

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4731086号
(P4731086)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl. F I
CO3C 4/08 (2006.01) CO3C 4/08
CO3C 3/087 (2006.01) CO3C 3/087

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-567651 (P2001-567651)	(73) 特許権者	000178826
(86) (22) 出願日	平成13年3月9日(2001.3.9)		日本山村硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2001/001885		兵庫県尼崎市西向島町15番1
(87) 国際公開番号	W02001/068545	(74) 代理人	100104639
(87) 国際公開日	平成13年9月20日(2001.9.20)		弁理士 早坂 巧
審査請求日	平成19年4月19日(2007.4.19)	(72) 発明者	北山 正男
(31) 優先権主張番号	特願2000-69864 (P2000-69864)		兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村硝子株式会社内
(32) 優先日	平成12年3月14日(2000.3.14)	(72) 発明者	石津 裕子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村硝子株式会社内
		審査官	大工原 大二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セリウムを含有するソーダライムシリカ系ガラスに遠紫外乃至近紫外域の波長の光を照射して300~400nmの波長域の光の透過率を減少させてなる、紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスであって、

重量%表示で、

SiO ₂	65~75%
Al ₂ O ₃	0~5%
CaO	6~15%
MgO	0~4%
Na ₂ O	10~17%
K ₂ O	0~4%
SO ₃	0.14~0.37%
酸化セリウム	0.08~0.8% (CeO ₂ 換算)
Fe ₂ O ₃	0.01~0.08%
FeO	0~0.008%
酸化マンガン	0~0.07% (MnO換算)
酸化コバルト	0~0.0005% (CoO換算)

なる組成を有することを特徴とする、紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス。

【請求項2】

該300～400nmの波長域の光の透過率の減少を、試料の厚み3.5mmで測定した350nmの波長の光の透過率を指標としてみたとき、〔該照射後の透過率/該照射前の透過率〕0.9であることを特徴とする、請求項1の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス。

【請求項3】

酸化マンガンをMnO換算で0.005～0.07重量%含む請求項1又は2の何れかの紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス。

【請求項4】

請求項1乃至3の何れかの紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスであって、但し、組成において、重量%表示で、

SO ₃	0.15～0.35%
酸化セリウム	0.10～0.65% (CeO ₂ 換算)
Fe ₂ O ₃	0.015～0.06%
FeO	0～0.006%
酸化マンガン	0.007～0.06% (MnO換算)
酸化コバルト	0～0.0003% (CoO換算)

なる特徴を更に有するものであるガラス。

【請求項5】

請求項1乃至3の何れかの紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスであって、但し、組成において、重量%表示で、

SO ₃	0.15～0.35%
酸化セリウム	0.12～0.19% (CeO ₂ 換算)
Fe ₂ O ₃	0.02～0.04%
FeO	0～0.004%
酸化マンガン	0.007～0.06% (MnO換算)
酸化コバルト	0～0.0003% (CoO換算)

なる特徴を更に有するものであるガラス。

【請求項6】

試料の厚み3.5mmで測定した透過率曲線において、波長330nmの光の透過率が2.5%以下であり、且つ、420～780nmの可視域において、特定波長の吸収がなく87%以上の透過率を有する、請求項1乃至5の何れかの紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス。

【請求項7】

主波長(λ_d)が565～575nmである、請求項1乃至6の何れかの紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス。

【請求項8】

ガラスびんとして成形されているものである、請求項1乃至7の何れかの紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス及び該ガラスよりなるびんに関する。更に詳しくは、本発明は、内容物の紫外線による着色、変色や褪色或いは香味の劣化等、取り分け清酒の着色、ワインの着色、褪色やこれらの香味の劣化等を防止し、かつ、ガラスに緑色乃至青味を全く有しない、紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス、及び該ガラスよりなるびんに関する。

背景技術

従来、光により飲料等の内容物が着色、変色、褪色したり或いは香味等が劣化することを抑制するために、清酒やビール用には、褐色びん、緑色びん、或いは青色びんが広く用いられている。これらのびんは何れも、濃色に着色されたガラスびんであり、びんを通して内容物をありのまま鮮明に見せるのを妨げている。このため、内容物がより美しく見える

10

20

30

40

50

、明度の高い、透明で無色のガラスびんが求められている。

しかし、明度が高く透明で無色のガラスには、同時に、紫外線の透過率の高いものが多い。紫外線がガラスびんを透過すると、びんの内容物の着色、変色或いは褪色が起こり易くなり、特に内容物が清酒の場合には、黄着色すると同時にその香味も損なわれる等、商品価値が著しく損なわれてしまう。また、ワインの場合にも着色、褪色や香味劣化の問題が起こる。

この問題を解決する手段として、特開昭52-47812号公報には、紫外線吸収剤としての CeO_2 及び V_2O_5 、消色剤としての MnO_2 又は Se を含有し、更に必要に応じて Co_3O_4 を含有する、紫外線吸収無色ソーダ石灰硝子が開示されている。しかし、このガラスは、 CeO_2 と V_2O_5 とが共存するため、ソラリゼーションにより着色する虞れが大きい。また、特許第2528579号公報及び特表平8-506314号公報には、 Fe_2O_3 、 FeO 、 CeO_2 及び酸化マンガン含有する、紫外線及び赤外線を吸収するガラスが開示されている。しかし、これらのガラスは、全鉄含有量が高く、且つ、 FeO が多く含まれているため、緑色乃至青色の着色は避けられず、内容物がより美しく見える、明度の高い、透明で無色のガラスびん用としては、満足できるものではない。

このため、可視域においては透過率が高く、店頭において内容物が美しく見え、しかも流通過程や店頭において内容物への紫外線の露光を避けることができる、無色透明の紫外線吸収ガラスびんが求められていた。

本発明者らは、上記課題を解決する手段として、ソーダライムシリカ系ガラスの通常の基本組成に、特定の比率で SO_3 、酸化セリウム、 Fe_2O_3 、 FeO 、酸化マンガン、更に必要に応じて酸化コバルトを含有させることにより、紫外線吸収率が大きく、且つ可視光線透過率が高い紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスが得られることを見出し、これに基づき国際出願PCT/JP99/04564(国際公開W000/12441)を行った。しかしながら、無色透明性を維持しつつ紫外線透過率をより一層低減させることのできるガラスびんが、尚も求められていた。

本発明は、可視域において高い光線透過率を維持しつつ、紫外線をより一層吸収し、内容物が美しく見えると共に、内容物の紫外線による着色、変色や褪色或いは香味の劣化等を防止することができる、紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス及び該ガラスよりなるガラスびんを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上記課題の解決に向けて研究を重ねた結果、セリウムを含有するソーダライムシリカ系ガラスに遠紫外乃至近紫外域の波長の光を照射することにより、該ガラスの可視域の分光特性に影響を及ぼすことなく、紫外線透過率を低減させたガラスを得ることができることを見出し、これに基づいて本発明を完成させた。

即ち、本発明は、セリウムを含有するソーダライムシリカ系ガラスに遠紫外乃至近紫外域の波長の光を照射して300~400nmの波長域の光の透過率を減少させてなる、紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスを提供する。

ここに、「300~400nmの波長域の光の透過率を減少」させたとは、300~400nmの波長域の光の透過率を「全体として」減少させたことを意味し、たとえごく一部に透過率が幾分増大する波長領域を含んでいても、300~400nmの領域全体として見たとき透過率が減少しているものであればよい。

該紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスにおいて、300~400nmの波長域の光の透過率の減少を、試料の厚み3.5mmで測定した350nmの波長の光の透過率を指標としてみたとき、〔該照射後の透過率/該照射前の透過率〕0.9であることが好ましい。また、更に好ましくは、この値は0.86以下である。

本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスによれば、紫外線、特に清酒等の内容物に対する影響が大きい波長300~350nmの紫外線の透過率を、従来より一層低減させることができる。

なお本明細書において、「遠紫外乃至近紫外域の波長の光」とは波長200~400nmの紫外線をいう。

10

20

30

40

50

上記の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスにおいて、後述した理由から、セリウムは、 CeO_2 換算で、0.08～0.8重量%の比率で含有させるのが好ましく、0.10～0.65重量%の比率で含有させるのがより好ましく、0.12～0.19重量%の比率で含有させるのが一層好ましい。

また、上記の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、ガラスびんとして成形されたものであってよい。

また、上記特徴を有する紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、更に、組成において、重量%表示で、

SO_3 0.14～0.37%

酸化セリウム 0.08～0.8% (CeO_2 換算)

Fe_2O_3 0.01～0.08%

FeO 0～0.008%

酸化マンガン 0～0.07% (MnO 換算)

酸化コバルト 0～0.0005% (CoO 換算)

なる特徴を有するものであってよい。

ここに酸化セリウムは CeO_2 及び Ce_2O_3 の何れをもいうが、その重量%表示は、含有される全ての酸化セリウムを CeO_2 に置き換えたとしたときの値で表したものである。また酸化マンガンは MnO 及び Mn_2O_3 の何れをもいうが、その重量%表示は、含有される全ての酸化マンガン MnO に置き換えたとしたときの値で表したものである。更にまた、酸化コバルトについても、同様に、含有される全ての酸化コバルトを CoO に置き換えたとしたときの値で表したものである。

本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスの構成上の特徴は、セリウムを含有するソーダライムシリカ系ガラスに遠紫外乃至近紫外域の波長の光を照射すること、及び好ましくは、特定の比率で SO_3 、酸化セリウム、 Fe_2O_3 、 FeO 、更に必要に応じて酸化マンガン及び/又は酸化コバルトを含有させることにあり、ソーダライムシリカ系ガラスの基本組成は、通常の範囲でよい。しかし、優れた化学的耐久性があり、失透する虞れないこと、及び溶融の適度の容易性などを考慮すると、本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、典型的には、重量%表示で、

SiO_2 65～75%

Al_2O_3 0～5%

CaO 6～15%

MgO 0～4%

Na_2O 10～17%

K_2O 0～4%

SO_3 0.14～0.37%

酸化セリウム 0.08～0.8% (CeO_2 換算)

Fe_2O_3 0.01～0.08%

FeO 0～0.008%

酸化マンガン 0～0.07% (MnO 換算)

酸化コバルト 0～0.0005% (CoO 換算)

なる組成を有するものであることが好ましい。

また、本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、酸化マンガン MnO 換算で0.005～0.07重量%含むものであることがより好ましい。

更には、本発明のガラスの諸性能を一層確実にする上で、本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、組成において、重量%表示で、

SO_3 0.15～0.35%

酸化セリウム 0.10～0.65% (CeO_2 換算)

Fe_2O_3 0.015～0.06%

FeO 0～0.006%

酸化マンガン 0.007～0.06% (MnO 換算)

酸化コバルト 0 ~ 0 . 0 0 0 3 % (C o O 換算)

なる特徴を有することが一層好ましい。

なおも更には、本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、重量%表示で、

$S i O_2$ 65 ~ 75 %

$A l_2 O_3$ 0 ~ 5 %

$C a O$ 6 ~ 15 %

$M g O$ 0 ~ 4 %

$N a_2 O$ 10 ~ 17 %

$K_2 O$ 0 ~ 4 %

$S O_3$ 0 . 15 ~ 0 . 35 %

酸化セリウム 0 . 10 ~ 0 . 65 % ($C e O_2$ 換算)

$F e_2 O_3$ 0 . 015 ~ 0 . 06 %

$F e O$ 0 ~ 0 . 006 %

酸化マンガン 0 . 007 ~ 0 . 06 % ($M n O$ 換算)

酸化コバルト 0 ~ 0 . 0003 % ($C o O$ 換算)

なる組成を有するものであることがより一層好ましい。

なおも更には、本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、組成において、重量%表示で、

$S O_3$ 0 . 15 ~ 0 . 35 %

酸化セリウム 0 . 12 ~ 0 . 19 % ($C e O_2$ 換算)

$F e_2 O_3$ 0 . 02 ~ 0 . 04 %

$F e O$ 0 ~ 0 . 004 %

酸化マンガン 0 . 007 ~ 0 . 06 % ($M n O$ 換算)

酸化コバルト 0 ~ 0 . 0003 % ($C o O$ 換算)

なる特徴を有するものであることがより一層好ましい。

本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、試料の厚み3 . 5 mmで測定した透過率曲線において、波長330 nmにおける透過率が2 . 5 %以下であり、かつ、420 ~ 780 nmの可視域において特定波長の吸収がなく87 %以上の透過率を有することが好ましい。

加えて、本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、主波長(λ_d)が565 ~ 575 nmであることが好ましい。

本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、紫外線吸収作用、特に波長300 ~ 350 nmの紫外線の吸収に優れ、ガラスびんとして用いると、びんの内容物の光による着色、変色や褪色或いは香味の劣化等を防止することができ、取り分け、波長330 nm付近の紫外線に弱い清酒の黄着色や香味の劣化等を防止するのみならず、ワインの着色、褪色や香味の劣化等を防止するのにも極めて有効である。

発明を実施するための最良の形態

$S i O_2$ は、ガラス形成酸化物であり、65 ~ 75 重量%の比率で含有させるのが一般に好ましい。これは、 $S i O_2$ の含有量が65 重量%未満では、ガラスの化学的耐久性が低下する虞れがあり、逆に75 重量%を超えると失透し易くなる傾向が生ずるためである。ガラスの化学的耐久性、失透性等を考慮すると、 $S i O_2$ は、68 ~ 74 重量%の比率で含有させるのが一層好ましい。

$A l_2 O_3$ は、ガラス中間酸化物であり、ガラスの化学的耐久性を向上させる効果を有する。 $A l_2 O_3$ の含有は必須ではないが、含有させる場合は、5 重量%以下の比率とするのが一般に好ましい。これは、 $A l_2 O_3$ の含有量が5 重量%を超えると溶融が困難になる虞れがあるためである。ガラスの化学的耐久性、溶融性等を考慮すると、 $A l_2 O_3$ は、1 ~ 4 重量%の比率で含有させるのが一層好ましい。

$C a O$ は、ガラス修飾酸化物であり、ガラスの化学的耐久性を向上させる効果を有すると共に、溶融性を改善する。 $C a O$ は、6 ~ 15 重量%の比率で含有させるのが一般に好ま

10

20

30

40

50

しい。これは、CaOの含有量が6重量%未満では化学的耐久性が不十分となる虞れがあり、逆に15重量%を超えると失透し易くなる傾向があるためである。ガラスの化学的耐久性、熔融性、失透性等を考慮すると、CaOは、8～13重量%の比率で含有させるのが一層好ましい。

MgOは、ガラス修飾酸化物であり、CaOと同様、ガラスの化学的耐久性を向上させる効果を有する共に、熔融性を改善する。MgOの含有は必須ではないが、含有させる場合は4重量%以下の比率とするのが一般に好ましい。これは、MgOの含有量が4重量%を超えると失透し易くなる傾向があるためである。ガラスの化学的耐久性、熔融性、失透性等を考慮すると、MgOは、0.1～3重量%の比率で含有させるのが一層好ましい。

Na₂Oは、ガラス修飾酸化物であり、原料の熔融を促進する効果を有し、10～17重量%の比率で含有させるのが一般に好ましい。これは、Na₂Oの含有量が10重量%未満ではガラスの熔融が困難になり、逆に17重量%を超えるとガラスの化学的耐久性が低下する虞れがあるためである。ガラスの熔融性、化学的耐久性等を考慮すると、Na₂Oは、11～15重量%の比率で含有させるのが一層好ましい。

K₂Oはガラス修飾酸化物であり、Na₂Oと同様原料の熔融を促進する効果を有する。K₂Oの含有は必須ではないが、含有させるならば4重量%以下の比率とするのが一般に好ましい。これは、K₂Oの含有量が4重量%を超えると失透し易くなるためである。ガラスの熔融性、失透性等を考慮すると、K₂Oは、0.1～3重量%の比率で含有させるのが一層好ましい。

SO₃は、芒硝とカーボンの組合わせで原料バッチに添加された清澄剤のガラス中の残留分であってよく、その量が0.14～0.37重量%となるように、芒硝、カーボン及びその他原料バッチのレドックスを支配する酸化剤、還元剤の量を決定することができる。下限を0.14重量%とするのは、ガラス中のSO₃含有量がこれより少ないと、ガラスが還元性側に偏り、酸化セリウム及び酸化マンガンをも望の量添加しても、Fe₂O₃に対するFeOの比率が高くなると共にMnOに対するMn₂O₃の比率が低くなるため、ガラスに緑色乃至青味を生じる虞れがあるためである。また上限を0.37重量%とするのは、ガラス中のSO₃含有量がこれより多いと、ガラスに泡が残存する虞れがあるためである。ガラスの淡緑色乃至淡青色着色の防止、泡抜け等を考慮すると、ガラス中のSO₃含有量は、0.15～0.35重量%に制御されることがより好ましい。

酸化セリウムは、紫外線吸収剤としての作用を有し、本発明のガラス中にCeO₂及びCe₂O₃として含有される。CeO₂とCe₂O₃との相互比率は、SO₃の含有量によっても変化し明らかではないが、合わせて0.08～0.8重量%（但し、CeO₂換算）とするのが好ましい。これは、酸化セリウムの含有量が0.08重量%未満のガラスでは、遠紫外乃至近紫外域の波長の光を照射しても紫外線吸収効果が不十分となる虞れがあるためである。また、0.8重量%を超えて酸化セリウムを含有させると上記波長の光の照射効果が相対的に小さくなり、更に1重量%付近になるとガラスに蛍光色が現れるため、上限は上記のように0.8重量%とするのが好ましい。ガラスの紫外線吸収効果、プロセスの効率、経済性、蛍光発現防止等を考慮すると、酸化セリウムは、0.10～0.65重量%（但し、CeO₂換算）の比率で含有させるのがより好ましい。また、製造しようとするガラスの比重が高いと、炉のレンガから溶出するZrO₂を多く含んだ高比重で通常炉底に滞留している熔融ガラス部分が上方に移行し易くなり、製品に不均一に混入して脈理を生じる場合がある。比較的高比重の酸化セリウムを多く含有させることによってガラスが高比重化しそのような外観欠点の原因を生じるのを確実に防止すること、更に、ガラスの紫外線吸収効果、通常フリントのカレットとしての使用を考慮したときのリサイクル性、経済性等を考慮すると、酸化セリウムは、0.12～0.19重量%（但し、CeO₂換算）の比率で含有させるのが一層好ましい。

Fe₂O₃は、酸化セリウムと同様、紫外線を吸収する効果を有するが、酸化セリウム単独では完全には吸収し難い330nm付近の紫外線を効果的に吸収することができる。この波長の紫外線は、清酒の変質に最も関係が深い。Fe₂O₃は0.01～0.08重量%の比率で含有させるのが好ましい。これは、Fe₂O₃の含有量が0.01重量%未満

10

20

30

40

50

では上記の効果を十分発揮できない虞れがあり、逆に、0.08重量%を超えると、 Fe^{3+} イオンによる黄緑色の着色を Mn^{3+} イオンで消色することが困難になるためである。ガラスの紫外線、特に330nm付近の紫外線の吸収や着色防止等を考慮すると、 Fe_2O_3 は、0.015~0.06重量%の比率で含有させるのがより好ましく、0.02~0.04重量%の比率で含有させるのが一層好ましい。

FeO は、ガラスの原料バッチの珪砂に不純物として含まれる鉄、又は Fe_2O_3 の形で原料バッチに添加される鉄が、ガラス熔融過程で不可避免的に生成する成分であるが、本発明の紫外線吸収無色透明ソーダ石灰シリカ系ガラスを得るには不必要な成分であるのみならず、その含有量は、0.008重量%以下であることが必要である。これは、 FeO の含有量が0.008重量%を超えると、ガラスに青味が生ずる虞れがあるためである。ガラスを常に確実に無色透明とするためには、 FeO の含有量は、0.006重量%以下であることがより好ましく、0.004重量%以下であることが一層好ましい。

酸化マンガンは、紫外線吸収剤として含有される Fe_2O_3 による黄緑色着色を消色する成分であるが、必ずしも常に不可欠の成分というわけではなく、照射する遠紫外乃至近紫外域の波長の光の照射量、上記 SO_3 、酸化セリウム、 Fe_2O_3 及び FeO の含有量に応じて、0~0.07重量%を含有させるのが好ましい。酸化マンガンは、 MnO 及び Mn_2O_3 としてガラス中に存在しその相互比率は明らかではないが、消色効果を有するのは Mn^{3+} イオンである。また、上記酸化マンガンの含有量は、 MnO 及び Mn_2O_3 を合わせた値（但し、 MnO 換算）である。酸化マンガンの含有量が0.07重量%を超えると、過剰の Mn^{3+} イオンによる赤紫色の着色が、これを消色するための後述の酸化コバルトを含有させても十分に消色できないか、或いは、消色できても、ガラスの明度を減少させ、透明感を損なう虞れがある。上述の通り酸化マンガンは、上記波長の光の照射量やガラス組成によっては必須ではないが、製造安定性をより高めるためには、0.005重量%（但し、 MnO 換算）以上含有させることが好ましい。消色効果、製造安定性等を考慮すると、酸化マンガンは、0.007~0.06重量%（但し、 MnO 換算）の比率で含有させることがより好ましい。

酸化コバルトは、 Mn^{3+} イオンによる赤紫色を消色する効果を有する。酸化コバルトの添加は必須ではないが、 Mn^{3+} イオンが過剰気味の場合それによる赤紫色を消色するために、必要に応じて、0.0005重量%（但し、 CoO 換算）以下の量で添加することができる。酸化コバルトの含有量が0.0005重量%を超えると、明度が低下し、ガラスの透明感が損なわれる虞れがある。ガラスの透明感等を考慮すると、酸化コバルトの含有量は、0.0003重量%（但し、 CoO 換算）以下とするのが一層好ましい。

上記の組成範囲のガラスに遠紫外乃至近紫外域の波長の光を照射することにより、試料厚み3.5mmで測定した透過率曲線において、波長330nmにおける透過率が2.5%以下であり、且つ、420~780nmの可視域において特定波長の吸収がなく87%以上の透過率を有する、紫外線吸収無色透明ソーダ石灰シリカ系ガラスを得ることも可能となる。波長330nmにおける透過率が2.5%以下であることは、清酒の黄着色及び香味の劣化等を防止する上で特に効果的である。一層好ましくは、波長330nmにおける透過率は、2%以下である。また種々の内容物の保護の観点からは、波長350nmにおける透過率が30%以下であることが更に好ましく、25%以下であることが一層好ましい。

本発明のガラスの主波長（ λ_d ）は、565~575nmであることが好ましい。これは、可視域に特定波長の吸収を持たないこの種のガラスにおいては、主波長（ λ_d ）が565nm未満ではガラスに青味が生じ、逆に、575nmを超えるとガラスに赤味が生じるためである。完全に無色であるためには、本発明のガラスの主波長（ λ_d ）は、567~573nmであることが一層好ましい。

本発明のガラス及びガラスびんの一般的製造方法は次の通りである。即ち、珪砂100重量部に対して、ソーダ灰25~36重量部、石灰石23~33重量部、カーボン（純度85重量%）0.03~0.15重量部、芒硝0.7~2.0重量部に、紫外線吸収剤となる酸化セリウム（ CeO_2 として）0.1~1.1重量部、酸化鉄（珪砂中に不純物とし

10

20

30

40

50

て含有される量が少ない場合に Fe_2O_3 として添加) 0 ~ 0.08 重量部、及び消色剤となる酸化マンガン(純度 80 重量%の MnO_2 として) 0 ~ 0.12 重量部、酸化コバルト(Co_3O_4 として) 0 ~ 0.0007 重量部を添加して調製したバッチ組成物を 1400 ~ 1500 で熔融し、作業室で 1200 ~ 1350 に調整し、フィーダーを通過させた後成形機に入れ、700 ~ 1000 の間でびんの形に成形することができる。成形されたガラスびんは、500 ~ 600 で歪みを取り除くために徐冷炉に導入され、30分 ~ 2時間で常温まで冷却され、更に、遠紫外乃至近紫外域の波長の光を照射されて、製品となる。

また、ソーダライムシリカ系ガラスには、通常数重量%程度の Al_2O_3 成分が含まれているが、珪砂中に不純物として含有されているアルミナ成分が少ない場合には、上記の原料の他に、更にアルミナ、水酸化アルミニウム、長石類等の原料を加えて組成を調整することができる。

また、カレットを使用する場合には、カレット中の SO_3 、酸化セリウム、酸化鉄、酸化マンガン及び酸化コバルトの含有量に応じて、バッチの調合比を調整すればよい。

〔実施例〕

以下、比較例及び実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明がここに掲げた実施例に限定されることは意図しない。

比較例及び実施例において、明度(Y)、主波長(λ_d)、刺激純度(Pe)は、3.5mm厚に鏡面研磨したサンプルを、分光光度計[(株)日立製作所製、U-3410]で測定して得た透過率曲線から、JIS Z 8701に記載のCIE法に基づいて計算し、10mm厚における値に換算したものである。

ガラス組成の分析は、蛍光X線分析装置(リガク製 3070)を用いて行なった。また、 Fe_2O_3 とFeOの比率は、分光光度計を用いて波長1000nmの吸光度から計算した。

<比較例>

以下の成分を秤量、混合してバッチ組成物を調製した。

ケマートン珪砂	100重量部
ソーダ灰	27.5重量部
石灰石	27.5重量部
芒硝	1.4重量部
カーボン(純度85重量%)	0.06重量部
Se	0.002重量部、
Co_3O_4	0.00015重量部

得られたバッチ組成物を、溶解能力150トン/日の連続溶解炉に導入し、ガラス熔融温度1450で38時間熔融し、更に1270のフィーダーを通過させた後成形し、通常の徐冷炉装置を有するラインで内容積300mLのガラスびんを製造した。

このガラスの組成を蛍光X線(Fe_2O_3 とFeOの比率は分光光度計)で分析したところ、以下の組成比率(重量%)であった。

SiO_2	71%
Al_2O_3	2%
CaO	11.3%
MgO	0.15%
Na_2O	12.5%
K_2O	1.4%
SO_3	0.225%
Fe_2O_3	0.025%
FeO	0.0080%
Se	0.00005%
酸化コバルト	0.00012%(CoO換算)

上記で得られたガラスびんよりランダムに4本をとり、1本はそのまま対照ガラスびんと

10

20

30

40

50

し、残りの3本には80W/cmの高圧水銀ランプ〔(株)オーク製作所製HHL-4000/C-FS〕の光をそれぞれ10秒、30秒又は60秒間照射した。同時に、波長320~390nmの光の照射量を、薄型紫外線照度・光量計〔(株)オーク製作所製Model UV-351〕を用いて測定した。紫外線照射量は、それぞれ、4.8J/cm²、14.4J/cm²、及び28.8J/cm²であった。

対照ガラスびん及び光照射した各ガラスびんから3.5mm厚の測定用サンプルを切り出して鏡面研磨し、分光光度計を用いて透過率曲線を求めた。得られた透過率曲線の波長300~400nmの範囲を、図1に示す。対照ガラスびんは、明度(Y)が85.8%、主波長(λ_d)が572.1nm、刺激純度(Pe)が1.01%であり、無色透明ではあるが、波長350nmの光の透過率が84.2%、また波長330nmの光の透過率が61.6%もあり、これらの波長の光を殆ど遮蔽していない。また、対照ガラスびんと同組成のガラスびんに10秒、30秒又は60秒間の光照射を行った各ガラスびんでも、紫外領域の光の透過性はごく僅かに低下しただけで依然として高いままであり、これらの波長の光に対する遮蔽効果は、光照射によっても実質的な改善が見られない。

<実施例1>

以下の成分を秤量、混合してバッチ組成物を調製した。

ケマートン珪砂	100重量部
ソーダ灰	27.5重量部
石灰石	27.5重量部
芒硝	1.4重量部
カーボン(純度85重量%)	0.06重量部
CeO ₂	0.12重量部
MnO ₂ (純度80重量%)	0.035重量部、
Co ₃ O ₄	0.00015重量部

得られたバッチ組成物を、溶解能力150トン/日の連続溶解炉に導入し、ガラス熔融温度1450で38時間熔融し、更に1270のフィーダーを通過させた後成形し、通常の徐冷炉装置を有するラインで内容積300mLのガラスびんを製造した。

このガラスの組成を蛍光X線(Fe₂O₃とFeOの比率は分光光度計)で分析したところ、以下の組成比率(重量%)であった。

SiO ₂	71%
Al ₂ O ₃	2%
CaO	11.3%
MgO	0.15%
Na ₂ O	12.5%
K ₂ O	1.4%
SO ₃	0.258%
酸化セリウム	0.09%(CeO ₂ 換算)
Fe ₂ O ₃	0.028%
FeO	0.0050%
酸化マンガン	0.021%(MnO換算)
酸化コバルト	0.00012%(CoO換算)

上記で得られたガラスびんよりランダムに4本をとり、比較例において行ったのと同様に、1本はそのまま対照ガラスびんとし、残りの3本には80W/cmの高圧水銀ランプ〔(株)オーク製作所製HHL-4000/C-FS〕の光をそれぞれ10秒、30秒又は60秒間照射した。同時に、波長320~390nmの光の照射量を、薄型紫外線照度・光量計〔(株)オーク製作所製Model UV-351〕を用いて測定した。紫外線照射量は、それぞれ、4.8J/cm²、14.4J/cm²、及び28.8J/cm²であった。

対照ガラスびん及び光照射した各ガラスびんから3.5mm厚の測定用サンプルを切り出して鏡面研磨し、分光光度計を用いて透過率曲線を求めた。その結果を図2(300~4

10

20

30

40

50

00 nm) 及び 3 (300 ~ 780 nm) に示す。対照ガラスびん (光照射 0 秒間) について見ると、明度 (Y) が 86.6%、主波長 (λ_d) が 566.7 nm、刺激純度 (Pe) が 0.64% であった。また、波長 350 nm の光の透過率は 57.2%、波長 330 nm の光の透過率は 5.5% であった (図 2)。更に、420 ~ 780 nm の可視域においては、透過率は 87% 以上であり、特定波長に吸収の山や谷は認められなかった (図 3)。このことから、この実施例の対照ガラスびんは、無色透明であり、且つ前述の比較例の各ガラスびんに比べて紫外線の透過率がかなり低減されていることが分かる。更に、この対照ガラスびんと同組成のガラスびんに、光照射を 10 秒、30 秒又は 60 秒間行ったガラスびんでは、対照ガラスびんに比して紫外線の透過率はより一層低減された (図 2 及び表 2)。すなわち、波長 350 nm の光の透過率は、対照ガラスびんの 57.2% に対して、10 秒、30 秒及び 60 秒間光照射したガラスびんでは、それぞれ、44.4%、32.9% 及び 31.5% となり、また波長 330 nm の光の透過率は、対照ガラスびんの 5.5% に対し、10 秒、30 秒及び 60 秒間光照射したガラスびんではそれぞれ、3.5%、2.3% 及び 2.1% と、何れもより一層低減されている (図 2 及び表 2)。一方、明度 (Y)、主波長 (λ_d)、刺激純度 (Pe) 並びに 420 ~ 780 nm の可視域における透過率曲線の形状は、光照射によって実質的な影響を受けず (図 3 及び表 2)、無色透明性はそのまま維持されていた。このことは、実施例 1 に示した組成のガラスに遠紫外乃至近紫外域の波長の光を照射することにより、無色透明で且つ紫外線吸収性により一層優れたガラスが得られることを示している。

< 実施例 2 ~ 6 >

表 1 に掲げたバッチ調合比に従い、比較例及び実施例 1 と同様の方法で実施例 2 ~ 6 のガラスびんを製造し、0 秒、10 秒、30 秒又は 60 秒間上記と同様に光照射して、3.5 mm 厚のサンプルを作製し色調値及び光の透過率を測定した。これら各ガラス並びに比較例及び実施例 1 のガラスについて、バッチ調合比、ガラス組成を表 1 に、色調値及び光の透過率を表 2 に、それぞれまとめて示す。

10

20

表 1

		比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
バッチ 調合比 △ 重量部 ▽	ケマートン珪砂	100	100	100	100	100	100	100
	ソーダ灰	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5
	石灰石	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5	27.5
	芒硝	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	カーボン (85%)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	CeO ₂	0	0.12	0.23	0.33	0.64	0.81	1.03
	MnO ₂ (80%)	0	0.035	0.089	0.094	0.059	0.054	0
	Se	0.002	0	0	0	0	0	0
	Co ₃ O ₄	1.5× 10 ⁻⁴						
ガラ ス 組成 △ 重量 % ▽	SiO ₂	71	71	71	71	71	71	71
	Al ₂ O ₃	2	2	2	2	2	2	2
	CaO	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
	MgO	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	Na ₂ O	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
	K ₂ O	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	SO ₃	0.225	0.258	0.266	0.265	0.285	0.286	0.287
	酸化セリウム (CeO ₂ 換算)	0	0.09	0.17	0.25	0.48	0.61	0.77
	Fe ₂ O ₃	0.025	0.028	0.034	0.035	0.032	0.033	0.032
	FeO	0.0080	0.0050	0.0022	0.0014	0.0007	0.0003	0.0003
	酸化マンガン (MnO換算)	0	0.021	0.054	0.057	0.036	0.033	0
	Se	5× 10 ⁻⁵	0	0	0	0	0	0
酸化コバルト (CoO換算)	1.2× 10 ⁻⁴	1.2× 10 ⁻⁴	1.2× 10 ⁻⁴	1.2× 10 ⁻⁴	1.2× 10 ⁻⁴	1.2× 10 ⁻⁴	1.2× 10 ⁻⁴	0

10

20

30

表 2

		照射 (秒)	比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
色 調 値	Y (%)	0	85.8	86.6	87.2	87.4	87.0	87.1	88.9
		10	85.3	84.3	85.8	83.6	84.7	86.3	87.8
		30	84.7	79.6	84.7	82.6	80.6	85.7	87.4
		60	85.1	82.1	83.4	83.7	83.7	84.5	86.7
	λ_d (nm)	0	572.1	566.7	566.4	566.5	572.2	573.8	573.0
		10	573.1	569.2	570.0	570.5	573.0	572.9	573.0
		30	575.2	572.4	573.1	573.6	574.3	572.9	573.3
		60	575.4	570.5	573.8	574.1	572.3	575.4	573.1
	P e (%)	0	1.01	0.64	0.61	0.63	0.75	0.92	1.50
		10	1.10	0.85	0.82	0.80	0.94	1.07	1.67
		30	1.21	1.04	0.88	0.78	1.32	0.92	1.66
		60	1.23	0.69	0.88	0.56	0.93	1.12	1.54
透過率 (%) (330 nm)		0	61.6	5.5	3.8	3.4	3.1	2.7	2.5
		10	59.5	3.5	2.9	3.0	2.6	1.8	1.7
		30	56.3	2.3	2.0	1.9	1.8	1.8	1.6
		60	56.9	2.1	1.9	1.8	1.8	1.8	1.5
透過率 (%) (350 nm)		0	84.2	57.2	43.4	33.0	14.3	11.0	7.3
		10	82.8	44.4	34.0	27.7	12.7	9.4	6.0
		30	81.1	32.9	31.3	22.2	10.3	9.1	5.7
		60	81.0	31.5	24.3	21.1	9.9	7.4	4.7
透過率 (%) (420-780 nm)		0	≥87	≥87	≥87	≥87	≥87	≥87	≥87
		10	≥87	≥87	≥87	≥87	≥87	≥87	≥87
		30	≥87	≥87	≥87	≥87	≥87	≥87	≥87
		60	≥87	≥87	≥87	≥87	≥87	≥87	≥87

表 2 より明らかな通り、遠紫外乃至近紫外域の波長の光を照射することにより、紫外線透過性のより一層低減された無色透明なガラスが得られることが分かる。

産業上の利用可能性

本発明は、可視域において高い光透過性を有しながらしかも紫外線を従来より更に効率的に遮断する、紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス及びこれよりなるガラスびんの提供を可能にする。このため、本発明は内容物の紫外線による着色、変色や褪色或いは香味の劣化等を防止できるガラスびん、特に清酒の黄着色、ワインの着色、褪色やこれらの香味の劣化等を防止できるガラスびんの製造に利用することができる。

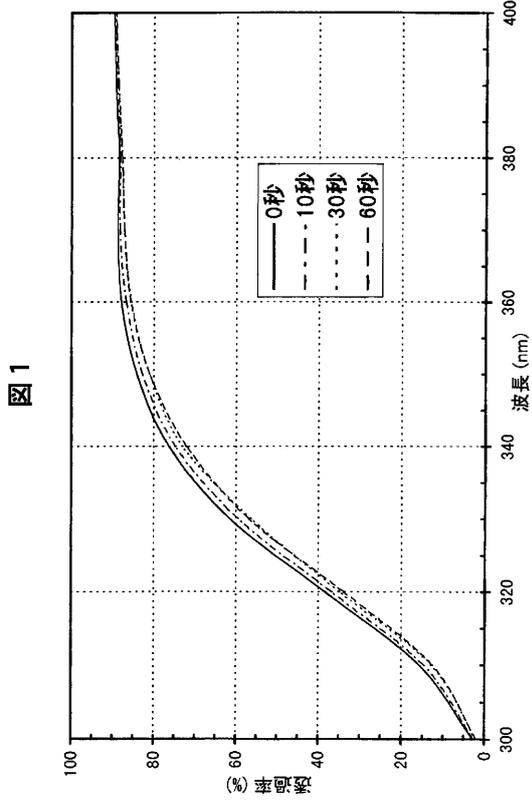
【図面の簡単な説明】

図 1 は、300 ~ 400 nm の波長域における比較例のガラスの透過率曲線を示すグラフである。

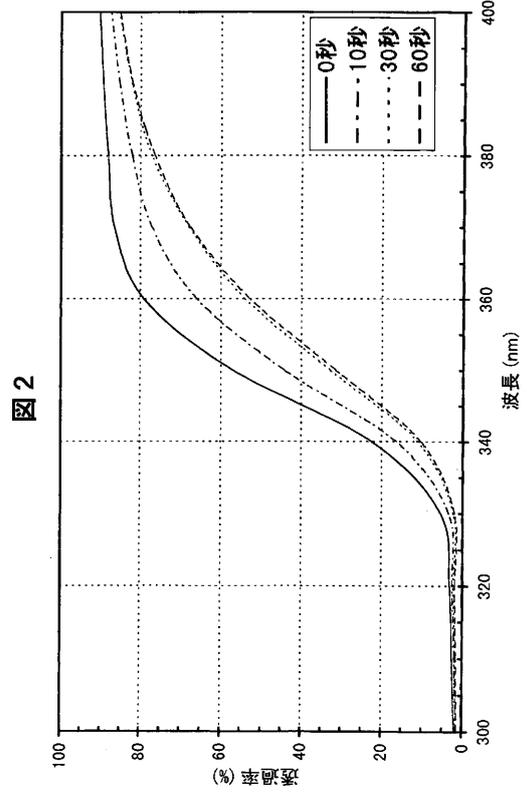
図 2 は、300 ~ 400 nm の波長域における実施例 1 のガラスの透過率曲線を示すグラフである。

図 3 は、300 ~ 780 nm の波長域における実施例 1 のガラスの透過率曲線を示すグラフである。

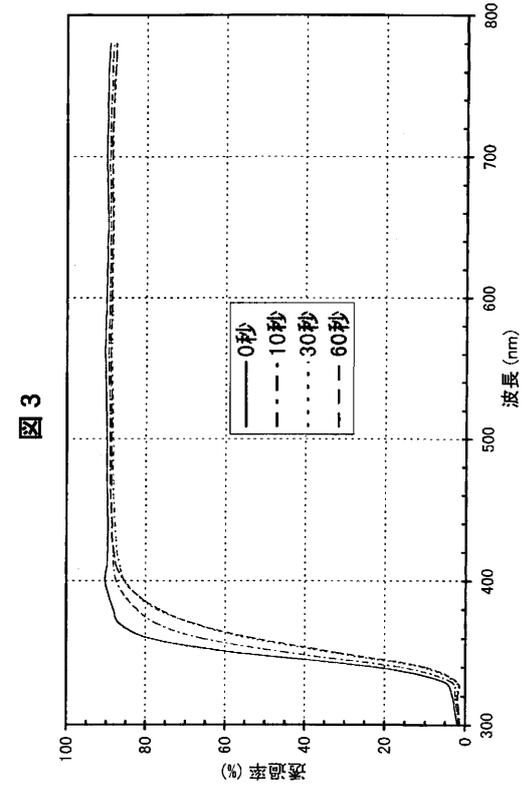
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第00/012441(WO,A1)
特開平08-026767(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C03C 1/00-14/00
INTERGLAD