放冷する。

(3) 試料の質量 m_1 を精度 $\pm 0.1\text{ mg}$ まで測定し、記録する。

(4) 水酸化ナトリウム水溶液 (1 mol/L) と炭酸ナトリウム水溶液 (0.5 mol/L) を体積比で 1 : 1 になるように混合した溶液 800 mL を調製する。この溶液をステンレス製の容器に入れてマントルヒーターにて沸騰させる。次に、白金線で吊るした試料を投入して 3 時間保持した後、試料を取り出し、精製水による 2 分間の超音波洗浄を 3 回行い、エタノールによる 1 分間の超音波洗浄を 2 回行う。その後、試料を 110°C のオーブン中で 1 時間乾燥させ、デシケータ内で 30 分間放冷する。

(5) 試料の質量 m_2 を精度 $\pm 0.1\text{ mg}$ まで測定し、記録する。

(6) 沸騰アルカリ溶液に投入する前後の質量 m_1 、 m_2 (mg) と試料の表面積 A (cm^2) から、以下の算出式によって単位面積あたりの質量減少量を算出し、耐アルカリ性試験の測定値とする。

$$(\text{単位面積あたりの質量減少量}) = 100 \times (m_1 - m_2)$$

／A

[0086] なお、「ISO 695に準じた試験による耐アルカリ性がクラス2」とは、上記により求めた単位面積あたりの質量減少量が 175 mg/dm^2 以下であることを意味する。なお、上記により求めた単位面積あたりの質量減少量が 75 mg/dm^2 以下であれば、「ISO 695に準じた試験による耐アルカリ性がクラス1」となる。本発明の医薬品容器用ガラスは、単位面積あたりの質量減少量が、好ましくは 130 mg/dm^2 以下、特に 75 mg/dm^2 以下である。

[0087] デラミネーションは、pHが中性付近であっても強アルカリ性溶液のような挙動を示す溶液（例えば、クエン酸、リン酸緩衝液等）を用いた薬剤をガラス容器に充填、保存した際に生じることが多い。ISO 695に準じた試験により求めた単位面積あたりの質量減少量が 175 mg/dm^2 より大きくなると、デラミネーションが生じる可能性が高くなる。よって、本発明の医薬品容器用ガラスにおいて、上記単位面積あたりの質量減少量は、好ましくは 130 mg/dm^2 以下、特に 75 mg/dm^2 以下である。

[0088] YBB・BR>00342004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 1.5 mg/dm^2 以下、特に 0.7 mg/dm^2 以下である。この質量減少量が多くなると、アンプル、バイアル等の医薬品容器を作製した後、薬液を充填、保存した際に、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虞がある。

[0089] 「YBB 00342004に準じた耐酸性試験」とは、以下の試験を指す。

(1) 表面を全て鏡面仕上げとした表面積 $A\text{ cm}^2$ （但し、 A は $100\pm 5\text{ cm}^2$ とする）の試料を準備する。始めに前処理として、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を調製する。この溶液に試料を浸し、10分間マグネチックスターラーで攪拌する。試料を取り出し、精製水による2分間の超音波洗浄を3回行い、エタノールによる1分間の超音波洗浄を2回行う。

(2) その後、試料を110℃のオーブン中で1時間乾燥させ、デシケータ内で30分間放冷する。

(3) 試料の質量 m_1 を精度 ± 0.1 mgまで測定し、記録する。

(4) 塩酸溶液(6 mol/L)を800 mL用意する。この塩酸溶液をシリカガラス製の容器に入れて、電熱器にて沸騰させる。白金線で吊るした試料を投入して6時間保持する。試料を取り出し、精製水による2分間の超音波洗浄を3回行い、エタノールによる1分間の超音波洗浄を2回行う。その後、試料を110℃のオーブン中で1時間乾燥させ、デシケータ内で30分間放冷する。

(5) 試料の質量 m_2 を精度 ± 0.1 mgまで測定し、記録する。

(6) 沸騰酸溶液に投入する前後の質量 m_1 、 m_2 (mg)と試料の表面積 A (cm²)から、以下の算出式によって単位面積あたりの質量減少量の半分を算出し、耐酸性試験の測定値とする。

$$(\text{単位面積あたりの質量減少量}) = 1/2 \times 100 \times (m_1 - m_2) / A$$

[0090] 本発明の医薬品容器用ガラスにおいて、作業点は、好ましくは1350℃以下、1300℃以下、1260℃以下、特に1250℃以下である。作業点が高くなると、ガラス管をアンプル又はバイアルに加工する際の加工温度がより高温になり、ガラスに含まれるアルカリ成分の揮発が著しく増加する。揮発したアルカリ成分はガラス管内壁に付着し、その状態のガラス管がガラス容器へと加工される。そのようなガラス容器は薬剤を充填、保存した際に薬剤を変質させる原因となる。また、ホウ素を多く含むガラスの場合、作業点が高温になると、ホウ素の揮発量が増加して、それがデラミネーションの原因になり得る。

[0091] 本発明の医薬品容器用ガラスは、化学強化処理(イオン交換処理)に供することにより、その表面に圧縮応力層を形成することが可能である。本発明の医薬品容器用ガラスは、475℃のKNO₃熔融塩中に7時間浸漬して化学強化処理を行った際に形成される圧縮応力層の圧縮応力値が、100 MPa

以上になることが好ましく、200MPa以上になることが更に好ましく、特に300MPa以上になることが特に好ましい。また475℃のKNO₃熔融塩中に7時間浸漬して化学強化処理を行った際に形成される圧縮応力層の応力深さは、10μm以上になることが好ましく、20μm以上になることが更に好ましく、30μm以上になることが特に好ましい。

[0092] なお、圧縮応力層の圧縮応力値と応力深さは次のようにして測定することができる。まず試料の両表面に鏡面研磨を施した後、475℃のKNO₃熔融塩中に7時間浸漬して化学強化処理を行う。続いて試料の表面を洗浄し、表面応力計（株式会社折原製作所製FSM-6000）を用いて観察される干渉縞の本数とその間隔から圧縮応力値と応力深さを算出する。算出にあたり、試料の屈折率を1.50、光弾性定数を29.5[(nm/cm)/MPa]とする。なお、化学強化処理前後では、ガラス表層におけるガラス組成が微視的に異なるものの、ガラス全体として見た場合、ガラス組成は実質的に相違しない。

[0093] 次に、本発明の医薬品容器用ガラス管を製造する方法をダンナー法で説明する。

[0094] まずガラス原料を所定のガラス組成になるように調合してバッチを作製する。次に、このバッチを1550～1700℃の熔融窯に連続投入して熔融、清澄を行った後、得られた熔融ガラスを回転する耐火物に巻きつけながら、耐火物の先端部から空気を吹き出しつつ、耐火物の先端部からガラスを管状に引出す。

[0095] 続いて、引き出した管状ガラスを所定の長さに切断することでガラス管を得る。このようにして得られたガラス管はバイアル、アンプル等の医薬品容器の製造に供される。

[0096] なお、本発明の医薬品容器用ガラス管は、ダンナー法に限らず、他の方法（例えば、ペロー法、ダウンドロー法）で製造してもよい。

[0097] 次に、本発明の医薬品容器を製造する方法を説明する。以下、ガラス管を縦式加工方法で加工して、医薬品容器を製造方法で説明するが、この方法は

一例である。

[0098] まずガラス管を用意した上で、ガラス管を垂直に立てた状態で、バーナーによりガラス管の一方側の端部を加熱し、成形具を用いて肩部及び口部を形成する。次に、バーナーでガラス管の肩部より上方の部分を加熱して溶断する。続いて、溶断した部分をバーナーで加熱成形して底部を形成して、医薬品容器を得る。

[0099] なお、ガラス管側の溶断した部分は、バーナーで加熱することにより開口させて、次の医薬品容器の製造に供される。このような加工を繰り返すことにより、ガラス管から複数の医薬品容器を得ることができる。

[0100] 必要に応じて、アンプル、バイアル等の医薬品容器を、 KNO_3 溶融塩中に浸漬してイオン交換することにより、化学強化された医薬品容器を得ることができる。

[0101] 医薬品容器用ガラス管及び医薬品容器は、その内面及び／又は外面にコーティングを有していてもよい。コーティングは、例えば、フッ素、シリコン、界面活性剤等の無機コーティング、有機コーティングが挙げられる。

実施例

[0102] 以下、実施例に基づいて、本発明を説明する。なお、以下の実施例は、単なる例示であり、本発明を何ら限定するものではない。

[0103] 表1～6は本発明の実施例（試料No. 1～69）を示している。なお、表中の「 R_2O 」は $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ を意味し、「 $\text{R}'\text{O}$ 」は $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ を意味し、「N. A.」は未測定を意味している。

[0104]

[表1]

[mol%]	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12
SiO ₂	78.7	79.6	80.1	80.5	79.7	78.7	78.7	77.9	82.2	79.6	80.9	82.2
Al ₂ O ₃	6.5	5.9	5.4	5.0	5.0	5.0	4.5	4.5	3.8	4.9	4.6	4.3
B ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1
Li ₂ O	6.1	6.1	6.1	6.1	4.8	4.8	4.8	4.8	6.1	6.1	6.1	6.1
Na ₂ O	4.9	4.9	4.9	4.9	3.6	4.6	4.6	4.6	3.9	5.9	4.9	3.9
K ₂ O	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	3.2	4.0	2.7	2.7	2.7	2.7
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	3.4	3.4	3.4	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	0.0	0.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SnO ₂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Fe ₂ O ₃	0.005	0.007	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.010
LiO ₂	0.007	0.007	0.007	0.007	0.005	0.007	0.005	0.005	0.007	0.009	0.007	0.005
Cl	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +R ₂ O+R'O	99.2	99.2	99.2	99.2	99.2	99.2	99.2	99.2	99.3	99.2	99.2	99.2
R ₂ O	13.7	13.7	13.7	13.7	11.1	12.7	12.6	13.4	12.7	14.7	13.7	12.7
R'O	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	3.4	3.4	3.4	0.0	0.0	0.0	0.0
R ₂ O/Al ₂ O ₃	2.015	2.322	2.537	2.740	2.220	2.420	2.800	2.978	3.342	3.000	2.978	2.953
Li ₂ O/R ₂ O	0.445	0.445	0.445	0.445	0.432	0.397	0.381	0.358	0.480	0.415	0.445	0.480
Li ₂ O/CaO	-	-	-	-	1.412	1.412	1.412	1.412	-	-	-	-
CaO/R'O	-	-	-	-	1.000	1.000	1.000	1.000	-	-	-	-
CaO/(R ₂ O+R'O)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.234	0.219	0.213	0.202	0.000	0.000	0.000	0.000
R'O/(R ₂ O+R'O)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.234	0.219	0.213	0.202	0.000	0.000	0.000	0.000
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	11.574	13.492	14.833	16.100	15.940	15.740	17.489	17.311	21.789	16.245	17.587	19.116
(R ₂ O+R'O-Al ₂ O ₃)/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.051	0.091	0.097	0.102	0.112	0.125	0.138	0.149	0.103	0.116	0.106	0.097
ρ _s [°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
T _a [°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
T _s [°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
作業点(10 ⁻¹⁰ dPa.s)[°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
10 ³⁰ dPa.s[°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
耐加水分解性試験[μg/g]	33.5	37.5	39.4	45.0	45.3	56.7	71.3	92.7	49.0	61.1	49.6	42.5
耐薬性試験(DIN12116)[mg/dm ²]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
耐ノルカリ性試験(SO695)[mg/dm ²]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
線膨張係数(20-300°C)	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
液相温度[°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
log η at TL[dPa.s]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

[0105]

[表2]

[mol%]	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20	No.21	No.22	No.23	No.24
SiO ₂	72.8	74.8	77.3	77.8	77.1	79.4	77.6	77.6	77.3	77.3	77.8	73.8
Al ₂ O ₃	12.5	11.5	9.0	8.5	6.0	6.0	6.0	6.0	6.2	6.1	6.0	6.0
Bi ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Li ₂ O	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.2	6.1	6.3	6.1	6.1	6.1
Na ₂ O	5.1	4.1	4.1	4.1	5.9	5.9	5.8	5.9	5.8	4.9	5.8	5.9
K ₂ O	2.7	2.7	2.7	2.7	1.9	1.9	1.5	1.5	1.5	1.9	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	0.0	1.5
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	2.4	0.0	2.3	2.3	2.3	3.1	3.3	3.0
SrO	0.0	0.0	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	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SnO ₂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃	0.007	0.007	0.007	0.007	N.A.	N.A.	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.006
TiO ₂	0.007	0.007	0.007	0.007	N.A.	N.A.	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
Cl	0.004	0.004	0.004	0.004	N.A.	N.A.	0.014	0.016	0.016	0.014	0.014	0.016
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +R ₂ O+R'O	99.2	99.2	99.2	99.2	99.4	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	99.3	99.3
R ₂ O	13.9	12.9	12.9	12.9	13.9	13.9	13.5	13.5	13.6	12.9	11.9	12.0
R'O	0.0	0.0	0.0	0.0	2.4	0.0	2.3	2.3	2.3	3.1	3.3	4.5
R ₂ O/Al ₂ O ₃	1.112	1.122	1.433	1.518	2.317	2.317	2.250	2.250	2.194	2.115	1.983	2.000
Li ₂ O/R ₂ O	0.439	0.473	0.473	0.473	0.439	0.438	0.459	0.452	0.463	0.473	0.513	0.508
Li ₂ O/CaO	-	-	-	-	2.542	-	2.696	2.652	2.739	1.968	1.694	2.033
CaO/R'O	-	-	-	-	1.000	-	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
CaO/(R ₂ O+R'O)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.147	0.000	0.146	0.146	0.145	0.194	0.232	0.182
R'O/(R ₂ O+R'O)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.147	0.000	0.146	0.146	0.145	0.194	0.232	0.273
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5.824	6.504	8.589	9.153	12.850	13.233	12.933	12.933	12.469	12.672	12.967	12.800
(R ₂ O+R'O-Al ₂ O ₃)/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.016	0.016	0.045	0.051	0.124	0.093	0.117	0.117	0.116	0.119	0.113	0.127
T _g [°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	479	479	479	487	499	494
T _a [°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	524	523	524	532	544	539
T _s [°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	759	758	758	767	779	777
作業点(10 ⁴ Pa.s)[°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1176	1219	1178	1180	1178	1186	1195	1197
10 ³ Pa.s[°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1406	1464	1411	1411	1410	1418	1425	1422
耐加水分解性試験[μg/g]	40.6	36.0	33.8	31.3	58.9	39.4	55.2	57.0	54.6	54.7	53.1	55.2
耐酸性試験(DIN12-16)[mg/dm ²]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
耐ノルカリ性試験(SO695)[mg/dm ²]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
熱膨張係数(20-300°C)	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
液相温度[°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
log η at T _L [dPa.s]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

[0106]

[表3]

[mol%]	No.25	No.26	No.27	No.28	No.29	No.30	No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.36
SiO ₂	/5.8	/7.3	/8.8	/5.3	/5.9	/6.4	/5.0	/5.6	/6.0	/5.5	/4.8	/6.0
Al ₂ O ₃	7.0	5.5	4.0	6.5	9.1	8.6	8.1	8.5	8.5	8.5	8.6	8.7
B ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Li ₂ O	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
Na ₂ O	5.9	5.9	5.9	5.8	5.8	5.8	5.8	5.6	5.8	5.8	5.5	5.8
K ₂ O	1.9	1.9	1.9	1.9	2.5	2.5	3.4	3.4	2.5	2.5	2.5	2.7
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	2.6	2.6	2.6	3.7	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	0.0	0.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.5	2.0	0.5
SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃	N.A.	N.A.	N.A.	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005
HfO ₂	N.A.	N.A.	N.A.	0.011	0.011	0.011	0.010	0.011	0.012	0.014	0.015	0.011
Cl	N.A.	N.A.	N.A.	0.012	0.020	0.020	0.018	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +R ₂ O+R' ₂ O	99.3	99.3	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	98.9	98.4	97.8	99.3
R ₂ O	13.9	13.9	13.9	13.8	14.4	14.4	15.3	15.3	14.4	14.4	14.4	14.6
R'O	2.6	2.6	2.6	3.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
R ₂ O/Al ₂ O ₃	1.986	2.527	3.475	2.123	1.582	1.674	1.681	1.800	1.694	1.694	1.674	1.678
Li ₂ O/R ₂ O	0.439	0.439	0.439	0.442	0.424	0.424	0.399	0.399	0.424	0.424	0.424	0.418
Li ₂ O/CaO	2.346	2.346	2.346	1.649	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO/R'O	1.000	1.000	1.000	1.000	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO/(R ₂ O+R'O)	0.158	0.158	0.158	0.211	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
R'O/(R ₂ O+R'O)	0.158	0.158	0.158	0.211	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10.829	14.055	19.700	11.585	8.341	8.884	8.242	8.894	8.941	8.882	8.638	8.736
(R ₂ O+R'O-Al ₂ O ₃)/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.115	0.133	0.151	0.134	0.062	0.068	0.074	0.061	0.070	0.070	0.070	0.070
T _g [°C]	N.A.	N.A.	N.A.	485	496	490	485	481	500	511	522	458
T _a [°C]	N.A.	N.A.	N.A.	528	545	538	533	533	549	560	572	536
T _s [°C]	N.A.	N.A.	N.A.	753	806	795	784	777	808	822	836	792
作業点(10 ⁴ dPa.s)[°C]	N.A.	N.A.	N.A.	1169	1272	1259	1243	1230	1267	1269	1276	1263
10 ³ dPa.s[°C]	N.A.	N.A.	N.A.	1381	1521	1508	1490	1474	1510	1506	1506	1502
耐加水分解性試験[μg/g]	57.8	69.8	102.9	63.9	36.9	35.3	37.8	39.1	37.8	40.0	41.9	37.5
耐酸性試験(JIN12116)[mg/dm ²]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
耐アルカリ性試験(SO695)[mg/dm ²]	N.A.	N.A.	N.A.	47	N.A.	55	N.A.	N.A.	42	37	35	49
線熱膨張係数(20-300°C)	N.A.	N.A.	N.A.	72.2	70.6	70.9	75.6	75.4	70.4	70.2	70.0	72.0
液相温度[°C]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	804
log η at 1L[dPa.s]	N.A.	N.A.	N.A.	5.5	6.8	6.9	N.A.	N.A.	7.4	7.1	7.3	7.5

[0107]

[表4]

[mol%]	No.37	No.38	No.39	No.40	No.41	No.42	No.43	No.44	No.45	No.46	No.47	No.48
SiO ₂	73.9	73.9	73.9	73.9	73.9	77.9	77.8	77.9	76.9	76.8	76.9	76.8
Al ₂ O ₃	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.3
B ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Li ₂ O	8.1	6.1	4.1	6.1	4.1	6.1	4.1	2.1	3.1	4.1	4.6	5.1
Na ₂ O	3.8	5.8	7.8	3.8	5.8	1.8	3.8	5.8	5.7	4.8	4.3	3.8
K ₂ O	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.6	3.7	3.7	3.7	3.7
SrO	0.0	0.0	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	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SrO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.005	0.005	0.005	0.005	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
H ₂ O	0.010	0.010	0.010	0.010	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
Cl	0.014	0.019	0.025	0.014	0.016	0.007	0.013	0.016	0.018	0.016	0.016	0.014
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +R ₂ O+R'O	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.3	99.3	99.3	99.3	99.4	99.4
R ₂ O	14.6	14.6	14.6	12.6	12.6	10.6	10.6	10.6	11.5	11.6	11.6	11.6
R'O	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.6	3.7	3.7	3.7	3.7
R ₂ O/Al ₂ O ₃	2.028	2.028	2.028	1.750	1.750	1.472	1.472	1.472	1.597	1.611	1.611	1.589
Li ₂ O/R ₂ O	0.555	0.418	0.281	0.484	0.325	0.575	0.387	0.198	0.270	0.353	0.397	0.440
Li ₂ O/CaO	2.189	1.649	1.108	1.649	1.108	1.649	1.108	0.583	0.838	1.108	1.243	1.378
CaO/R'O	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
CaO/(R ₂ O+R'O)	0.202	0.202	0.202	0.227	0.227	0.259	0.259	0.254	0.243	0.242	0.242	0.242
R'O/(R ₂ O+R'O)	0.202	0.202	0.202	0.227	0.227	0.259	0.259	0.254	0.243	0.242	0.242	0.242
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10.264	10.264	10.264	10.542	10.542	10.819	10.806	10.819	10.681	10.681	10.681	10.521
(R ₂ O+R'O-Al ₂ O ₃)/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.137	0.137	0.137	0.110	0.110	0.083	0.084	0.082	0.095	0.096	0.096	0.095
P _s [°C]	480	483	489	501	508	528	533	546	524	518	517	515
T _a [°C]	523	526	533	547	553	576	583	597	572	566	564	562
T _s [°C]	744	748	757	786	796	833	845	863	828	820	817	814
作業点(10 ⁻⁶ dPa.s)[°C]	1141	1153	1166	1211	1225	1283	1300	1321	1273	1264	1250	1258
10 ⁻⁵ dPa.s[°C]	1361	1374	1380	1442	1458	1522	1541	1563	1511	1504	1498	1494
耐加水分解性試験[μg/g]	62.0	63.9	65.8	43.4	47.7	32.6	31.3	35.3	41.2	41.2	41.2	41.5
耐酸性試験(DIN 2116)[mg/dm ²]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
耐アルカリ性試験(ISO695)[mg/dm ²]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
線熱膨張係数(20-300°C)	72.4	76.1	79.3	67.7	71.6	58.0	62.6	66.6	69.9	67.0	66.1	65.0
液相温度[°C]	919	914	925	964	982	982	1025	1046	1020	999	1017	995
log η at 1L[dPa.s]	5.6	5.7	5.7	5.7	5.6	6.0	5.8	5.7	5.6	5.7	5.5	5.7

[0108]

[表5]

[mol%]	No.49	No.50	No.51	No.52	No.53	No.54	No.55	No.56	No.57	No.58	No.59	No.60
SiO ₂	76.8	76.7	75.9	75.7	77.0	78.5	80.0	77.6	78.3	79.1	79.8	78.6
Al ₂ O ₃	7.2	7.3	7.2	7.3	6.0	5.5	5.0	7.0	6.8	8.5	6.3	6.0
Si ₃ O ₅	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Li ₂ O	6.1	7.1	5.1	7.1	8.1	7.1	5.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
Na ₂ O	2.9	1.9	4.8	2.9	1.9	1.9	1.9	5.9	3.4	4.9	4.4	5.9
K ₂ O	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	3.7	3.7	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	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	0.0	0.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe ₂ O ₃	0.005	0.005	0.005	0.005	N.A.	N.A.	N.A.	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005
TiO ₂	0.010	0.010	0.010	0.010	N.A.	N.A.	N.A.	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
Cl	0.011	0.009	0.016	0.011	N.A.	N.A.	N.A.	0.018	0.018	0.016	0.016	0.018
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +R ₂ O+R ₂ O	99.4	99.4	99.4	99.4	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3	99.3
R ₂ O	11.7	11.7	12.6	12.7	12.7	11.7	10.7	14.7	14.2	13.7	13.2	14.7
R ₂ O	3.7	3.7	3.7	3.7	3.6	3.6	3.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
R ₂ O/Al ₂ O ₃	1.625	1.603	1.750	1.740	2.117	2.127	2.140	2.100	2.088	2.108	2.095	2.450
Li ₂ O/R ₂ O	0.521	0.607	0.405	0.569	0.638	0.607	0.570	0.415	0.430	0.445	0.482	0.415
Li ₂ O/CaO	1.649	1.919	1.378	1.919	2.250	1.972	1.694					
CaO/R ₂ O	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	-	-	-	-	-
CaO/(R ₂ O+R ₂ O)	0.240	0.240	0.227	0.226	0.221	0.235	0.252	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
R ₂ O/(R ₂ O+R ₂ O)	0.240	0.240	0.227	0.226	0.221	0.235	0.252	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10.667	10.507	10.542	10.370	12.833	14.273	16.000	11.088	11.515	12.169	12.667	13.100
(R ₂ O+R ₂ O-Al ₂ O ₃)/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.098	0.096	0.110	0.110	0.124	0.117	0.109	0.091	0.087	0.084	0.080	0.103
ρ ₂₅ [°C]	513	512	503	500	N.A.	N.A.	N.A.	477	478	481	485	469
Ta[°C]	560	559	549	545	N.A.	N.A.	N.A.	525	527	530	534	517
Ts[°C]	810	807	790	784	N.A.	N.A.	N.A.	775	780	787	797	763
作業点(10 ⁴ dPa.s)[°C]	1248	1241	1223	1207	N.A.	N.A.	1258	1225	1230	1246	1257	1206
10 ³ dPa.s[°C]	1484	1476	1455	1437	N.A.	N.A.	1495	1466	1475	1494	1507	1446
前加水分解性試験[μg/g]	40.6	40.7	47.1	45.0	47.1	43.4	38.4	37.8	38.3	34.4	32.9	42.8
耐酸性試験(DIN12116)[mg/dm ²]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.46	N.A.	N.A.
耐アルカリ性試験(SO695)[mg/dm ²]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	52	N.A.	N.A.
線熱膨張係数(20-300°C)	62.9	60.6	69.4	65.2	N.A.	N.A.	N.A.	70.5	59.2	66.7	64.5	70.6
液相温度[°C]	980	960	995	955	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	800	846	N.A.
log η at 1[dPa.s]	5.7	5.8	5.5	5.7	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	7.4	7.0	N.A.

[0109]

[表6]

[mol%]	No.61	No.62	No.63	No.64	No.65	No.66	No.67	No.68	No.69
SiO ₂	79.2	80.1	81.0	81.5	82.3	79.1	79.9	81.9	84.0
Al ₂ O ₃	5.8	5.5	5.3	5.0	4.8	5.3	5.0	4.0	3.5
B ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Li ₂ O	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	4.8	4.8	6.1	6.1
Na ₂ O	5.5	4.9	4.3	4.1	3.5	2.7	2.7	4.7	3.1
K ₂ O	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	3.9	3.6	2.7	2.7
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	3.4	0.0	0.0
SrO	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	0.0
ZrO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SnO ₂	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.005	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004
TiO ₂	0.011	0.011	0.011	0.012	0.012	0.011	0.011	0.012	0.011
Cl	0.018	0.016	0.014	0.007	0.005	0.005	0.005	0.007	0.005
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +R ₂ O+R'O	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
R ₂ O	14.3	13.7	13.1	12.9	12.3	11.4	11.1	13.5	11.9
R'O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	3.4	0.0	0.0
R ₂ O/Al ₂ O ₃	2.466	2.491	2.472	2.580	2.563	2.151	2.220	3.375	3.400
Li ₂ O/R ₂ O	0.427	0.445	0.466	0.473	0.496	0.421	0.432	0.452	0.513
Li ₂ O/CaO	-	-	-	-	-	1.333	1.412	-	-
CaO/R'O	-	-	-	-	-	1.000	1.000	-	-
CaO/(R ₂ O+R'O)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.240	0.234	0.000	0.000
R'O/(R ₂ O+R'O)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.240	0.234	0.000	0.000
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	13.655	14.564	15.283	16.300	17.146	14.925	15.980	20.475	24.000
(R ₂ O+R'O-Al ₂ O ₃)/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.100	0.096	0.090	0.091	0.086	0.115	0.112	0.111	0.096
Ps[°C]	470	472	478	477	482	510	509	464	478
Ta[°C]	518	521	527	527	533	557	557	513	529
Ts[°C]	767	773	788	788	801	812	814	765	796
作業点(10 ^{4.0} dPa.s)[°C]	1210	1228	1240	1239	1257	1252	1261	1202	1247
10 ^{3.0} dPa.s[°C]	1452	1469	1488	1488	1507	1485	1498	1440	1493
耐加水分解性試験[μg/g]	42.8	39.1	34.4	36.0	32.2	49.0	46.2	58.9	40.6
耐酸性試験(DIN12116)[mg/dm ²]	N.A.	0.59	N.A.	N.A.	N.A.	0.26	0.36	0.27	N.A.
耐アルカリ性試験(ISO695)[mg/dm ²]	N.A.	54	N.A.	N.A.	N.A.	48	47	52	N.A.
線熱膨張係数(20-300°C)	69.6	64.0	66.7	63.0	60.2	64.3	62.6	65.9	58.3
液相温度[°C]	843	887	977	1002	N.A.	986	977	N.A.	N.A.
log η at TL[dPa.s]	6.7	6.3	5.7	5.5	N.A.	5.8	5.9	N.A.	N.A.

[0110] 各試料は以下のようにして調製した。まず表中に示すガラス組成となるように550gのバッチを調合し、白金坩堝を用いて1550°Cで2.5時間溶融した。なお、試料の均質性を高めるため、溶融過程で2回の攪拌を行った。更に溶融ガラスの均質性を高めるため、溶融ガラスを水砕、乾燥した上で、再度、白金坩堝を用いて1550°Cで1時間溶融し、1回の攪拌を行っ

た後、ガラス中の泡を減らすため、1600℃で2時間熔融した。その後、熔融ガラスを流し出し、インゴットを作製し、測定に必要な形状に加工して各種評価に供した。結果を表中に示す。

[0111] 歪点 P_s は、ASTM C336に準拠したファイバー延伸法で求めたものである。徐冷点 T_a 及び軟化点 T_s は、ASTM C388に準拠したファイバー延伸法で求めたものである。

[0112] 作業点（ガラスの粘度が $10^{4.0}$ dPa·sになる温度）及びガラスの粘度が $10^{3.0}$ dPa·sになる温度は、白金球引き上げ法で求めたものである。

[0113] 耐加水分解性試験はISO720に準じた耐加水分解性試験（アセトン洗浄）で行ったものである。なお、詳細な試験手順は上記の通りである。

[0114] 耐酸性は、YBB00342004に準じた耐酸性試験により評価し、耐アルカリ性はISO695に準じた試験により評価したものである。

[0115] 線熱膨張係数は、約5mmφ×20mmのロッド状に成形したガラスを測定試料とし、ディラートメーターにより、20～300℃の温度範囲で測定したものである。

[0116] 液相温度は、約120×20×10mmの白金ボートに粉碎したガラスを充填し、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特定したものである。

[0117] 液相粘度 $\log \eta$ at TL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たものである。

[0118] 表から明らかなように、試料No. 1～69は、ガラス組成中の B_2O_3 の含有量が少なく、作業温度が1321℃以下であり、耐加水分解性試験によるアルカリ溶出量が $102.9 \mu\text{g/g}$ 以下であった。

[0119] 図1は、各種ガラスのモル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO - Al_2O_3) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ を横軸、耐加水分解性試験のデータを縦軸にプロットしたグラフである。図1から分かるように

、モル比 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ と耐加水分解性は相関関係があり、モル比 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ が小さくなると、耐加水分解性が良好になることが分かる。なお、図2は、図1について、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ の含有の有無を異なるプロットで示したグラフである。図3は、図1に示すデータの内、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ を含まないガラスのデータを抜き出して示したグラフである。図4は、図1に示すデータの内、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ を含むガラスのデータを抜き出して示したグラフである。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明の医薬品容器用ガラスは、アンプル、バイアル、プレフィルドシリンジ、カートリッジ等の医薬品容器を製造するための医薬品用ガラスとして好適であり、また経口剤用医薬品の医薬品容器や飲料用瓶にも応用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 70~85%、 Al_2O_3 3~13%、 B_2O_3 0~5%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0.1~18%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 0~10%を含有し、モル比 $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ の値が1以上、モル比 $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ の値が0.2以下であることを特徴とする医薬品容器用ガラス。
- [請求項2] Li_2O の含有量が0~8.1モル%、 Na_2O の含有量が0.1~8モル%、 K_2O の含有量が0.01~5モル%であることを特徴とする請求項1に記載の医薬品容器用ガラス。
- [請求項3] $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ の含有量が0~5モル%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の医薬品容器用ガラス。
- [請求項4] MgO の含有量が0~1.5モル%、 CaO の含有量が0~4モル%、 SrO の含有量が0~0.3モル%、 BaO の含有量が0~0.3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品容器用ガラス。
- [請求項5] モル比 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ が0.6以下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品容器用ガラス。
- [請求項6] モル比 $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ が2以上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品容器用ガラス。
- [請求項7] モル比 $\text{CaO}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})$ が0.018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品容器用ガラス。
- [請求項8] CaO を含み、モル比 $\text{Li}_2\text{O}/\text{CaO}$ が3.1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品容器用ガラス。
- [請求項9] $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{CaO}$

+ SrO + BaOの含有量が90モル%以上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品容器用ガラス。

[請求項10] B_2O_3 の含有量が0.01～1モル%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品容器用ガラス。

[請求項11] ZrO_2 の含有量が0～2モル%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品容器用ガラス。

[請求項12] ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 70～85%、 Al_2O_3 3～10%、 B_2O_3 0～5%、 $Li_2O + Na_2O + K_2O$ 0.1～13.9%未満、 $MgO + CaO + SrO + BaO$ 0～10%を含有し、モル比 $Li_2O / (Li_2O + Na_2O + K_2O)$ が0.5以下、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ が2.0以上、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO - Al_2O_3) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ が0.156以下、モル比 $CaO / (Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO)$ が0.018未満であることを特徴とする医薬品容器用ガラス。

[請求項13] ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 70～85%、 Al_2O_3 3～10%、 B_2O_3 0～5%、 $Li_2O + Na_2O + K_2O$ 0.1～13.9%未満を含有し、CaOを含み、モル比 $Li_2O / (Li_2O + Na_2O + K_2O)$ が0.5以下、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O) / Al_2O_3$ が2.0以上、モル比 $(Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO - Al_2O_3) / (SiO_2 + Al_2O_3)$ が0.156以下、モル比 Li_2O / CaO が3.1以下であることを特徴とする医薬品容器用ガラス。

[請求項14] モル比 $(MgO + CaO + SrO + BaO) / (Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO)$ が0.06以下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品容器用ガラス。

[請求項15] ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 75~85%、 Al_2O_3 3~13%、 B_2O_3 0~4%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0.11~16%、 Na_2O 0.1~15%、 K_2O 0.01~5%を含有し、モル比 $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ が2以上、モル比 $(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})$ が0.06以下、モル比 $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ が0.2以下であることを特徴とする医薬品容器用ガラス。

[請求項16] モル比 $\text{CaO}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})$ が0.5以上であることを特徴とする請求項1~15の何れかに記載の医薬品容器用ガラス。

[請求項17] ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 70~85%、 Al_2O_3 3~13%、 B_2O_3 0~5%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0.1~16%、 Na_2O 0.1~15%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 0.1~5%を含有し、モル比 $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ が2以上、モル比 $\text{CaO}/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO})$ が0.5以上、モル比 $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ が0.2以下であることを特徴とする医薬品容器用ガラス。

[請求項18] モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が10以上であることを特徴とする請求項1~17の何れかに記載の医薬品容器用ガラス。

[請求項19] ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 70~85%、 Al_2O_3 3~13%、 B_2O_3 0~5%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0.21~16%、 Li_2O 0.1~10%、 Na_2O 0.1~15%、 K_2O 0.01~5%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 0~6%を含有し、モル比 $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1以上、モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が13.2より大きく、モル比 (

$$\frac{Li_2O + Na_2O + K_2O + MgO + CaO + SrO + BaO - Al_2O_3}{(SiO_2 + Al_2O_3)}$$
が0.155未満であることを特徴とする医薬品容器用ガラス。

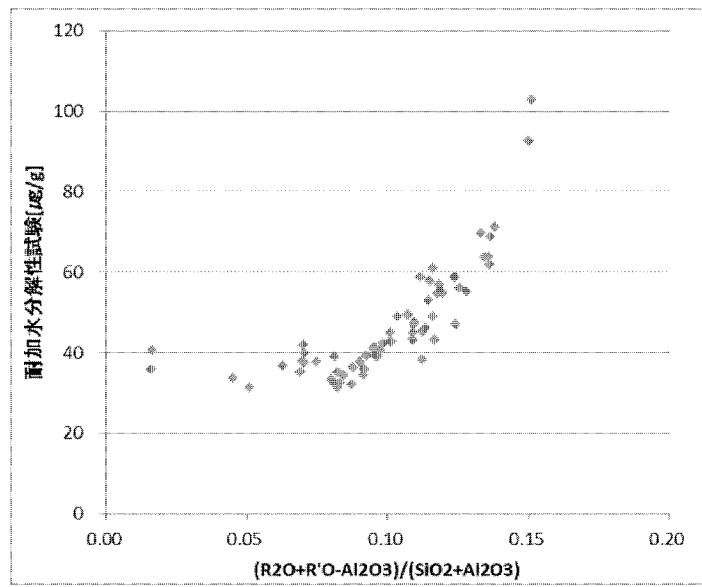
[請求項20] ISO720に準じた耐加水分解性試験（アセトン洗浄）におけるクラスが、少なくともHGA1であることを特徴とする請求項1～19の何れかに記載の医薬品容器用ガラス。

[請求項21] 作業点が1300℃以下であることを特徴とする請求項1～20の何れかに記載の医薬品容器用ガラス。

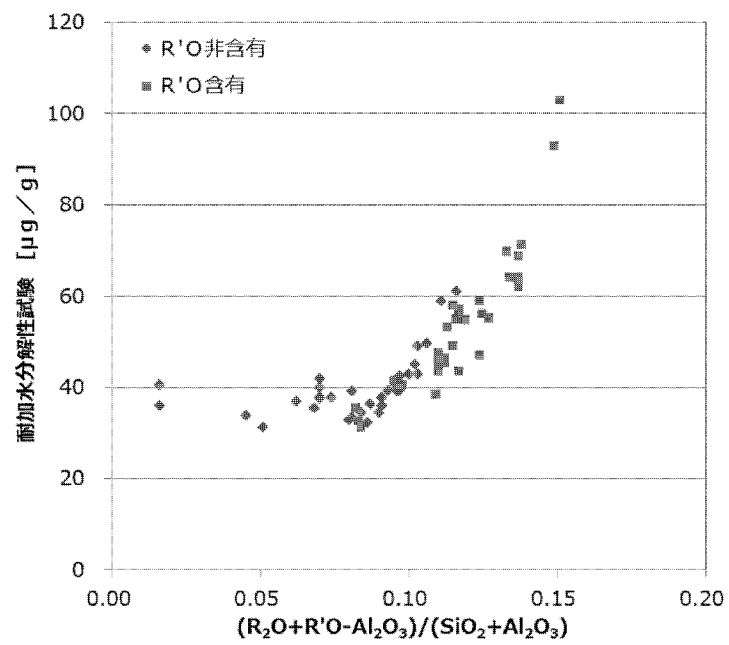
[請求項22] 請求項1～21の何れかに記載の医薬品容器用ガラスからなることを特徴とする医薬品容器用ガラス管。

[請求項23] 請求項1～21の何れかに記載の医薬品容器用ガラスからなることを特徴とする医薬品容器。

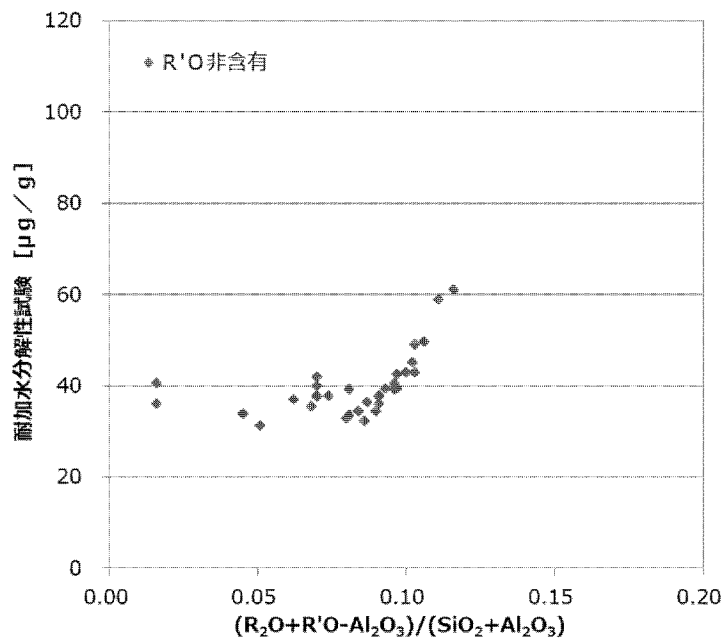
[図1]



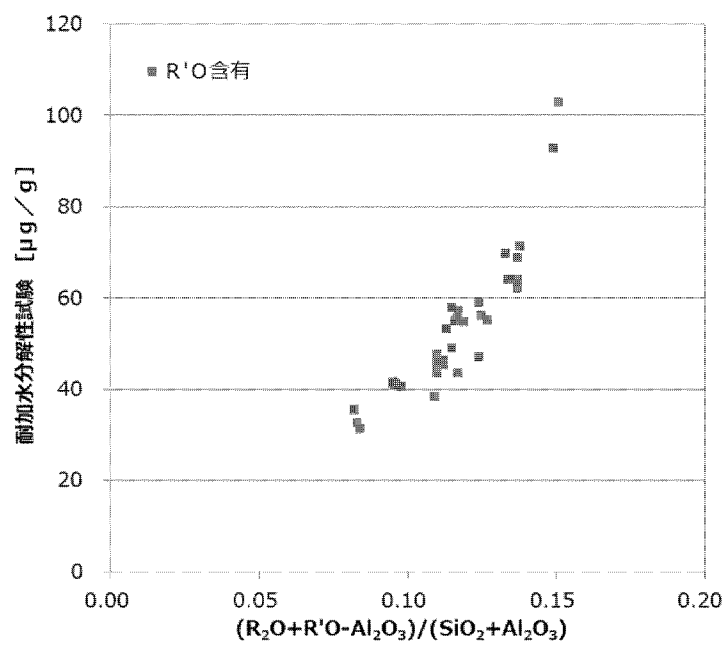
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/015340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C03C3/083(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, A61J1/05(2006.01)i FI: C03C3/091, C03C3/093, C03C3/083, C03C3/085, C03C3/087, A61J1/05311 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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 2017-36202 A (SCHOTT AG) 16 February 2017 (2017-02-16), paragraphs [0018], [0031], examples A1-A4, A7	1-9, 11-23
X	JP 2015-13793 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 22 January 2015 (2015-01-22), paragraphs [0009], [0043]-[0045], examples no. 1, 3-20, 22-25, 27-34, 36-40	1-13, 18, 20- 23
X	JP 2014-37343 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 27 February 2014 (2014-02-27), paragraph [0012], examples no. 20-23, 30, 31, 33	1, 3, 5, 7-11, 18, 20-23
A	JP 1-249633 A (TOSHIBA GLASS CO., LTD.) 04 October 1989 (1989-10-04), conventional example no. 5	1-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 10 June 2021		Date of mailing of the international search report 22 June 2021
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/015340

JP 2017-36202 A	16 February 2017	US 2017/0029319 A1 paragraphs [0020], [0033], examples A1-A4, A7 EP 3124447 A1
JP 2015-13793 A	22 January 2015	US 2016/0107924 A1 paragraphs [0009], [0055]-[0057], example no. 1, 3-20, 22-25, 27-34, 36-40 WO 2014/196655 A1
JP 2014-37343 A	27 February 2014	US 2015/0246846 A1 paragraph [0015], example no. 20-23, 30, 31, 33 WO 2014/014003 A1 EP 2876092 A1
JP 1-249633 A	04 October 1989	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 3/083(2006.01)i; C03C 3/085(2006.01)i; C03C 3/087(2006.01)i; C03C 3/091(2006.01)i; C03C 3/093(2006.01)i; A61J 1/05(2006.01)i FI: C03C3/091; C03C3/093; C03C3/083; C03C3/085; C03C3/087; A61J1/05 311		
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）） 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 2017-36202 A (ショット アクチエンゲゼルシャフト) 16.02.2017 (2017-02-16) [0018], [0031], 実施例A1-A4, A7	1-9, 11-23
X	JP 2015-13793 A (日本電気硝子株式会社) 22.01.2015 (2015-01-22) [0009], [0043]-[0045], 実施例No. 1, 3-20, 22-25, 27-34, 36-40	1-13, 18, 20-23
X	JP 2014-37343 A (日本電気硝子株式会社) 27.02.2014 (2014-02-27) [0012], 実施例No. 20-23, 30, 31, 33	1, 3, 5, 7-11, 18, 20-23
A	JP 1-249633 A (東芝硝子株式会社) 04.10.1989 (1989-10-04) 従来例No. 5	1-23
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 10.06.2021	国際調査報告の発送日 22.06.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 松本 瞳 4T 4435 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/015340

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-36202 A	16.02.2017	US 2017/0029319 A1 [0020],[0033], example A1-A4, A7 EP 3124447 A1	
JP 2015-13793 A	22.01.2015	US 2016/0107924 A1 [0009],[0055]-[0057], example No.1, 3-20, 22-25, 27-34, 36-40 WO 2014/196655 A1	
JP 2014-37343 A	27.02.2014	US 2015/0246846 A1 [0015], example No. 20-23, 30, 31, 33 WO 2014/014003 A1 EP 2876092 A1	
JP 1-249633 A	04.10.1989	(ファミリーなし)	