(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
2016 年 10 月 13 日(13.10.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/163426 A1

(51) 国際特許分類:
C03B 32/00 (2006.01) *C03B 23/18* (2006.01)
A61J 1/06 (2006.01) *C03C 3/091* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061309

(22) 国際出願日: 2016 年 4 月 6 日(06.04.2016)

(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 2015-080466 2015 年 4 月 9 日(09.04.2015) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ニプロ株式会社 **(NIPRO CORPORATION)** [JP/JP]; 〒5318510 大阪府大阪市北区本庄西３丁目９番３号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(71) 出願人 (米国についてのみ): 和田　正道 **(WADA, Masamichi)** [JP/JP]; 〒5318510 大阪府大阪市北区本庄西３丁目９番３号　ニプロ株式会社内 Osaka (JP). 石川　篤 **(ISHIKAWA, Atsushi)** [JP/JP]; 〒5318510 大阪府大阪市北区本庄西３丁目９番３号　ニプロ株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 西木　信夫，外 **(NISHIKI, Nobuo** et al.); 〒5400025 大阪府大阪市中央区徳井町１丁目１番１０号エースマンビル５階　朋信国際特許事務所 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

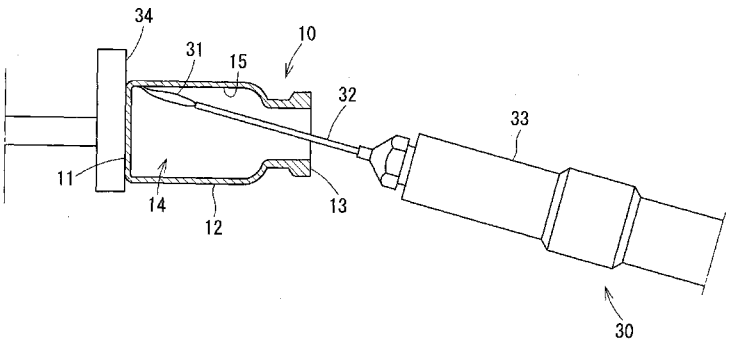
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING MEDICAL VIAL

(54) 発明の名称 : 医療用バイアルの製造方法

［図1］



(57) Abstract: [Problem] To provide a means for manufacturing a medical vial which uses type IA borosilicate glass as a source material, and of which the amount of silica eluted into a high ionic strength solution is reduced to the same as the amount eluted from type IB borosilicate glass. [Solution] A method for manufacturing a medical vial, said method including a fire-blasting step in which a flame ejected from a point burner is made to collide with a deteriorated layer formed on the inner surface of the vial, wherein said vial is formed from a glass tube having type IA borosilicate glass as the source material, and the molar ratio of the oxides included in the borosilicate glass satisfies $\Psi=0.23\pm0.02$ for $\Psi=[Na_2O+K_2O)-Al_2O_3]/B_2O_3$, and satisfies $\beta=7.5\pm0.5$ for $\beta=B_2O_3/Al_2O_3$.

(57) 要約: 【課題】ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスが原料であり、高イオン強度溶液に対するシリカの溶出量がＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラスと同等に減少される医療用バイアルを製造する手段を提供する。

[続葉有]

WO 2016/163426 A1

【解決手段】医療用バイアルの製造方法は、バイアルの内面に生じた劣化層に、ポイントバーナーから噴出された炎を衝突させるファイアブラスト工程を含む医療用バイアルの製造方法であって、上記バイアルは、ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスを原料とするガラス管から成形され、上記ホウケイ酸ガラスに含まれる酸化物のモル比率は、Ψ＝［（Na_2O+K_2O）－Al_2O_3］／B_2O_3において、Ψ＝０．２３±０．０２を満たし、かつβ＝B_2O_3／Al_2O_3において、β＝７．５±０．５を満たす。

明　細　書

発明の名称 ： 医療用バイアルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス壁内面からのシリカ等の溶出が少ない医療用バイアルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 医療用バイアルのような医療用ガラス容器の原料として、化学的耐久性に優れたホウケイ酸ガラスが多く用いられている。ホウケイ酸ガラスは、ガラス管として成形されて、医療用ガラス容器の原材料に供される。このようなガラス管には、非特許文献１に記載された膨張係数（×１０$^{-7}$／Ｋ）４８以上５６以下のＴｙｐｅⅠ、ＣｌａｓｓＢ（以下、ＴｙｐｅⅠＢともいう）、及び膨張係数（×１０$^{-7}$／Ｋ）３２以上３３以下のＴｙｐｅⅠ、ＣｌａｓｓＡ（以下、ＴｙｐｅⅠＡともいう）がある（非特許文献１参照）。低膨張係数を有するガラスを原料として製造された医療用バイアルは、急激な温度変化に対して破損が生じにくい。このため、凍結解凍等などの急激な温度変化に対して耐久性が必要とされる医療用バイアルの原料として、低膨張係数を有するＴｙｐｅⅠＡのホウケイ酸ガラス管が用いられている。

[0003] ホウケイ酸ガラス管より医療用バイアルを製造するには、高温の炎による加熱によってガラス管にバイアルの口部及び底部が成形される。ガラス管から底部が成形される工程において、ガラス管が加熱されることによりガラス管から揮発したアルカリ成分が、特に底部近傍の内面に凝縮して劣化層を生じる。このような劣化層から、バイアル中の医薬品などにアルカリ成分が溶出する。これに対して、欧米局方及びＩＳＯ４８０２－１又はＩＳＯ４８０２－２では、アルカリ成分の溶出基準が定められている。

[0004] アルカリ成分の溶出を低下させる方法として、劣化層に存在するアルカリ成分と硫酸塩とを反応させて硫酸ソーダ（Na_2SO_4）とし、その硫酸ソーダを水洗により除去する硫安処理法や、バイアル内面をシリカ（SiO_2）薄

膜で覆う化学蒸着法（ＣＶＤ法）が知られている（特許文献１参照）。また、ガラス管から成形されたバイアルを回転させながら、バイアルの内面に生じた劣化層に対して、ポイントバーナーによる酸素－ガス炎をファイアブラストすることによって、劣化層が除去されるためにアルカリ成分の溶出が低下されることが知られている（特許文献２，３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特公平６－７６２３３号公報

特許文献2：国際公開第２００６／１２３６２１号公報

特許文献3：特開２０１０－２６９９７３号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：ＡＳＴＭ　ＩＮＴＥＲＮＡＴＩＯＮＡＬ　Ｄｅｓｉｇｎａｔｉｏｎ：Ｅ４３８－９２（Ｐｒｅａｐｐｒｏｖｅｄ　２０１１）

非特許文献2：「Ｅｖａｌｕａｔｉｏｎ　ｏｆ　ｔｈｅ　Ｉｎｎｅｒ　Ｓｕｒｆａ－ｃｅ　Ｄｕｒａｂｉｌｉｔｙ　ｏｆ　Ｇｌａｓｓ　Ｃｏｎｔａｉｎｅｒｓ」ＵＳＰ　１６６０

非特許文献3：「Ｄｅｌａｍｉｎａｔｉｏｎ　Ｐｒｏｐｅｎｓｉｔｙ　ｏｆ　Ｐｈ－ａｒｍａｃｅｕｔｉｃａｌ　Ｇｌａｓｓ　Ｃｏｎｔａｉｎｅｒｓ　ｂｙ　Ａｃｃｅｌｅ－ｒａｔｅｄ　Ｔｅｓｔｉｎｇ　ｗｉｔｈ　Ｄｉｆｆｅｒｅｎｔ　Ｅｘｔｒａｃｔｉｏｎ　Ｍｅｄｉａ」ＰＤＡ　Ｊ　Ｐｈａｒｍ　Ｓｃｉ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈ　２０１２，６６　１１６－１２５

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007]　近年、アルカリ成分の溶出の問題に加えて、バイアルの内表面から剥離されたシリカ粒子やフレークスがバイアル内の医薬品に混入することが問題視されている。米国薬局方（ＵＳＰ）における＜１６６０＞「ガラス容器の内表面耐久性評価」の記載には、０．９％ＫＣｌ水溶液（ｐＨ８．０）の高イ

オン強度溶液を用いて、２時間１２１℃で加熱することにより溶出されるシリカ（SiO_2）の量を評価するバイアルの選別方法が示されている（非特許文献２参照）。

[0008] ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスを原料としたバイアルは、耐水性及び耐酸性に優れる。一方で、アルカリ性の０．９％ＫＣｌ水溶液（ｐＨ８．０）を用いた高イオン強度溶液への耐久性の評価を行うと、ＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラスに比べて、バイアルからのシリカの溶出量が極めて大きく、シリカ（SiO_2）のフレークスが発生するリスクが高い。このため、ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスを、アルカリ性の高イオン強度溶液が貯留されるバイアルに使用することに否定的な結論が出されている（非特許文献３参照）。

[0009] 本発明は、これらの事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、低膨張係数を有し、且つ耐熱衝撃性に優れるＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスを原料として成形された医療用バイアルにおいて、高イオン強度溶液に対するシリカの溶出量をＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラスと同等に減少させる手段を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] (1) 本発明に係る医療用バイアルの製造方法は、バイアルの内面に生じた劣化層に、ポイントバーナーから噴出された炎を衝突させるファイアブラスト工程を含む医療用バイアルの製造方法であって、上記バイアルは、ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスを原料とするガラス管から成形され、上記ホウケイ酸ガラスに含まれる酸化物のモル比率は、$\Psi = [(Na_2O + K_2O) - Al_2O_3] / B_2O_3$において、$\Psi = 0.23 \pm 0.02$を満たし、かつ$\beta = B_2O_3 / Al_2O_3$において、$\beta = 7.5 \pm 0.5$を満たす。

[0011] 医療用バイアルは、ガラス管を加熱加工することにより製造される。ガラス管の材料であるホウケイ酸ガラスが加熱されると、ホウケイ酸ガラスに含まれるアルカリホウ酸塩が揮発する。揮発したアルカリホウ酸塩がバイアルの内面で凝縮すると、劣化層が生ずる。ファイアブラスト工程において、バ

イアルの内面に生じた劣化層は外部へ排出される。

[0012] また、ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスは、温度変化に対する耐久性が高い。このため、これを原料として得られた医療用バイアルは、温度変化に対する耐久性を有する。

[0013] また、ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスの構造や物性は、ホウケイ酸ガラスに含まれる酸化物（Na_2O、K_2O、Al_2O及びB_2O_3）の含有量によって変化する。ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスに含まれる酸化物のモル比率は、$\Psi = [(Na_2O + K_2O) - Al_2O_3] / B_2O_3$において、Ψは概ね１／４である（Ｍ．Ｂ．Ｖｏｌｆ：Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ａｐｐｒｏａｃｈ ｔｏ Ｇｌａｓｓ．Ｅｌｓｅｖｉｅｒ，１９９０，ｐ．１６１）。この中でも、代表的なＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスに含まれる酸化物のモル比率は、Ψ＝０．２３±０．０２を満たす。

[0014] ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスが上記組成条件であるのに加えて、$\beta = B_2O_3 / Al_2O_3$において、β＝７．５±０．５を満たす場合、このホウケイ酸ガラスから製造された医療用バイアルの劣化層には、剥離しやすいシリカ（SiO_2）が存在する。この劣化層がファイアブラスト（ＦＢ）工程により容易に除去される。このため、高イオン強度溶液に対するシリカの溶出量がＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラス管から加工された医薬用バイアルと同等のバイアルが得られる。

[0015] (2) 好ましくは、上記ファイアブラスト工程後の上記バイアルを、ＫＣｌの濃度が０．９重量／重量％であり、かつｐＨ８の高イオン強度溶液中に浸漬した状態で２時間１２１℃で加熱することにより、上記バイアルの全表面積における１cm^2当たりから上記高イオン強度溶液中に溶出されるシリカをＩＣＰ－ＡＥＳ法を用いて定量した値は、２０．０μｇ／cm^2以下である。

[0016] (3) 好ましくは、上記高イオン強度溶液は、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上のアルカリ塩を含む溶液である。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスを原料として成形され

た医療用バイアルにおいて、高イオン強度溶液に対するシリカの溶出量をＴｙｐｅⅠＢのホウケイ酸ガラスと同等に減少させることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図１は、ファイアブラスト工程を説明するための図である。

[図2]図２は、ガラス管、ファイアブラスト処理前のバイアル、及びファイアブラスト処理後のバイアルから溶出されたシリカ（SiO_2）の量と、それぞれの原料であるガラス管に含まれる酸化物の組成に係るβとの関係を表したグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の好ましい実施形態を説明する。なお、本実施形態は本発明の一実施態様にすぎず、本発明の要旨を変更しない範囲で実施態様を変更できることは言うまでもない。

[0020] ［バイアル１０］

図１に示されるように、バイアル１０は、使用に際して下側となる位置から順に底部１１、側面部１２及び口部１３を有し、内側に内部空間１４を有する容器である。バイアル１０は、底部１１において閉塞されている。バイアル１０は、口部１３の端部において開口する。口部１３の内径は、内部空間１４の内径より狭い。バイアル１０は、ガラス管２０が加熱加工されることにより成形される。バイアル１０が、医療用バイアルの一例である。医療用バイアルは、医薬や、血液や細胞懸濁液などの生体試料、液剤などを保管などするために、これらを内部に貯留することのできる容器である。医療用バイアルには、例えば、バイアルの成形工程の途中で得られる中間品、すなわち底のみが形成されており口部分が形成されていない中間品や、アンプルなど、医療用バイアルに準ずるものも含まれる。

[0021] ガラス管２０の主たる原料は、ＴｙｐｅⅠＡのホウケイ酸ガラスである。ホウケイ酸ガラスは、シリカ（SiO_2）、酸化ホウ素（B_2O_3）、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化ナトリウム（Na_2O）、酸化カリウム（K_2O）の５種類の酸化物を主に含有する。ホウケイ酸ガラスに含まれる酸化物の

組成比によって、ホウケイ酸ガラスの構造や物性が変化する。

[0022] 主成分のシリカ（SiO_2）は、ガラス中でケイ素（Ｓｉ）が４個の酸素（Ｏ）と結合し網目構造を形成する。２個のＳｉと結合した酸素［≡Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ≡］は架橋酸素と呼ばれる。これに対し、シリカと結合したNa_2O及びK_2Oは、［≡Ｓｉ－Ｏ－Ｎａ］や、［≡Ｓｉ－Ｏ－Ｋ］の非架橋酸素を生ずる。非架橋酸素は、ホウケイ酸ガラスにおける結合の切れ目を生じさせる。その結果、Na_2O及びK_2Oの含有量が多いと、ホウケイ酸ガラスの膨張係数が大きくなり、化学的耐久性が低くなる。

[0023] これに対し、ガラス中で３個の酸素（Ｏ）と結合するアルミニウムイオン［AlO_3］は、非架橋酸素を引きつけ４個の酸素（Ｏ）と結合するアルミニウムイオン［AlO_4］となってガラス中の網目構造に組み込まれる。その結果、ホウケイ酸ガラスの膨張係数が低下し、化学的耐久性が増大する。

[0024] ガラス中で３個の酸素（Ｏ）と結合するホウ素イオン［BO_3］は、アルミニウムイオン［AlO_3］が網目構造に組み込まれた後に残存する非架橋酸素と結合して網目構造に組み込まれる。すなわち、非架橋酸素との結合は、アルミニウムイオン［AlO_3］がホウ素イオン［BO_3］よりも優先する。酸化アルミニウム（Al_2O_3）が過剰に存在し、全ての非架橋酸素と結合すると、ホウ素イオンは、網目構造に組み込まれずに、３配位［BO_3］のまま残存する。その結果、ホウケイ酸ガラスの高イオン強度溶液に対する化学的な耐久性が低くなる。

[0025] ガラス管２０の原料としては、ホウケイ酸ガラスに含まれる酸化物のモル比率が、Ψ＝［（Na_2O+K_2O）－Al_2O_3］／B_2O_3において、Ψ＝０．２３±０．０２、すなわちΨが０．２１以上０．２５以下であるホウケイ酸ガラスが用いられることが好ましい。Ψは、ホウケイ酸ガラスにおいて、アルミニウムイオン［AlO_3］が網目構造に組み込まれた後に残存する非架橋酸素のモル数を、B_2O_3のモル数で割ったものである。Ψは、Na_2O、K_2O、Al_2O_3及びB_2O_3の組成比に関するパラメータである。このため、Ψは、ホウケイ酸ガラスの組成によって影響される構造や物性を示すパラメー

タとして扱われている。Ψが０．２１未満であるＴｙｐｅＩＡのガラス管２０を用いた場合は、得られたバイアル１０の高イオン強度溶液に対するシリカの溶出量が増大する。高イオン強度溶液とは、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上のアルカリ塩を含む溶液をいう。アルカリ塩としては、例えば、ＫＣｌ等が挙げられ、高イオン強度溶液としては、例えば、濃度０．９重量／重量％（ｐＨ８）のＫＣｌ水溶液等が挙げられる。また、Ψが０．２５より大きいＴｙｐｅＩＡのガラス管２０を用いた場合は、３配位のホウ素イオン［BO_3］が増加し、高イオン強度溶液に対するバイアル１０の化学耐久性が低くなる。

[0026] ガラス管２０の原料としては、上記のモル比率の条件に加えて、B_2O_3のモル比率をAl_2O_3のモル比率で割った$\beta = B_2O_3 / Al_2O_3$において、β＝７．５±０．５、すなわちβが７．０以上８．０以下であるホウケイ酸ガラスが用いられることが好ましい。このようなβ値を有するホウケイ酸ガラスの高イオン強度溶液に対する耐久性は、ＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラスと同様に高くなる。また、このホウケイ酸ガラスから製造された医療用バイアルに生じる劣化層は、ファイアブラスト工程により除去されやすい。劣化層とは、高温に加熱されたホウケイ酸ガラスから揮発したアルカリホウ酸塩が、ホウケイ酸ガラスと反応することによって変性したものである。劣化層は、溶液に対するアルカリ成分の溶出や、シリカ粒子やフレークスの原因となる。

[0027] ホウケイ酸ガラス中の酸化ホウ素が酸化アルミニウムに対して過剰に存在する場合、例えばβが８．０より大きくなると、劣化層から高イオン強度溶液に対するシリカの溶出量が増大する。また、βが７．０より小さくなると、ホウケイ酸ガラスの粘度が増大し、ガラスの溶融が困難になる。

[0028] ［バイアル１０の製造方法］

バイアル１０の製造方法は、バイアル成形工程及びファイアブラスト工程を含む。バイアル成形工程は、バイアル１０の形状をガラス管２０から加工して成形する工程である。ファイアブラスト工程は、ポイントバーナー３０から噴出された炎３１をバイアル１０の内面１５に当てる工程である。

[0029] バイアル成形工程において、ガラス管２０を構成するホウケイ酸ガラスからＮａＢＯ$_2$及び／又はＨＢＯ$_2$等のアルカリホウ酸塩が加熱により揮発する。揮発したアルカリホウ酸塩は、成形されたバイアル１０の内面１５における底部１１近傍で凝縮する。凝縮したアルカリホウ酸塩は、底部１１近傍のホウケイ酸ガラスと反応し、底部１１近傍に劣化層が生じる。劣化層において、シリカは、高イオン強度溶液に対して溶出又は剥離しやすい。高イオン強度溶液とは、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上のアルカリ塩を含む溶液をいう。高イオン強度溶液としては、例えば、０．９重量／重量％（ｐＨ８）のＫＣｌ水溶液が挙げられる。

[0030] バイアル成形工程後、バイアル１０の内部に、０．０５重量／重量％のメチレンブルー溶液を満たして２０分間静置する。次いで、バイアル１０の内部からメチレンブルー溶液を排出し、バイアル１０を蒸留水で洗浄する。洗浄したバイアル１０を、１２０℃で１０分間加熱し、乾燥する。メチレンブルーは劣化層に吸着し、バイアル内表面の劣化層がメチレンブルーにより着色される。これにより、除去すべき劣化層の存在箇所が明らかとされる。劣化層は、底部１１近傍に生じ易い。

[0031] ［ファイアブラスト工程］

成形されたバイアル１０の内面１５に生じた劣化層を除去するために、ファイアブラスト工程が行われる。ファイアブラスト工程は、バイアル１０の内面１５にポイントバーナ３０から噴出される炎を衝突させる工程である。ファイアブラスト工程中、バイアル１０は回転される。図１に示されるように、ポイントバーナ３０は、バーナ本体３３及びノズル３２を有しており、可燃ガスと酸素の流量制御装置（不図示）と接続されている。流量制御装置は、公知のものが採用可能である。ノズル３２は、バーナ本体３３の先端側に接続されている。ノズル３２は、ストロー状であり、バーナ本体３３から流出する混合ガスが流通可能である。ノズル３２の外径は、バイアル１０の内部空間１４へ挿入可能であって、バイアル１０の首部１８の内径より十分に細い。ノズル３２の軸線方向における長さは、バイアル１０の軸線方向に

沿った長さより十分に長い。ノズル３２の素材としては、例えばセラミックなどの耐熱性が高いものが好ましい。

[0032] 口部１３を通じてバイアル１０の内部空間１４にポイントバーナー３０の先端のノズル３２が挿入される。ポイントバーナー３０に引き込まれたガスと酸素が混合される。ガスは可燃性の気体であり、例えばメタンガスが挙げられる。混合されたガスがノズル３２から噴出される。混合されたガスは燃焼しながら炎３１として噴出される。ノズル３２から噴出された炎３１が、バイアル１０の内面１５に吹き付けられる。炎３１の吹き付けは、例えば容量５ｍＬのバイアルの場合、約１０秒間行われる。また、炎３１の吹き付けは、劣化層が存在する底部１１近傍に照射されることが好ましい。

[0033] ノズル３２の先端は、ノズル３２から噴出された炎３１のうち最も適切な箇所が、バイアル１０の内面１５に当たるような一定の距離に調節される。炎３１のうち最も適切な箇所とは、最もプラズマを多く含む部分である。炎３１のプラズマに富む箇所とは、オキソニウムイオン（H_3O^+）に富む箇所である（ＰＯＳＩＴＩＶＥ ＩＯＮ ＰＲＯＢＥ ＯＦ ＭＥＴＨＡＮＥ－ＯＸＹＧＥＮ ＣＯＭＢＵＴＩＯＮ，Ｊ．Ｍ．ＧＯＯＤＩＮＧＳ ａｎｄ Ｄ．Ｋ．ＢＯＨＭＥ，Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｓｙｍｐｏｓｉｕｍ ｏｎ Ｃｏｍｂｕｓｔｉｏｎ，Ｖｏｌｕｍｅ １６，Ｉｓｓｕｅ １，１９７７，Ｐａｇｅｓ ８９１－９０２）。

[0034] 炎３１に含まれるプラズマが、バイアル１０の内面１５に生じた劣化層を蒸発除去する。除去された劣化層を構成する物質は、バイアル１０から外へ排出される。

[0035] また、バイアル１０の回転は、例えば、バイアル１０を支持する支持台３４が回転されることによって行われる。また、バイアル１０の口部１３から底部１１の上下方向に均一に炎３１が照射されるように、支持台３４が上下に移動されてもよい。これによりバイアル１０の内面１５全体に炎３１が走査されながら照射されるため、バイアル１０の内面１５に生じた劣化層が十分に除去される。

[0036] なお、バイアル１０において劣化層が存在する位置は、バイアル１０の成型方法、例えばガラス管２０の軸線を鉛直方向に沿わせてバイアル１０を成型する方法や、ガラス管２０の軸線を水平方向に沿わせてバイアル１０を成型する方法、バイアル１０の底部１１か口部１３かのいずれを先に形成するかなどによって異なる。したがって、例えば、劣化層がバイアル１０の内面１５に広く分布している場合には、バイアル１０の内面１５の全体に均一に炎３１が照射されるように、支持台３４が移動されてもよい。

[0037] ［本実施形態の作用効果］

本実施形態によれば、医薬品の保存などに用いられるＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスを原料として成形されたバイアル１０において、バイアル１０の内面１５に生じた劣化層が除去されたバイアル１０が得られる。このため、高イオン強度溶液に対するバイアル１０から溶出されるシリカ（SiO_2）の量が減少するため、ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスを原料として成形されたバイアル１０は、ファイアブラスト工程を経ることにより、凍結乾燥時の急激な温度変化に対する高い耐久性のみならず、高イオン強度溶液に対しても、ＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラスを原料として成形されたバイアルと同程度の優れた耐久性を有する。

[0038] ［変形例］

なお、前述された実施形態においては、医療用ガラス容器としてバイアル１０の製造方法が説明されたが、医療用ガラス容器としてアンプルや、シリンジ、薬品瓶等の製造も可能である。

実施例

[0039] 以下、本発明の実施例が示される。

[0040] ［実施例１，２］

実施例１，２においては、ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスから成形されたガラス管２０を使用した。 また、実施例に用いたガラス管２０のホウケイ酸ガラスのそれぞれの組成（モル％）を表１に示す。

[0041]

[表1]

Type ＩAガラス組成(モル%)、Ψおよびβと溶媒が注射用蒸留水の場合の121℃で2時間の加熱によるシリカ(SiO_2)溶出量($\mu g/cm^2$)

		組成(モル%)				
		ASTM Type ＩA	比較例	実施例1	実施例2	ASTM Type ＩB
SiO_2		83.27	82.16	83.04	83.12	
B_2O_3		11.53	12.29	11.51	11.15	
Al_2O_3		1.21	1.34	1.47	1.55	
Na_2O		3.99	4.20	3.62	4.15	
K_2O		0.00	0.00	0.36	0.03	
Ψ		0.241	0.233	0.218	0.236	
β		9.53	9.17	7.83	7.19	
SiO_2 溶出量 ($\mu g/cm^2$)	ガラス管		0.2	0.2	0.2	0.4
	標準バイアル		3.8	2.8	2.3	13.8
	FBバイアル		0.1	0.1	0.1	

[0042] 表１に示されるように、実施例１，２に使用したガラス管２０におけるホウケイ酸ガラスに含まれる酸化物のモル比率は、Ψ＝［（Na_2O+K_2O）－Al_2O_3］／B_2O_3において、Ψ＝０．２３±０．０２を満たし、かつβ＝B_2O_3／Al_2O_3において、β＝７．５±０．５を満たした。なお、これらの式中のNa_2O、K_2O、Al_2O_3及びB_2O_3は、ホウケイ酸ガラスに含まれるそれぞれの酸化物のモル比率（モル%）である。

[0043] ［バイアル１０の製造］

バイアル成形工程において、ガラス管２０から、容量が３ｍＬのバイアルを作成した。また、バイアル１０の加工は、標準的な縦型成形機を用いて行った。バイアル成形工程後、バイアル１０の内部に、０．０５重量／重量%のメチレンブルー溶液を満たし、２０分間静置した。次いで、バイアル１０の内部からメチレンブルー溶液を排出し、バイアル１０の内部を蒸留水で洗浄した。洗浄されたバイアル１０は、１２０℃で１０分間乾燥した。これにより、バイアル内表面の劣化層がメチレンブルーで着色され、劣化層が存在する領域が目視可能となった。

[0044] 作成されたバイアル１０に対して、前述された実施形態におけるファイアブラスト工程が施された。ポイントバーナー３０のノズルとして、内径１．０ｍｍのアルミナ製ノズルを使用した。燃料として、メタンガス及び酸素が混合された混合ガスが用いられた。混合ガスは、メタンガス０．５Ｌ／ｍｉｎ及び酸素１．１Ｌ／ｍｉｎの流量で混合されたものが用いられた。バイアル１０の内面１５の劣化層が存在する領域に対して、ポイントバーナー３０のノズルから噴出された炎が照射された。また、回転機などによりバイアル１０が回転される。バイアル１０が回転されることにより、バイアル１０の内面１５の全体に均一に炎が照射された。これにより、実施例１，２のバイアル１０を得た。

[0045] ［比較例］

比較例においては、ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスから成形されたガラス管２０を使用した。比較例では、ホウケイ酸ガラスに含まれる酸化物のモル比率が、Ψ＝［（Na_2O＋K_2O）－Al_2O_3］／B_2O_3において、Ψ＝０．２３±０．０２を満たすが、$\beta = B_2O_3 / Al_2O_3$において、β＝７．５±０．５を満たさないガラス管２０を使用した。比較例に使用したガラス管２０におけるホウケイ酸ガラスの組成を表１に示す。

[0046] 比較例のバイアル１０は、実施例と同様のバイアル成形工程により成形された。比較例のバイアル１０におけるファイアブラスト工程も実施例と同様に行われた。

[0047] ［ガラス管２０からのシリカ（SiO_2）の溶出量］

前述の実施例１，２及び比較例に用いられる各ガラス管２０についてシリカの溶出量を測定した。溶出のための溶媒としては、注射用蒸留水又は濃度０．９重量／重量％（ｐＨ８）のＫＣｌ水溶液を用いた。ＫＣｌ水溶液は、ＫＣｌの濃度が最終的に０．９重量／重量％となるようにＮａＯＨ水溶液を加えてｐＨ８に調整された水溶液である。溶媒としての注射用蒸留水又は濃度０．９重量／重量％（ｐＨ８）のＫＣｌ水溶液が、テフロン（登録商標）ビーカーに充填された。溶媒を充填したテフロン（登録商標）ビーカーに各

ガラス管が浸漬された。浸漬した各ガラス管２０をテフロン（登録商標）ビーカーごとオートクレーブを用いて１２１℃で２時間加熱した。冷却後に、各テフロン（登録商標）ビーカー中の溶媒に溶出したシリカの量を測定した。シリカの測定は、ＩＣＰ－ＡＥＳ法（誘導結合プラズマ発光分析法）により行った。実施例１，２及び比較例の各ガラス管２０について得られたシリカの量（μｇ／ｃｍ^2）を表１及び表２に示す。表１は、溶出のための溶媒として注射用蒸留水が用いられた場合のシリカの溶出量を、表２は、溶出のための溶媒として濃度０．９重量／重量％（ｐＨ８）のＫＣｌ水溶液が用いられた場合のシリカの溶出量を示したものである。溶出されたシリカの量（μｇ／ｃｍ^2）は、各ガラス管２０の表面積１ｃｍ^{2}当たりの値として表した。なお、ガラス管２０の表面積は、規格上の内径、外径及び実際の長さから計算により求めた。

[0048] [表2]

Type ＩAガラスのΨおよびβと、溶媒が0.9%KCl(pH8)の場合の121℃で2時間の加熱によるシリカ(SiO_2)溶出量(μg/cm^2)

		組成(モル%)				
		ASTM Type ＩA	比較例	実施例1	実施例2	ASTM Type ＩB
Ψ		0.241	0.233	0.218	0.236	
β		9.53	9.17	7.83	7.19	
SiO_2 溶出量 (μg/cm^2)	ガラス管		23.3	10.5	6.4	4.1
	標準バイアル		51.2	26.9	13.4	11.3
	FBバイアル		50.0	17.6	7.3	

[0049] 表１に示されるように、溶媒が注射用蒸留水の場合、実施例１，２及び比較例のガラス管２０からのシリカの溶出量は、それぞれ０．２μｇ／ｃｍ^{2}であり、実施例及び比較例の間で同等であった。このため、Ψ＝０．２３±０．０２を満たすＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスについては、耐水性に優れることが確認された。

[0050] これに対して、表２に示されるように、溶媒が濃度０．９重量／重量％（ｐＨ８）のＫＣｌ水溶液の場合、実施例１，２及び比較例のガラス管２０か

らのシリカの溶出量は、βの値の減少に伴って減少した。βの値が９．１７である比較例に比べて、実施例１，２のシリカの溶出量は、ＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラスを原料とするガラス管２０の値と近い数値が得られた。

[0051] なお、ＴｙｐｅＩＢの 膨張係数（×１０$^{-7}$／Ｋ）５１のホウケイ酸ガラスから成形されたガラス管２０についても、実施例と同様にシリカの溶出について試験を行った。ＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラスから成形されたガラス管２０については、シリカの溶出量は４．１（μｇ／ｃｍ^2）であった。

[0052] ［バイアル１０からのシリカ（SiO_2）の溶出量］

前述された実施例１，２及び比較例の各バイアル１０について、シリカの溶出量を測定した。上記実施例１，２及び比較例で得られたバイアル１０において、シリカの溶出工程として溶媒をバイアル満容量の９０％まで充填したこと以外は、ガラス管２０からのシリカの溶出量の測定と同じ方法によって測定した。実施例１，２及び比較例の各バイアル１０について得られたシリカの量（μｇ／ｃｍ^2）を表１及び表２に示す。表１は、溶出のための溶媒として注射用蒸留水が用いられた場合のシリカの溶出量であって、表２は、溶出のための溶媒として濃度０．９重量／重量％（ｐＨ８）のＫＣｌ水溶液が用いられた場合のシリカの溶出量である。溶出されたシリカの量（μｇ／ｃｍ^2）は、各バイアル１０の表面積当たりの値として表した。なお、バイアル１０の表面積は、規格上の内径、外径及び長さ等からＣＡＤにより算出した。

[0053] 表１に示されるように、溶媒が注射用蒸留水の場合、実施例１，２及び比較例のファイアブラスト処理後のバイアル１０からのシリカの溶出量は、それぞれ０．１μｇ／ｃｍ^{2}であり、実施例及び比較例の間で同等であった。このため、Ψ＝０．２３±０．０２を満たすＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスのガラス管２０より成形されたバイアル１０についても、耐水性に優れることが確認された。

[0054] 表２に示されるように、溶媒が濃度０．９重量／重量％（ｐＨ８）のＫＣｌ水溶液の場合、実施例１のファイアブラスト処理後のバイアル１０からは

１７．６μｇ／ｃｍ^2、実施例２のファイアブラスト処理後のバイアル１０からは７．３μｇ／ｃｍ^{2}のシリカの溶出が確認された。これに対して、比較例のファイアブラスト処理後のバイアル１０からは５０．０μｇ／ｃｍ^{2}のシリカの溶出が確認された。これから、β＝７．５±０．５を満たすＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスのガラス管２０より成形されたバイアル１０は、β＝７．５±０．５を満たさない場合に比べて、シリカの溶出量は半分以下に抑えられ、かつ、２０．０μｇ／ｃｍ^{2}以下であることが確認された。また、ファイアブラスト処理後の実施例１，２のバイアル１０のシリカの溶出量は、ＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラスを原料とするガラス管２０から成形されたバイアル１０の値（１１．３μｇ／ｃｍ^2）と同等又はそれ以下の数値である。

[0055] 図２は、ホウケイ酸ガラスの組成に係るβと、０．９重量／重量％ＫＣｌ水溶液（ｐＨ８）の高イオン強度溶液を用いて、１２１℃で２時間加熱することにより溶出されるシリカ（SiO_2）の量との関係を表したグラフである。図２において、Ａ（◆）は実施例１，２及び比較例の原料であるガラス管２０の、Ｂ（●）は実施例１，２及び比較例のファイアブラスト処理前のバイアル１０の、及びＣ（○）は実施例１，２及び比較例のファイアブラスト処理後のバイアル１０の結果である。図２において、Ｙ軸は、０．９重量／重量％ＫＣｌ水溶液（ｐＨ８）の高イオン強度溶液を用いて、１２１℃で２時間加熱することにより溶出されるシリカ（SiO_2）の量であり、Ｘ軸は、βの値を示す。

[0056] また、比較のため、ＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラスを原料とするガラス管２０、及びＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラスを原料とするガラス管２０から成形された標準バイアル１０について、実施例と同様に、０．９重量／重量％ＫＣｌ水溶液（ｐＨ８）に対するシリカの溶出を確認した。標準バイアルとは、硫安処理、ファイアブラスト処理等の表面処理が施されていないバイアルである。図２において、直線ＤはＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラスを原料とするガラス管２０からのシリカの溶出量を示し、直線ＥはＴｙｐｅＩ

Ｂのホウケイ酸ガラスを原料とするガラス管２０から成形された標準バイアル１０からのシリカの溶出量を示す。

[0057] 溶出されたシリカの量と、β値とから、最小自乗法により図２に示すそれぞれの近似直線が得られた。これから、ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスにおいては、β値が小さくなるにつれ、ガラス管から高イオン強度溶液へのシリカの溶出が抑制されることが認められる。また、β＝７．５±０．５の範囲において、ＴｙｐｅＩＡのガラス管から溶出されたシリカの量は、ＴｙｐｅＩＢのガラス管から溶出されたシリカの量に近づく。すなわち、ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスを原料とするガラス管２０から成形されたバイアル１０については、β＝７．５±０．５の範囲において、ＴｙｐｅＩＢのホウケイ酸ガラスを原料とするガラス管２０から成形されたバイアル１０の値と同等又はそれ以下の高イオン強度溶液に対するシリカの溶出があることが確認された。

符号の説明

[0058] １０・・・バイアル

１５・・・内面

２０・・・ガラス管

３０・・・ポイントバーナー

３１・・・炎

請求の範囲

[請求項1] 医療用バイアルの内面に生じた劣化層に、ポイントバーナーから噴出された炎を衝突させるファイアブラスト工程を含む医療用バイアルの製造方法であって、

上記バイアルは、ＴｙｐｅＩＡのホウケイ酸ガラスを原料とするガラス管から成形され、

上記ホウケイ酸ガラスに含まれる酸化物のモル比率は、

$\Psi = [(Na_2O + K_2O) - Al_2O_3] / B_2O_3$において、Ψ＝０．２３±０．０２を満たし、かつ

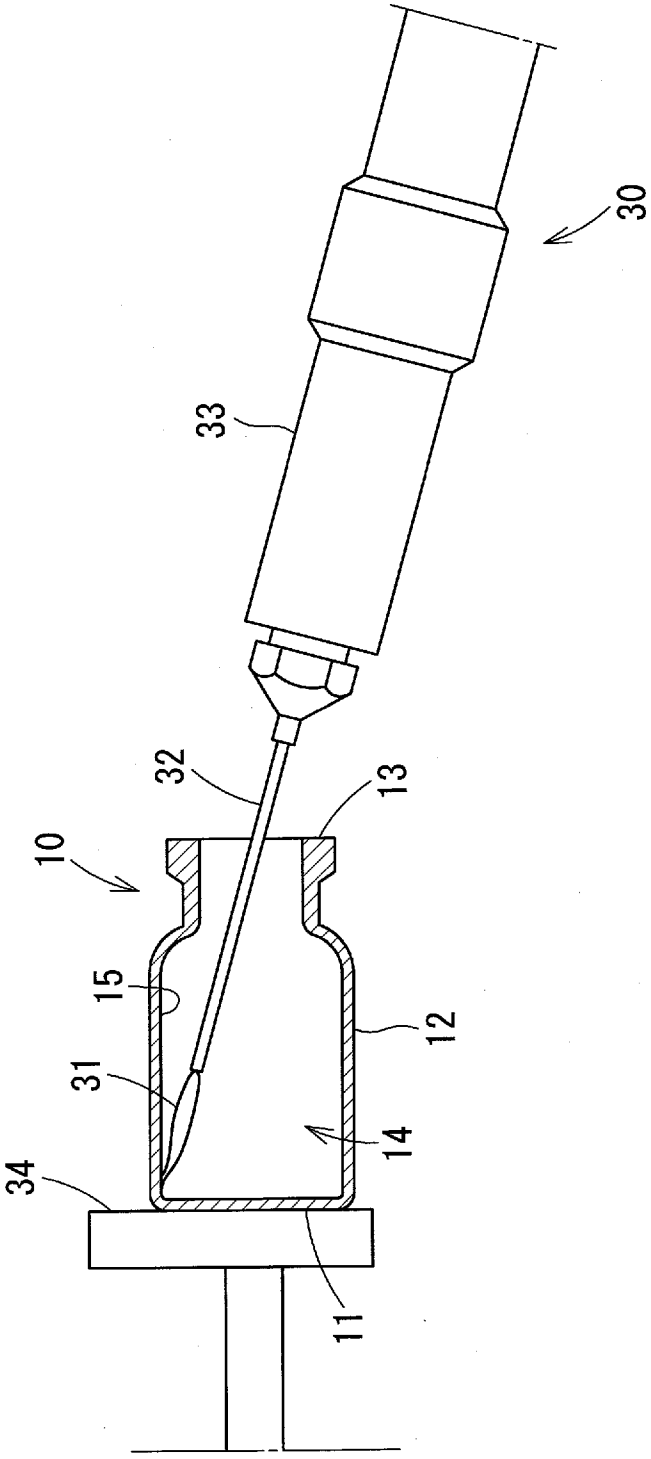
$\beta = B_2O_3 / Al_2O_3$において、β＝７．５±０．５

を満たす医療用バイアルの製造方法。

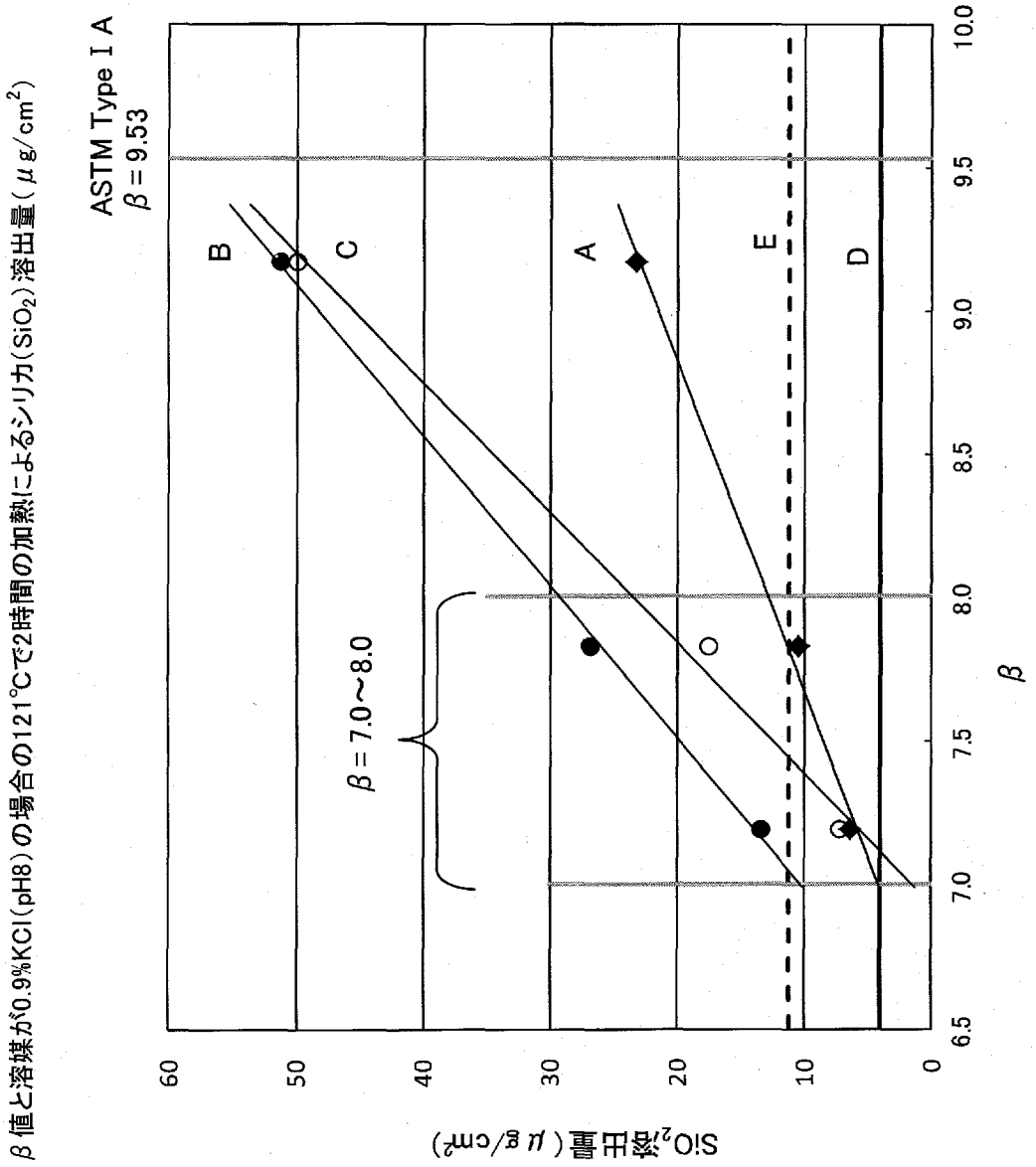
[請求項2] 上記ファイアブラスト工程後の上記バイアルを、ＫＣｌの濃度が０．９重量／重量％であり、かつｐＨ８の高イオン強度溶液中に浸漬した状態で２時間１２１℃で加熱することにより、上記バイアルの全表面積における１ｃｍ^{2}当たりから上記高イオン強度溶液中に溶出されるシリカをＩＣＰ－ＡＥＳ法を用いて定量した値は、２０．０μｇ／ｃｍ^{2}以下である請求項１に記載の医療用バイアルの製造方法。

[請求項3] 上記高イオン強度溶液は、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上のアルカリ塩を含む溶液である請求項２に記載の医療用バイアルの製造方法。

[図1]



[図2]


β値と溶媒が0.9%KCl(pH8)の場合の121℃で2時間の加熱によるシリカ(SiO2)溶出量(μg/cm2)
ASTM Type I A
β = 9.53
B
C
A
E
D
β = 7.0～8.0
SiO2溶出量(μg/cm2)
β
0
10
20
30
40
50
60
6.5
7.0
7.5
8.0
8.5
9.0
9.5
10.0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/061309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03B32/00(2006.01)i, *A61J1/06*(2006.01)i, *C03B23/18*(2006.01)i, *C03C3/091*(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)
C03B32/00, A61J1/06, C03B23/04-23/18, C03C3/091

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/123621 A1 (Nipro Corp.), 23 November 2006 (23.11.2006), claims & US 2009/0099000 A1 & EP 1923359 A1 & KR 10-2008-0007464 A & CN 101223112 A	1-3
A	JP 2010-269973 A (Nipro Corp.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims; fig. 4 & US 2010/0255229 A1 & EP 2239237 A2 & CN 101857356 A	1-3
A	JP 2014-214084 A (Schott AG.), 17 November 2014 (17.11.2014), claims; paragraphs [0025], [0035] & US 2014/0323287 A1 & EP 2796431 A1 & DE 102013207634 A & CN 104118989 A	1-3

☒ 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	Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)	07 June 2016 (07.06.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/061309

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-13793 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 22 January 2015 (22.01.2015), claims; paragraphs [0007] to [0010] & WO 2014/196655 A1 & CN 105263875 A	1-3
A	WO 2014/085242 A1 (CORNING INC.), 05 June 2014 (05.06.2014), paragraphs [0078] to [0081], [0123] & JP 2015-515433 A & US 2013/0101596 A1 & EP 2925697 A & KR 10-2015-0091369 A & CN 104968626 A	1-3
A	WO 2013/185018 A1 (CORNING INC.), 12 December 2013 (12.12.2013), page 2, lines 8 to 21; page 8, line 26 to page 11, line 2 & JP 2015-522508 A & US 2013/0101596 A1 & EP 2858959 A & CN 104520248 A & KR 10-2015-0022022 A	1-3

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６１３０９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03B32/00(2006.01)i, A61J1/06(2006.01)i, C03B23/18(2006.01)i, C03C3/091(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.　C03B32/00, A61J1/06, C03B23/04-23/18, C03C3/091

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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）

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
A	WO 2006/123621 A1 (ニプロ株式会社) 2006.11.23, 特許請求の範囲 & US 2009/0099000 A1 & EP 1923359 A1 & KR 10-2008-0007464 A & CN 101223112 A	1-3
A	JP 2010-269973 A (ニプロ株式会社) 2010.12.02, 特許請求の範囲, 図４ & US 2010/0255229 A1 & EP 2239237 A2 & CN 101857356 A	1-3

☑　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	国際調査報告の発送日
２４．０５．２０１６	０７．０６．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｔ　５５７１
山崎　直也
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
A	JP 2014-214084 A（ショット　アクチエンゲゼルシャフト） 2014.11.17, 特許請求の範囲, 段落[0025], [0035] & US 2014/0323287 A1 & EP 2796431 A1 & DE 102013207634 A & CN 104118989 A	1-3
A	JP 2015-13793 A（日本電気硝子株式会社）2015.01.22, 特許請求の範囲, 段落[0007]-[0010] & WO 2014/196655 A1 & CN 105263875 A	1-3
A	WO 2014/085242 A1 (CORNING INCORPORATED) 2014.06.05, 段落[0078]-[0081], [0123] & JP 2015-515433 A & US 2013/0101596 A1 & EP 2925697 A & KR 10-2015-0091369 A & CN 104968626 A	1-3
A	WO 2013/185018 A1 (CORNING INCORPORATED) 2013.12.12, 第2頁第8-21行, 第8頁第26行-第11頁第2行 & JP 2015-522508 A & US 2013/0101596 A1 & EP 2858959 A & CN 104520248 A & KR 10-2015-0022022 A	1-3