



Consumer solutions

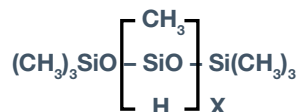
ケイ素-水素結合含有ポリシロキサン安全取扱い手順書

本パンフレットについて

このパンフレットには、健康有害性および化学反応性に関する情報が、ケイ素-水素結合含有ポリシロキサンの防火および流出防止に関する情報とともに記載されています。加えて、装置の設計および正しい操作に関する推奨事項が掲載されています。本パンフレットは、この情報をお客様と共有し、弊社の製品が安全かつ効果的に使用されることを目的として作成されました。

説明

ケイ素-水素結合含有ポリシロキサンは、シロキサンポリマーとしては一般的なものとして分類され、その中で最も一般的なものは、ポリメチル水素シロキサンです。ポリシロキサン鎖に反応性のケイ素-水素結合 (SiH) を持つ代表的な直鎖状ポリマーは、以下のように表わされます：



本物質の官報公示整理番号 (化審法) 番号は (7)-477、CAS登録番号は 63148-57-2 です。この分類のシロキサンポリマーの代表としてダウ・東レ SH 1107 フルイドがあり、粘度20 センチストーク、クリーブランド開放式引火点 166°C の無色透明液体です。

ポリメチル水素シロキサンは、繊維撥水剤や柔軟剤など、様々なコーティングや処理剤として使用されています。また、様々な用途の製品を製造するために、他の材料と混合したり、乳化したりします。さらに、他のシリコンおよび有機シリコンコポリマーを製造するために、化学反応性を持つ出発原料物質としても使用されます。その他のSiHシロキサンとして、ジメチルとメチル水素や、SiH末端を組み合わせたシロキサンがあります。

健康有害性

SH 1107 フルイドなどのポリメチル水素シロキサンが、特に健康に慢性的な悪影響を与えるという知見はありません。ただし、直接目に触れた場合は、目に軽度の充血や乾燥などの不快感を感じることがあります。この症状は、目を15 分間程度、水で洗い流すことで治まります。

本製品の取扱方法に関しては製品安全データシートを参照してください。混合物、乳化物、または反応生成物などのポリメチル水素シロキサンから生成された物質は、そこに含まれるすべての構成物質または反応生成物に基づいて健康への影響を判断する必要があります。

化学反応性

SH 1107 フルイドなどのポリメチル水素シロキサンは室温で安定な物質であり、もともとのパッケージでは、急激に重合、分解、または縮合反応を起こすことはありません。しかしながら、工業製品の原料として使用されるこれらポリマーの本質的な価値は、アルコール、アルデヒド、ケトン、オレフィン、酸、酸触媒、塩基、およびシラノールなどのような、数多くの化学物質に対して極めて高い化学反応性をもつケイ素-水素結合を有することにあります。亜鉛、錫、ニッケル、クロム、コバルト、白金などの多くの金属、およびそれらのハロゲン化合物は、水、アルコール、またはシラノールとの反応に触媒作用を示します。これらの反応は非常に速やかに進行し、かつ激しい発熱を伴います。オレフィン、アルデヒド、ケトンとの反応を除くほとんどの反応は、副生成物として引火性の水素ガスを発生します。このような物質の処理および保管に際しては、この事実を十分に考慮しておく必要があります。

最も一般的に使用される2つの化学反応を以下に示します：

Cat.



Cat.



水またはアルコール存在下において一般的に見られる副反応を以下に示します：

Cat.



式中のROHは、水またはアルコールを示します。

活性水素の供給源が無い場合でも、SiH含有製品は危険性があります。重合や解重合、平衡化プロセスは、水素以外の引火性ガスを発生する副反応を引き起こすことがあります。

酸または塩基の触媒 (例えばルイス酸、塩基、クレイなど) の存在下では、湿気が無くても、シロキサン鎖の種類により Me_3SiH 、 Me_2SiH_2 、 MeSiH_3 などの引火性の非常に高い副生成物の発生を伴う、再分配反応が観察されています。

三官能性の $\text{HSiO}_{1.5}$ 単位が存在する極端な状況では、シランガス(SiH_4)が生成する可能性があります。 SiH_4 は揮発性が極めて高く(沸点 -112°C)、空气中で自然発火性のガスです。

SH 1107 フルイドのようなポリメチル水素シロキサンは、高温化で分解して多量の水素ガスを急激に発生し、装置を加圧状態にする可能性があります。そのため、 SiH シロキサンが 270°C 以上に加熱されないよう設備対応する必要があります。

装置の設計

プロセスの危険性分析は、特に発熱反応となる SiH シロキサンを使用する全てのプロセスに対して実施すべきです。この分析の狙いは、暴走反応や二次汚染が起きるような状況を特定し、整備すべき手順やエンジニアリング手法を確認することです。発熱を伴う化学反応を実施する場合は、安全率を大きく取った自動冷却システムの導入が望ましい設計です。温度や圧力などの重要なプロセス条件をモニターして制御するために、適切な計装を装備することが必要です。

市販のポリメチル水素シロキサンは本質的に非腐食性であり、構造材料としてスチールを使用することができ、また、より高い製品品質を確保するためにステンレスを使用することも可能です。構造材料に使用されるこれらの材料、またはその他の材料の適合性は、プロセス中に存在する成分、および温度などのプロセス条件によって異なります。最適な構造材料決定のためには、これら各条件を十分に吟味する必要があります。

副反応や水素ガス発生を促進するような他物質の混入を防ぐため、 SiH シロキサンが専用の供給システム(ランス、ホース、パイプ、ポンプ)で供給されるようプロセス設計してください。

水素ガスの発生や通常のプロセス操作中の他のガスを放出させるため、反応器および貯蔵容器にベントシステムを設置する必要があります。例えば排気スクラバーシステムからの逆流による、貯蔵タンクや反応槽へのアルカリや酸の意図しない混入を防ぐために、細心の注意を払ってください。標準の圧抜きシステムによる開放では機能しないような、水素発生による急激な加圧状態を引き起こす可能性があります。これらのデバイスの定期点検およびメンテナンスを手順化しておく必要があります。

容器には、原料物質を容器に入れる前、およびプロセスの運転を通して系内の酸素濃度を2パーセント以下に確実に保つための、不活性ガス(例:窒素)のパージシステムを装備しておく必要があります。(水素の燃焼のために必要な酸素の最低濃度は5パーセントであり、この数値に適切な安全ファクターを適用することが推奨されます。)

容器内のベーパースペースをサンプリングする連続酸素モニタリングシステムを使用することで、酸素濃度を確認および管理することが可能です。時間と共に、ケイ素を含む揮発性物質が酸素分析器の精度に影響してくることがあります。分析機器のメーカーにお問い合わせの上、特定の使用方法および推奨されるメンテナンスについてお尋ねください。

水素ガスは着火エネルギーが比較的低いため、すべてのプロセスおよび貯蔵装置(容器)は、静電電位を下げるため、適切な電気接続とアースを有する設計となっていなければなりません。静電気の発生を減らすため、原料物質の充填および取り出しにおいても、液中パイプの使用、または底部からの充填が推奨されます。すべての装置、パッケージ、および容器は、窒素またはその他の不活性ガスをういて不活性化させることが推奨されます。物質が空気さらされる可能性のある使い方の場合は、局所排気を考慮する必要があります。

製造プロセスは、 SiH シロキサンが 270°C 以上に加熱されないように設計されなければなりません。バルブが閉止状態でポンプが作動し、この温度にポンプ内の液体が加熱される可能性のあるポンプシステムには、特別な注意が必要です。

操作手順

操作手順は、制御できない反応が起こる確率を最小限に抑えることを重要視して設定しなければなりません。発熱反応の場合、反応槽内の他の反応物質にポリメチル水素シロキサンを制御しながら添加することで、反応を制御することが推奨されます。このことにより、反応性の SiH の量を常に最小限に保ち、反応物がこの化学反応においてヒートシンクの役割を果たすようにします。

発熱反応においては、化学反応の初期段階で温度を監視し、化学反応が起こったかどうかを確認し、そのことにより、危険を招く可能性のあるポリメチル水素シロキサンの過剰添加を回避することが重要です。化学反応が開始されない場合、あるいは化学反応が開始した後に停止した場合、ポリメチル水素シロキサンの添加を直ちに中止する必要があります。反応槽内に未反応物が蓄積し、続けて起きる可能性のある制御不能の発熱反応を防ぐためです。状況が把握でき、問題が是正されるまでは、ポリメチル水素シロキサンの添加を再開しないでください。

SiH 含有原料と反応を行なう際には、よく混合される状況に保つことが極めて重要です。攪拌不足は、その後の混合や移液により制御不能な反応を起こす可能性のある未反応原料が、プロセスの一部に蓄積する恐れがあります。制御不能な反応は、激しい発熱や多量の水素発生を引き起こすかもしれません。

ポリメチル水素シロキサンの全量を最初に反応槽に投入し、他の反応物質をそれに続いて添加する、いわゆる「逆順添加」を試みる場合は、好ましくない副反応が起こりうる状況を完全に把握した上で、このような状況が発生するのを回避するための方法を、設計および操作手順に取り入れてください。水素ガスの発生を最小限に抑えるために、ポリメチル水素シロキサンの水性エマルジョンのpHを管理することは非常に重要です。実験データによると、最適な安定性のためには、水相のpHは4.0～6.0の範囲に保たれる必要があるとされています。pHがこの範囲外の場合、特にアルカリ性側にある場合は、水素ガスの急激な発生を招く可能性があります。

操作において、指定した機材のみが SiH シロキサンに使用されるよう徹底する必要があります。ホースや移動式ポンプなど、他原料と共用する可能性のある機材の管理について考慮する必要があります。 SiH 含有原料専用の機材は、識別のためにラベル表示をしてください。

すべての反応槽および付属のパイプシステムが、使用前に洗浄および乾燥されたことを確認するための装置洗浄手順に特に注意を払う必要があります。酸および塩基の残渣は、化学反応実施、あるいは貯蔵タンクやパッケージ容器への充填の前に除去してください。アルコール類は、 SiH シロキサンを使用する装置の洗浄には使用しないでください。

パッケージ

輸送中および保管中に少量の水素が発生する可能性があるため、ダウ・東レではポリメチル水素シロキサンを含む製品を、プラスチック容器、または通気装置を備えた容器に入れてお届けしています。通気装置は容器の一部であり、水素の生成によって引き起こされる可能性のある過度の内圧を緩和して、パッケージの変形や故障を防ぎます。危険物質をベント付き容器に梱包した場合、航空便では輸送できません。(詳細は、IATA 危険物規制 5.0.2.13.2 をご覧ください。)

密閉したガラス容器に、 SiH 含有液体を保管することは推奨できません。水素により加圧状態となる可能性があり、破裂前にガラス容器内の高圧状態が目視で確認できないためです。

他の原料に使用したドラムは、その混入と結果的に好ましくない化学反応の可能性があり、 SiH シロキサンの保管に再利用しないでください。同様に、ポリメチル水素シロキサンのリパッケージは、汚染の可能性があるため実施しないでください。

防火

定義の上では、SH 1107 フルイドは、消防法危険物第4類第3石油類（非水溶性）に分類されます。可燃性液体の保管および取り扱いに関する通常の予防処置に加え、水素、 Me_3SiH 、または Me_2SiH_2 の発生に起因する火災危険性の管理に主眼をおいた追加予防処置が必要となります。

通常の取り扱い手順には、火災、火花、および熱面などの着火源から物質を隔離することが含まれています。追加の対策には、万一の放水水素ガスの濃度を最低限に抑えるための適切な機械的換気装置、適切な電気接続/アース方法、および装置や容器中での乾燥した不活性ガス（例：窒素）の使用などが含まれます。パージやイナート化を実施するとき、酸素濃度を低く抑えることが重要です。水素の燃焼のために必要な最低酸素濃度は約5 vol%（これは典型的な炭化水素の半分以下）であり、これに十分な安全率を適用してください。

水素ガスの発生材料を保管または取り扱う際、十分な能力のある換気が必要です。水素放出材料を使用または保管する建物や貯蔵設備の上部区域は、引火性水素ガスの高濃度状態の生成を防ぐため、換気が重要です。

注：SH 1107 フルイド以外の類似のポリシロキサンは燃焼特性は様々で、ポリメチル水素シロキサンの中には消防法危険物第4類第2石油類（非水溶性）に分類されるものもあります。従って、お客様における各製品およびサプライヤーから供給される各原料は、お客様によって決定された、あるいはサプライヤーによって指定された、その物質自体が有する固有の特性に基づいて評価する必要があります。

SH 1107 フルイドなどのポリメチル水素シロキサンは、連続気泡の断熱材などの吸収性材料と接触させた場合、自然発火により火災原因となる可能性があります。これは、ある特定の他のポリシロキサンや多くの有機物質によって明らかとなった現象です。SH 1107 フルイドの自己発火温度は 311°C ですが、連続気泡の配管用断熱材やオープン用断熱材などと接触させた場合、50°C の低温でも自然発火が起こることがあります。漏洩や流出などにより、これらの物質と接触しないようにしたり、漏洩や流出が懸念される部分に独立気泡の断熱材を取り付けたりするなどして、注意を払う必要があります。

Me_2SiH_2 の自然発火温度は 230°C で、沸点は -20°C です。 MeSiH_3 の自然発火温度は 130°C で、沸点は -57°C です。これらの副生成物が生成する場合は、適切な措置を取る必要があります。これらの物質は共に低酸素雰囲気中においても、低エネルギーの着火源（例：静電気）で発火する可燃性が非常に高いガスです。

消火

SiH ポリシロキサン材料による火災は、消火が難しいことがあります。噴霧水、泡、二酸化炭素などの大部分の消火剤により消火することができますが、粉末消火剤は使用しないでください。

消火テストでは、特に激しい火災の場合に、耐アルコール性AFFF（水性膜泡消火薬剤）が最適でした。全ての液体の燃焼と同様、燃焼する

液体をかき混ぜ、まき散らして火災が激しさを増す恐れがあるため、ストレート水流は避けてください。自動火災スプリンクラーシステムは、噴霧水ノズルと同様に放水され、SH 1107フルイドによる火災に有効でした。

水ベースの消火剤を使用する際は、水素が放出され、一旦火が消えても、換気不十分または囲まれた区域に水素が溜まり、着火による突発的火災や爆発の起こる場合があるため注意が必要です。泡皮膜は水素や引火性蒸気を捕捉し、表面下で爆発の危険性があります。

粉末消火剤（Dry Chemical、Dry Powder）は、一般的に強いアルカリ性や酸性であるため、使用しないでください。 SiH 含有材料に使用すると、水素の発生を引き起こします。

ポリメチル水素シロキサンの燃焼生成物には、二酸化ケイ素、二酸化炭素、水蒸気、およびケイ素と炭素が部分的に燃焼して生成した様々な化合物が含まれます。これらの燃焼生成物には近寄らないようにすべきであり、これらの物質を含有する火災に対処する際には、適切な保護具を着用する必要があります。

流出防止

流出したポリメチル水素シロキサンは、滑って転倒する危険性を避け、火災の危険性を最低限に留めるために、適切な方法で清掃する必要があります。砂のような中性で不燃性の材料が、流出した SiH 含有材料を捕集するのに使用されます。

使用した吸収剤は即座に廃棄するか、適切な換気を行って自然発火を防ぐ必要があります。他の廃棄物を、この吸収剤と一緒にしないでください。流出した液体を除去するには、吸引装置を使用することも可能ですが、水素が発生する可能性があるため、このような装置は、引火性材料に使用されるものと同様の仕様で設計、操作しなければなりません。回収に使用した装置はこの用途専用とするか、他の用途に使用する前に徹底的に洗浄しなければなりません。回収した物質は、国または地域で定められたすべての法規制に従って廃棄してください。

環境問題および廃棄

ポリメチル水素シロキサンを廃棄する際の適切な取扱いは、製品安全データシート（MSDS）を参照してください。化学反応によってゲルを生成し、発熱を伴い引火性ガス（例：水素）を放出するため、 SiH 含有液が他の廃棄物と混合しうる場所での保管、回収、処理、および廃棄は行わないでください。認可を受けた有害廃棄物焼却炉による焼却が推奨される処分方法です。

注：このパンフレットに記載される情報は、信頼される典型例として提供されたものであり、特定の状況における具体的な推奨事項ではありません。ここで推奨された方法は一般的に適用可能であると考えられますが、お客様はそれぞれの使用目的に応じて推奨される方法を吟味し、それらが適切であるかどうかを決定する必要があります。

参考資料

SiH含有製品の安全取扱いに関するさらなる情報は、下記に示すインターネットサイトにあります。

The Silicones Environmental, Health and Safety Center, Materials Handling Guide: Hydrogen- Bonded Silicon Compounds
(<https://sehsc.americanchemistry.com/Research-Science-Health-and-Safety/Materials-Handling-Guide-Hydrogen-Bonded-Silicon-Compounds.pdf>)

免責事項:使用条件や適用法令は場所によって異なり、また、時の経過により変更される場合がありますので、お客様におかれましては、本書記載の製品及び情報がお客様の使用(用途)に適しているかどうかを判断し、お客様の作業現場及び廃棄について、適用法令の遵守を確実にする責任があります。また、弊社又はその他の者が所有する特許権の侵害がないことを表明・保証するものではありません。本書記載の製品は、ダウが事業展開する特定の地域で販売あるいは使用できない場合があります。紹介された内容に関しては、特定の国での使用(用途)が承認されていない場合があります。「ダウ」又は「弊社」への言及は、特に明記しない限り、お客様に製品を販売するダウの法人を意味します。商品適格性又は特定目的のための適合性についての黙示的保証はすべて明示的に除外され、保証するものではありません。

®/™:ザ・ダウ・ケミカル・カンパニーまたはその関連会社の商標

© 2020 The Dow Chemical Company. All rights reserved.

2000005782

Form No. 24-711-42-1120 S2D