

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6604521号
(P6604521)

(45) 発行日 令和1年11月13日(2019.11.13)

(24) 登録日 令和1年10月25日(2019.10.25)

(51) Int.Cl.		F I			
C03C	3/091	(2006.01)	C O 3 C	3/091	
C03C	4/20	(2006.01)	C O 3 C	4/20	
C03C	3/11	(2006.01)	C O 3 C	3/11	
A61J	1/05	(2006.01)	A 6 1 J	1/05	3 1 1
A61M	5/31	(2006.01)	A 6 1 M	5/31	5 3 0

請求項の数 9 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2016-546572 (P2016-546572)
 (86) (22) 出願日 平成27年8月25日 (2015. 8. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/073903
 (87) 国際公開番号 W02016/035619
 (87) 国際公開日 平成28年3月10日 (2016. 3. 10)
 審査請求日 平成30年7月2日 (2018. 7. 2)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-180919 (P2014-180919)
 (32) 優先日 平成26年9月5日 (2014. 9. 5)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-235214 (P2014-235214)
 (32) 優先日 平成26年11月20日 (2014. 11. 20)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000232243
 日本電気硝子株式会社
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
 (72) 発明者 長壽 研
 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
 (72) 発明者 木村 美樹
 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
 (72) 発明者 山本 和幸
 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
 審査官 山本 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 医薬容器用ホウケイ酸ガラス及び医薬容器用ガラス管

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で SiO_2 70.0 ~ 78.0%、 Al_2O_3 5.0 ~ 8.0%、 B_2O_3 5.0 ~ 12.0%、 CaO 0 ~ 4.0%、 BaO 0 ~ 4.0%、 Na_2O 4.0 ~ 8.0%、 K_2O 0 ~ 5.0%、 SnO_2 0.001 ~ 0.1%、 Cl 0.01 ~ 0.5% 含有することを特徴とする医薬容器用ホウケイ酸ガラス。

【請求項2】

さらに Fe_2O_3 を 0.0001 ~ 0.04 質量% 含有することを特徴とする請求項1 に記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラス。

【請求項3】

As_2O_3 及び Sb_2O_3 を含有しないことを特徴とする請求項1 又は2 に記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラス。

【請求項4】

ヨーロッパ薬局方 7.0 に準じた加水分解抵抗性試験の粉末試験法において、試験溶液中の Sn イオン溶出量が 1.0 ppm 以下であることを特徴とする請求項1 ~ 3 の何れかに記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラス。

【請求項5】

ヨーロッパ薬局方 7.0 に準じた加水分解抵抗性試験の粉末試験法において、単位ガラス質量当たりの $0.02 mol/L$ の塩酸の消費量が $0.030 mL$ 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容器用ホウケイ酸ガラス。

【請求項 6】

D I N 1 2 1 1 6 に準じた耐酸性試験において、面積あたりの質量減少量が $1.0 \text{ mg} / \text{dm}^2$ 以下となることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラス。

【請求項 7】

1 2 0 0 以下の作業温度を有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラス。

【請求項 8】

$10^4 \sim 10^5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上の液相粘度を有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れかに記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラス。

10

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 の何れかに記載の医薬容器用ホウケイ酸ガラスからなることを特徴とする医薬容器用ガラス管。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

バイアル、アンプル等の医薬容器用ホウケイ酸ガラスには、下記に示すような特性が要求される。

20

(a) 充填される薬液中の成分とガラス中の成分が反応しないこと

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

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

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

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

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開昭64-18939号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ホウケイ酸ガラスから成形されるバイアルやアンプルには、薬液が充填される。ガラス容器に充填された薬液は、出荷検査時に画像検査装置により異物などの存在がチェックされる。

40

【0005】

ところで画像検査装置の解像度は年々良くなってきている。画像検査装置の解像度が良くなってくると、今までは確認できなかった異物などの不良を検出できるようになり、より安全な医薬品を供給することができる。しかしながら、ガラス自体の欠陥も検出されるようになり、薬液に異物等がないにも関わらず、これが原因で薬液を不良として認識してしまうおそれがある。

【0006】

そのような状況を回避するためには、ガラス欠陥を低減させる必要がある。最大のガラス欠陥は「エアライン」と呼ばれる細く引き伸ばされた筋状の泡欠陥である。ガラスを溶融する初期に発生した泡は、その後の清澄過程において減少していくが、そのうちの一定

50

割合が残存し、エアラインとして検出される。エアラインを減少させるためには溶融時に残存する泡を減少させる必要がある。

【0007】

本発明の目的は、高い外観品質、特にエアラインの少ない医薬容器用ホウケイ酸ガラス及び医薬容器用ガラス管を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の医薬容器用ホウケイ酸ガラスは、質量%で SiO_2 70.0~78.0%、 Al_2O_3 5.0~8.0%、 B_2O_3 5.0~12.0%、 CaO 0~4.0%、 BaO 0~4.0%、 Na_2O 4.0~8.0%、 K_2O 0~5.0%、 SnO_2 0.001~1.0%含有することを特徴とする。

10

【0009】

上記構成によれば、 SnO_2 が清澄過程で効率的にガラス中の泡を除去するため、エアラインを減少させ、外観品質の良い医薬容器用ホウケイ酸ガラスを得ることができる。

本発明においては、さらに Fe_2O_3 を0.0001~0.04質量%含有することが好ましい。

【0010】

本発明においては、 As_2O_3 及び Sb_2O_3 を含有しないことが好ましい。「 As_2O_3 及び Sb_2O_3 を含有しない」とは As_2O_3 及び Sb_2O_3 を原料として積極的に添加しない、という意味であり、不純物として不可避免的に混入するものまで排除するものではない。具体的には As_2O_3 0.001%以下、 Sb_2O_3 0.001%以下であることを意味する。

20

【0011】

上記構成によれば、ガラスの製造時や廃棄時における環境負荷を大幅に軽減することができる。

【0012】

本発明においては、さらにClを含有することが好ましい。

【0013】

上記構成によれば、十分な清澄効果を確保しつつ、 SnO_2 使用に起因するブツの発生や生産コストの上昇を抑制することが可能になる。

30

【0014】

本発明においては、ヨーロッパ薬局方7.0に準じた加水分解抵抗性試験の粉末試験法において、試験溶液中のSnイオン溶出量が1.0ppm以下であることが好ましい。

【0015】

上記構成によれば、清澄剤であるSnイオン溶出を抑制した、化学的耐久性の高い医薬容器用ホウケイ酸ガラスを得ることができる。

【0016】

本発明においては、ヨーロッパ薬局方7.0に準じた加水分解抵抗性試験の粉末試験法において、単位ガラス質量当たりの0.02mol/Lの塩酸の消費量が0.030mL以下であることが好ましい。

40

【0017】

本発明においては、DIN12116に準じた耐酸性試験において、面積あたりの質量減少量が $1.0\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下となることが好ましい。本発明においては、1200以下の作業温度を有するが好ましい。なお作業温度とは、ガラスの粘度が $10^4\text{dPa}\cdot\text{s}$ となる温度である。

【0018】

上記構成によれば、ガラス管からアンプルやバイアル等のガラス容器を作製する際の加工温度を低くすることが可能となり、ガラス中のアルカリ成分の蒸発量を著しく低減できる。結果として、ガラス容器中に保管される薬液成分の変質や薬液のpH上昇などを引き起こす事態を回避することができる。

50

【0019】

本発明においては、 $10^4 \sim 10^5$ dPa・s以上の液相粘度を有することが好ましい。

【0020】

上記構成によれば、ガラス管の成形にダンナー法を採用した場合でも、成形時の失透が生じ難くなり好ましい。

【0021】

本発明の医薬容器用ガラス管は、上記した医薬容器用ホウケイ酸ガラスからなることを特徴とする。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、各成分の組成範囲を上記のように限定した理由を述べる。なお以下の説明において、特に断りが無い限り、%表示は質量%を意味する。

【0023】

SiO_2 はガラスネットワークを構成する元素の1つである。 SiO_2 の含有量は70.0~78.0%であり、好ましくは70.0~75.8、より好ましくは70.0~75.0、最も好ましくは70.0~74.5%である。 SiO_2 の含有量が少な過ぎると化学的耐久性が低下し、医薬容器用ホウケイ酸ガラスに求められる耐酸性を満たすことができない。一方、 SiO_2 の含有量が多過ぎるとガラスの粘度が上昇し、泡切れが悪くなる。

【0024】

Al_2O_3 はガラスの失透を抑制し、また化学的耐久性及び加水分解抵抗性を向上させる成分である。 Al_2O_3 の含有量は5.0~8.0%、好ましくは5.0~7.5%、より好ましくは5.5~7.5%である。 Al_2O_3 の含有量が少な過ぎると上記の効果が得られない。一方、 Al_2O_3 の含有量が多過ぎるとガラスの粘度が上昇し、泡切れが悪くなる。

【0025】

B_2O_3 はガラスの融点を低下させるだけでなく、液相粘度を上昇させ、失透を抑制する効果を有する。そのため、 B_2O_3 の含有量は5.0~12.0%、好ましくは7.0~12.0%、より好ましくは8.0~12.0%、さらに好ましくは9.0~11.0%である。 B_2O_3 の含有量が少な過ぎるとガラスの粘度が上昇し、泡切れが悪くなる。一方、 B_2O_3 の含有量が多過ぎると加水分解抵抗性や化学的耐久性が低下する。

【0026】

CaO はガラスの高温粘度を低下させる効果がある。 CaO の含有量は0~4.0%、好ましくは0~2.0%、より好ましくは0~1.5%である。 CaO 含有量が多過ぎると加水分解抵抗性が低下する。

【0027】

BaO はガラスの高温粘度を低下させる効果がある。 BaO の含有量は0~4.0%、好ましくは0~2.0%、より好ましくは0~1.5%である。 BaO 含有量が多過ぎると加水分解抵抗性が低下する。 BaO がガラス組成中に含まれていると、ガラスから溶出したバリウムイオンが薬剤に含まれている特定成分、たとえば硫酸イオンと化学反応を起こして不溶性物質となって沈殿する現象を生じることがあるため、可能な限り使用しないことが望ましい。

【0028】

Na_2O はガラスの粘度を低下させ、線熱膨張係数を上昇させる効果がある。 Na_2O の含有量は4.0~8.0%であり、好ましくは5.0~8.0%、より好ましくは5.5~7.0%である。 Na_2O の含有量が少な過ぎるとガラスの粘度が上昇し、泡切れが悪くなる。一方、 Na_2O の含有量が多過ぎると加水分解抵抗性が低下する。

【0029】

K_2O も Na_2O と同様にガラスの粘度を低下させ、線熱膨張係数を上昇させる効果がある。 K_2O の含有量は0~5.0%であり、好ましくは0~4.0%、さらに好ましく

10

20

30

40

50

は0～2.5%、より好ましくは0.5～2.3%、特に好ましくは0.5～2.0%である。K₂Oの含有量が多過ぎると加水分解抵抗性が低下する。なおK₂OとNa₂Oの両成分を併用すれば、混合アルカリ効果により、加水分解抵抗性が向上するため、望ましい。

【0030】

Li₂OはNa₂OやK₂Oと同様にガラスの粘度を低下させ、また線熱膨張係数を増加させる効果がある。しかし、Li₂Oを添加するとガラス熔融時に耐火物を侵食し易くなり、更には加水分解抵抗性が低下する。また生産コストの増加に繋がる。そのためLi₂Oの含有量は0～1.0%であり、好ましくは0～0.5%、より好ましくは0～0.1%である。特段の事情がなければLi₂O以外の他のアルカリ酸化物を使用することが望ましい。

10

【0031】

SnO₂はガラスの清澄剤である。SnO₂の含有量は0.001～1.0%であり、0.01～1.0%、0.01～0.5%、0.01～0.4%、特に0.1～0.4%であることが好ましい。SnO₂含有量が多過ぎると、SnO₂に起因するブツが発生する可能性があるとともに、生産コストの増加に繋がるため、その使用は効果のある最低限にすべきである。SnO₂の含有量が少なすぎると十分な清澄効果を得ることができない。

【0032】

また本発明においては、上記以外にも種々の成分を添加することが可能である。

【0033】

MgOは化学的耐久性向上の効果がある。MgOの含有量は0～4.0%、0～2.0%、特に0～1.0%であることが好ましい。MgOの含有量が多過ぎると加水分解抵抗性が悪化する。

20

【0034】

SrOは化学的耐久性向上の効果がある。SrOの含有量は0～4.0%、0～2.0%、特に0～1.0%であることが好ましい。SrOの含有量が多過ぎると加水分解抵抗性が低下する。

【0035】

ZrO₂は加水分解抵抗性を向上させる効果がある。ZrO₂の含有量は0～3.0%、0～2.0%、特に0～1.0%であることが好ましい。ZrO₂の含有量が多過ぎるとガラスの粘度が上昇し、泡切れが悪くなる。

30

【0036】

Fe₂O₃は、ガラスを着色させ可視域での透過率を低下させる虞があるため、その含有量は0.0001～0.04%、0.0001～0.03%、特に0.001～0.02%であることが望ましい。

【0037】

またSnO₂以外の清澄剤としてCl、F、Na₂SO₄等を含有しても良い。これらの清澄剤の含有量の合計は1%以下、0.7%以下、特に0.5%以下であることが好ましい。またこれらの清澄剤の中では、熔融温度と人体への害が少ないという理由からClを使用することが好ましい。Clを使用する場合、その含有量は0.5%以下、特に0.01～0.1%であることが好ましい。Clの含有量が多過ぎるとガラス管から容器へ加工する際に、ガラス中からClが蒸発し容器内面に付着することで、白濁することがある。なお環境上の理由から、As₂O₃及びSb₂O₃は含有すべきでない。

40

【0038】

なおSnO₂に起因するブツの発生や生産コストの上昇を抑制しつつ、清澄効果を維持するためにはClを併用することが好ましい。SnO₂とClを併用する場合のSnO₂の含有量は、0.001～0.1%、0.001～0.08%、0.001～0.06%、0.001～0.05%、0.001～0.03%、特に0.01～0.03%であることが好ましい。また、Fe₂O₃を0.001%以上含有する場合、清澄効果を維持しつつ高い透過率を有するために、SnO₂は0.001～0.4%、0.003～0.3

50

%、0.005～0.2%、0.007～0.1%、特に0.01～0.05%であることが好ましい。

【0039】

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

【0040】

ヨーロッパ薬局方7.0に準じた加水分解抵抗性試験の粉末試験法において、試験溶液中のSnイオン溶出量が1.0ppm以下、0.5ppm以下、特に0.1ppm以下であることが好ましい。Snイオン溶出量が多くなると薬剤の変質を引き起こす恐れがある。

【0041】

ヨーロッパ薬局方7.0に準じた加水分解抵抗性試験の粉末試験法において、単位ガラス質量当たりの0.02mol/Lの塩酸の消費量は0.05mL以下、0.04mL以下、特に0.03mL以下であることが好ましい。塩酸消費量が多くなると、アンプルやバイアルなどの瓶容器を作製し、薬液を充填、保存した際、ガラス成分特にアルカリ成分の溶出が大幅に増加して薬液成分の変質を引き起こす恐れがある。

【0042】

DIN12116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1.0mg/dm²以下、特に0.8mg/dm²以下であることが好ましい。質量減少量が多くなると、アンプルやバイアルなどの瓶容器を作製し、薬液を充填、保存した際、ガラス成分の溶出量が大幅に増加して薬液成分の変質を引き起こす恐れがある。

【0043】

作業温度は1200以下、1195以下、1190以下、1185以下、特に1180以下であることが好ましい。作業温度が高いと、ガラス管からアンプルやバイアル等のガラス容器を作製する際の加工温度が高くなり、ガラス中のアルカリ成分の蒸発量が著しく増加する。蒸発したアルカリ成分はガラス容器の内表面に付着し、薬液の保存中や薬液充填後のオートクレーブ処理時に溶出し、薬液成分の変質や薬液のpH上昇などを引き起こす原因となる。また、ガラスの溶融時に泡が切れず、製品の泡品質が低下する恐れがある。

【0044】

液相粘度は $10^4 \cdot 5$ dPa·s以上、 $10^5 \cdot 0$ dPa·s以上、 $10^5 \cdot 2$ dPa·s以上、特に $10^5 \cdot 6$ dPa·s以上であることが好ましい。液相粘度が低すぎると、ダンナー法によるスリーブ成形時に失透が起こり易くなり、生産性が低下する。

【0045】

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

【0046】

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

【0047】

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

【0048】

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

10

20

30

40

50

【実施例】

【0049】

以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

【0050】

表1、2は本発明の実施例（試料No. 1～9、11）、及び比較例（試料No. 10）を示している。

【0051】

【表1】

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	71.8	75.8	75.2	74.3	73.2	75.8
Al ₂ O ₃	7.0	6.0	5.5	6.5	6.8	6.0
B ₂ O ₃	11.0	10.5	10.5	10.5	10.6	10.5
CaO	0.5	0.5	1.5	1.0	0.7	0.5
BaO	1.5	-	-	-	-	-
Na ₂ O	6.0	6.5	7.0	6.5	6.0	6.5
K ₂ O	2.0	0.5	-	1.0	2.5	0.5
SnO ₂	0.02	0.20	0.30	0.20	0.20	0.01
Fe ₂ O ₃	0.015	0.012	0.018	0.016	0.015	0.016
F	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	-	0.05
Sb ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
As ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
密度 (g/cm ³)	2.35	2.32	2.33	2.33	2.32	2.32
α	52	50	50	53	53	50
Ps	525	515	525	515	520	515
Ta	570	560	565	555	565	560
Ts	785	785	780	775	785	785
Tw	1175	1180	1160	1160	1170	1180
液相粘度 log η (dPa·s)	5.8	5.1	4.8	5.5	5.9	5.1
加水分解抵抗性 (mL)	0.025	0.025	0.030	0.030	0.030	0.025
耐酸性 (mg/dm ²)	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5
Snイオン溶出量 (ppm)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
泡品質	○	○	○	○	○	○

10

20

30

【0052】

【表 2】

	7	8	9	10	11
SiO ₂	75.8	74.4	74.6	74.6	74.6
Al ₂ O ₃	6.0	6.8	6.5	6.5	6.5
B ₂ O ₃	10.5	10.2	10.4	10.4	10.4
CaO	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3
BaO	-	-	-	-	-
Na ₂ O	6.5	6.1	5.9	5.9	5.9
K ₂ O	0.5	2.2	2.2	2.2	2.2
SnO ₂	0.02	0.03	0.03	-	0.10
Fe ₂ O ₃	0.017	0.018	0.015	0.025	0.050
F	-	-	-	-	-
Cl	0.03	0.02	0.04	0.04	0.04
Sb ₂ O ₃	-	-	-	-	-
As ₂ O ₃	-	-	-	-	-
密度 (g/cm ³)	2.32	2.31	2.32	2.32	2.32
α	50	54	52	52	52
Ps	515	525	525	525	525
Ta	560	570	570	570	570
Ts	785	795	795	795	795
Tw	1180	1185	1195	1195	1195
液相粘度 log η (dPa·s)	5.1	5.7	5.6	5.6	5.6
加水分解抵抗性 (mL)	0.025	0.025	0.024	0.024	0.024
耐酸性 (mg/dm ²)	0.5	-	-	-	-
Snイオン溶出量 (ppm)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
泡品質	○	○	○	×	○

10

20

【 0 0 5 3 】

各試料は以下のようにして調製した。

【 0 0 5 4 】

まず表に示す組成となるように、ガラス建て 500 g のバッチを調合し、白金坩堝を用いて 1650 で 4 時間熔融した。なお融液中の泡を除去するために、熔融中に攪拌 2 回を行った。熔融後、インゴットを作製し、測定に必要な形状に加工し、各種の評価に供した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 5 5 】

表 1、2 から明らかなように、試料 No. 1 ~ 9 及び 11 は加水分解抵抗性、化学的耐久性及び泡品質が良好であった。

次に、各試料について透過率を評価した。結果を表 3、4 に示す。

【表 3】

	1	2	3	4	5	6
透過率	○	○	○	○	○	○

40

【表 4】

	7	8	9	10	11
透過率	○	○	○	○	×

評価の結果、Fe₂O₃ の含有量が 0.04 質量% 以下である試料 No. 1 ~ 10 は、高い透過率を示しており、医薬容器用ホウケイ酸ガラスとして望ましいものであった。

【 0 0 5 6 】

50

なお、S nイオン溶出量にN . D . と記載されているものは、I C P発光分析装置の検出下限未満であったことを示している。

【 0 0 5 7 】

密度は、アルキメデス法にて測定した。

【 0 0 5 8 】

線熱膨張係数 の測定は、約5 mm × 5 0 mmの寸法を有するロッド状に成形したガラス試料を用い、ディラートメーターにより、3 0 ~ 3 8 0 の温度範囲において行った。

【 0 0 5 9 】

歪点P s、徐冷点T a及び軟化点T sの測定はファイバーエロンゲーション法で行った。

10

【 0 0 6 0 】

作業温度T wは、白金球引き上げ法によって求めた高温粘度とF u l c h e r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 $1 0^4$ d P a · sに相当する温度を求めた。

【 0 0 6 1 】

液相粘度の算出は、歪点、徐冷点、軟化点、作業温度とF u l c h e rの粘度計算式からガラスの粘度曲線を求め、この粘度曲線から液相温度におけるガラスの粘度を算出し、この粘度を液相粘度とした。なお液相温度は次のようにして測定した。約1 2 0 × 2 0 × 1 0 mmの白金ボートに粉碎したガラス試料を充填し、線形の温度勾配を有する電気炉に2 4時間投入した。その後、顕微鏡観察にて結晶析出箇所を特定し、結晶析出箇所に対応する温度を電気炉の温度勾配グラフから算出し、この温度を液相温度とした。

20

【 0 0 6 2 】

加水分解抵抗性試験は、アルミナ製の乳鉢と乳棒を用いて試料を粉碎し、ヨーロッパ薬局方7 . 0の粉末試験法に準じた方法で行った。詳細な試験手順は以下の通りである。試料の表面をエタノールで良く拭き、アルミナ製の乳鉢と乳棒で試料を粉碎した後、ステンレス製の目開き7 1 0 μ m、4 2 5 μ m、3 0 0 μ mの3つの篩を用いて分級した。篩に残ったものは再度粉碎し、同じ篩操作を行い、3 0 0 μ mの篩上に残った試料粉末をエタノールで洗浄し、ビーカー等のガラス容器に投入した。その後、エタノールを入れてかき混ぜ、超音波洗浄機で1分間洗浄した後、上澄み液だけを流し出す操作を6回行った。その後、1 4 0 のオープンで2 0分間乾燥させ、デシケーター内で3 0分間冷却した。得られた試料粉末を、電子天秤を用いて1 0 g精度± 0 . 0 0 0 1 gで秤量し、2 5 0 m Lの石英フラスコに入れ、超純水5 0 m Lを加えた。石英ガラス製の時計皿で蓋をした後、フラスコをオートクレーブに入れて1 2 1 、3 0分間保持した。1 0 0 から1 2 1 までは1 /分で昇温し、1 2 1 から1 0 0 までは2 /分で降温した。9 5 まで冷却し、続いて水で室温まで急冷した後、試料をコニカルビーカーに取り出した。1 5 m Lの超純水でフラスコ内を洗浄し、コニカルビーカーに流し入れる操作を3回行った。試験後の液にメチルレッドを約0 . 0 5 m L滴下後、0 . 0 2 m o l / Lの塩酸で中和滴定を行い、塩酸の消費量を記録し、試料ガラス1 gあたりの塩酸消費量を算出した。

30

【 0 0 6 3 】

耐酸性試験は、試料表面積を5 0 c m²、溶出液である6 m o l / Lの塩酸の液量を8 0 0 m Lとし、D I N 1 2 1 1 6に準じて行った。詳細な試験手順は以下の通りである。まず全ての表面を鏡面研磨仕上げとした総表面積が5 0 c m²のガラス試料片を準備し、前処理として試料をフッ酸(4 0質量%)と塩酸(2 m o l / L)を体積比で1 : 9となるように混合した溶液に浸漬し、1 0分間マグネティックスターラーで攪拌した。次いで試料片を取出し、超純水中で2分間の超音波洗浄を3回行った後、エタノール中で1分間の超音波洗浄を2回行った。次に、試料片を1 1 0 のオープンの中で1時間乾燥させ、デシケーター内で3 0分間冷却した。このようにして得られた試料片の質量m₁を精度± 0 . 1 m gまで測定し、記録した。続いて石英ガラス製のビーカーに6 m o l / Lの塩酸8 0 0 m Lを入れ、沸騰させた。その中に白金で吊した試料片を投入して6時間保持した

40

50

。試験中の液量の減少を防ぐために、容器の蓋の開口部はガスケット及び冷却管で栓をした。その後、試料片を取り出し、超純水中で2分間の超音波洗浄を3回行った後、エタノール中で1分間の超音波洗浄を2回行った。さらに洗浄した試料片を110℃のオーブンの中で1時間乾燥し、デシケーター内で30分間冷却した。このようにして処理した試料の質量片 m_2 を精度0.1mgまで測定し、記録した。最後に沸騰塩酸に投入する前後の試料の質量 m_1 、 m_2 mgと試料の総表面積 A cm²から以下の式1によって単位面積当たりの質量減少量を算出し、耐酸性試験の測定値とした。

【0064】

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

Snイオンの溶出量は、加水分解抵抗性試験後の試験液について、ICP発光分析装置（バリアン製）にて分析を行った。詳細な試験手順は以下の通りである。加水分解抵抗性試験後の試験溶液をメンブランフィルターでろ過して遠沈管に採取した。Sn含有量が0mg/L、0.05mg/L、0.5mg/L、1.0mg/Lとなるように、Sn標準液（和光純薬工業製）を希釈して、標準溶液を作製した。それらの標準溶液から検量線を作成し、試験液中のSn溶出量を算出した。Snの測定波長は189.925nmとした。

10

【0065】

ガラスの泡品質は、作製したインゴットの中央部から縦、横2cm角、板厚3mmの試料を切り出し、両面を研磨した上で、顕微鏡で観察し、1cm²に存在する100μm以上の泡の個数が1個以下の場合を○、それより多い場合を×と判定した。

20

ガラスの透過率は、作製したインゴットの中央部から縦3cm、横2cm、板厚1mmの試料を切り出し、両面を研磨したあと、分光光度計を用いて300~800nmでの透過率を測定した。400nmでの透過率が90%以上であれば○、90%よりも低ければ×と判定した。

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明の医薬容器用ホウケイ酸ガラスを用いて作製した医薬容器用ガラス管は、バイアルやアンプル等の管瓶や注射器のシリンジといった医薬容器の材料として有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2014/021142(WO, A1)
特開2015-098430(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 3/091
A61J 1/05
A61M 5/31
C03C 3/11
C03C 4/20
INTERGLAD