

有害物を含まない赤色ガラス

¹⁾東洋佐々木ガラス (株), ²⁾(地独)東京都立産業技術研究センター

玉巻 圭子, 柴田 憲章¹⁾, 大久保 一宏, 上部 隆男²⁾

Red colored glass without containing any harmful substances.

Keiko Tamamaki, Noriaki Shibata¹⁾, Kazuhiro Ookubo, Takao Uwabe²⁾

¹⁾TOYO-SASAKI GLASS Co., Ltd., ²⁾Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute

1. はじめに

ガラスの素材着色には、主に金属元素が用いられている。添加する金属元素の種類に応じて、さまざまな色に着色できるが、黄色から赤色の暖色系に着色できるものは限られている。赤色着色の主なものには、金を用いた「金赤」、銅を用いた「銅赤」、カドミウムとセレンを用いた「セレン赤（カドミ赤）」がある。この3種類の色調は異なり、「金赤」はピンクのような紫みを帯びた赤色、「銅赤」は暗い赤色、「セレン赤」はあざやかな赤色になる。一言で赤といっても、このように色相や色調の違いがあるため、それぞれを代替することはできない。「セレン赤」のあざやかな赤色は高いニーズがあるが、「セレン赤」に含まれているカドミウムは、環境意識が高まる中、日本を含めた世界各国の食品衛生法などの法規制が厳しくなり、用途によっては製品を製造したくてもしにくい状況になっていた。

このような背景の中、カドミウムなどの有害元素を用いずに、あざやかな赤色着色ができる方法を見つけるため、東洋佐々木ガラス株式会

社（以下、TSG）と地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター（以下、都産技研）は共同で研究開発を進め、赤色着色技術を確立し、このたび製品化・商品化することができた。今回、その技術と開発品について紹介する。

2. 概要

モリブデンとネオジムを着色剤に用いて、セレン赤の赤色に非常に近い色を実現することができた。これにより従来必要であったカドミウムを使用せずにあざやかな赤色のガラスを製造することが可能になった。この技術は、特許第5579644号で権利化済である。

開発にあたっては、ガラス製造時の安定した着色と、十分なガラスの品質が確保できることに主眼を置いた。調査をはじめとする諸条件の決定は、小規模（200 g程度）から、中規模（3 kg程度）、大規模（100 kg程度）、実溶融（実際の製造ライン）までの溶融試験、そして各種分析を、TSGと都産技研がそれぞれの長所と利点を活かして分担した。まず、小規模溶融で着色剤を絞り込んだ。次に、絞り込んだ着色剤に加えて、還元剤やベース組成も含め、200パターン以上のサンプルをつくりデータベースを作製した。そして最後に、このデータベースを基にスケールアップによる影響を考慮し、実溶融試験によって最終的なガラス調合組成を決定

した。

本開発技術で特に重要である3点について以下に述べる。

1) 着色剤にモリブデンとネオジムを使用

モリブデンでオレンジ色に着色し、加えてネオジムをフィルターとして用いることで、全体として赤色のガラスとした。モリブデンでオレンジ色の着色を得るためには、安定した還元雰囲気が必要であり、これは後述する雰囲気制御技術を確立したことで実現した。また、フィルターとして使用したネオジムについては、可視光帯にある吸収のうち、約580 nmにある吸収を利用することで、約600 nm以下の波長をカットするフィルターとして利用した。

2) 酸化還元雰囲気制御技術の確立

前述のとおり、モリブデンのオレンジ色の着色には、還元雰囲気での熔融が必須である。また、ガラス製造に必要な半日~1日の間、安定した雰囲気が必要となる。そのため、一般的に用いられるカーボンをはじめ、複数の還元剤の使用などにより、酸化還元雰囲気を制御する方法を見出し、安定したモリブデンの着色を実現した。

3) 既存のガラス製造ラインで製造可能

ソーダ石灰系をベース組成として、着色剤や還元剤に影響が無く、一般的な製造プロセスで製造可能であり、物理的・化学的耐久性も十分な品質のガラスとなる調合組成とした。これにより、コスト的に同等であり、品質的にも遜色ない製品とすることができた。

3. 特長

大きな3つの特徴について以下に述べる。

まず1つ目は、有害物質を含んでいない点である。一例を挙げると、日本の食品衛生法では、ガラス製の器具や容器に関して鉛とカドミウムに厳しい溶出基準が設けられている。通常使用するタンブラーなどのガラスでは、内側に24時間4%酢酸を満たした後の溶出基準が0.5 $\mu\text{g} / \text{ml}$ と厳しく規定されている（液体を満た

した時に深さが2.5 cm以上のもので、容量が600 ml未満の加熱調理器具以外）。セレン赤ではカドミウムを使用しているため、今後の規制強化に対応するのが困難であるが、本開発品には着色剤とガラスベース組成にカドミウムや鉛は使用していないため、溶出の問題が生じない。またRoHS規制にも該当しないため、安心して使用することが可能である。

2つ目は、目標としていたセレン赤に近いあざやかな赤色を実現している点である。セレン赤と本開発品のそれぞれについて、約8 mm厚の試料で分光透過率を測定し、光源の違いによる主波長 λ_d の値を比較した。D 65光源の場合、セレン赤が624 nm、本開発品が622 nm、A光源の場合とはともに625 nmとなった。 λ_d は色相に相関しているため、光源が変化してもセレン赤と同じような色に見えることを示している。また、明るさや彩度に関しても同様に、概ね良好な結果となった。2つの分光透過率のスペクトルは異なっているため、同じ色に見えるのは条件等色であり、特殊な光源下では異なった色に見えることが考えられるが、一般的な用途では十分に代替できるものと思われる。

3つ目は、安定した着色が可能な点である。セレン赤、金赤、銅赤のいずれも成形後に熱処理することで着色している。そのため、熱処理の温度や時間などの熱履歴によって色調が変化してしまうという製造上の不安定な要素を含んでいる。本開発技術では、熱履歴による変化がなく安定した着色が可能であり、また再加熱の必要がないため、省エネルギーや生産性向上にも寄与することができる。

4. 商品化と展開

TSGは本開発技術を利用した最初の商品「招福杯®富士山金あかね」を平成26年1月に発表した。この商品は冷酒杯（おちょこ）で、富士山を模しており、杯を伏せると山裾の金箔が輝く雄大な富士山の姿が現れる。世界文化遺産



図1 平成26年1月に発売した商品「招福杯®富士山」酒器（おちょこ）で、杯を伏せると富士山の姿になる

にも登録されている富士山で、さらに赤富士をイメージさせる本開発品の色は人気がある。そのため、11月にはタンブラーの新商品も発売を開始した。今後も本開発品を利用した商品を展開していく予定である。

また、都産技研では、このあざやかな赤色ガラスの名称として「茜硝子」を使用し、ロゴも作成するなどして、本開発技術のPRを進めている。

5. まとめ

TSGと都産技研は、着色剤にモリブデンと



図2 平成26年11月から販売を開始した新商品のタンブラー

ネオジムを用いたあざやかな赤色ガラスを共同開発した。酸化還元雰囲気制御技術確立したことで、安定した着色が可能であり、特許（第5579644号）を取得済みである。カドミウムなどの有害物質を使用していないため、法規制の問題が無く、既存のガラス製造ラインで製造可能である。TSGではあざやかな赤色を活かした特徴ある商品を平成26年1月に発表した。平成26年11月には新商品を販売開始するなど、今後も特長を活かした商品を展開していく予定である。