

# SiH 含有ケイ素化合物の 取扱指針

北米シリコン工業会及び欧州シリコン工業会  
作業安全委員会作成(日本シリコン工業会協力)  
2016年7月



# 目次

第1章 序論 .....	3
第2章 危険性 .....	5
第3章 危険な状況をもたらす具体的反応 .....	8
第4章 SiH製品の代表例 .....	10
第5章 個人用保護具.....	12
第6章 ハザードの管理 .....	13
第7章 ハザードの工程管理 .....	15
第8章 火災および爆発の防止.....	18
第9章 漏出時の措置.....	20
第10章 廃棄物管理 .....	21
第11章 訓練および労働安全 .....	23
第12章 輸送、ラベル表示、マーキング .....	25
第13章 容器取扱(タンカー、ドラム缶等) .....	26
用語集 .....	29
付属書 A.....	32

## 第1章 序論

### 1.1 序論

北米シリコーン工業会 (SEHSC)、欧州シリコーン工業会 (CES) および日本シリコーン工業会 (SIAJ) は、北米、ヨーロッパおよび日本のシリコーン製品の製造業者と輸入業者から構成される非営利業界団体です。SEHSC と CES は製品管理 (プロダクトスチュワードシップ) および環境、健康、安全の研究を通してシリコーンの安全な使用を促進しています。SEHSC の安全作業委員会および CES の作業と安全のタスクフォースチームは SIAJ からの貢献とともに、産業に役立つように、この「SiH 含有ケイ素化合物の取扱指針」を作成しました。本取扱指針の目的は、SiH 製品の安全な取り扱いを促進するために、長年にわたって開発された様々な事例に関する補足情報を本産業界の使用者に提供することにあります。本指針はケイ素化合物類について概括的に扱っており、製造業者の特定製品に関する説明書や化学物質の安全や取り扱いに関する高度な研修の代わりになるものではありません。また、本指針は教育や経験に代えられるものでもなく、専門家の判断を併せて用いる必要があります。本指針に記載された事例は、すべての SiH 製品またはあらゆる状況において、必ずしも適用可能な、または適切なものではありません。特定製品の取り扱いに関する不明な点は、当該材料の購入先や適切な専門家に指示を受ける必要があります。

SEHSC、CES および SIAJ は SiH 製品の取り扱いに関する重大な新規情報が利用可能になり次第、本指針を更新するように努力します。また、読者各位には改善の提案を SEHSC<sup>1</sup>にお寄せいただくようお願いいたします。重要なことですが、SEHSC、CES、SIAJ および会員各社は本指針の発行後、利用可能となった情報を反映して、本指針を修正、改訂、その他更新する責任を負うものではありません。本指針<sup>2</sup>に記載された情報は、善意で提供され、正確であると思われませんが、SEHSC、CES および SIAJ は情報の信頼性について、何ら責任を負うものではありません。

### 1.2 SiH 材料

水素が直接結合したケイ素を持つ化合物 (SiH) はある一定の条件下で反応性があり、取り扱いには注意をせねばなりません。これらの水素官能性ケイ素化合物には、クロロシラン、アルコキシシロキサン、シリコーンなどのシランおよびメチルヒドロジェンポリシロキサンのようなシリコーンがあり、またクロロシラン、アルコキシシラン、エマルジョン、フルイド、エラストマー、レジンのような様々な形態で提供されています。SiH を含有する製品は、安全に保管、取り扱い、使用することが可能ですが、以下のような考慮せねばならない重大な潜在的危険性があります。

<sup>1</sup>提案の提出先は、tracy\_guerrero@americanchemistry.com の Tracy Guerrero へてお願いします。

<sup>2</sup>本指針中の情報は、善意で提供され、発行日時時点で正確で信頼できると思われませんが、商品性、特定目的への適合性、またはその他いかなる事項に関しても、明示的または黙示的を問わずいかなる保証も提供されるものではありません。SEHSC、CES、SIAJ および会員各社は本指針に記載の情報の使用、または使用により生じた結果について、いかなる責任または義務を負うものではありません。SiH 製品の取り扱いにかかわるすべての関係者は、各社の方針および手順のみならず、すべての法律や規制に確実に準拠して行動する各自の義務があります。

- SiH 製品(例:SiH クロロシラン、アルコキシシラン、エマルジョン、フルイド、エラストマー、レジン)は、以下に記載する物質と接触または混合すると水素を発生する可能性があります:強酸または強塩基、アミン、および酸、塩基または触媒作用のある金属が存在する一級アルコール、二級アルコール、水、および触媒作用のある金属や反応性金属、または化合物を形成する金属塩。これらの物質と接触させた場合、SiH 化合物は急速に水素ガスを発生し、空气中で**引火性かつ爆発性**の混合物が生成します。
- 多くの SiH エマルジョンとアルコキシシランは、触媒または反応性試薬を加えなくても、通常の保管や使用の条件下で水素を発生し続けます。
- SiH エラストマーのような白金触媒付加硬化反応に用いられる SiH 製品も、製品同士または不適合物質と混合された場合、**引火性かつ爆発性**の水素ガスを放出する可能性があります。

これらの潜在的危険性の観点から、製品の購入先から提供された安全データシート(SDS)の情報を慎重にレビューすることが重要です。

### 1.3 構成

本指針は SiH 含有製品の安全な取り扱いと使用を促進するために、複数の章に分けて様々な事例を記述しています。本指針に記述された方法および事例は、基本的な化学物質の安全な取り扱いについて訓練を受けている関係者によって利用され、また使用現場において準備されているプログラムの強化として使用されることをお勧めします。本指針は情報の組織化された纏め、または一連の選択肢を提供しますが、特定の行動方針を推奨するものではありません。また、本指針は教育や経験に代えられるものでもなく、専門家の判断を併せて用いる必要があります。本指針の見解は、あらゆる状況において、必ずしもすべて適用可能なものではありません。

## 第 2 章 危険性

この章では SiH 製品に関連する潜在的危険性について、さらに詳細に記述します。特に、SiH 製品が水素ガスを発生する条件について、他の潜在的危険性と共に、この章で記述します。SiH 製品に関連する総括的な議論は、本文書の想定外にあります。詳細については、SiH 製品の購入先に問い合わせるか、購入先の SDS を参照ください。

### 2.1 ガス発生 の 3 要素

メチルヒドロジェンポリシロキサンや水素官能性シラン等の SiH 製品は、安定ですが、ある種の条件で、大量の水素ガスを発生することがあります。水素の物理特性(すなわち、爆発限界が広い、点火エネルギーが低いなど)のために、SiH 製品から発生した水素は、圧力の上昇、火災、および／または爆発による危険性をもたらす可能性があります。

「ガス発生 の 3 要素」と呼ばれる 3 条件が同時に起こると、上述したガス発生現象が起こります。3 条件は、SiH 製品、プロトドナー(水素供給源)、触媒の存在です。

#### 2.1.1 SiH 供給源

ケイ素-水素結合を持つ化学物質は、すべて水素を発生する可能性があります。第 4 章で記述するように、純粋のポリマーや化合物についても懸念があります。

#### 2.1.2 活性水素源

活性水素を持つ化学物質は、すべてガス発生現象の原因となり得ます。最も一般的なものは水であり、製品中に不純物または成分(エマルジョン)として含まれることがあります。また、アルコール、アミン、酸または塩基等の種類の化学物質にも同様の性質があり、活性水素の供給源となり得ます。

#### 2.1.3 触媒源

酸、塩基、アミン、塩、酸化剤、過酸化物、金属石けん、腐食生成物、および他の同様の汚染物は、白金、ロジウム、パラジウム、鉄、等の活性触媒と共に、ガス発生現象を促進する触媒作用があります。

ガス発生速度は、それぞれの成分の温度、pH、濃度、溶解性、粘度に関係します(図 1 参照)。

ガス発生現象は誘導期を伴って起こる可能性があります。水素の発生は、急速に起こることも、長時間にわたって起こることも考えられます。水素発生速度には多くの要素が影響するため、容易に予測できるものではありません。

上記の 3 条件のうちのいずれかが欠けた場合、「3 要素」は揃わず、ガスは発生しません。しかしながら、活性水素源および触媒の両方を持つ製品もあります。

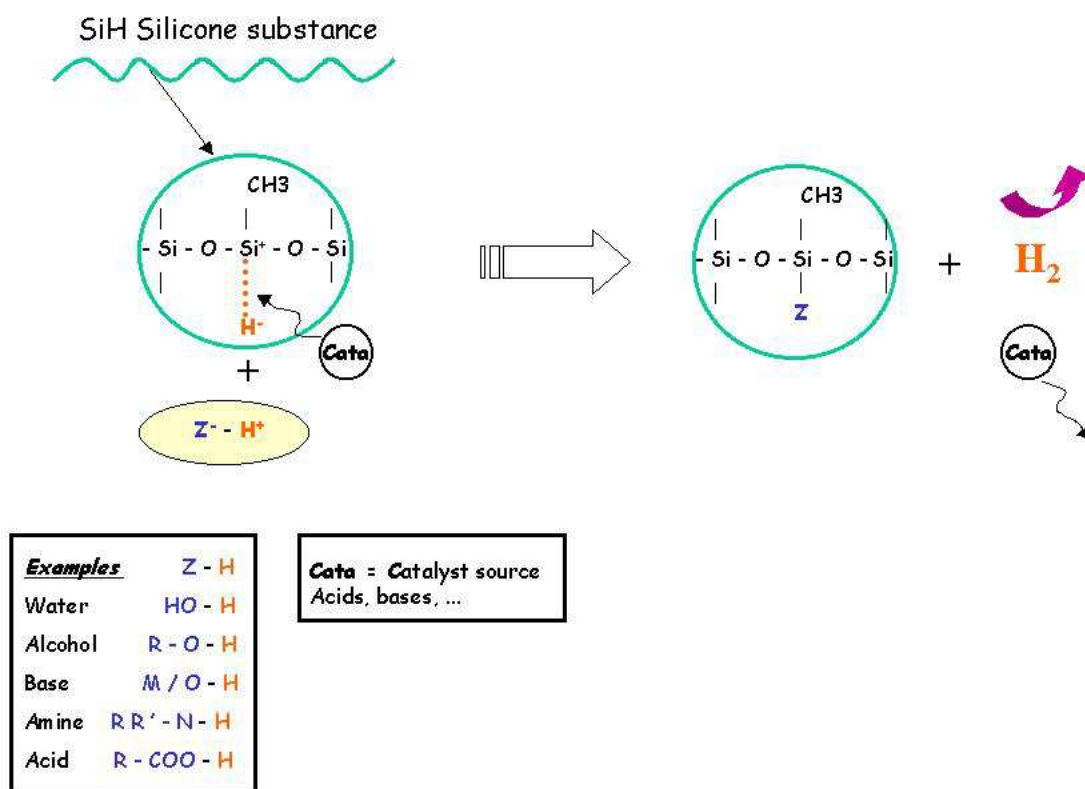


図1 SiH 製品のガス発生現象

## 2.2 SiH 製品特有の危険な反応

活性水素源が存在しない場合でも、SiH 製品は危険性をもたらす可能性があります。重合、解重合、平衡過程が副反応を引き起こし、水素以外の引火性ガスや蒸気を生成することがあります。

湿気のない状態であっても、酸または塩基触媒（例、ルイス酸またはルイス塩基、クレーなど）の存在下に、シロキサン骨格の性質によって、 $\text{Me}_3\text{SiH}$ 、 $\text{Me}_2\text{SiH}_2$ 、 $\text{MeSiH}_3$ 、等の非常に引火性の高い副生成物の形成を伴うシロキサン鎖の再配列が観察されています。

3 官能性  $\text{HSiO}_{1.5}$  単位が存在する極端な条件では、シランガス ( $\text{SiH}_4$ ) が生成する可能性があります。 $\text{SiH}_4$  は揮発性が非常に高く（沸点  $-112^\circ\text{C}$ ）、空气中で自然発火性（自己発火性）のガスです。不適合性：温度上昇や火災につながる過酸化物質や酸化剤との激しい反応について考慮に入れておく必要があります。熱的安定性も問題となる場合があります、物質は熱分解温度／自然発火温度以下で保管することが重要です。

## 2.3 関連する危険性

水素ガスの発生は、圧力上昇、火災、および／または爆発をもたらすことがあります。

SiH 製品を密閉容器に保管した場合、保管容器の圧力定格を上回る水素を生成する可能性があります。過加圧状態は、火災および／爆発の危険性を伴う、引火性水素の放出につながる、容器の膨張や破損を引き起こすことがあります。容器の破損はまた噴出事故をもたらすこともあり得ます。圧抜き弁や通気装置が、保管中の危険性を低くするのに役立ちます(第 6 章 危険性の管理を参照)。密閉ガラス瓶はサンプル保管には推奨されません。

粘性のある製品の場合、水素ガスの発生により、泡立ちや容器からのオーバーフローの可能性があります。ガス発生の際の形跡(膨張またはガス放出)がないかどうか、保管中の SiH 製品の容器を定期的に点検する必要があります。

## 第 3 章 危険な状況をもたらす具体的反応

この章では、第 2 章で記述したガス発生現象をもたらす可能性のある SiH 製品の取り扱いに関する複数の例を記述します。前述のように、ガス発生現象が起こるためには 3 要素を構成する 3 条件のすべてが存在せねばなりません。以下の例は説明のためだけであり、可能性のあるすべての状況の代表例と解釈されるべきではありません。

### 3.1 装置の不適切な洗浄

装置の洗浄は一般的には溶剤および水で洗い流し、乾燥します。洗浄が不適切な場合、痕跡量の触媒や活性水素化合物(例、水)が残留し、後続のバッチのガス発生 3 要素が揃うこととなります。苛性溶液を用いる洗浄は細心の注意を払って実施する必要があります。塩基性物質は、ガス発生反応の触媒です。洗浄に苛性アルコール溶液を用いる場合は、シリコンへの溶解性が水溶液に比較して高いために、問題が起こる可能性は度を増すこととなります。洗浄手順には SiH 製品の投入に先立ち、すべての塩基性物質を確実に系から除去しておく工程を組み入れねばなりません。製造作業の開始前に汚染物について系内をチェックする製造前工程を組み入れることが推奨されます。

製造装置には液体が溜まる低い場所が存在する可能性があります。このような容器の場合、適切な溶剤での洗浄後、真空乾燥を考慮する必要があります。

### 3.2 不完全な工程分離

SiH フルイドやコンパウンドの製造工程で、活性水素化合物(例、水、アルコール、アミン等)が使用され、その工程後完全には除去されなかった場合、触媒が存在していれば、残渣の活性水素によって、ガス発生 3 要素が揃うこととなります。

### 3.3 容器のライナーおよび管理不十分な保管状況

容器のライナーに欠陥がある場合や管理不十分な保管状況(例、亀裂の入ったライナー、ドラム缶漏えい、ガスケットの不良、ガス抜き器具の不具合)は水分汚染を引き起こす可能性があります。

ドラム缶の製造業者による不適切な工程やドラム缶充填前後の取り扱い中のへこみのために、ライナーに亀裂が入ることがあります。ドラム缶充填に先立ち、ドラム缶の検査が推奨されます。

漏えいの可能性を最小限にするために、クローズドドラムの使用を考慮する必要があります。オープンドラムを使用する場合は、ボルトとリングで天板を閉める種類を検討願います。

雨中に屋外に放置されたままのドラム缶の天板上には、長期間にわたり水が溜まったままとなることがあります。ドラム缶カバーの使用を検討願います。ガス抜き栓にはガスケットがあり、経時で、硬化したり、緩んで効果が薄れることがあります。ガス抜き栓を使用する場合には、製造業者が推奨する期間または保証期間を超えて使用すべきではありません。ガス抜き栓の定期的な検査が推奨されます。



### 3.4 容器のさびつきまたは汚染

容器にへこみ、破断、ライナーの亀裂等の損傷があると、容器に水分が入り、化学的腐食を引き起こし、錆が発生します。腐食過程で出る副生成物は、多くの場合ガス発生現象の触媒としての作用があります。ドラム缶充填に先立ち、ドラム缶の検査が推奨されます。容器充填中に、錆または他の汚染物が誤って混入した場合、同様な結果を招くことがあります。

### 3.5 製品の分解

化合物が時間と共に化学的に分解することによって、水素が発生する場合があります。製品の推奨される消費期限に注意を払い、従うことをお勧めします。

## 第 4 章 SiH 製品の代表例

### 4.1 エマルジョン

SiH エマルジョンは、水という形で無制限の活性水素源を含有しているため、通常継続して、緩慢な速度で水素を放出します。エマルジョンは一般的に、SiH フルイド、水、乳化剤、緩衝剤を成分として含有します。水素放出の速度は以下の要因によります。

- pH が 8 以上または 3 以下の場合、水素発生速度は非常に速くなります。
- 長時間温度が 30°C 以上の場合、水素発生速度は速くなります。
- SiH 材料の水素置換度－SiH 結合が多く存在するほど、放出できる水素は多くなります。
- SiH ポリマーの分岐度－SiH 分岐ポリマーは線状ポリマーよりも容易に反応します。
- エマルジョン中の SiH 材料の量－エマルジョン中の SiH ポリマーの割合が高いほど、ガス発生の可能性が高くなります。

エマルジョンは、触媒や触媒作用をもつ金属化合物と接触すると、敏感に反応します。触媒作用をもつ調剤や活性金属(例、フレーク状または粉末状アルミピグメント)は、水素の急速な放出を促進することがあります。

### 4.2 配合エラストマー

室温硬化型(RTV)シリコーン製品や液状ゴム製品の中には SiH フルイドを含むものがあります。これらの材料は、一般的にシリコーンポリマー、SiH フルイド、無機フィラー、ピグメント、改質剤を含有します。有機溶媒に分散されていない限り、通常、これらは粘性液体またはペースト状です。

これらの材料は、一般的にエマルジョンやフルイドよりも反応性が低くなっています。物理的性質および水溶性がないために、SiH 基は不適合化学物質への接触が容易ではありません。不適合物質を積極的に製品に混入しない限り、製品の露出面の SiH のみが反応し得ることになります。

充填剤由来の水分、他のポリマー成分由来のフリーラジカル重合開始剤と触媒残渣、および再梱包中の容器汚染によって反応やガス発生が引き起こされることがあります。粘度が高い場合、泡立ちやオーバーフローが起こる可能性があります。

### 4.3 SiH シリコーンフルイド

水素含有シラン、シロキサン、シリコーンフルイドは非常に多くの SiH を含有し得ます。適切に用いられ、取り扱われた場合には、ガス発生の危険性はほとんどありません。活性水素または触媒が存在していなければ、安定した製品です。

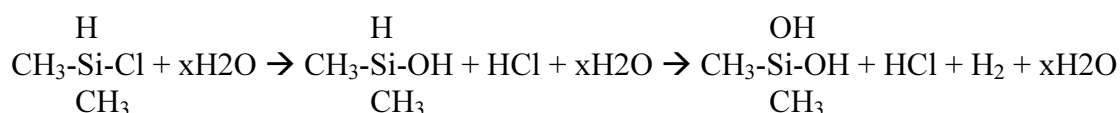
#### 4.4 官能性シリコーンフルイド

SiH ポリマー鎖の水素を他の反応性グループで置換した官能性シリコーンフルイドにおいても、未反応の SiH 基残渣の存在のために、水素ガス発生危険があります。工程の条件によっては、活性水素物質が残り得ます。危険な反応が起こる可能性を適切に評価するために、SiH 含有量についての分析を行う必要があります。

#### 4.5 水反応性 SiH 物質

SiH 官能基をもつ、クロロシラン化合物等の水反応性ケイ素化合物は、他の触媒作用のある成分が存在しなくても、水と接触して、塩酸を生成し、水素を放出する可能性があります。これらの化合物は、水素生成の触媒として働き得る酸を自ら生成するために、水と接触した場合に水素が放出されます。

例えば、



活性な SiH をもつ典型的なクロロシラン化合物の一般式は  $\text{Cl}_x\text{R}_y\text{SiH}_z$  で表されます(ここで  $x = 1-3$ 、 $y = 0-2$ 、 $z = 1-3$ )、R はメチル基、エチル基等の他の置換基(ない場合もあります)。

これらの材料は、水と反応して架橋ゲルを生成し、ゲル化した材料内または下に引火性の副生成物が溜まった小さな空洞ができることがあります。これらの溜まった引火物は、露出すると再発火し得るので、洗浄中の再発火の可能性に備えて、緊急時対応要員の準備をしておく必要があります。

注記:クロロシランの緊急事態対応は、米国材料試験協会 (ASTM) のクロロシラン緊急事態対応ガイドライン (MNL33) に記載されています。

#### 4.6 情報源

SiH 製品のもたらす危険性の程度、特殊な保管、取り扱い、使用、廃棄方法等についての情報は、SiH 製品のラベル、SDS、技術仕様書または広報等を参照願います。

## 第 5 章 個人用保護具

この章では適切な個人用保護具(PPE)に関する一般的な情報を記載します。特殊な SiH 含有製品についての PPE の種類やレベルを決めるには、購入先の SDS を参照願います。実施される特定の作業に適切な PPE が選択される必要があります。

### 5.1 皮膚の保護

SiH 製品を取り扱う場合に、Tyvek/23P、CPF 2、Responder、4H gloves が適切な保護具です。一般的に、ニトリルゴム(NPR)、ブチルゴム、ネオプレン、またはポリ塩化ビニル(PVC)でコートされた液体を通さない手袋であれば、SiH フルイドや SiH フルイドの水性エマルジョンに対する適切な保護具と考えられます。SiH 製品が有機溶媒に分散している場合、その溶媒に耐性のある手袋を選択する必要があります。

### 5.2 目の保護

目の保護には、サイドシールドのある眼鏡またはゴーグルが推奨されます。

SiH 製品が化学物質の混合物の一部である場合は、他の混合物の成分に関連する潜在的な目の危険性に基づき、保護のレベルを引き上げる必要があります。

作業現場で、洗眼設備および安全シャワーが利用できるようにせねばなりません。

### 5.3 呼吸器の保護および換気

呼吸器の保護および換気は、特定の用途に対してふさわしいレベルでなければなりません。

一般的に、水素ガス自体は呼吸器の保護を必要としません。しかしながら、必要な呼吸器保護のレベルを検討する場合に、他の揮発性蒸気またはガスの存在を考える必要があります。SiH 製品の組成中に、呼吸器に対して他の危険性化学物質がある場合は、当該化学物質に応じたレベルの呼吸器保護を採用すべきです。

換気について重要な関心は、密閉されたエリアに引火性および／または有毒性ガスが溜まらないように、ガスの濃度を抑制することです。

## 第 6 章 ハザードの管理

この章以降では、SiH 製品取り扱いに役立つことが検証されている危険性の低減および管理方法等について記述します。これらの章は、このような手法の限定的あるいは網羅的に列挙するものではありません。更に、各社の特有の状況によっては、特有の方法およびまたは器具に関して、代替対策にアプローチを変更する必要があるかも知れません。

### 6.1 工程反応器の作業

#### 6.1.1 不活性化

SiH 含有材料を使用する新しいバッチを開始する前に、窒素または他の不活性ガスで、反応系を不活性化し、酸素含有量を発火するレベルより確実に低くする必要があります。一般的に 3%の酸素が最大許容限界とみなされています。不活性化は、系を真空にし、不活性ガスを導入するという、加圧、減圧を繰り返すか、または反応器中の酸素を置換するために必要な容量に基づいて、不活性ガスを用いてパージし、導入することによって行うことができます。酸素含有量を必要なレベルまで低減できるかどうか分析することで、初期に選択した手順で検証する必要があります。

装置に酸素が入らないように対策を取らねばなりません。当該バッチの間中、容器が確実に安全で、爆発しない雰囲気となるように、反応系は窒素で満たすべきです。

#### 6.1.2 原料の確認

反応器に、間違っ原料を不注意で投入することを避けるために、しっかりとした手順を定める必要があります。「第 2 章 危険性」で説明したように、ある種の物質の間違った混合は、危険な反応をもたらすことがあります。原料の確認は 1 バッチ中に 2 段階でなされます。

最初に、工程に投入する前に原料をチェックして、当該バッチに使用する正しい原料であることを確認します。これがなされるには、多くの方法があります。たとえば、バーコードシステムを用いて、原料の識別番号をコンピュータ管理システムに入力し、正しい材料が準備された場合のみ、バッチを進行させている会社があります。他の会社では、別の作業員によって、原料を相互チェックせねばならないようにしています。

容器に原料が投入された後、反応が開始される前に、2 段階目の確認を行うことができます。たとえば、触媒を添加する前に、反応器から採取したサンプルの SiH 含有量が所定の限度内であることを確認するために、チェックすることが可能です。

原料投入中の相互汚染の可能性を最小限にするために、最初に SiH フルイドを投入し、その後他の原料を添加して系の配管を洗い流すか、あるいは SiH フルイドの投入後に系の配管を洗い流すための反応物質の一部を取っておきます。危険性のある反応が起こる可能性があり、SiH 投入の直前または直後に触媒を投入すべきではありません。

## 6.2 SiH 材料の反応および保管装置

### 6.2.1 装置洗浄と修理

SiH 材料が入っていた装置を洗浄する際には、洗浄剤と接触することによって水素が生成する可能性があります。乳化剤やアルカリ性洗剤等の洗浄剤を使用する場合は、注意する必要があります(3.1 節参照)。可能であれば、水素放出反応を避けるために、非イオン性もしくは中性の洗浄液、または高引火点炭化水素溶剤を使用すべきです。

洗浄中や保全中に生成した水素は、装置の内部や周辺の密閉空間に集まり、爆発環境をつくります。それゆえ、これらの作業が行われる場所では良好な換気が要求されます。高熱作業(例、溶接)を行わねばならない場合は、すべての危険性を特定し、適切な予防措置をとることを確実にするために、厳密なリスクアセスメントが役に立ちます。

洗浄後、装置を再スタートする前に、すべての容器と関連する配管は、検証可能な形で洗浄および乾燥する必要があります。特に、痕跡量の酸と塩基は、反応器への投入前、貯蔵タンクへの充填前、容器にパッケージする前に除去しておかねばなりません。

### 6.2.2 安全装置

特定の SiH 反応系に要求される安全保護レベルを定めるために、危険性調査やリスクアセスメントを実施する必要があります。このような調査には、以下の対策の必要性が考察されますが、かならずしも限定されるものではありません。

- 高温および高圧警報付きの温度および圧力表示
- オーバーフローを避ける供給システムと連動した高位置警報付き液面表示
- 停止警報付き攪拌機作動中／停止中(または速度)表示
- 通常の冷却水の通水をバックアップする緊急通水供給
- 触媒失活システム
- 高圧、高温、または攪拌不良時に、供給系および加熱源を切り離し、反応器全体を冷却する緊急停止システム
- 機械的圧力抜きシステム

### 6.2.3 貯蔵およびろ過装置

SiH 製品の貯蔵タンクは、すべて窒素ガス等の不活性ガスで「覆う」か「封入」する必要があります。タンクや付帯移送装置、およびドラム缶や中型バルクコンテナ(IBC)(7.5 節参照)に充填する際には、アースを取らねばなりません。反応容器や貯蔵容器へ充填する場合は、アースした落とし込み管や底部注入法等を使用し、自重による充填やはね散らし充填は避けねばなりません。

シリコーンフルイドは一般的に電気伝導度が低く、SiH 材料をろ過する際には、高レベルの静電気が発生することがあります。確実に有効なアースが取られ、特に装置がその後解放される場合は、ろ過前後にラインが窒素でパージされているように注意を払う必要があります。

## 第 7 章 ハザードの工程管理

### 7.1 建物の設計

SiH 製品専用の工程が望ましいですが、専用が不可能な場合は、当該工程の装置は触媒汚染が存在する他の貯蔵または工程装置に直接接続すべきではありません。

貯蔵容器は屋外に設置し、建物や他の施設、工程配管から遠ざける必要があります。

建物には排気式換気システムを設置すべきです。引火性ガスや蒸気が建物内部に溜まる可能性に対しては、適切に設計された換気システムによる特別な予防措置を講ずる必要があります。水素は、空気より軽く、天井付近に溜まる傾向があります。

加工された SiH 製品や他の原料(例、キャリアーや洗浄溶剤)の火災危険性の可能性によっては、特定の危険性の適切な火災からの保護を、SiH 工程を収納する建物の設計および建設に組み入れるべきです。地域の規制に準拠した適切な等級の火災壁が必要です。引火性 SiH 製品が入っているすべて構造物は、不燃性材料でつくられる必要があります。密閉された建物の外壁には爆発放散口を設ける必要があります。

建物の構造は、該当する規制に適合する恒久的なアースシステムを設置しなければなりません。

洗眼設備と安全シャワーは適切に設置すべきです。

SiH 製品を製造または使用している装置では、適切な出口または非常時の避難経路や退去方法が利用できるようになっていなければなりません。

### 7.2 装置の設計

SiH 製品が関係する配管や装置の設計は、関連する個々の反応工程に大きく依存します。以下の項では、標準的な SiH 製品の一般情報のみを記述します。

#### 7.2.1 総論

装置全体(例、ライン、ポンプ、バルブ、容器)は、SiH エマルジョンおよびディスパージョンを製造するとき以外、SiH 製品を投入する前に完全に排液および乾燥が可能なように設計する必要があります。

作業に先立ち、当該システムは作業圧力以上で漏れないか、乾燥不活性ガス(例、窒素)で検査せねばなりません。大規模な保全作業後は、各ジョイントは「石けん水」を使用した漏れ試験を実施する必要があります。

必要に応じて、完全に密閉されたシステムを使用せねばなりません。空気の通る開口部や穴があれば、水蒸気がシステムに侵入する恐れがあり、水素発生の原因または一因となる可能性があります(2.1 節参照)。

容器を加圧するとき、ポンプに呼び水を差すとき、タンクを封入するとき、内容物をタンクに充填または回収するときは、乾燥した不活性ガス(窒素)を使用せねばなりません。

#### 7.2.2 建築材料

工程の条件(例、圧力、温度、腐食性)に応じて、以下の材料を使用する必要があります。

- 炭素鋼
- SiH 製品に対して触媒的な付随作用(分解、転移、水素生成)の原因となる錆が発生しないようにするため、良質のステンレス鋼
- エナメル
- ライニング材料(静電気管理に注意を払わねばなりません)
- モネルメタル、ハステロイ、インコネル

### 7.2.3 容器

貯蔵容器は、該当する規制および規格に応じて設計および製作される必要があります。貯蔵タンクについては、設定された設計圧力は、貯蔵する SiH 製品の特性に該当する規制、規格、規則に適合しなければなりません。

一般的に、容器は該当する規制で要求される非常用ガス抜き口を設けるべきです。

容器には、外部からの火災の影響や内部の過加圧(分解、水素形成)による過剰な内圧を放出する圧抜き弁を設置する必要があります。圧抜き弁の先には、破裂時に破片が飛び散らない破裂板を使用するようにします。通気管の出口部には「雨除け」をかぶせるようにします。

ガスを発生する粘性 SiH 材料を受け入れる離れた貯水タンクを、反応器の下流側かつ工程エリアの外側に設置すれば、工程構造物内部の火災や爆発の危険性を減らすことができます。

特に、目詰まりによって不具合の可能性がある場合は、圧抜きシステムを検査する予防保全スケジュールを設定せねばなりません。容器および貯蔵タンクの土台は、防火コーティングで保護した補強コンクリートまたは構造用スチールでつくるべきです。

### 7.2.4 配管

望ましいのは、ステンレス鋼、エナメル、またはライニングした配管です(7.2.2 項参照)。

溶接やフランジを用いた配管の接続は、密閉システムの維持に役立ちます。工程の圧力温度の等級によって、フランジの種類を決めるようにします。

使用に先立ち、すべての配管が固く締め付けられているかどうか、不活性ガス(窒素)を用いて検査せねばなりません。すべての配管の漏れをチェックする必要があります。

バルブはステンレス鋼、ライニング鋼、テフロン®被覆鋼、またはエナメル製でなければなりません。

火災や爆発の危険性が高い製造施設内では、望ましいのは容器と貯蔵タンクの底部接続や遠隔操作の弁になります。火災や他の緊急事態の際に、迅速に遮断することで、連鎖反応を最小限にすることができます。

### 7.2.5 ポンプ

望ましいのは、大気中への漏れを防ぐ機能のあるポンプになります。一般的にはキャンドポンプまたは磁気駆動ポンプが望ましいですが、ポンプ移送する材料の特性によっては、不活性ガス駆動ダイヤフラムポンプも使用することができます。熱が流入すると材料が分解する可能性があり、確実に流れがせき止められないように注意する必要があります。



### 7.2.6 計装

装置は安全な工程制御ができるように選択せねばなりません。

望ましいのは漏出防止調節制御弁です。災害危険性の高い施設内の区域では、すべての重要な弁は遠隔操作できるように設置する必要があります。圧力の降下または上昇のリスクが管理されなければならないすべての場合は、ステンレス鋼製、ダイヤフラムまたは被覆金属製圧力スイッチおよび／または圧力伝送器が望ましいです。

すべての容器および貯蔵タンクに望ましいのは、高位警報付きの液面表示を設置することです。貯蔵タンクおよび容器の供給弁および底部排出弁は、ポンプ装置と同様に遠隔操作できるようにすべきで、災害危険性の高い場所では、緊急遮断スイッチを組み込むようにせねばなりません。

貯蔵タンクに独立した液面制御装置を設置すれば、過剰充填の防止に役立ちます。工程に応じて作動する高液面スイッチは、高液面状態で警報を出し、連動して工程を停止させることができます。

計測ラインをフランジ接続しておくことは、漏れ経路の可能性を最小限にするのに役立ちます。

### 7.3 換気

工程のある密閉された建物は、爆発性雰囲気が生じない速度で換気する必要があります。機械式換気が使用される場合は、電気装置は該当する規制要求に適合しなければなりません。建物内部に水素が溜まらないように、特別な準備をしておかねばなりません。水素は空気よりも軽いため、天井付近に溜まります。

### 7.4 電気装置

すべての電気装置は該当する規制要求に適合せねばなりません。望ましいのは、蒸気を通さない、耐腐食性の電気装置になります。

### 7.5 静電気

一般的に、純粋の SiH フルイドは非常に低い電気伝導率を示します。そのため、SiH フルイドは静電気を溜めやすい傾向があります。

静電気が放電されると、引火性 SiH 製品蒸気に着火することがあります。そのため、引火性 SiH 製品や混合物が存在するシステム全体を不活性にすることは、必須です。移送作業には、乾燥した不活性ガス(窒素)を使用しなければなりません。

静電気は SiH 製品が流れるとき、配管から排出される時、空間に自重で落下するときに、発生する可能性があります。はね散らし充填は特に危険であり、避けなければなりません。アースした落とし込み管が設置されていない場合は、容器およびタンクは底部充填する必要があります。充填ラインは外部への接地経路ができるように、導電性でアースするようにします。

アース線が物理的摩耗しないように、妥当な保護対策をしておくべきです。アース線が導通していることを、定期的にチェックするようにします。

## 第 8 章 火災および爆発の防止

### 8.1 火災の危険性

SiH 含有材料は、水素を発生する可能性や引火性のメチルシランやシランを生成する再配列反応があり、特有の火災および爆発の危険性があります。

水素は空気より軽く、広い爆発限界を有します(爆発下限界:4 vol %、爆発上限界:74 vol %)。水素/空気の混合物は低エネルギー発火源(例、静電気スパーク)で発火し、熱くかつ非常に見にくい不輝炎を出して燃焼します。水素ガスを放出している(例、SiH エマルション)比較的高い引火点の SiH 材料も予期しない火災および爆発の災害を起こすことがあります。

メチルシランの生成機構は「第 2 章 危険性」でレビューしてあります。メチルシランは、引火性ガスであり、低酸素含有雰囲気中、低エネルギー発火源(例、静電気スパーク)で発火します。

連続気泡断熱材等の吸収剤と接触した場合、自然発火し、火災事故を引き起こす SiH シロキサンもあります。この現象は、ある種の他のポリシロキサンや多くの有機材料でも見られます。漏えいしたり、流出したものが、このような材料と接触しないように注意を払う必要があります。液体の漏えいや流出が予期される場所では、独立気泡断熱材の使用をお勧めします。

使用している個々の SiH 含有材料の火災の危険性に関する補足情報は、購入先の SDS を参照願います。

### 8.2 火災の予防

購入先の SDS に記載の引火点によって、一般的に以下の火災予防対策が推奨されます。

- 必要に応じて、適した分類の電気装置を使用します。
- 乾燥窒素を用いて、装置および容器をパージし、不活性化します。パージしたり、不活性化する際には、酸素(O<sub>2</sub>)レベルを低く保つことが重要です。水素の燃焼に必要な最低酸素濃度は約 4.5 vol %(典型的な炭化水素の半分以下)であり、更にこの値に適切な安全係数を掛ける必要があります。
- 落とし込み管や底部注入法を用いる材料の注入と排出、および装置のアースによる静電気の抑制。
- 切断、溶接、および他の「高熱」作業の抑制。
- 喫煙や他の発火源の抑制。

水素ガスを発生する材料が保管されたり、取り扱われたりする場所では適切な換気が必要です。大部分の SiH 材料は、ゆっくりと水素を放出するガス抜き口付きの容器に入っているため、十分に換気された場所で保管され、使用されねばなりません。水素溜まりが発生しないように、水素ガスを発生する可能性のある材料が保管されたり、取り扱われたりする建物や保管設備では、上部空間の換気が必須です。

SDS に比較的高い引火点が記載されている場合でも、水素ガス放出の可能性が警告されていれば(例、SiH 含有エマルジョン)、引火性液体を使用するときと同様の、以下のような特別な注意が必要です。

- 静電気の抑制
- 切断、溶接、および他の高熱作業の抑制。
- 喫煙や他の発火源の可能性の抑制。
- 容器の保管時、解放時の良好な換気。

### 8.3 消火剤

SiH ポリシロキサンに係わる火災は消火が困難な場合があります。中程度に広がる耐アルコール泡の水性膜泡消火薬剤 (AR-AFFF) は、火災に用いる最良の消火薬剤です。他の消火薬剤は、すべて実質的には効果が劣ります。粉末消火剤の使用は、水素の放出を増加する可能性があり、推奨されません。すべての燃焼液体と同様に、棒状注水は燃焼液体を激しく動かし、分散させ、火災をひどくする恐れがあるので、棒状注水は避けるべきです。

苛性の乾燥粉末または水性の消火薬剤は、水素や他の引火性副生成物を生成するのに十分な汚染を引き起こすので、火災後の SiH 材料の取り扱いおよび収集には、特別な注意が必要です。水素は換気の不十分な場所または囲まれた場所に溜まり、着火すると突発的な火災や爆発を引き起こす可能性があります。また泡の層の下に水素や引火性蒸気が溜まり、泡の層の下で爆発や着火の可能性があります。

SiH ポリシロキサン材料の燃焼生成物は、二酸化ケイ素(シリカ)、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気、およびケイ素が部分的に燃焼した種々の化合物、および炭素です。適切な個人用保護具の使用と換気によって、これらの生成物への暴露を避けねばなりません。

## 第 9 章 漏出時の措置

漏出に対応する場合、作業者は「第 5 章 個人用保護具」に記載されている既定の産業安全手順に従い、適切な個人用保護を身に着ける必要があります。作業者は適切に訓練を受けていなければならない、該当する規制のすべての漏出時措置および報告規則を遵守せねばなりません。

漏出している容器については、液を封じ込め、漏出を抑制するようにします。可能であれば、ドラム缶や容器の漏出側を上部にして、漏出量を最小限にします。必要に応じて、液を別の容器または携帯用容器に移し替えます。水素を含有している可能性のある場所では、静電気の放電を避けるため、適切な措置(例、不活性化、アースやボンディング)を取ります。

漏出が発生した場所は隔離し、漏出材料が流出しないように閉じ込めねばなりません。漏出物が排水や下水に流入すると、爆発事故を引き起こす可能性があり、流入を防止することが重要です、また環境保全地域での流入を防ぐことも重要です。

漏出した SiH 含有材料を回収するためには、中性(酸性でもアルカリ性でもない)の、不燃性吸収剤(例、砂、クレー吸収剤、パーライト鉱物、焼成珪藻土)を使用する必要があります。使用済の吸収剤は、すべての該当する規制を遵守して、梱包、ラベル表示、廃棄をせねばなりません。

回収物は汚染されている可能性があり、水素や他の引火性副生成物を発生させる化学反応が起こる危険性が増しています。汚染された物質は、汚染されていない物質から隔離して、適切な容器に入れ、正しくラベル表示し、必要に応じて廃棄に関し購入先に相談をする必要があります(第 2 章 危険性 参照)。

汚染された道路、保管場所、歩行面を掃除し、滑りやすい残渣を除去せねばなりません。中圧水および非イオン性乳化剤の使用をお勧めします。

## 第 10 章 廃棄物管理

SiH 含有廃棄物は以下のような作業で発生します。

- 品質検査のために原料を採取する
- SiH 含有量を測定するために反応器から試料を採取する(転化率の管理)
- 反応器、配管またはホースからの排出
- 以下のような工程廃棄物の発生
  - 留出物(揮発物)
  - フィルターケーキ
  - 反応器の廃棄、再設置
  - 等級外または廃棄材料

SiH 含有廃棄物は、当該規制のすべての廃棄物管理規則を遵守して管理されねばなりません。多くの化学物質(例、アミン、アルコール、酸性水溶液、塩基性物質)は SiH 材料と反応するために、**SiH 廃棄物は非 SiH 廃棄物と分別しなければなりません**。隔離方法には以下のような対策があります。

- 純粋な SiH 製品廃棄物は、汚染された、または触媒作用を及ぼされた SiH 廃棄物から隔離します。
- 誤って混合することを避けるため、生産工程または出処が異なる廃棄物は隔離します。
- SiH 含有フィルターケーキを他の工程の固体廃棄物を混合しないようにします。
- 契約している廃棄物処理業者に SiH 含有廃棄物の性質について通知し、焼却するか、そうでなければ分別して処理するように助言します。
- SiH 容器に他の廃棄物の保管をしないようにします。

SiH 廃棄物を保管する際には、容器が確実に以下の項目を満たすように注意する必要があります。

- 目的に適している。
- 正しくラベル表示されている(望ましくは、「SiH 含有廃棄物 水素発生の恐れあり」と警告します)。
- 適合するガス抜き口が付いている。
- 適切に洗浄および除染がされている。
- 湿気、高温、直射日光(太陽熱)にさらされるような場所に保管されていない。

容器が膨張している場合は直ぐに購入先に連絡をお願いします(13.5 節参照)。

廃棄物を接地できない容器(プラスチックまたはライニングされた金属)および部分的に SiH 廃棄物が入っていて、しばらく放置されていた容器に投入する場合は、注意を払わねばなりません。水素が放出され、容器の上部(容器内の使用されていない部分)に溜まり、爆発性混合物を生じさせている可能性があります。この混合物は、充填用のランス(充填用チューブ)等のアースされた金属製のものを挿入すると、容器に溜まった静電気のスパーク放電のため、発火する恐れがあります。

ランスを挿入する前、注入口の栓を外した後に数分間容器を放置するのが良い方法です。これによって、非常に軽いガスである水素が抜け、容器の上部空間の水素濃度が安全な濃度に薄まります。さらなる安全対策としては、追加の材料を投入する前に容器を窒素でパージしておくことです。

## 第 11 章 訓練および労働安全

SiH 製品の安全な取り扱いは、豊富な知識を持った監督と、労働安全対策および安全装具の使用に関する適切な訓練等の効果的な従業員教育によって、大部分が決まります。訓練は該当する規則に適合するものでなければなりません。

SiH 製品の取り扱いや加工に従事する従業員を訓練する前に、監督者は SDS の内容を完全に熟知する必要があります。監督者は、SiH 製品の危険性および SDS に記載されている予防措置を熟知することに加えて、更なる補助的情報や助けとなるものを探そうにしなければなりません。

可能であれば、監督者は、SiH 製品の取扱作業の安全レビューを完了する前に、産業衛生および安全の専門家に相談することをお勧めします。

監督者は、SiH 製品の危険性について完全に熟知した後、それぞれの手順について逐一順を追ってレビューすべきで、望ましくは SiH 製品を直接使用および取り扱う作業員とともにを行います。このレビューの間に、潜在的な危険性をすべて特定し、適切な予防措置を対策するようにします。このレビューでは、SiH 製品への接触または暴露による危険だけでなく、容器の取り扱い、装置の操作、廃棄物処理、および他の作業に関連する危険性をも、考慮すべきです。適切な使用方法および制約も含め、個人用保護具に関する必要性も決める必要があります。すべての重大な危険性については、従うべき予防措置とともに、標準作業手順書に記載しておくべきです。

安全シャワーや消火器、警報等の場所および操作等の緊急時手順は設定しておく必要があります。

工程の重要な段階(例、過剰または不十分な投入により、反応が制御不能になる段階)については、監督するチェックポイント作成または自動インターロック装置の組み込みを考察しなければなりません。

従業員は、専用または共用の装置における潜在的な相互汚染源と共に、工程の化学的性質および化学反応について理解しておくべきです。水素開裂反応が引き起こす予期しない発熱反応や圧力上昇等の重大な課題があります。

上述した安全レビューは、すべての化学的処理操作について定期的(例、毎年)に、また工程の変更に先立って、実施する必要があります。監督者は、従業員が規定された指示書や予防措置を遵守しているかどうか、定期的にチェックするようにします。安全情報を記載した書面の標準作業手順書もまた、新しい従業員の教育に役立ちます。

従業員の安全教育では以下の項目が説明されねばなりません。

- SiH 製品からの水素発生の可能性
- 圧力上昇、火災、または爆発による災害
- 水素(非常に引火性の高いガス、爆発下限界(LEL)、爆発上限界(UEL))、および水素と空気の混合物(超高温の不輝炎、高爆発性)の危険の可能性および性質
- 膨張した(過加圧の)ドラム缶または容器の取り扱い(専門家や消防組織に相談するようにします)(13.5 節も参照のこと)
- 容器、タンク、ドラム缶、中型容器(IBC)等の洗浄方法
- 連続反応(水素発生)を避けるために、SiH 製品を含有する廃棄物を、他のすべての廃棄物から隔離すること(「第 10 章 廃棄物の管理」も参照ください)

- 個人用保護具(PPE)の選択
- 漏出時の措置



## 第 12 章 輸送、ラベル表示、マーキング

輸送、ラベル表示、マーキングの要件については、該当する規制や規則と共に、購入先から受け取った安全データシート(SDS)または積荷書類を参照する必要があります。出荷は、該当する輸送規則および各運輸会社の要件に従って、準備せねばなりません。出荷を準備する作業員は適切に訓練されていなければなりません。

SiH 製品の出荷の際には、水素の放出、および輸送車両または区画内の蓄積の可能性に十分な注意が払われねばなりません。

空輸する場合は、特に国際航空運送協会(IATA)の制限(禁止危険物)および梱包要件に準拠しなければならず、ガス抜き口付きの容器の使用は禁止されています。

安定性試験または検疫手続(購入先に確認ください)については個別に考慮する必要があります。

GHS(化学品の分類および表示に関する世界調和システム)の 2.12 章(水と接触し、可燃性ガスを放出する物質)には、SiH 製品に適用される分類とラベル表示についてのガイダンスが示されています。

付属書 A には、SDS および他の情報源と併用すれば、作業員が SiH 材料を出荷および廃棄するために、特定および分類する助けとなる、試験方法の例が記載されています。

## 第 13 章 容器取扱(タンカー、ドラム缶等)

### 13.1 一般的な考慮すべき事項

SiH 製品の荷詰めや荷出しの際には、このマニュアルの他の項に記載されているすべての安全および他の予防措置を守らねばなりません。作業者が個人用保護具を使用することは特に重要です。腐食性および引火性の材料を取り扱う通常の手順も適用されます。以下の一般的な考慮すべき事項も該当します。

- SiH 類材料に使用されるドラム缶、中型容器 (IBC) およびトレーラーは、該当する規制の輸送および危険物の規則に適合していることを確認する必要があります。
- SiH 類材料に暴露されるすべての容器および装置は、購入先の SDS シートのガイドダンスに従って、適合性をチェックせねばなりません。
- 個々の荷詰め作業に先立ち、すべての輸送容器は目視により、清浄で乾燥していることを確認する必要があります。
- 容器に漏れがないかどうか、充填作業の前後に点検する必要があります。
- SiH 類材料に係わるすべての作業で、購入先から入手した SDS で指定された保護具を使用せねばなりません。
- SiH 類材料の危険性について訓練を受けた従業員のみが、これらの材料の荷詰め、荷出し、取り扱いを担当せねばなりません。
- SiH 材料の回収や使用に先立ち、梱包のラベルや試験成績書 (COA) 等を確認することによって、正しい材料が使用されていることを確かめるようにお勧めします。
- 装置の作業者または制御装置は、常にすべての作業をモニターする必要があります。安全な取り扱いおよび移送に関する購入先のガイドラインを遵守しなければなりません。
- 材料の荷詰めや荷出し作業を行う場所には安全シャワーおよび洗眼設備を設置する必要があります (第 5 章 個人用保護具を参照ください)。
- 容器に入れる液面の高さは、容器からオーバーフローすることがないように、液体の熱膨張を考慮せねばなりません。
- ホースの継手または配管の接合部は、使用しないときは、蓋や閉止フランジで閉じておく必要があります。
- SiH 製品を入れている容器の保管場所では、容器を熱や機械的損傷から保護する必要があります。容器は、SiH 製品に係わる該当規制要求に従って保管せねばなりません。
- もし、ドラム缶、タンク貨車、タンクローリー、取り外し可能なタンク、または中型容器 (IBC) が事故に巻き込まれたり、内容物の漏出を起こしたりした場合は、当該地域の緊急サービスに連絡せねばなりません。SDS またはラベルに記載されている緊急事態対応情報を使用して、直ちに SiH 製品の製造業者に連絡する必要があります (「第 9 章 漏出時の措置」も参照のこと)。当該規制に従って、漏出報告および応答要求をすべて満たさなければなりません。

### 13.2 容器を空にする場合

SiH 製品を含有する容器を空にする場合は、以下の一般的なガイドラインに従う必要があります。

- 容器は換気の良い場所または局所排気が使用可能な場所に置かねばなりません。
- 容器は接地装置に接続されねばなりません。
- 容器は不活性ガス(窒素等)でパージされるかまたは加圧されねばなりません。
- トレーラーは、後部の荷下ろし連結部を通して空にされねばなりません。

### 13.3 容器に充填する場合

SiH 類材料を容器に充填する場合は、以下の一般的なガイドラインに従う必要があります。

- 容器の充填は換気の良い場所または局所排気が使用可能な場所で行われねばなりません。
- 容器は確かに清浄で乾燥していることを点検しなければなりません。もし容器が最近洗浄されていた場合、最後の洗浄剤が強酸、塩基または洗剤ではなかったことを確認する必要があります。
- 容器は接地装置に接続されねばなりません。
- 容器は充填する前に不活性ガス(窒素等)でパージされるかまたは加圧されねばなりません。
- ドラム缶および中型容器(IBC)には、はね散らし充填を避けるために、容器の底近くまで伸びるドラム用ノズルを通して充填されねばなりません。
- トレーラーには、はね散らし充填を避けるために、後部の荷下ろし連結部を通して充填されねばなりません。
- ドラム缶や中型容器(IBC)等の充填された容器には、自己放出型ガス抜き口が付いていなければなりません。

### 13.4 SiH 製品の空容器の取り扱い

空になった SiH 製品の容器を安全に取り扱うには、以下の一般的なガイドラインに従う必要があります。

- ドラム缶や中型容器(IBC)は、残渣 SiH 材料が除去されるまで水ですすがねばなりません。この手順中に水素が放出されることを考慮する必要があります。
- 苛性または酸性溶液で直接洗浄することは決してしてはなりません、残渣 SiH 材料が反応して、水素を放出します。
- 空になったドラム缶や中型容器(IBC)等は、再使用を避けねばなりません。
- トレーラーは、標準的な業務用の方法で洗浄するのに先立ち、可能な限り完全に空にしてから水ですすがねばなりません。最終洗浄の後、トレーラーが清浄で乾燥していることを確実に点検する必要があります。

### 13.5 容器に膨張、漏出、欠陥がある場合

容器に膨張または漏出が見られた場合は、以下の一般的なガイドラインに従う必要があります。

- 膨張している容器は、水素の圧力がかかっていると想定して取り扱われねばなりません。訓練を受けた危険物専門家のみが、これらの容器を取り扱われねばなりません。火花の出ない防爆工具および適切な個人用保護具(PPE)を使用せねばなりません。

作業は着火源のない、解放された換気の良い場所で行う必要があります。容器の圧力は徐々に放出せねばなりません。更なる取り扱い方法については材料の購入先に問い合わせをお願いします。

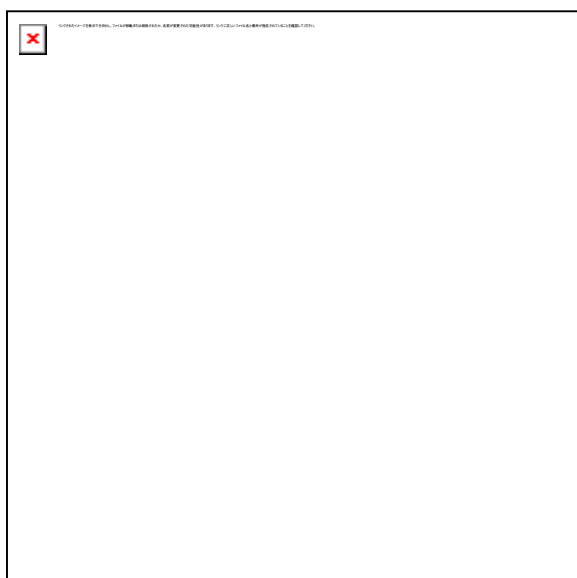
- 漏出がある容器は、「第 9 章 漏出時の措置」に記載されているガイドラインに従って、取り扱わねばなりません。
- 欠陥のある容器を受け取った場合は直ちに購入先に連絡せねばなりません。

## 付属書 用語集

<b>Absorbent</b>	吸収剤	液体を吸収または吸い上げる能力または傾向のある材料:「スポンジのように吸収する。
<b>Active Hydrogen</b>	活性水素	解離および縮合反応に関係し、結合する水素(すなわち、水素が別の原子に電荷を共有して強く結合していない状態)。たとえば、メチル基の炭素に結合している水素は非反応性であるが、水中の酸素または強酸等の、より電氣的陰性の元素(すなわち、よりイオン性の化合物)に結合した水素はより反応に容易に関係する。
<b>Adsorbent</b>	吸着剤	別の物質を吸着する能力または傾向のある材料、吸着または表面に溜める能力または傾向のある材料。
<b>AFFF</b>	AFFF	水性膜泡消火薬剤
<b>Amine</b>	アミン	アンモニアの水素原子を一価の炭化水素ラジカルで置換することによって得た化合物。
<b>Blanketed</b>	覆う	窒素ガス等の不活性ガスで容器を不活性化すること。
<b>Bonding</b>	ボンディング	二個の容器を電氣的につなげて静電気の電荷を等しくすること。
<b>Branched SIH Polymers</b>	分岐 SIH ポリマー	活性水素が分子の末端ではなく、分子中のケイ素骨格中の側鎖に結合している、シラン性水素を含有する材料。これらの材料は示性式 MDxD'yM で一般的に表され、ここで d'単位は水素含有材料を示す。
<b>Caustic</b>	苛性	特に有機物質を攻撃する、腐食性の強い化学物質。苛性アルカリは金属水酸化物であり、特にアルカリ金属の水酸化物。苛性ソーダは水酸化ナトリウム、苛性カリは水酸化カリウム。
<b>CEFIC</b>	CEFIC	欧州化学工業連盟 (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique, the European Chemical Industry Council)
<b>CES</b>	CES	欧州シリコン工業会 (Centre Européen des Silicones, the European Silicones Industry Association)
<b>Dip Pipes (Tubes)</b>	落とし込み管 (チューブ)	浸漬し、注入する配管で、容器の底部に液体を入れるようにして、静電気の発生を最小限にする。
<b>Drumming Nozzle</b>	ドラム缶用ノズル	充填用のチューブまたは配管で、容器の底部に液体を入れるようにして、静電気の発生を最小限にする。
<b>Gassing Triangle</b>	ガス発生の 3 要素	水素が SiH 含有シリコン中で生成するには、3 条件が同時に起こることが必要である。これらの条件を「ガス発生の 3 要素」と呼び、SiH の存在、プロトドナーつまり活性水素および触媒の存在が該当する。
<b>Elastomer</b>	エラストマー	ゴムに似た様々な弾性材料(変形させている力が除去されたときに初期の形状を回復する)
<b>Electrical Conductivity</b>	電気伝導度	材料がどの程度電荷を移動させるかの尺度。
<b>Emulsion</b>	エマルジョン	両方の相が液体であるコロイド、例、水中油型エマルジョン。
<b>Emulsifying Agents</b>	乳化剤	通常は混合できない 2 液体(油と水等)からエマルジョンを作るために用いる物質。
<b>Explosive (Flammable) Limits</b>	爆発(引火)限界	発火源がある場合に引火性蒸気が一定の空気と混合したときに、発火または爆発する濃度の範囲。

<b>Functional Silicone Fluids</b>	官能性シリコーンフルイド	一般的なポリジメチルシロキサンメチル基の代わりに他の化学物質の基を含有するシリコーンフルイド。例えば、SiH フルイドではメチル基の一定部分が水素に置換されている。他の一般的な組成の基には水酸基、メキシ基、アミノ基等がある。
<b>GHS</b>	GHS	化学品の分類及び表示に関する世界調和システム。化学物質の分類および調和した表示および安全データシートの作成についての共通、整合性のある基準を推進するためのシステム。
<b>Grounding</b>	接地	電気装置のアース線への接合。
<b>Hastelloy</b>	ハステロイ	Hastelloy B は、ニッケル(Ni) 66.7%、鉄(Fe) 5%、モリブデン(Mo) 28%、バナジウム(V) 0.3%の一般的な成分を有する国際的ニッケル合金製造業者の合金。
		Hastelloy C は、ニッケル(Ni) 59%、鉄(Fe) 5%、モリブデン(Mo) 16%、タングステン(W) 4%、クロム(Cr) 16%の一般的な成分を有する国際的ニッケル合金製造業者の合金。
<b>Head Space</b>	上部空間	容器中の製品上部/周囲の「空間」を表す用語。
<b>Hydrogen Functional Silanes</b>	水素官能性シラン	シランは、R が様々な化学物質の基である $\text{SiR}_4$ の形の非ポリマーケイ素化合物。水素官能性シランでは、1 ないし 4 の水素基から成り、実験式は $\text{SiH}_x\text{R}_{4-x}$ の形である。
<b>IBC</b>	中型容器	中型バルク容器—円筒状ボンベまたは移動用タンク以外の、剛直あるいは柔軟な、機械的取り扱い用の移動用容器。米国で生産された IBC の基準で 49 CFR part 178, subparts n49 に記載されている。
<b>Inconel</b>	インコネル	クロムと鉄を含有するニッケル合金。
<b>Inerting</b>	不活性化	不活性ガスによって空気または引火性の雰囲気の一部を部分的または完全に置換する、爆発防止の方法。
<b>Lewis Acids or Bases</b>	ルイス酸または塩基	ルイスの定義によれば、酸が対電子の受容体で、塩基が対電子の供与体である。三フッ化ボロン ( $\text{BF}_3$ ) はルイス酸、エタノールはルイス塩基と考えられている。
<b>Magnetically Driven Pump</b>	磁気駆動ポンプ	磁気結合型駆動機構を有するシールのないポンプ。
<b>Methyl Silane</b>	メチルシラン	シランは、R が様々な化学物質の基である $\text{SiR}_4$ の形の非ポリマーケイ素化合物。メチルシランでは、1 ないし 4 のメチル基から成り、実験式は $\text{Si}(\text{CH}_3)_x\text{R}_{4-x}$ の形である。
<b>Monel</b>	モネル	ニッケルおよび銅、および鉄および/またはマグネシウム、および/またはアルミから成る合金。
<b>NPR</b>	NPR	ニトリルゴム/ポリウレタン
<b>Padded</b>	封入	窒素等の不活性のガスで容器の上部空間を不活性化する工程。
<b>pH</b>	pH	酸性 ( $0 < \text{pH} < 7$ ) とアルカリ性 ( $7 < \text{pH} < 14$ ) の尺度。
<b>PPE</b>	PPE	個人用保護具
<b>PTFE</b>	PTFE	4 フッ化ポリエチレン (商標テフロン®)。
<b>Pyrophoric</b>	自然発火性	空気と接触すると自然に発火する物質。
<b>RTV</b>	RTV	室温硬化型。室温で固体になる液状のシリコーンであり、シーラント、型取り剤、封止剤、ポッティングに用いられている。
<b>SDS</b>	SDS	安全データシート、化学物質安全性データシート (MSDS) の代わりになっている GHS 用語。
<b>SiH</b>	SiH 製品	水素化シラン基を含有する材料または製品

<b>Si-H</b>	Si-H	水素ケイ素結合または水素化シラン
<b>SiH Polysiloxane</b>	水素が直接結合したケイ素を持つポリシロキサン	<p>ポリマー中の一定部分のケイ素原子に、水素が直接結合したケイ素を持つシリコンポリマー。例えば：</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{---}[\text{O---Si---O---Si---O---Si}]_n\text{---} \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
<b>Siloxane</b>	シロキサン	ケイ素原子と酸素原子を交互に持つ化合物の大分類
<b>Vent Bung</b>	ガス抜き口付き弁	ドラム缶に用いられる圧力抜き装置
<b>輸送代理店 (Transport Agencies)</b>		
<b>ADR</b>		EU/UN Agreement Concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road (ADR)
<b>DOT</b>		U.S. Department of Transportation
<b>IATA</b>		International Air Transport Association
<b>IMO</b>		International Maritime Organization
<b>TDG</b>		Canadian Transport Dangerous Goods
<b>Vent Bung</b>		A pressure-relieving device used on drums.



## 付属書 A

### SiH 含有材料

#### 水素放出リスク評価試験<sup>3</sup>

#### 1.0 目的

- 1.0.1 作業者が、SiH 材料が苛性溶液 (pH $\geq$  12.5) と接触した際に、水素ガスを放出する可能性を評価するための試験。

#### 2.0 適用範囲と適用性

- 2.0.1 ガス放出の量および速度の両者を測定する手順。  
2.0.2 水と反応するクロロシラン等 (例、モノクロロシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、テトラクロロジシラン等) の SiH 化合物を除く、固体状または液状の SiH 化合物に用いる手順。

#### 3.0 分類体系の概要

- 3.0.1 サンプル SiH 材料が、標準試験液と接触して、1 時間あたり 1 ml/g (1 時間あたり 1 L/Kg) 以上の水素を発生した場合、更なるリスクアセスメントの対象として考慮する必要がある。

#### 4.0 器具および装置

- 4.0.1 100 ml 丸底フラスコ (2 つ口)。  
4.0.2 攪拌装置を約 30 rpm に設定。磁気回転子および攪拌棒の組み合わせまたはモーター駆動攪拌羽で攪拌する。  
4.0.3 注入漏斗。  
4.0.4 放出ガスの容積を測定する採集容器、一般的には U チューブ (1 mm のガス供給チューブ、図形の品目 H 参照) または逆目盛を付けた円筒状装置 (250 ml まで) の設置で、放出されたガスの容積を水置換によって測定する。

<sup>3</sup>この試験法は規制当局では採用されていない；しかし、試験法の利用者が、物質を特徴づけることを助ける目的および SDS、購入先情報、経験、専門家の判断と共に利用されねばならない試験法である。



## または

- 試験時間中に放出されたガスの放出速度および合計容積を測定（および記録）する流量計の設置。
- 4.0.5 時計または他の時間計測装置。
  - 4.0.6 柔軟なチューブ。
  - 4.0.7 フラスコの形状、攪拌装置、投入漏斗、最終装置に適切なガラス接続部およびプラグ。
  - 4.0.8 液体を測定する目盛り付き円筒状容器。
  - 4.0.9 サンプル計量用重量計。
  - 4.0.10 安全シールド

## 5.0 試薬類

- 5.0.1 試験対象 SiH 材料、0.1 – 0.5 g、1 g および／または 10g のサンプル。
- 5.0.2 試験毎に 50 ml の、1.0 N 水酸化カリウム (KOH) 溶液 (80% エタノール／ 20% 水溶液)。
- 5.0.3 ガス採集容器充填用イオン交換水。

## 6.0 安全予防措置

- 6.0.1 サンプル材料および試験溶液取り扱い時に用いる、使い捨てニトリルゴム等の適切な手袋の装着。
- 6.0.2 標準的試験溶液を用いる作業時に装着するサイドシールド付き安全眼鏡または化学実験用ゴーグル。
- 6.0.3 KOH 溶液との接触防止。
- 6.0.4 生成する水素ガスが高引火性であることの認識。発火源の防止。
- 6.0.5 装置の過加圧の兆候に対する警報措置。
- 6.0.6 少量の材料から、大容積の水素が放出される可能性があるため（発生する水素 2 g 毎にガスは 24.5 L 置換される）、急速な過加圧状態および試験装置の故障を避ける必要から、サンプル量は少量で始めて、正確な測定目的に必要な場合のみに大量のサンプル量を用いるようにする。
- 6.0.7 可能ならば、試験装置の故障が発生した場合に備え、作業者の傷害の可能性を最小限にするように安全シールドを用いるようにする。

## 7.0 手順

- 7.0.1 ガラス器具および攪拌装置の設置。
- 7.0.2 試験用 0.1 g の SiH 材料を計量し、丸底フラスコに投入する。
- 7.0.3 投入漏斗に 50 ml の標準試験液を測定する。

- 7.0.4 攪拌を開始し、投入用漏斗内の液をフラスコに投入する。サンプルと試験液を 5 分間攪拌する。
- 7.0.5 反応が進行している場合は注意して観察する、ガス発生量を最初 5 分間は 1 分間隔で、その後は 5 分間隔で 1 時間まで記録する。
- 7.0.6 発生ガス量が少量すぎて正確に測定できない場合は、1 g サンプルを用いて試験を繰り返す。
- 7.0.7 それでも、発生ガス量が少量すぎて正確に測定できない場合は、10 g サンプルを用いて試験を繰り返す。
- 7.0.8 記録された発生ガス量に基づき、放出速度を計算する。

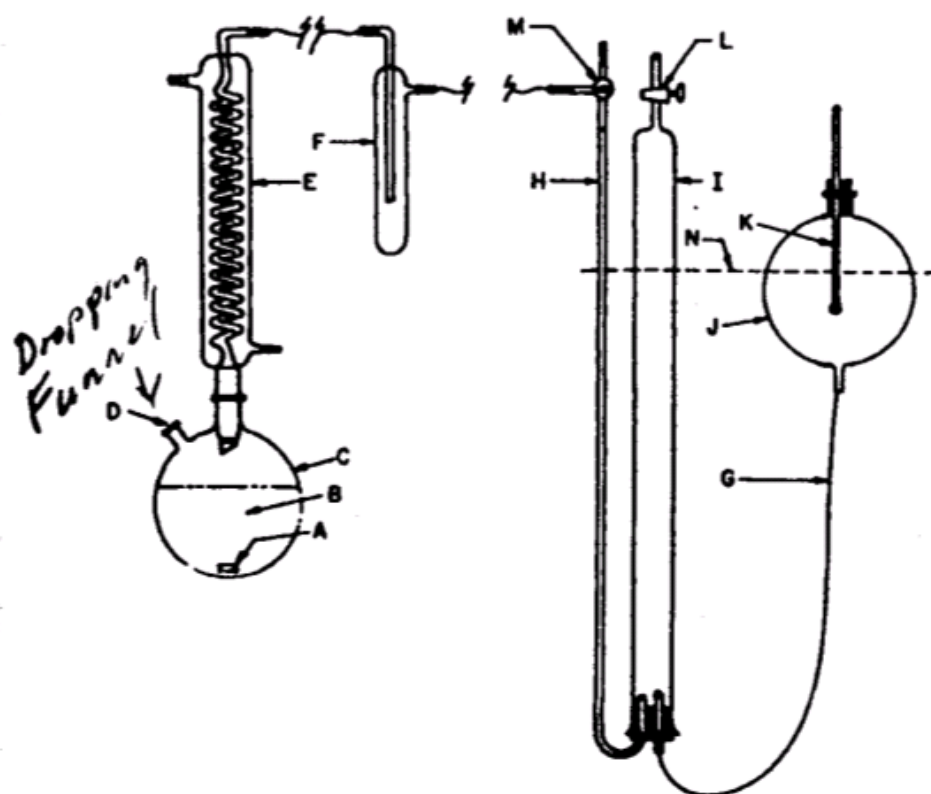
**注意:** 10 g のサンプルを用いても測定可能な水素が発生しない場合は、当該材料は水素放出の重大なリスクを有しないと考えられる。より大量のサンプルを用いた試験は不要である。

## 8.0 結果の説明

- 8.0.1 放出されるガス量が採集容器の容量を超える場合は、SiH 反応サイトが多いことを示唆する。不適合材料との誤った混合等の、不具合条件による大量の水素ガス発生の可能性は、製品管理危険性評価およびリスクアセスメントの際に考慮されねばならない。
- 8.0.2 サンプルから放出される水素発生速度が、異常に急速または急激な場合は、やはり危険性評価およびリスクアセスメントの際に、特に圧力抜きシステムおよび工程の安全の設計について、考慮されねばならない。
- 8.0.3 最大サンプル量(10 g)でも、放出速度が遅すぎて正確に測定できない場合は、リスク評価目的に対して、SiH 災害危険性は低く、重大ではないと考えられる。
- 8.0.4 放出速度が 1 時間あたり、1 L/Kg 以下の場合は、SiH 災害可能性は低いと考えられる。
- 8.0.5 放出速度が 1 時間あたり、1 L/Kg 以上、20 L/Kg 以下の場合は、SiH 災害可能性は中程度と考えられる。
- 8.0.6 放出速度が 1 時間あたり、20 L/Kg 以上の場合は、SiH 災害可能性は高いと考えられる。
- 8.0.7 SiH 放出速度が急速で、1 分あたり、10 L/Kg 以上の場合は、SiH 災害可能性は非常に高いと考えられる。[水反応性材料の「最高」レベルに相当する DOT 閾値は、1 分あたり、10 L/Kg、49 CFR 173.125(d)参照]。

## 9.0 図形

Figure 1.



- A. 磁気攪拌子
- B. 加水分解溶液
- C. 3つ口または2つ口 100mL 丸底フラスコ
- D. 投入漏斗
- E. 蛇管冷却器
- F. 冷却トラップ (ドライアイス)
- G. フレキシブルポリビニルチューブ
- H. 厚肉ガラスチューブ (1 mm 内径)
- I. 250mL 目盛り付きビュレット
- J. 水準瓶 (分液漏斗)
- K. 温度計 (使用されなかった)
- L. ストレート止め栓
- M. T型止め栓
- N. 水位置

使用に先立ち、ガラスチューブ(品目 H)の内部を 20%ジクロロシラン塩化メチレン溶液でシラン化する。

器具の組み立て設置後、ドライアイス冷却トラップ(品目 F)に入れる。容量を測定したサンプルをフラスコ C の底部に加え、50 mL の標準液を目盛り付き漏斗(品目 D)に加える。装置を図 1 のように、止め栓 L および M を通気用に開放して組み立てる。ユニット H、I、J の水位が同一平面上であることを確認し、ビュレット I の目盛り初期値を読み取る。止め栓 L を閉じ、T 型止め栓 M を系の外部に開放する。クランプを確認し、注入用漏斗のバイパスを通して系を窒素で置換する。T 型止め栓を内部の流れに切り替え、注入用漏斗に蓋をする。磁気攪拌子を作動し、注入用漏斗(D)の止め栓を開放して、フラスコ C 中のサンプルと溶液を混合する。

水準瓶(J)を注入チューブ H の曲線部の底部近くまで下げる。測定するために水準瓶を H、I、J の水位が同一平面上となるまで上昇させ、ビュレット I の水位を、最初の 5 分間は 1 分毎に、その後 1 時間までまたは反応が完了するまで記録する。ビュレット I の目盛りの水位を記録する。試験の完了後、発生したガスは実験室のドラフトに放出する。

## 10.0 References

- 10.0.1 United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria 3<sup>rd</sup> revised edition, ST/SG/AC.10/11/Rev.3, 1999, Section 33.4 Test N.5: Test method for substances, which in contact with water emit flammable gasses.
- 10.0.2 Global Harmonized System for Classification and Hazard Communication Reference Document 2 Physical Hazards, Chapter 2.12 Substances Which, In Contact With Water, Emit Flammable Gasses
- 10.0.3 United States Environmental Protection Agency, SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Chapter 7, Characteristics Introduction and Regulatory Definitions, 7.3 Reactivity
  - 10.0.3.1 Interim Guidance for Reactive Cyanide
  - 10.0.3.2 Interim Guidance for Reactive Sulfide