

基礎編 (3) ガラスびん

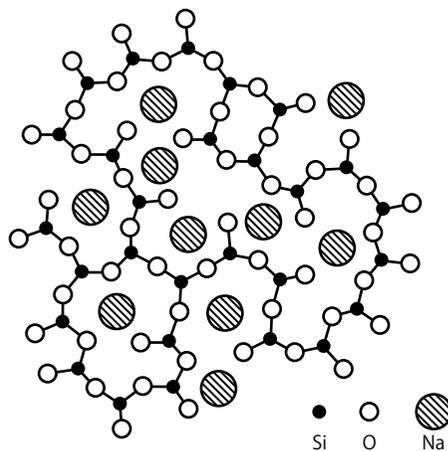
鹿毛 剛

1. はじめに

ガラス製品は日常生活に広い範囲で使用されているため、その種類は大変豊富である。普通に良く使われているガラスは、化学成分で分類すると、3つのグループに分けられる。ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、ホウケイ酸ガラスである。

ソーダ石灰ガラスは、窓ガラス、びん、多くの食器に使われ最も普通のガラスである。二酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化カルシウム (CaO) が主成分である。ガラスは結晶構造を持たない無定形の固体で主成分はケイ酸 (SiO_2) である。第1図に示すように、ガラスを構成する原子が乱れた網のようになって結ばれている。

鉛ガラスは、高級食器や装飾品に使われる、二酸化ケイ素、酸化カリウム (K_2O)、酸化鉛 (PbO) が主成分である。ソーダ石灰ガラスに比べて化学的耐久性があり、屈折率が大きくカット模様をつけるとキラキラとよく輝く。ホウケイ酸ガラスは、他の二つに比べて、二酸化ケイ素の割合が大きく、他に酸化ホウ素 (B_2O_3)、酸化ナトリウム、酸化アルミニウム (Al_2O_3) などを含んでおり、化学的な浸食や急な温度変化に強く、家庭用



第1図 ケイ酸ソーダガラスの網目構造¹⁾

の耐熱ガラス用品、化学工場の製造プラント、実験用ガラス器具、薬びん、大型の照明器具など使用されている、

ここではびん用のガラスについて説明する。ガラス容器は紀元前16世紀のころメソポタミヤで誕生した。その当時は、手作りであった。紀元前300年頃吹き竿で吹製する技法が開発された。わが国では、明治22年(1889)にビールびんを皮切りに、その後、牛乳びん、ラムネびん、1897年に化粧品²⁾のびんが製造された²⁾。



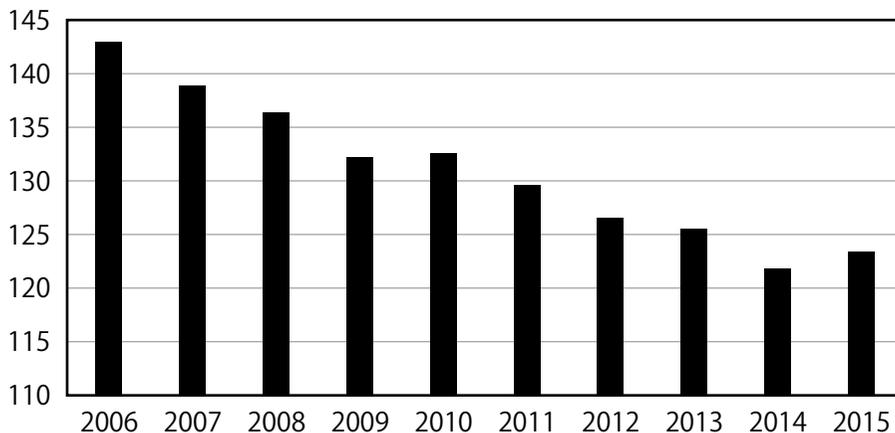
Tsuyoshi KAGE

日本包装コンサルタント協会会員(理事)

鹿毛技術士事務所 所長

技術士(経営工学)

専門分野：容器包装の臭気対策、DLCによる超ガスバリア対策



資料：日本ガラスびん協会・ガラスびんフォーラム資料⁴⁾ から鹿毛作図

第2図 ガラスびん出荷量の推移 単位万トン

ガラス組成データブック³⁾によれば、無色のびんの組成は、 SiO_2 72.7%、 Na_2O 12.6%、 CaO 11.0%、 Al_2O_3 1.7%、 K_2O 1.0%、その他1.0%である。

2. ガラスびん

2-1 ガラスびんの出荷量及び用途

ガラスびんの最近10年間の出荷量推移を第2図に示す。出荷量は減少傾向にあり、2006年の出荷重量は143万トンで2015年では123万トンである。

2-2 ガラスびんの種類

ガラスびんの分類としていくつかの方法がある。

1) 中身による分類

2015年のガラスびんの品種別の出荷量⁴⁾では、薬品・ドリンク20.9%、食料・調味料25.8%、清涼飲料19.9%、アルコール飲料30.8%、化粧品1.5%でその他0.8%である。

2) 内圧による分類

ビールや炭酸飲料などのびんは、内圧があり、特にびん強度が重要である。減圧用びんはジュース、ジャムなど。洋酒や粉末コーヒなどは常圧用びんである。

3) 回収、非回収

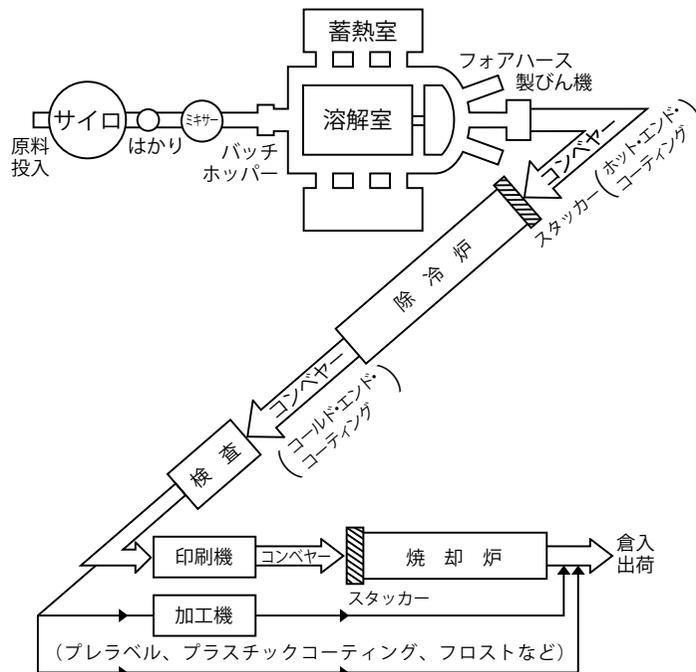
ビール及び牛乳びんは、回収（リターナブル）びんであり、強度的に強くしてある、洗びん機で洗浄されて何回も使用される。非回収びんは、ワンウェイびんと呼ばれている。

4) 加工による分類

印刷びんは、無機インキを印刷・焼き付けしたものである。プラスチックコーティングびんはびんが割れた破片飛散防止被膜を施している。フロストびんは、フッ酸で微細な凹凸に浸食し曇り状にして高級感を出すものであるが、これに代わるコーティングがある。有害なフッ酸を使わないフロストコーティングである。

3. 製造方法⁵⁾

ガラスびんの製造工程は第3図に示す通りである。各種原料はサイロに貯蔵されている。びんガラスの原料は、ケイ砂（ SiO_2 ）、ソーダ灰（ Na_2CO_3 ）、石灰岩（ CaCO_3 ）の主原料とガラスの破片のカレット及び副原料が所定の割合で自動調合され、バッチホッパーへ運ばれ、溶解窯へ供給される。溶解窯は、溶解室及び蓄熱室、作業室で構成されて

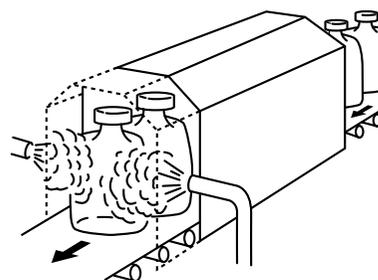


第3図 ガラスびんの製造工程⁶⁾

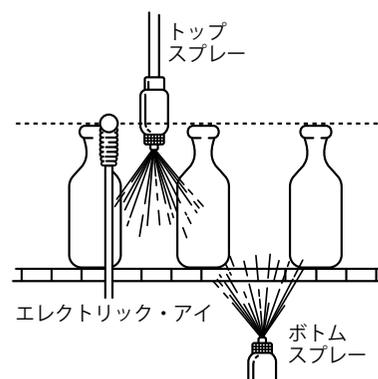
おり、その材料は耐火煉瓦である。燃料は重油が主でLNGも使用される。原料投入口から投入されたバッチは1500℃以上の温度で溶解・ガラス化される。ここでの滞在時間は平均で1日強である。

溶解窯で溶かされたガラスは、成形に必要な量だけシャー（はさみ）で切断されゴブ（溶融ガラス塊）として成形機に供給される。成形機 I S マシンへ供給されたゴブは粗型と仕上型の2段階で成形される。まず粗型側では、口部と中間形の胴部が成形される。この中間体はバリソンと呼ばれるが、これが仕上型に移され最終ブローされ製品として形付けられる。

成形されたびんは、ガラスの表面の傷を防止するために、ホットエンドコーティング及びコールドエンドコーティングが施される。第4図にホットエンドコーティング、第5図にコールドエンドコーティングを示す。ホットエンドコーティングとは、製びん機から出



第4図 ホットエンドコーティング⁷⁾



第5図 コールドエンドコーティング⁷⁾

て高温状態のびんに SnCl_4 などの蒸気を吹き付け SnO_2 の被膜を施す。

ホットエンドコーティングが終了したびんは、 550°C 程度の徐冷炉で保持し徐冷される。

コールドエンドコーティングとは、徐冷炉をでたびんがまだ余熱のある段階で界面活性剤水溶液或いはポリエチレンのエマルジョンを噴霧し被膜を形成させる。

その後、検査ラインへ移る。検査機により寸法及び外観の検査が行われる。検査を終了した製品は包装されロットごとに倉入れされる。さらに加工が必要な製品については別ラインで印刷、プレラベル、プラスチックコーティングなどが施される。

4. ガラスびんの品質

4-1 ガラスびんの特徴

ガラスびんの特徴をあげれば、次の通りである。

- (1) ガラスは通気性がないので、長期間保存が可能である。用途に応じて様々なクロージャーを用いることができる。これによって、完全な密封が保たれる。
- (2) ガラスは化学的に非常に優れた素材であり、内容物と化学変化を起こすことはない。古くから広く食品や薬品容器として使用されてきた。
- (3) ガラスびんは、優れた性能を要する反面、衝撃に対して割れやすくまた容器重量が重いという欠点がある。

4-2 ガラスびん強度

1) ガラスびんの強度

ガラスびんは、充填工程や使用中に生じる衝撃、加温や冷却時の熱衝撃、キャッピングの時の衝撃荷重などで割れる。ガラスは傷がつくと割れやすいという例を説明する。

例えば、実験室用の5mm外径ガラス管をヤスリで外表面の1/3位を傷つけて、傷面を表

にして折り曲げると、簡単に折ることが出来る。しかし、傷面を裏にして折り曲げると、大きな力でも折れない。何故なら、ガラスの圧縮強度は大きいですが、引張り強度、曲げ強度は、圧縮強度の1/10以下であるので、傷面を表にすると、引張りの力がかかり折れやすいのである。金属やプラスチックでは、圧縮強度と引張り強度は、ほぼ同じ数値である。ガラスびんの場合、目では確認できないような微細な傷が無数にある。

2) 耐内圧力強度

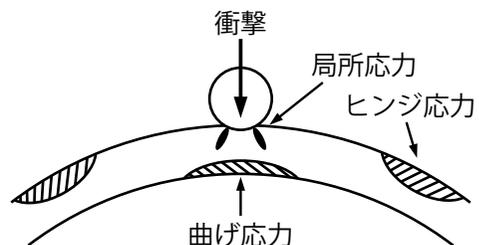
炭酸飲料やビールなどの内圧力のガラスびんは丸びんで、円周で内圧を受けて、応力を分散している。しかし、中身の入ったびんの温度を上げると内圧が上昇し、破びんにつながる。

3) 熱衝撃強度

ガラスは金属と比較して熱伝導率が極めて小さいので、熱による膨張収縮が、小さい。ガラスびんを急激に加熱或いは冷却するとびん表面と内部に温度差がつきやすく一時的な応力が発生して破びんが起る。破びんは、急熱より急冷の方が多い。

4) 機械的衝撃強度

第6図にガラスびんの衝撃による応力を示す。びんに外部より衝撃が加わった場合、衝撃点に生ずる局所応力、その裏側に生ずる曲げ応力、衝撃点より約 45° 離れた部分に発生



第6図 ガラスびんの衝撃による応力⁸⁾

するヒンジ応力と3種類の引張応力が発生し、衝撃点又はヒンジ応力部分から割れる。

5) ウォーター・ハンマー強度

その他、ウォーター・ハンマー（水撃）で割れることがある。これはびん単体の問題でなく、中身を詰められたびん詰品が段ボールに包装され、その段ボールに別の段ボールが落下したときに、下の段ボール内のびん詰め製品の底が割れる。そのメカニズムは、複雑なので省略する。

4-3 化学的耐久性

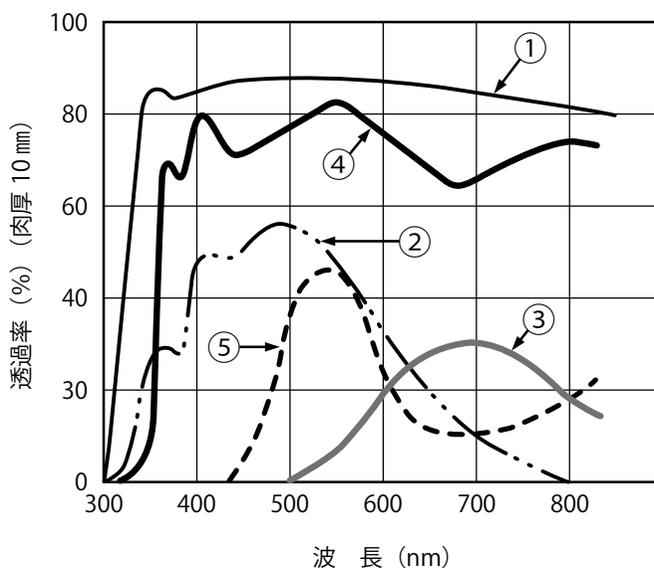
ガラスは化学的に優れた素材であるが、厳密に言えば、空気中の水分や水溶液によって僅かであるが変質する。一般的な飲料食品は、pHが6以下であるので問題はないが、水道水やミネラルウォーターなどはpHが7を超えるものがある。特に、pHが9以上の水溶液によって僅かであるが、ナトリウムなどのアルカリ成分が溶出し、微細な沈殿物が生成することがある。その対策としては、成

形直後の高温のびん内に亜硫酸ガスなどを入れナトリウムと反応させて硫酸ナトリウムを作り、水洗によってナトリウムを除去しておくことで化学的耐久性が向上する。

4-4 ガラスびんの色調

ガラスびんに詰められる内容物は光線によって影響を受けるものがある。一般に紫外線はよくないが、可視光線によっても影響を受ける。ビール、日本酒、ワインなどは褐色のびんに充填されている。それぞれ、光線による品質劣化のメカニズムは異なる。

ビールの場合、無色のびんに充填されたビールが直射日光に当たると、狐尿臭のような日光臭がつく。この原因は、ホップのある成分の光化学によって生成する分解物とアミノ酸並びにたんぱく質の光化学分解物が反応してR-SH化合物ができるからである⁹⁾。この現象は400~500nm光線により生じるので、この波長域の光線を通させにくい褐色あるいは暗緑色のびんにビールを詰めて品質を保護



①普通の無色ガラス、②青ガラス、③褐色（アンバー）ガラス（カーボン、サルファ着色）、④ジョージアグリーンガラス、⑤エメラルドグリーンガラス（紫外線遮断）

第7図 ガラスびんの透過率曲線¹⁰⁾

している。第7図にガラスびんの透過率曲線を示すが、褐色ガラスびんは500nm以下の波長の光を通さない。

食用油も光線で自動酸化されるので、着色びんに充填されている。ビタミンB2、B6、Kなども光線で酸化分解が起きるので、これらを含む飲料水なども着色びんが使用されている。油脂の自動酸化のメカニズム¹¹⁾について説明する。クロロフィル、色素は可視光を吸収して励起される。そのエネルギーを三重項酸素 ($^3\text{O}_2$) に渡し、一重項酸素即ち活性酸素 ($^1\text{O}_2$) に変える。活性酸素は、三重項酸素の1000倍以上反応性が高い。これが油脂分子と反応して、ヒドロパーオキシイド (ROOH) が生成する

5. 軽量化

ガラスびんは、金属缶、プラスチック容器、液体紙容器として重いという問題がある。これは、ガラスを破壊から防ぐためにある程度の厚みが必要である。従って、軽量化のためには、容器の形状や表面処理によって強度劣化を防ぐことが必要である。

5-1 ワンウエイびんの軽量化

ワンウエイびんの軽量化のためには、びん形状、成形方法、および表面処理などである。びん形状は丸びんであること、びんの表面積を小さくするために、びんの高さと同径の比は小さい方が良い。成形方法は細口びんでは均一なガラスの厚みが得られるプレスブロー方法を選ぶ。表面処理については、傷防止に大きな効果のあるホットエンドコーティングとコールドエンドコーティングである。

5-2 リターナブルびんの軽量化¹²⁾

リターナブルびんは、約30回繰り返し使用される。毎回、約80℃の熱苛性ソーダ液の過酷な条件で洗浄される。ワンウエイびんのホットエンドコーティングの場合、 SnO_2 の膜は薄膜であり、熱苛性ソーダで剥離してしまう。過酷な洗浄を条件で SnO_2 の膜を剥離

させないためには、ホットエンドコーティング温度は最低550℃で600℃近傍が好ましい。しかも、適切な膜厚は40~100nmが好ましいことが分かり、ビール大びんで20%の軽量化が可能になった。

6. ガラスびんと環境

資源循環型社会において、ガラスびんは環境にやさしい容器で3Rすべてに対応している。①Reduce (軽量化)、②Reuse (再使用のリターナブルびん)、③Recycle (再利用、びんtoびんのリサイクル)。特に③のびんtoびんのリサイクルのためのカレット使用率をあげることは、省資源はもちろん省エネルギー、 CO_2 削減の減少につながる。カレット使用率を1%あげるとエネルギーの原単位は約0.3%減少する⁵⁾。

最近10年間のデータでは、2006年のカレット使用率は71.5%に対し、2015年のそれは75.9%に達し、4.4%増加している⁴⁾。

化粧品びんについては、長い間、普通のびんとは材質の異なるホウケイ酸ガラスや陶磁器と区別のつきにくい乳白色のガラスびんなどが含まれていたため、リサイクル対象品から除外されていた。化粧品業界の努力により2008年に化粧品びんのリサイクルが本格化した²⁾。

参考文献、資料

- 1) 森谷太郎、成瀬省、功刀雅長、田代仁編、ガラス工学ハンドブック、朝倉書店、p.11 (1972)
- 2) 日本ガラスびん協会 <http://glassbottle.org/what/> (2017年9月15日)
- 3) 小川博司、小川晋永編、ガラス組成データブック、(社)日本硝子製品工業会 (1991)
- 4) ガラスびん3R促進協議会 <http://www.glass-3r.jp/> (2017年9月15日)
- 5) 大和芳宏、ガラス容器の科学、日本包装

学会 (2003)

- 6) 小宮英利、黒田良一、中村喜輔、藤村善登、上田定男、包装管理士テキスト、日本包装技術協会、p.216 (2000)
- 7) 岩本正憲、上田定雄、ガラス製造の現場技術、第4巻、日本硝子製品工業会、p.93 (1993)
- 8) 包装材料の基礎知識、日本包装技術協会、p.146 (1999)
- 9) 橋本直樹、ビールのはなし、技報堂出版、p.243 (1998)
- 10) 作花済夫編、ガラスの事典、朝倉書店、p.88 (1985)
- 11) 森田潤司、成田宏史編、食品学総論、化学同人、p.116 (2003)
- 12) 天野勉、SnO₂コーティングによるリターナブルガラスびんの軽量化、表面科学6巻、p.303 (2017)