

ポリウレタン原料について

安全取扱いの手引き



1981年 3月[初 版]

2014年 4月[第7版]

ウレタン原料工業会

目 次

	頁
はじめに	1
免責事項	2
I. ポリウレタン原料について	
Q1. ポリウレタンとはどのようなものですか?	3
Q2. ポリウレタンの主原料にはどのようなものがありますか?	3
Q3. ポリウレタンの副原料にはどのようなものがありますか?	4
Q4. ポリウレタンにはこれ以外に用いられる原料はありませんか?	5
Q5. 溶剤はどのような目的に使用されますか?	7
II. ポリウレタン原料の取扱法	
Q6. ポリウレタン原料の貯蔵・保管にはどのような注意をすればよいで しょうか?	8
Q7. ポリウレタン原料を取扱う時にはどのような注意が必要でしょうか?	9
Q8. ポリウレタン原料で、他の化合物と接触させてはならない 組み合わせがありますか?	10
Q9. ポリイソシアネートの蒸気はどのように処理すればよいでしょうか?	11
Q10. 局所排気装置とはどのようなものですか?	11
Q11. 局所排気装置のフードの型式には、どのようなものがあるでしょうか?	12
Q12. ポリウレタン原料を取扱う場合に、使用する保護具類には どのようなものがありますか?	12
Q13. 呼吸用保護具の種類及び用途について説明してください	13
Q14. 化学防護衣類の種類及び使用目的を説明してください	16
Q15. 保護クリームについて説明してください	16
Q16. 保護具類の正しい保管方法について説明してください	17
III. 事故の場合の応急処置	
Q17. ポリウレタン原料が目に入ったり、皮膚についたり、飲み込んだり、あるいはその ガスを吸入した場合、どのような応急手当をしたらよいでしょうか?	18
Q18. 火災に対してはどのような注意が必要でしょうか?	19
Q19. ポリイソシアネートの容器が膨らんだ場合、どうしたらよいでしょうか?	20
Q20. ポリウレタン原料をこぼした場合、どのような処理をしたらよいで しょうか?	20

IV. 廃棄方法	
Q21. 産業廃棄物の法規制について説明してください	22
Q22. ポリウレタン原料を廃棄する場合、どのような方法が適当でしょうか？	22
Q23. 空容器の処理はどのようにすればよいでしょうか？	24
V. 人体に対する影響	
Q24. ポリイソシアネート及びこれを含んだ化合物を取扱う場合、どのような障害がおこる可能性がありますか？	25
Q25. ポリオールは人体にどのような影響がありますか？	26
Q26. 触媒は人体にどのような影響がありますか？	26
Q27. 発泡剤は人体にどのような影響がありますか？	26
Q28. 助剤類は人体にどのような影響がありますか？	27
VI. 法規制	
Q29. ポリウレタン原料を取扱う場合にはどのような法規制がありますか？	29
Q30. ポリイソシアネートの法規制について説明してください	32
Q31. ポリオールの法規制について説明してください	33
Q32. 触媒・整泡剤等の法規制はありますか？	35
Q33. 溶剤の法規制はどのようになっていますか？	35
用語の説明	37
別表	
別表 1 各種ポリイソシアネートの物性	39
別表 2 代表的なポリオールの物性	40
別表 3 代表的な溶剤の物性	41
別表 4 各種イソシアネートの急性毒性	42
別表 5 ポリオールの急性毒性	43

***** はじめに *****

ポリウレタン産業は、ポリウレタン樹脂の幅広い特性を利用したたゆみない技術開発によって、種々の分野で製品が開発され、軟質・硬質フォームは勿論のこと、塗料・接着剤・エラストマー・衣料・合成皮革・シーラント・床材・グラウト剤等々の多方面の製品群を形成し、車両・船舶・土木・建築・電気製品・プラント・スポーツ用品・体育設備・医療機器等広い分野に多角的に利用されています。

ウレタン原料工業会では、これまで原料の製造、輸送、貯蔵等の保安管理について、使用者各位にご活用いただくため、労働安全衛生上のマニュアルを作成してまいりました。

一方、近年の需要分野の拡大によって、作業内容の質的变化や取扱量の増加など、作業環境が大きく変化しております。この変化に対応した正しいポリウレタン原料の取扱いをしていただくために、作業者はもとより管理者及び関係者各位が容易にご理解いただき、より広くご活用いただけるために、Q&Aの形式で本手引を編集してまいりました。

本手引の初版(1981年)編集に際しましては当時の労働省労働基準局安全衛生部 後藤労働衛生専門官のご監修をいただきました。

初版刊行後、定期的に改訂版を作成してまいりましたが、2008年に第6版が刊行されてから5年を経過しました。その間、安衛法、化審法、毒劇法、海洋法等も改正されていますので、さらなる内容の充実を図り、本改訂第7版の発行にいたしました。

前述いたしましたようにポリウレタン製品の作業環境は多岐にわたるため、本編では記載内容を基本事項のみに限定いたしました。今後とも本手引の充実を図る所存であり、記載内容について関係各位のご意見をウレタン原料工業会までお寄せいただければ幸いです。

なお、代表的な原料(ポリイソシアネート・ポリオール等)の安全データシート(SDS)につきましては、日本化学工業協会のSDS作成指針(改訂版)、ISO規格、JIS規格に基づいて、ウレタン原料工業会として業界モデルを作成しておりますので、必要に応じてウレタン原料工業会にお問合せください。

また、ウレタン原料工業会発行の各冊子、並びにホームページも合わせてご参照ください。

2014年4月
ウレタン原料工業会

〈免責事項〉

本書に掲載されている情報の内容に関しては万全を期しておりますが、その内容の正確性、安全性及び有用性を保証するものではありません。ウレタン原料工業会は本書を利用される方が掲載されている情報によって被った損害、損失に対して一切の責任を負いません。

本書に記載されている内容に関しては自己の責任で判断し、利用にあたっては、自己の責任でご利用ください。

I. ポリウレタン原料について

Q1.

ポリウレタンとはどのようなもの？

A1



ポリウレタンとは、ウレタン結合(—N—C—O—)を含む高分子化合物の総称です。例えば、ポリイソシアネートといわれる化合物とポリオールといわれる化合物を反応させて得られます。ポリウレタンは、ポリエチレン・ポリプロピレン・ポリスチレン・ポリ塩化ビニルといった合成樹脂(プラスチック)の一種です。

ポリウレタンには、クッションや寝具等に使用される柔らかいスポンジ状のもの(軟質フォームという)から、冷蔵庫等の断熱材に使用される硬いもの(硬質フォームという)、あるいはゴム状のものと同様多様な製品があります。これは主に、原料のポリイソシアネートとポリオールの種類、及びその他目的に応じた添加剤を加えることにより作られるので、その用途は他のプラスチックにない広がりを持っています。

そのため、現在でも多くの人によって研究が進められ、自動車部品・建築材料・繊維・合成皮革・塗料・接着剤等いろいろな分野に新しい製品が生みだされています。

Q2.

ポリウレタンの主原料にはどのようなものがありますか？

A2

ポリイソシアネート(またはプレポリマー)とポリオールが主原料です。

<ポリイソシアネート>

ポリイソシアネートとは、一つの分子の中にイソシアネート基(—NCO)を2つ以上持った化合物です。この物質は活性が強く刺激臭があり、特に水とは反応しやすく注意が必要な化合物です。後で述べますように、毒性がありますので取扱いには注意を要します。代表的なものにトリレンジイソ

シアネート(TDI)やジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)等があり、TDIには、2,4-、2,6-異性体があり、その混合比率の異なったグレードがあります。また、MDIには、白色または淡黄色固体のモノメリックMDIと室温で暗褐色液体のポリメリックMDI等があります。

ポリオールと過剰のポリイソシアネートを反応させた中間物をイソシアネート基末端プレポリマーといます。このイソシアネート基末端プレポリマーは、ポリイソシアネートと同様の取扱い上の注意を要します。

<ポリオール>

ポリオールとは、一つの分子の中に水酸基(-OH)を2つ以上持った化合物です。この物質は活性が低く、取扱いやすい化合物です。代表的なものにポリエーテルポリオール・ポリエステルポリオール・ポリマーポリオール等がありますが、ポリエーテルポリオールが多く使用されています。

ポリエーテルポリオール

グリコール・グリセリン・ソルビトール・蔗糖等分子内に水酸基を2つ以上持った低分子化合物にブロピレンオキサイドやエチレンオキサイド等アルキレンオキサイドを付加重合させて作られます。従って、官能基数 2~8、分子量 300~10,000 といろいろなものがあります。

ポリエステルポリオール

アジピン酸等の二塩基酸とエチレングリコール等の多価アルコールを縮合させ、末端を水酸基とした化合物で、分子量もある程度自由に変わることができます。

ポリマーポリオール

ポリオール中にポリスチレンやポリアクリルニトリルを分散させたもの。

各種ポリイソシアネート及び代表的なポリオールの物性を、別表1及び2(P39、40)にまとめました。

Q3.

ポリウレタンの副原料にはどのようなものがありますか？

A3

前に述べました主原料の他に、硬化時間を調節したり製品の物性を改良するために、次のようなものを併用することがあります。

<触媒>

ポリウレタンの反応を調節するために、触媒としてアミン化合物(トリエチレンジアミン・ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル・N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン等)及び金属系触媒(ジブチルチンジラウレート・スタナスオクテート等)が用いられます。

金属系触媒には、水に触れると活性が落ちるものがあります。

<整泡剤>

ポリウレタンフォームを製造する時に、泡の状態を調節するために整泡剤として界面活性剤が用いられます。この活性剤は、主としてシリコンオイルです。ポリウレタンの製造の際に、「シリコン」という場合にはこの整泡剤のことを意味しています。

<発泡剤>

軟質ウレタンフォームの発泡剤は水が主として使われており、硬質ウレタンフォームの発泡剤は、オゾン層破壊のない、HFC化合物類が使用されています。

また、引火性はありますが(シクロ)ペンタン等の炭化水素系発泡剤及び炭酸ガスも使用されています。尚、GWP が極めて低い HFO の実用に向けた取組みが進んでいます。

<架橋剤>

製品の物性の向上のために、架橋剤としてグリセリン、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール等の多価アルコールや、エタノールアミン類、ポリエチレンポリアミン類等のアミン、あるいはそれらに少量のプロピレンオキシドを付加したものが用いられます。

Q4.

ポリウレタンにはこれ以外に用いられる原料は
ありませんか？

A4

ポリウレタン製品には、いままでに述べた主原料及び副原料以外にも、その目的や用途に応じて次のような添加剤を加えることがあります。

<難燃剤>

ポリウレタン製品を燃えにくくするために添加するもので、水酸化アルミニウムやトリス(クロロプロピル)ホスフェート(TCPP)等があります。

<充填剤>

特殊な目的や用途のために添加されるもので、一般にフィラーともいわれます。炭酸カルシウム・ガラス短繊維・タール等があります。

<着色剤>

ポリウレタン製品を着色する場合、顔料や染料を用います。いろいろな色が着けられるので、カラフルな製品を作ることができます。

<安定剤>

ポリウレタン製品は、紫外線・空気中の亜硫酸ガス・窒素酸化物・熱等により劣化(変色、分解等)をおこします。これを防止するために、各種の耐候安定剤が添加されます。

<離型剤>

ポリウレタンを成型する場合に型に塗布したり、ポリウレタン中に添加して型離れをよくさせるためのもので、パラフィンやシリコンオイル等が使われます。沸点の低い溶剤で希釈したり、スプレーで塗布する場合には火気に注意してください。

Q5.

溶剤はどのような目的に使用されますか？

A5

塗料や合成皮革用のポリウレタン原料、特にプレポリマーの希釈剤として、また、離型剤の希釈剤としても用いられます。

また、発泡機等のポリウレタン製造用機器の洗浄用としても使用されます。

大部分は有機溶剤といわれ、可燃性のものや麻酔性のものです。大量に吸入すると身体に悪影響を及ぼしますので、取扱いには十分注意してください。ポリウレタンによく用いられる溶剤を別表3(P41)にまとめました。

II.ポリウレタン原料の取扱法

ポリウレタン原料を取扱う場合は、必ずSDSを参照し、安全・品質面に十分注意をしてください。
なお、Ⅲ.事故の場合の応急処置(P18～)、Ⅵ.法規制(P29～)等も併せて活用してください。

Q6.

ポリウレタン原料の貯蔵・保管にはどのような注意をすればよいでしょうか？

A6

＜ポリイソシアネート＞

常温で液状のポリイソシアネートは常温で貯蔵してください。低温では固化したり、沈殿が生じたりします。高温になるとイソシアネート自体の反応により変質します。常温で固体のポリイソシアネートは低温で貯蔵してください。

ポリイソシアネートは空気中の水分とも反応しますので、使用中の容器は必ず窒素または乾燥空気（露点－40℃程度）で置換し密栓してください。当然のことですが、漏れ等のおそれがないように、堅固な容器を使用してください。容器の材質としては、鉄・ステンレス鋼・グラスライニング鋼・エポキシ塗装鋼等が適しています。未使用の容器は湿気、水分が混入しないように屋内で密栓して保管するか、乾燥した場所で保管してください。

また、容器の見やすい箇所にポリイソシアネートの名称及び取扱い上の注意事項を表示してください。

＜ポリオール＞

一般的には変質や劣化しにくいものですが、低温では粘度が高く取扱いにくい場合もあります。

また、ポリオールには吸湿性のものもあるので、使用中の容器は窒素または乾燥空気ですべて置換した方がよいでしょう。未使用の容器は乾燥した場所で保管してください。

アミン系化合物を含有するポリオール成分（例えば原液のP液あるいはR液等）の場合、銅や亜鉛系の容器は使用できません。

HFC、(シクロ)ペンタン等の発泡剤を含有する場合は、冷暗所に保管してください。

＜発泡剤、溶剤等の低沸点原料＞

温度が上がると容器の内圧が高くなるので、規定の容器を使用し密閉して低温で保管してください。

＜触媒＞

アミン触媒及び金属系触媒は、吸湿したり酸化したりするので、窒素置換し密栓して保管してください。

金属系触媒は、水に触れると活性が落ちます。

<その他添加剤>

容器は密閉して保管してください。

上記ポリウレタンの原料保管は、原則的に屋内保管してください。

Q7.

ポリウレタン原料を取扱う時にはどのような注意が必要でしょうか？

A7

<ポリイソシアネート>

ポリイソシアネートの取扱いは、局所排気装置の設けられている場所で行なってください。防毒マスク等の呼吸用保護具・保護めがね・保護手袋も必要です。地下室等換気の悪い場所では、取扱わないでください。

容器のキャップを開ける時は、内圧でポリイソシアネートが飛散することがありますので、ゆっくり開けてください。移しかえ等の時には、当然のことですがこぼさないようにし、計量等に用いた容器はすぐに有機溶剤(アセトン、酢酸エチル等)またはアルコール水中和剤で洗い、ポリイソシアネートを除去してください。洗浄液は産業廃棄物として処理してください。ポリイソシアネートが付着したぼろや紙くずは、放置せずにふたのついた容器に入れ、産業廃棄物として処理してください。

ポリイソシアネートの蒸気が発散したり、逆に容器の中に水分が入ってポリイソシアネートと反応することがありますので、容器は必ず窒素または乾燥空気です置換し密栓してください。ポリイソシアネートを移しかえた容器も不用意に扱ったりしないように、内容物の名称を表示してください。

凝固したポリイソシアネートを融解する時は、密栓して温水または空気浴でゆっくり加温（200kgドラムの場合で温水約80℃×6～7時間、空気浴約80℃×10～12時間）してください。ウレタン原料工業会発行の「固体のジフェニルメタンジイソシアネート(モノメリックMDI)の加熱、融解指針」を参考にしてください。

2,6-TDIは、法令で変異原性が認められる化学物質に指定されているため、それらを含む原料の取扱いについては、本文VI.法規制(P29のQ30)を参考に十分な注意をしてください。

<ポリオール>

使用中の容器は密栓し、吸湿させないようにし保護具を着用して取扱ってください。特にアミン系化合物を含有するポリオール成分(例えばP液あるいはR液等)を取扱う時は、アミン系化合物は皮膚から吸収されやすいので皮膚への付着を未然に防止することが必要です。(シクロ)ペンタン等の発泡剤を含有する場合は容器には内圧がありますので、開封時に噴き出ることがあります。ポリオールを作業場の床にこぼすと滑りやすくなりますので十分注意してください。

<発泡剤、溶剤等の低沸点原料>

換気のよい場所での取扱い、容器には内圧がありますので噴き出さないようにゆっくり開けてください。使用中及び使用済みの容器は密栓してください。なお、引火性の物質を取り扱う場合は、貯蔵所や取扱所附近での火気の使用は厳禁です。

<触媒>

アミン触媒及び金属系触媒は保護具を着用し、換気のよい場所での取扱ってください。

<その他添加剤>

局所排気装置のある場所で、適切な保護具を使用して取扱ってください。

Q8.

ポリウレタン原料で、他の化合物と接触させてはならない組み合わせがありますか？

A8

(1)ポリイソシアネートと水

ポリイソシアネートは、水と反応して二酸化炭素ガスを発生し固形物が生成します。

ドラム缶の中に誤って水が混入しキャップを閉めたままで放置すると、発生する二酸化炭素ガスの圧力で容器が破裂するおそれがあり、現実に事故もおこっています。

(2)ポリイソシアネートとポリオールまたは架橋剤

ポリオール及び架橋剤は、ポリイソシアネートと反応します。これは発熱反応です。

(3)ポリイソシアネートと触媒

アミン触媒等と接触させると、ポリイソシアネート自体が急激に反応して発熱し、場合によっては二酸化炭素ガスを発生することがあります。

(4)ポリイソシアネートと溶剤

アルコールや三級アミン類が溶剤として使用される場合もありますが、これらの溶剤はポリイソシアネートと反応したり、触媒として作用することがありますので使用する溶剤の種類については注意が必要です。

(5)金属系触媒と水

金属系触媒には水と接触すると、触媒活性が低下するものがあります。

(6)シリコーンオイルと水

シリコーンオイルには、水(特にアミン・水混合液)と接触すると変質するものがあります。水を混ぜる場合には整泡剤の種類を確認してください。

Q9.

ポリイソシアネートの蒸気はどのように処理すればよいのでしょうか？

A9

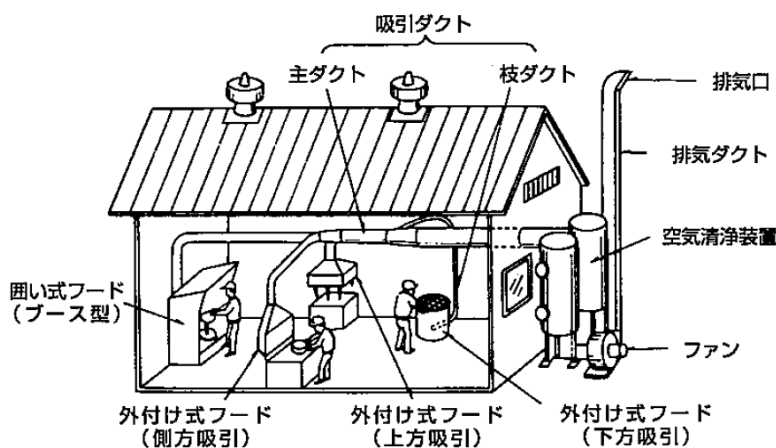
ポリイソシアネートを取扱う作業場には、局所排気装置を設置しなければなりません。大量の排ガスを処理するためにはアルカリ溶液スクラバー等があり、少量の排ガス処理にはカートリッジ式の活性炭吸着装置があります。ウレタン原料工業会発行の「Isocyanate Emission Tool Box」邦訳を参考にしてください。

Q10.

局所排気装置とはどのようなものですか？

A10

局所排気装置とは、空気中に浮遊する有害なガス・蒸気・粉じんを、その発散源にできるだけ近い局所において、動力により吸引排出する装置です。局所排気装置は、図に示すようにフード・吸引ダクト・空気清浄装置・ファン・排気ダクト及び排気口の各部より構成されています。



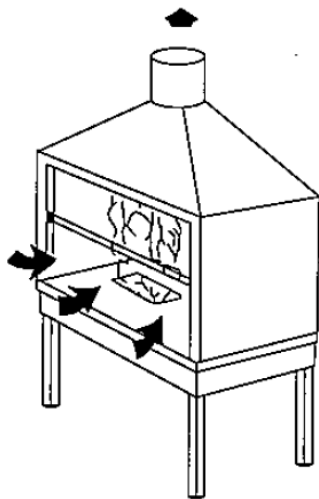
(有機溶剤作業主任者テキスト 2013 年版より)

Q11.

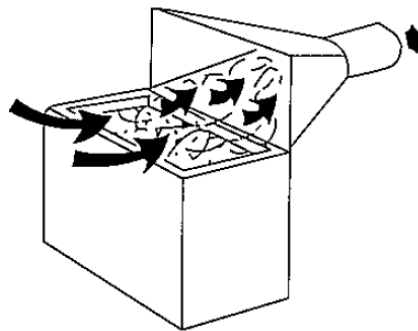
局所排気装置のフードの型式には、どのようなものがあるでしょうか？

A11

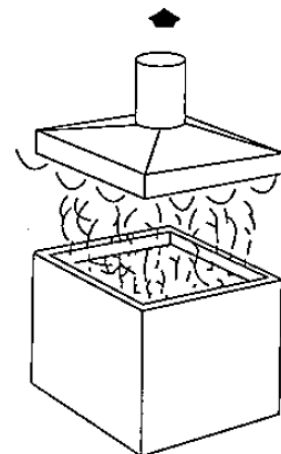
フードには、次の図のような型式のものがあります。取扱量や作業の形態に応じて、適当な型式のフード及びファンの容量を選定してください。



囲い式フード



外付け式フード



レシーバ式フード

(有機溶剤作業主任者テキスト 2013 年版より)

Q12.

ポリウレタン原料を取扱う場合に、使用する保護具類にはどのようなものがありますか？

A12

ポリウレタン原料を取扱う場合の保護具には、吸引による健康障害または急性中毒を防止するための、有機ガス用の防毒マスク、送気マスク等の呼吸用保護具と、皮膚接触による吸収、皮膚障害を防ぐための透過しにくい素材の化学防護服、化学防護手袋、化学防護長靴等の化学防護衣類や保護めがねがあります。また、保護具ではありませんが、保護クリーム(塗布剤)が皮膚吸収と皮膚障害防止の目的で使用されます。

これらの保護具は使用者の健康と生命を守る大切なものであるため有機溶剤用(有機ガス用)の防毒マスクについては、「防毒マスクの規格」(平成12年労働省告示第88号、最終改正平成13年厚生労働省告示299号)に基づく国家検定が義務づけられており、また、他の保護具についても下記の日本工業規格によって構造と性能が規定されています。

(有機溶剤による障害防止用保護具の日本工業規格)

防毒マスク	JIS T 8152
送気マスク	JIS T 8153
化学防護服	JIS T 8115
化学防護手袋	JIS T 8116
化学防護長靴	JIS T 8117
保護めがね	JIS T 8147

(有機溶剤作業主任テキスト平成25年第4版より)

Q13.

呼吸用保護具の種類及び用途について
説明してください

A13

呼吸用保護具を使用するのは、どうしても排気設備をつけられない場所または臨時の作業等、やむをえない場合に限るべきです。

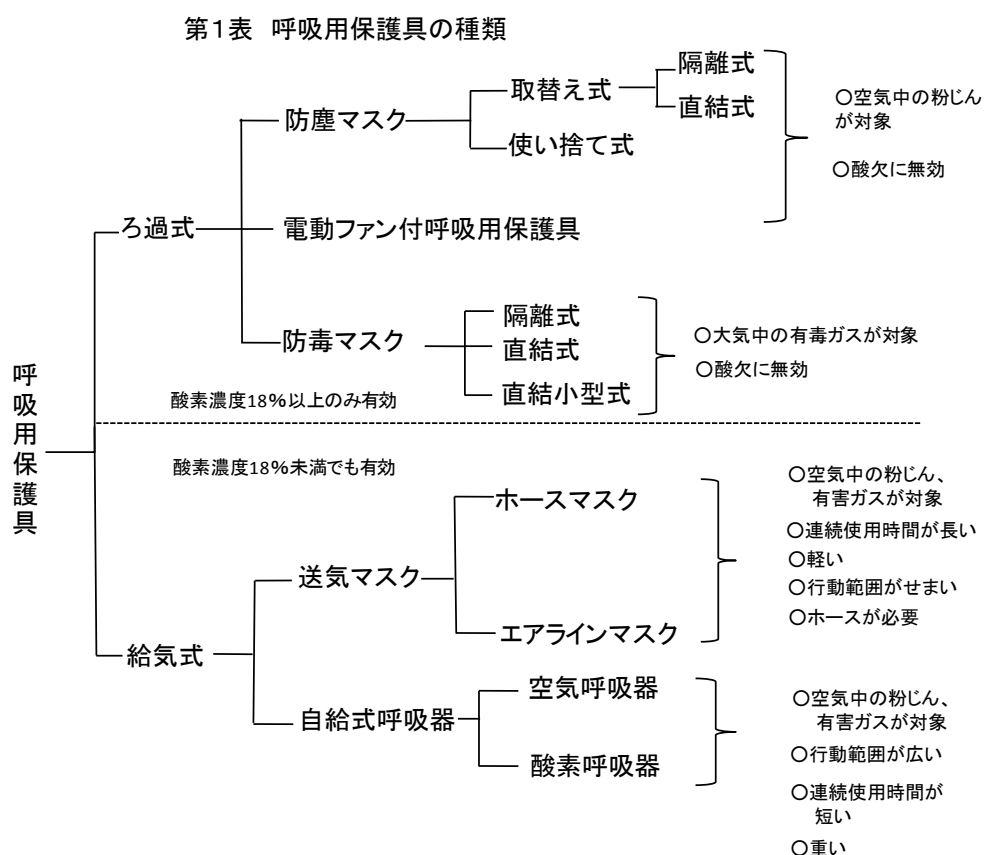
呼吸用保護具は、大きく分けて次のろ過式と給気式の2種類があります。

*ろ過式;防じんマスク、防毒マスク等

*給気式; ①送気マスク;離れた位置からホースを通して新鮮空気を呼吸に使用する。

②自給式呼吸器;空気または酸素ポンペを作業者が背負ってポンペ内空気を呼吸に使用する。

詳しくは第1表に示すようなものですが、状況に応じた使いわけが必要ですので、使用する時は保護具メーカーまたは原料メーカーの意見を聞いてください。



(有機溶剤作業主任者テキスト平成25年第4版より)

呼吸用保護具の規格は下記であり、また、安衛則596条に“同時に就業する労働者の人数と同数以上を備え、常時有効かつ清潔に保持しなければならない”ことが規定されています。

呼吸用保護具の日本工業規格（JSA(日本規格協会)Web Site より)

呼吸用保護具	日本工業規格
送気マスク	JIS T 8153
空気呼吸器	JIS T 8155
圧縮酸素形循環式呼吸器	JIS M 7601
酸素発生形循環式呼吸器	JIS T 8156
閉鎖循環式酸素自己救命器	JIS M 7651
防じんマスク	JIS T 8151
防毒マスク	JIS T 8152
電動ファン付き呼吸用保護具	JIS T 8157

特に防毒マスクは、使用条件によって下記3種類に区分されており、各種吸収缶(ハロゲンガス、有機ガス、酸性ガス、一酸化炭素、アンモニア用等)の使用限度を越えて使用してはいけません。

防毒マスクの使用区分(平成12年労働省告示第88号、最終改正平成13年厚生労働省告示299号)
(有機溶剤作業主任者テキスト平成25年第4版より)

種類	使用の範囲(ガスまたは蒸気の濃度)
隔離式	2%(アンモニアにあつては3%)以下の大気で使用するもの
直結式	1%(アンモニアにあつては1.5%)以下の大気で使用するもの
直結式小型	0.1%以下の大気中で使用する非緊急用のもの

(注)

- ①酸素濃度が18%に満たない場所で使用することは認められない。この場合は、送気マスクを使用する。
- ②使用の範囲を超える濃度の場所では使用しないこと。
- ③顔面と面体の接顔部は十分気密が保たれるように装着すること。装着の際、吸収缶の蓋を取り忘れないようにすること。
- ④吸収缶の使用限度時間(破過時間)を超えて使用しないこと。
尚、MDIの取り扱いの作業については、防じん機能付き有機ガス用防毒マスクを使用すること。

Q14.

化学防護衣類の種類及び使用目的を説明してください

A14

化学防護衣類は、有機溶剤が皮膚に付着しておこる皮膚障害、及び皮膚から吸収されておこる中毒を防ぐために使用されます。従って、液体ならびにガスが浸透しにくい材質のものを選んでください。

化学防護衣類には、次のようなものがあります。

化学防護衣類の日本工業規格（JSA(日本規格協会)Web Site より）

化学防護衣類	日本工業規格
産業用安全帽	JIS T 8131
化学防護服	JIS T 8115
化学防護手袋	JIS T 8116
化学防護長靴	JIS T 8117
保護めがね	JIS T 8147

静電防止のために静電気帯電防止保護具を着用ください。

静電気帯電防止保護具の日本工業規格

静電気帯電防止保護具	日本工業規格
静電気帯電防止作業服	JIS T 8118
静電気帯電防止靴	JIS T 8103

上記保護衣類は、使用する有機溶剤に対して透過しにくい素材を選ぶことが必要です。

状況に応じた使いわけが必要ですので、使用にあたっては保護具メーカーまたは原料メーカーの意見を聞いてください。

Q15.

保護クリームについて説明してください

A15

保護クリームとは、作業の際皮膚の露出した部分(顔・腕・手)に塗布して、取扱っている有機溶剤が直接皮膚に接触・付着しないようにするものです。

保護クリームを塗って、作業した後はクリームをよく洗い落としてください。

Q16.

保護具類の正しい保管方法について説明してください

A16

呼吸用保護具のゴム部分は、日光の直射により劣化することがあります。

ゴムが劣化すると気密性がなくなり、有害なガスを吸入するおそれがあります。

保護具類は、直射日光の当たらない清潔で涼しい場所に保管してください。

なお、吸収缶には有効期間がありますので、使用した時間は必ず記録しておいてください。

使用しない時は、乾燥剤の入ったポリ袋に密封して保管してください。

Ⅲ. 事故の場合の応急処置

Q17.

ポリウレタン原料が目に入ったり、皮膚についたり、飲み込んだり、あるいは吸入した場合、どのような応急手当をしたらよいのでしょうか？

A17

主原料のポリイソシアネートとポリオールのうち、ポリイソシアネートには既に述べたように多くの種類があり、有害性の程度も異なりますが、一般的な応急手当の方法を説明します。

(1)目に入った場合

ポリイソシアネートやイソシアネート基末端プレポリマーが目に入った場合、激しい痛みがおこり、視力障害をおこすことがあります。ごく少量でも、直ちに流水で15分以上洗眼してください。コンタクトレンズを使用していて容易に外せる場合は、外してその後も洗浄を続けてください。洗浄後眼科医の診察を受けてください。

(2)皮膚に付着した場合

ポリイソシアネートやイソシアネート基末端プレポリマーが皮膚に付着した場合、そのままにしておくと、皮膚が赤く腫れて水疱ができることがあります。直ちに水と石鹼でよく洗ってください。汚染された衣類はすべて脱いでください。皮膚に多量に付着した場合には、シャワーの下で汚染した衣類を脱がせ、石鹼でよく洗った後、医師の診察を受けてください。また、皮膚刺激や発疹が生じた場合または気分が悪い時は、直ちに医師の診察を受けてください。汚染した衣類を再使用する場合には洗濯をしてください。

(3)飲み込んだ場合

ポリイソシアネートやイソシアネート基末端プレポリマーを飲み込んだ場合、口・食道・胃等の粘膜を侵すことがあります。直ちに水で口の中を洗った後、約250mlの水または牛乳を与え胃内を薄めてください。また、無理に吐かせないでください。患者に意識がない場合には、口から何も与えないでください。速やかに医師の治療(胃洗浄)を受けてください。

(4)吸入した場合

ポリイソシアネートの蒸気やミストを吸入した場合、喉の痛みや激しい咳をおこすことがあります。空気の新鮮な場所に移し、呼吸しやすい姿勢で安静にさせてください。直ちに医師の診察を受けてください。呼吸が止まっている場合は、衣服をゆるめ気道を確保した上で人口呼吸を行ってください。咳・たん等がひどい場合は、速やかに医師の診察を受けてください。

ポリオールは、ポリイソシアネートに比べると有害性は低い物質ですが、もし目に入ったり、皮膚についたりした場合には、ポリイソシアネートに準じて速やかに流水で15分間以上洗浄してください。その後、医師の診察を受けてください。

副原料の発泡剤は十分な換気の実施や火気の取扱いに注意が必要です。同様にアミン触媒は強アルカリ性の液体あるいは蒸気であるので目や皮膚に接触すると炎症をおこす危険があります。金属系触媒も直接皮膚と接触すると炎症をおこすことがあります。

これらの副原料についても目や皮膚に接触した場合は、ポリイソシアネートに準じて速やかに水で洗い流し、その後、医師の診察を受けてください。有機溶剤については後掲の一覧表(P41の別表 3)を参照してください。なお、副原料の取扱い、有害性情報の詳細については、各供給メーカーへ確認してください。

Q18.

火災に対してはどのような注意が必要でしょうか？

A18

ポリウレタンの原料には、危険物第4類に該当する引火性液体が多く使用されています。取扱いに際しては、消防法の規定を遵守し、火気の使用は禁止してください。火災が発生した場合には、二酸化炭素または粉末ドライケミカル消火器で初期消火にあってください。火災が広がった時は、大量の噴霧水で消火してください。棒状水は使用しないでください。

また、着火していないドラム、設備等に放水し、延焼、過熱、破裂の防止に努めてください。消火活動の際は、イソシアネートの蒸気等が発生する危険性があるので、作業者は自給式呼吸器等の保護具を完全に着けて作業を行ってください。

但し、ポリイソシアネートに直接注水すると、激しく反応するおそれがありますので注意してください。

尚、ポリウレタンを製造する場合、ポリイソシアネートとポリオールや架橋剤あるいは水との反応は発熱を伴い、急激に反応がおこると発火するおそれもあります。反応成分の混合比を間違えたりすると、異常反応がおこることがあるので処方を守ってください

Q19.

ポリイソシアネートの容器が膨らんだ場合、どうしたらよいのでしょうか？

A19

ポリイソシアネートの容器が膨らんでいる場合は、貯蔵あるいは輸送中に容器の温度が上昇したためか、水分が混入してポリイソシアネートと反応し二酸化炭素ガスが発生していることが考えられます。容器を冷却した後、防毒マスク及び保護めがね等の適切な保護具を着用し、容器のキャップを静かに開けるか、穿孔器具を使用して容器の上部に孔を開け内部のガスを放出してください。ガスの放出にあたっては、ポリイソシアネート液飛散や、キャップの暴発に注意して作業を行ってください。水分が混入している場合は、引き続き二酸化炭素ガスが発生しますので安全な場所へ移動してください。

更に水が入らないように覆いをし、キャップを閉めずに二酸化炭素ガスが出なくなるまで放置してください。密閉すると容器が破裂するおそれがありますので、注意してください。「ウレタン原料工業会発行のドラム取扱い指針」をご参照ください。

Q20.

ポリウレタン原料をこぼした場合、どのような処理をしたらよいのでしょうか？

A20

<ポリイソシアネート>

- (1)適切な保護具を着用した作業員以外は退避させ、こぼれた場所の換気をよくしてください。中和剤を散布し、または土砂等に吸着させ除去した後は十分に水洗してください。
- (2)大量にこぼれた場合は、土砂で囲う等排水溝等への流出拡大防止処置を講じた後、できるだけこぼれた液の回収に努めてください。回収後の床は上述の通り中和・除害の処置を取ってください。また、作業に際しては、保護具の着用、部外者の立ち入り禁止、火気使用の禁止を行ってください。
- (3)こぼれた液や吸着した土砂を回収した容器は密閉せず、SDSの「廃棄上の注意」の記載内容に従って廃棄処理を行ってください。

(4)ポリイソシアネートの中和剤の例

水／炭酸ナトリウム／液体洗剤 = 90～95／5～10／0.2～2(重量比)

「ウレタン原料工業会発行のドラム取扱い指針」をご参照ください

<ポリオール>

保護具を着用し、オガクズや布または土砂等に吸着し除去してください。除去した後は、十分に水洗してください。回収作業に際しては火気の手扱いに十分注意してください。

使用したオガクズや布、土砂は産業廃棄物として処理してください。

IV. 廃棄方法

Q21.

産業廃棄物の法規制について説明してください

A21

産業廃棄物は、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」(廃掃法と略す)に従って処理されなければなりません。すなわち、事業者はその事業活動に伴って生じた廃棄物を、一般廃棄物・産業廃棄物の如何を問わず、自らの責任で処理するように定められています。さて、産業廃棄物の「処理」とは、法律上、保管・収集・運搬・中間処理・最終処分に分類されますが、各段階で基準があり、それらに従わなければなりません。一方、事業者はその産業廃棄物の収集・運搬または処分(中間処理・最終処分)を他者(産業廃棄物処理業者)に委託することもできます。産業廃棄物処理業者とは、産業廃棄物の収集・運搬・処分を業として行なおうとする者で、当該業を行なおうとする区域を管轄する都道府県知事の許可を受けた者です。

産業廃棄物の処理を委託する事業者(排出事業者)は、^{*}マニフェストと呼ばれる伝票で、委託した廃棄物が最終処分まで適正に処理が行なわれたことを確認することが義務付けられており、違反者には措置命令や罰金等が課されています。

*マニフェスト制度とは：排出事業者が産業廃棄物の処理を委託する際に、産業廃棄物の名称・数量・性状・運搬業者名・処分業者名・取扱上の注意事項等を伝票式のマニフェストに記載し、産業廃棄物の流れを自ら把握・管理する制度

Q22.

ポリウレタン原料を廃棄する場合、どのような方法が
適当でしょうか？

A22

ポリウレタン原料を廃棄する場合、廃掃法、化学物質排出把握管理促進法(化管法)、条例に準じて処理してください。

<ポリイソシアネート>

(1)焼却

窒素酸化物等が発生しますので、排ガス処理ができる設備で焼却してください。焼却炉へ投入する場合、水・アルコール・アミン類を含む他の廃液と混合すると固化し、パイプ類がつまることがありますので注意してください。

(2)廃ポリオールとの反応

廃ポリオールと反応させて固化し、固形廃棄物の処理方法に準じて廃棄してください。

反応に際しては、発熱やガスの発生があるので少量ずつ開放系で行い、固形物が冷めたことを必ず確認してください。また、ポリオール中の水分量によっては発泡がおこりますので、密封しての混合は絶対に避けてください。

(3)中和剤との反応

ポリイソシアネートを液状中和剤中(P20 の Q20 参照)に攪拌下で少量ずつ滴下し、滴下後 48 時間以上放置し、無害化してください。中和剤はポリイソシアネートの10倍以上用い、発泡に注意して密閉系での処理は絶対に避けてください。(ポリイソシアネートの中に中和剤等を入れる逆の方法では、急激な反応による発熱や発泡をおこすので危険です。)

固形物は固形廃棄物の処理方法に準じて廃棄してください。中和剤で処理した廃液は、排水処理設備で処理してください。

<ポリオール及び他の原料>

焼却すると窒素酸化物等が発生することもありますので、排ガス処理のできる設備で焼却してください。

<廃溶剤>

機器を洗浄した廃溶剤は焼却できますが、ポリイソシアネートを含んでいることもありますので、ポリイソシアネートと同様に取扱いには注意してください。

Q23.

空容器の処理はどのようにすればよいでしょうか？

A23

<ポリイソシアネート>

残液をできるだけ抜取り、中和剤(P20 の Q20 参照)を残液の10倍以上入れて十分に反応させてください。

反応中に二酸化炭素ガスが発生しますので、絶対に密封しないでください。

2日間程度放置後、中和処理液を除去して水洗してください。

<ポリオール及びその他の原料>

水または溶剤で洗浄してください。溶剤で洗浄した場合は、容器内の溶剤を完全に除去した後、法令にしたがって、廃棄してください。

V. 人体に対する影響

Q24.

ポリイソシアネート及びこれを含んだ化合物を取扱う場合、どのような障害がおこる可能性がありますか？

A24

ポリイソシアネートは液状(ポリイソシアネートの液体)でもガス状(ポリイソシアネートの蒸気)でも刺激性の物質で、皮膚や粘膜等に接触するといろいろな障害を起こします。特にガス状での影響は大きく、蒸気圧の高い(揮発しやすい)ポリイソシアネートほど危険は大きくなります。以下各々の場合について説明します。

(1)ポリイソシアネートの蒸気を吸入した場合

ポリイソシアネートの急性毒性は、ガス状で吸い込んだ場合が最も大きく、特に呼吸器を中心に障害が発生します。

目・鼻・のどの粘膜や肺等を刺激して「涙がかれる」・「鼻水が出る」・「しゃがれ声」・「せき」等の症状があり、更に、ひどい時は「アレルギー」・「喘息」・「呼吸困難」といった症状が発生する可能性もあります。これらはすぐに起こることもあり、数時間後またはそれ以上経過してからあらわれることもあります。

長時間接触した場合には、「せき込み」・「呼吸器不調」・「気管支喘息」・「胸の圧迫感」・「発熱」等の症状が発生する可能性があります。過敏症の人は、ごく低濃度の場合でも注意が必要です。過敏症には次のようなケースがあります。

I.もともと過敏な人

II.慢性気管支炎の人

III.ポリイソシアネートに長期接触して過敏になった人

過敏症の人は、ポリイソシアネートの取り扱いを避けてください。

目や鼻に刺激を感じた時には、すでに許容濃度を超えています。

なお、許容濃度についてはP37～38とP42の別表4を参照してください。

(2)ポリイソシアネートの液体が皮膚に付着した場合

大部分のポリイソシアネートは皮膚を刺激します。長時間付着しているとアレルギー性皮膚反応をおこすおそれもあり、ポリイソシアネートの種類によっては皮膚から吸収されるものもあります。

(3)飲み込んだ場合

口・食道・胃の粘膜を侵すおそれがあります。

Q25.

ポリオールは人体にどのような影響がありますか？

A25

大部分のポリオールの毒性はほとんど問題となりませんが、アミン系のものは皮膚を刺激し、特に、高温の場合には刺激性が高くなります。

ポリオールの急性毒性値を別表5(P43)に示します。

Q26.

触媒は人体にどのような影響がありますか？

A26

一般に、使用量がすくなく直接取り扱わずに主としてポリオール類に混合して使用するので、危険性が少ないと考えられますが、アミン触媒や金属系触媒はいずれも毒性があり、また、皮膚や粘膜を刺激するものもあります。単品で扱う時は注意してください。

Q27.

発泡剤は人体にどのような影響がありますか？

A27

一般的に発泡剤の毒性は低いですが、蒸気密度が空気より大きく作業環境が酸素欠乏状態になるおそれがありますので、換気には十分に注意してください。特に密閉状態でのポリウレタン現場発泡工事では厳重な注意が必要です。また、高温源に接触させると刺激性のガスを発生するおそれがあります。一方、(シクロ)ペンタンは常温では液体ですが、非常に揮発しやすく、極めて引火しやすいものです。また、人体に対し麻酔作用があります。通常は工場での発泡で使用されます。

Q28.

助剤類は人体にどのような影響がありますか？

A28

シリコーンその他の界面活性剤類は使用量も少なく、ほとんど問題はないと考えられますが、わずかに皮膚に対して刺激性があります。難燃剤のリン酸エステル類(TCPP 等)はそれほど強い毒性はありませんが、目に対する刺激性等がありますので注意は必要です。

また、可塑剤として使用されるフタル酸エステル類には、内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質(いわゆる環境ホルモン)もあります。

第2表 有機溶剤の毒性

[注]

1. 消化器障害は誤飲のため記載しない。
2. 毒性の強さは、○>△で示す。
3. 全ての有機溶剤が呼吸器から吸収される。
4. 「有機溶剤作業主任者テキスト平成25年4月30日第4版第2刷」より引用

化学構造別分類	有機溶剤名	有機溶剤の種類	付着・吸収				循環・蓄積							
			皮膚	眼	呼吸器	消化器	神経			造血障害	肝障害	腎障害		
			露出	露出	吸入	嚥下	中枢神経	自立神経	抹消神経					
皮膚	眼	鼻	肺胞	胃腸	頭痛・めまい・視力障害・色覚異常	麻酔作用(失神)	悪心・嘔吐・下痢・腹痛	肺炎・肺水腫	刺激症状(のどの痛み・せき・たん)	鼻汁過多	流涙・充血・眼痛	かゆみ・炎症(発赤・腫れ・痛み)		
1.芳香族炭化水素類	1 トルエン(皮)	第2種	○	○	○		○	○	○	○	○	○	△	△
	2 キシレン(皮)	第2種	△	△	△		△	△	△	△	△	○	○	△
	3 スチレン(皮)	第2種	○	○	○		○	○	○	○	○	○	○	○
2.塩化芳香族炭化水素類	1 クロルベンゼン	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○	○	△	○
	2 オルトージクロルベンゼン(皮)	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○	○	△	○
3.フェノール類	1 クレゾール(皮)	第2種	○	○	○		△	△	△	△	△	○	○	○
4.脂肪族炭化水素類	1 ノルマルヘキサン(皮)	第2種	△	△	△		△	△	△	△	○			
5.塩化脂肪族炭化水素類	1 ジクロルメタン(皮)	第2種	○	○	○		○	○	○	○	○			△
	2 クロロホルム	第1種	△	△	△		○	○	○	○	○			○
	3 四塩化炭素(皮)	第1種	△	△	△		○	○	○	○	○			○
	4 1, 2-ジクロルエタン	第1種	○	○	○	○	○	○	○	○	○			○
	5 1, 1, 1-トリクロルエタン	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	6 1, 1, 2, 2-テトラクロルエタン(皮)	第1種	△	△	△		○	○	○	○	○	○		○
	7 1, 2-ジクロルエチレン	第1種	△	△	△		○	○	○	○	○			○
	8 トリクロルエチレン	第1種	○	○	○		○	○	○	○	○	○		○
	9 テトラクロルエチレン(皮)	第2種	○	○	○		○	○	○	○	○			○
6.アルコール類	1 メタノール(皮)	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	2 イソプロピルアルコール	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	3 1-ブタノール(皮)	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	4 2-ブタノール	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	5 イソブチルアルコール	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	6 イソペンチルアルコール	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	7 シクロヘキサノール(皮)	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	8 メチルシクロヘキサノール	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
7.エーテル類	1 エチルエーテル	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	2 1, 4-ジオキサン(皮)	第2種	○	○	○		△	△	△	△	△			○
	3 テトラヒドロフラン	第2種	○	○	○	○	○	○	○	○	○			△
8.ケトン類	1 アセトン	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	2 メチルエチルケトン(皮)	第2種	○	○	○	○	○	○	○	○	○			△
	3 メチルノルマルブチルケトン(皮)	第2種	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		△
	4 メチルイソブチルケトン(皮)	第2種	○	○	○	○	○	○	○	○	○			△
	5 シクロヘキサノン(皮)	第2種	○	○	○	○	△	△	△	△	△			△
	6 メチルシクロヘキサノン(皮)	第2種	○	○	○	○	△	△	△	△	△			△
9.エステル類	1 酢酸メチル	第2種	△	△	△	△	○	○	○	○	○			△
	2 酢酸エチル	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	3 酢酸ノルマルプロピル	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	4 酢酸イソプロピル	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	5 酢酸ノルマルブチル	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	6 酢酸イソブチル	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	7 酢酸ノルマルペンチル	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	8 酢酸イソペンチル	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
10.グリコールエーテル類	1 エチレングリコールモノメチルエーテル(皮)	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	2 エチレングリコールモノエチルエーテル(皮)	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	3 エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル(皮)	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	4 エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(皮)	第2種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
11.含硫黄化合物	1 二硫化炭素	第1種	△	△	△		○	○	○	○	○			○
12.含窒素化合物	1 N,N-ジメチルホルムアミド	第2種	○	○	○	○	○	○	○	○	○			○
13.脂肪族または芳香族炭化水素の混合物	1 ガソリン	第3種	△	△	△		○	○	○	○	○	○		○
	2 コールタールナフサ	第3種	△	△	△		○	○	○	○	○			△
	3 石油エーテル	第3種	△	△	△		○	○	○	○	○			○
	4 石油ナフサ	第3種	△	△	△		○	○	○	○	○			○
	5 石油ベンジン	第3種	△	△	△		○	○	○	○	○			○
	6 テレピン油	第3種	○	○	○		○	○	○	○	○			○
	7 ミネラルスピリット	第3種	△	△	△		○	○	○	○	○			○

VI. 法規制

Q29.

ポリウレタン原料を取扱う場合には
どのような法規制がありますか？

A29

ポリウレタン原料を取扱う場合には、労働衛生や環境衛生等の立場からいろいろな法規制があります。総括的に下の表にまとめました。

詳細は次頁以下の説明と実際に法令やメーカーのSDSを参照して、適切な処置をとってください。

第3表 ポリウレタン原料法規制一覧表

種類	イソシアネート ¹⁾	ポリオール	触媒	整泡剤	溶剤	MBOC
法令						
消防法関係						
法・令・規制	T, M, H	○	○	○	○	○
危政令・規制	T, M, H	○	○	○	○	○
毒劇物法関係						
法・令・規制	H					
労働安全衛生法関係						
法・令・規制	T, M, H		○		○	○
有機則	T				○	○
特化則	T				○	○
作環則	T				○	○
表示対象物質	T				○	○
通知対象物質	T, M, H			○	○	○
化審法						
第二種監視化学物質 ²⁾					○ (DMF)	○
労働省通達						
変異原性化学物質	T ³⁾ , M ⁴⁾					
PRTR法 ⁵⁾	T, M, H		○		○	○
廃棄物関係						
廃掃法	T, M, H	○	○	○	○	○
水濁法	T, M, H	○	○	○	○	○
海洋法	T, M, H	○	○	○	○	○
大防法	T, M, H	○	○	○	○	○

1) T:TDI、M:MDI H:HDI

2) H16. 4月に改正化審法が施行され「指定化学物質」の呼称が「監視化学物質」に変更。

3) 2, 6-TDI

4) 4, 4'-MDI

5) TDI、HDIは第一種指定化学物質、MDIは第二種指定化学物質に該当。

第4表 実施すべき主な法規制

事 項	参 照 条 項
計画の届出	消防法11条・安衛法88条
設 備	危政令2～16, 19条・安衛法3条, 20条, 23条(有機則5～18条・特化則4～8, 13～21条)
保安監督者 (作業主任者)	消防法13条・安衛法14条(有機則19条・特化則27, 28条)
取 扱	危政令24～30条・安衛法22条(有機則32～36条・特化則12条の2, 24～25条, 43～45条)・安衛法57条(有機則24～25条)
作業環境測定	作環法3条・安衛法65条(有機則28条・特化則36条)
健康診断	安衛法66条(有機則29～31条・特化則39～42条)
廃 棄	廃掃法・水濁法・海洋法・大防法
排出量等の届出	PRTR法5条

法令正式名称

	〈略称〉	〈正式名称〉
消防法関係	消防法	消防法
	危政令	危険物の規則に関する政令
	危規則	危険物の規制に関する規則
毒劇物法関係	毒劇物法	毒物及び劇物取締法
労働安全衛生法関係	安衛法	労働安全衛生法
	有機則	有機溶剤中毒予防規則
	特化則	特定化学物質障害予防規則
	作環法	作業環境測定法
	PRTR法	特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律
廃棄物関係	廃掃法	廃棄物の処理及び清掃に関する法律
	水濁法	水質汚濁防止法
	海洋法	海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律
	大防法	大気汚染防止法

Q30.

ポリイソシアネートの法規制について説明してください

A30

ポリイソシアネートはP29第3表に示される法規制に該当しています。例えば毒劇法においてはHDIは劇物に指定され、安衛法においては、TDIは表示対象物質、TDI、MDI、HDIは通知対象物質に指定されており、特化則ではTDIが特定第2類物質に指定されています。そしてPRTR法においてはTDI、HDI、MDIが第1種指定化学物質に定められています。

以下TDIを中心にポリイソシアネートの法規制項目を安衛法・特化則を中心に説明します。

(1)計画の届出(安衛法 88 条・消防法 11 条)

TDIを取扱ったり貯蔵したりする場合は、事前にその計画を監督署・消防署に届け出る必要があります。なお、TDIについては消防法危険物第4類第3石油類に該当し、その規制を受けます。(P34第5表参照)

(2)保安監督者(作業主任者)(安衛法 14 条・特化則 27, 28 条)

資格を持った(技能講習を終了した)作業主任者を選び、TDIを取扱ったり貯蔵したりする作業に従事する労働者の作業を指揮させる必要があります。

(3)健康障害防止策(安衛法 22 条)

作業者の安全と健康を守るために、次のような処置をすることが定められています。

局所排気装置他(特化則 22 条)

TDIに汚染されたぼろ等の処理(特化則 12 条の 2)

設備からの漏れ防止対策(特化則 13~20 条)

床の構造(特化則 21 条)

作業場への立入禁止(特化則 24 条)

容器についての規定(特化則 25 条)

(4)作業環境測定(安衛法 65 条・特化則 36 条・作環法 3 条)

この測定は自社の作業環境測定士または作業環境測定機関によって6ヶ月に1回行い、その記録を3年間(物質によっては30年間)保存してください。

(5)健康診断(安衛法 66 条・特化則 39~42 条)

健康診断を6ヶ月に1回行い、その記録を5年間(特別管理物質を製造し、又は取り扱う業務に従事した労働者については30年間)保存してください。

(6)作業状況及び作業者の把握(特化則38条の4)

作業状況及び作業者を把握し、その記録を30年間保存してください。

(7)労働衛生教育の実施(労働省基発第312号(平成5年))

物質の性質や健康障害を防止するための対策について、労働衛生教育を実施してください。

(8)製品の表示(安衛法57条・消防法16条)

表示事項が定められています。

(9)性状及び取扱等の情報の提供(PRTR法14条、安衛法57条の2、毒劇法施行令40条の9)

対象となる化学物質を譲渡・提供する時は性状・取扱に関する情報を提供しなければなりません。

(10)廃棄の方法

廃掃法・水濁法・海洋(有害液体物質としてTDI、HDIはY類に該当)・大防法で定められています。

(11)排出量等の届出の義務(PRTR法5条)

第1種指定化学物質取扱事業者は毎年、環境への排出量及び廃棄物の移動量について、都道府県知事及び政令都市では市長に届けなければなりません。

Q31.

ポリオールの法規制について説明してください

A31

大半のポリオールは消防法危険物第4類第3・第4石油類あるいは指定可燃物(可燃性液体類)に該当し、その規制を受けます。消防法では危険物第4類を第5表(P34)のように分類し、取扱ったり貯蔵したりする場合は設備等についても規制されています。

第5表 危険物第4類の指定数量

項目		指定数量 (ℓ)	代表的な対象物質	引火点
種類				
特殊引火物		50	ジエチルエーテル	-20℃以下
第1石油類	非水溶性液体	200	トルエン	21℃未満
	水溶性液体	400	アセトン	
アルコール類		400	イソプロピルアルコール	
第2石油類	非水溶性液体	1000	キシレン	21℃以上 ~70℃未満
	水溶性液体	2000	N, N-ジメチルホルムアミド	
第3石油類	非水溶性液体	2000	TDI、ホリオール、シリコン	70℃以上 ~200℃未満
	水溶性液体	4000	プロピレングリコール	
第4石油類		6000	ポリメリックMDI、ホリオール、シリコン	200℃以上 ~250℃未満
動植物油類		10000		250℃未満

第4類は全て常温(20℃)で液体である。

第6表 指定可燃物の指定数量

項目	数量 ²⁾ (m ³)	代表的な対象物質	引火点 (℃)
種類			
可燃性液体類 ¹⁾	2以上	各種液状ホリオール	250以上

1)可燃性液体類：引火点250℃以上の可燃性液体である。火災が発生した場合にその拡大が速やかであり、又は消火活動が著しく困難となるものと定義されている。

2)上記数量以上で指定可燃物として位置づけられる。

(1)計画の届出(消防法11条・危政令6条)

危険物を取扱ったり貯蔵したりする設備を作る場合は、消防署へ届出の必要があります。

(2)設備の位置構造(消防法10条・危政令2, 3, 5~19条)

取扱う危険物の量によって基準が違います。

(3)貯蔵及び取扱い(消防法10条・危政令24~27条)

危険等級等によって基準が違います。

(4)運搬(消防法16条・危政令28~30条の2)

容器や積載及び運搬の方法等について定められています。ウレタン原料工業会発行の「PPG輸送管理指針」も併せて参考にしてください。

(5)保安監督者

乙種危険物取扱者(第4類)以上の資格を待った人が保安監督者になれます。

Q32.

触媒・整泡剤等の法規制はありますか？

A32

アミン類・金属系触媒・整泡剤等の大半が危険物第4類に属し、その規制内容はポリオールと同様です。PRTR法や安衛法の通知対象物質に該当するものもありますので注意してください。

Q33.

溶剤の法規制はどのようになっていますか？

A33

溶剤として使用されるものの大部分は有機溶剤です。別表 3(P41)のように、ほとんどのものが有機則の第2種有機溶剤や安衛法の通知対象物質に該当し、一部のものは劇物にも指定されています。また、一部を除いては引火性で消防法危険物にも指定されています。

以下はよく使用される溶剤について、安衛法・有機則を中心とした説明です。消防法については、ポリオールの項を参照してください。

(1)設備(有機則 5～18 条)

原則として局所排気装置(局排)を設ける必要がありますが、発散面が広くて局排を設けることが困難な場合には、全体換気装置を設け防毒マスクを使用する必要があります。

(2)作業主任者(安衛法 14 条・有機則 19 条、19 条の 2)

資格を持った(技能講習を終了したもの)作業主任者を選び、有機溶剤業務に従事する労働者の作業を指揮させる必要があります。

(3)表示(有機則 24、25 条)

有機溶剤についての有害性や取扱い上の注記事項等を、作業場に掲示及び表示することが必要です。

(4)性状と取扱等情報の提供(PRTR 法 14 条、安衛法 57 条の 2、毒劇法施行令 40 条の 9)

対象となる化学物質を譲渡・提供する時は性状・取扱に関する情報を提供しなければなりません。

(5)作業環境測定(安衛法 65 条・有機則 28 条・作環法3条)

この測定は、自社の作業環境測定士または作業環境測定機関によって6ヶ月に1回行うことになっています。

(6)健康診断(安衛法 66 条・有機則 29～31 条)

健康診断を6ヶ月に1回行ない、その記録を5年間保存してください。

(7)貯蔵(有機則 35 条)

溶剤や発散等に対する注意が必要です。

(8)保護具(有機則 32～34 条)

溶剤の種類や状況に応じて、適切な保護具を着用してください。

[注]ポリウレタン原料を取扱う時には、顔料やフィラー等の粉末を使用することがあり、
この場合にはじん肺法及び粉じん障害防止規則にも留意してください。

用語の説明

<重合>

分子量の低い化合物が、繰返し反応して分子量の高い化合物をつくることをいう。プラスチックは重合によって作られる。

<官能基数>

ポリイソシアネートやポリオールあるいは架橋剤等の一分子が持っている反応基(イソシアネート基・水酸基・アミノ基)の数。

<硬化>

一般に、ポリイソシアネートやポリオールを混合し反応させて重合体をつくる時、原料は液状であるが重合体は固体となる。この液体から固体になる現象を硬化という。

<原液>

ポリウレタンは硬化の速い合成樹脂であり、作業現場等で混ぜ合わせて使用される場合も多く、これが一つの特徴となっている。

このような作業に便利のように、ポリイソシアネートとあらかじめポリオールに必要な助剤類を配合しておくものである。一般にこれを「原液」とか「2液システム」という。

ポリオール系はP液とかR液等といわれ、ポリオール・触媒・架橋剤・発泡剤等が配合されており、ポリイソシアネート系はI液等といわれ、通常はポリイソシアネートのみあるいはプレポリマーだけである。単純にこの2液をA液・B液と呼ぶこともある。この場合は、どちらかがポリオール系でどちらかがポリイソシアネート系かを確認しておく必要がある。

取扱いの注意は、ポリオール系はポリオール、ポリイソシアネート系はポリイソシアネートと同様である。

<現場工事>

ポリウレタンの反応は非常に速いので、工事現場で混ぜ合わせてスプレー、注入、塗布等により断熱工事やシーリング工事ができる。特にフォームの場合は現発(現場発泡)といわれる。工事現場での作業では、保護具を着用すると共に酸欠に注意する必要がある。

<中和剤>

ポリイソシアネートを漏らしたりこぼした場合に、中和したり吸収したりして除去するために調合した薬剤であり除害剤ともいわれる。

<急性毒性>

動物に化学物質を一度に与え短期間のうちに発生する毒性の効果をあらわす用語で、LD50 値(経口)、LC50(吸入)で表現される。

これは動物が半数死亡する投与量をいい、毒性の強さはGHSでは第7表(急性毒性の経口及び吸入のみを抜粋)のように区分され、表示するシンボル、注意喚起語、危険有害性情報が決められている。

第7表 GHSによる急性毒性(経口、吸入)の分類

区分 毒性強 ↓ 毒性弱	急性毒性判定基準			シン ボル	注意 喚起語	危険有害性情報
	経口 LD ₅₀ (mg/kg)	吸入(蒸気) LC ₅₀ (mg/L/4h)	吸入(ミスト) LC ₅₀ (mg/L/4h)			
1	0<X≤5	0<X≤0.5	0<X≤0.005	どくろ	危険	飲み込むと生命に危険
2	5<X≤50	0.5<X≤2.0	0.005<X≤0.5	どくろ	危険	飲み込むと生命に危険
3	50<X≤300	2.0<X≤10	0.5<X≤1.0	どくろ	危険	飲み込むと有害
4	300<X≤2000	10<X≤20	1.0<X≤5.0	感嘆符	警告	飲み込むと有害
5	2000<X≤5000	* ²⁾	* ²⁾	なし	警告	飲み込むと有害のおそれ

1) GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals)の略は「化学品の分類及び表示に関する世界調和システム」と訳される。

2) GHS文書3-2を参照願います。

<慢性毒性>

長期間の摂取及び接触によりおこる障害をいうが、試験方法としては動物に対して6ヶ月以上、2年間あるいは一生涯にわたる長期間毎日一定量を継続的に投与し、動物の症状・体重変化・死亡率・生化学的並びに各内臓器官の組織病理的变化を調べて評価する。

<過敏症>

多くの人では全く反応を示さないような弱い刺激に対しても極めて鋭敏に反応し、その結果一定の症状を呈するような敏感な反応性を有する体質。

<許容濃度>

許容濃度はTLVとも表され、Threshold Limit Value の略であり、主に次の2つによって規定される。

TWA :Time-Weighted Average concentration の略で、1日8時間、1週40時間の正規の労働時間中における時間荷重平均濃度である。

CまたはCL :Ceiling Concentration の略で、作業時間中のどの時間をとってもばく露濃度がこれ以下であれば健康影響がないと判断される濃度(最大許容濃度または天井値)である。

作業者が有害物に毎日8時間ばく露される場合に、有害物の空气中濃度がこれらの数値以下であればほとんど全ての作業者に悪影響がみられない濃度であり、有害無害を意味するものではない。

日本では日本産業衛生学会、アメリカではACGIH(米国産業衛生専門家会議)が数値を発表している。

<変異原性>

ある種の化学物質・紫外線・X線・γ線等の変異原が細胞や個体のDNAあるいは染色体に作用し、その生物種に遺伝性の変異を誘発する性質。突然変異を誘発する物質等を変異原性物質、この現象を突然変異という。

変異原性は発がん性と結び付いているという説があり、一般的な変異原性試験であるエームズテストは、化学物質の発がん性をスクリーニングする目的で行われている。変異原性試験は、発がん性テストそのものではない。現在では、エームズテストでプラスに出たからといって、直ちに発がん性を意味するものではないと考えられている。

一方、発がん性物質とは、実験動物に投与することにより、比較的高率にがんを発生させる物質を総称している。

別表1 各種ポリイソシアネートの物性

項目	TDI ⁽¹⁾ (80/20)	MDI ⁽²⁾ (モノメリック)	MDI ⁽³⁾ (ホメリック)	NDI ⁽⁴⁾	XDI ⁽⁵⁾	H ₆ XDI ⁽⁶⁾	IPDI ⁽⁷⁾	HDI ⁽⁸⁾	H ₁₂ MDI ⁽⁹⁾
分子量	174	250	360~400	210	188	194	223	168	262
比重	約1.22 (25°C)	約1.22 (43°C)	約1.22 (25°C)		1.202(20°C)	1.1	約 1.06(20°C)		1.07(20°C)
密度(g/cm ³)				1.42(23°C)				1.048(23°C)	
粘度(mPa·s/°C)	3/25	4.7-5.0/50	100-250/25	固体	-	-	約 10/25	2mm ² /s/23	約 12.7/55
凝固点(°C)	11.5~13.5	approx. 38	-	127	-8	-50	約-60	-67	約 20
沸点(°C)	251	>300	>300	315	160	268	約 310	255	155-160
蒸気圧(Pa/°C)	1.4/20	6.7×10 ⁻⁴ /25	4 ×10 ⁻⁴ /25	<0.01/20	2.06 ×10 ⁻² /20	3.47 ×10 ³ /180	約 0.115/25	1.64/25	約 0.001/20
引火点(°C)	175	211	208	192	175	159	159	138	198

- 文献
- | | |
|----------------------|---------------------|
| 1) ウレタン原料工業会 | 安全データシート TDI-80 |
| 2) ウレタン原料工業会 | 安全データシート モノメリックMDI |
| 3) ウレタン原料工業会 | 安全データシート ポリメリックMDI |
| 4) バイエルマテリアルサイエンス(株) | 安全データシート Desmodur15 |
| 5) 三井化学(株) | 安全データシート タケネート500 |
| 6) 三井化学(株) | 安全データシート タケネート600 |
| 7) バイエルマテリアルサイエンス(株) | 安全データシート Desmodur I |
| 8) 日本ポリウレタン(株) | 安全データシート HDI |
| 9) バイエルマテリアルサイエンス(株) | 安全データシート Desmodur W |

別表 2 代表的なポリオールの物性

項目	ポリエーテルポリオール			ポリエステルポリオール	
	高分子量(軟質)		低分子量 (硬質)		
	ジオール	トリオール	ポリオール	ジオール	ポリオール
開始剤	プロピレン グリコール	グリセリン	蔗糖系	アジピン酸 ・ジオール	アジピン酸・ジエ チレングリコール・ト リオール
官能基数	2	3	6~8	2	2 以上
分子量	2000	3000		2000	
水酸基価(mgKOH/g)	54.0~58.0	54.0~58.0	460	50~60	55~65
屈折率	1.4511	1.4520		1.4669	1.4774
粘度(mPa·s)	260~370 25°C	430~550 25°C	17,400/25°C	500~700 75°C	約 1,000/75°C
比重(20°C/4°C)	1.006	1.009	1.127	1.27	1.18
凝固点(°C)	-32	-31	17*	50~55	-13
引火点(°C)	232	229	207	324	215

* 粘度が 50,000mPa·s になる温度

別表 3 代表的な溶剤の物性

項目 種類	分子 量	比 重 (水=1)	沸 点 (°C)	蒸 気 圧 20°C (kPa)	蒸 気 比 重 (空気=1)	爆発限界		引 火 点 (°C)	発 火 点 (°C)	有機則 分類	危 険 物 分 類	危 険 等 級	毒 劇 分 類	許容濃度		管理濃度 (ppm)	略称
						下限	上限							(ppm)	(mg/m ³)		
トルエン	92	0.87	110.6	2.9	3.1	1.2	7.1	4	480	2 種	4-1 石 非水溶性	II	劇	50	188	50	
キシレン(オルト)	106	0.88	144.4	0.8	3.66	1.0	6.0	32	463	〃	4-2 石 非水溶性	III	劇	50	217	50	
キシレン(メタ)		0.87	139.1	0.8		1.1	7.0	27	527	〃	〃	III	劇				
キシレン(パラ)		0.86	138.4	0.9		1.1	7.0	27	528	〃	〃	III	劇				
酢酸エチル	88	0.9	77	8.7	3.04	2.0	11.5	-4.0	426	〃	4-1 石 非水溶性	II	劇	200	720	200	酢エチ
酢酸ブチル	116	0.88	126.3	1.3	4	1.7	7.6	22	425	〃	4-2 石 非水溶性	III		100	475	150	酢ブチ
メチルエチルケトン	72	0.81	79.6	9.5	2.5	1.7	11.4	-9	404	〃	4-1 石 非水溶性	II	劇	200	590	200	MEK
メチルイソブチルケトン	100	0.8	115.8	2.1	3.5	1.2	8.0	18	448	〃	〃	II		50	200	50	MIBK
イソプロピルアルコール	60	0.79	82.3	4.3	2.1	2.0	12.7	12	399	〃	4-アルコール類	II		400*	980*	200	イソプロ
N,N-ジメチルホルムアミド	73	0.95	153	0.4	2.5	2.2	15.2	58	455	〃	4-2 石 水溶性	III		10	30	10	DMF
アセトン	58	0.79	56.3	24.0	2.0	2.1	13	-20	465	〃	4-1 石 水溶性	II		200	470	500	

〔注〕 この表のうち「許容濃度」の数値は、日本産業衛生学会「許容濃度の勧告－2013」による。*最大許容濃度、常時この濃度以下に保つこと(2013)、また、「管理濃度」の数値は、昭和 63 年労働省告示第 79 号

中央労働災害防止協会 安全衛生センターWeb Siteによる。これを参考するにあたっては、次の事項に注意すること。

- (1)数値は環境管理の参考として用い、有害判定の基準に用いてはならない。
- (2)ほとんど大部分の作業者は、この濃度以下で連日作業を繰り返しても影響を受けないはずである。
- (3)この数値は、平均労働日の平均ばく露である。
- (4)短時間この数値を上回る場合の健康障害の有無は、条件が複雑で一般にいえない。しかし、短時間といえども高濃度にばく露すれば中毒をおこす。
- (5)この数値は、気中有害物が単独の場合である。
- (6)この数値はそのまま物質の毒性を示すものではなく、また職業性疾病診断のきめてにならない。
- (7)これは、産業衛生分野でその道の専門家が用いるべきもので、公衆衛生における大気汚染の場合は範囲外である。

別表4 各種イソシアネートの急性毒性

種類	項目	経口LD ₅₀ ラット (mg/kg)	吸入LC ₅₀ ラット (mg/L/4H)	許容濃度	
				日本産業衛生学会 (2013)	ACGIH (2013)
TDI		3,332 ¹⁾	26ppm/4H ¹⁾	TWA 0.005ppm (0.035 mg/m ³) C 0.02ppm (0.14 mg/m ³)	TWA 0.005ppm (0.036mg/m ³) STEL 0.02ppm (0.14 mg/m ³)
MDI (モノメリックおよび ポリメリック)		49, 000 ¹⁾	0.369mg/L ²⁾ (ミスト)	TWA 0.05mg/m ³	TWA 0.005ppm (0.051mg/m ³)
NDI		15, 000 ³⁾	2075mg/L/1H ³⁾		
IPDI		1,097 ²⁾	0.786mg/L ²⁾ (ミスト)		
H ₁₂ MDI (水添)		9,900 ²⁾	2.4ppm/4H ²⁾		
HDI		747 ²⁾	20ppm/4H ²⁾	TWA 0.005ppm (0.034mg/m ³)	TWA 0.005ppm (0.034mg/m ³)
XDI		3, 200 ⁴⁾	0.182mg/L以上 ⁴⁾		
H ₆ XDI (水添)		1.9g/kg 以上 ⁴⁾	0.19mg/L ⁴⁾		

- 出典： 1) 国際イソシアネート協会(III)レポート
 2) 製品評価技術基盤機構(NITE)のGHS分類結果より
 3) バイエルマテリアルサイエンス 安全データシート
 4) 三井化学(株) 安全データシート

別表 5 ポリオールの急性毒性

	LD ₅₀ :経口、ラット
ポリプロピレングリコール 分子量 400	2.41g/kg
ポリプロピレングリコール 分子量 1000	2.15g/kg
ポリプロピレングリコール 分子量 2000	9.76g/kg
ポリプロピレングリコール 分子量 3000	35.6ml/kg
ポリプロピレングリコール 分子量 4000	56.6ml/kg

出典:Registry of Toxic Effects of Chemical Substance

ウレタン原料工業会会員社名

旭硝子株式会社

株式会社 A D E K A

三洋化成工業株式会社

住化バイエルウレタン株式会社

第一工業製薬株式会社

日本ポリウレタン工業株式会社

三井化学株式会社

三菱樹脂株式会社

(五十音順)

1981年3月 第1版発行

2014年4月 第7版発行

編著・発行／ウレタン原料工業会

郵便番号 105-0001

東京都港区虎ノ門 3-8-25 日総 第23ビル 304

電話 03-6809-1081

FAX 03-3436-7031

Printed in Japan 2014

本書の無断転載、複写複製(コピー)、入力は、特定の場合を除き、発行者・著作者の権利侵害になります。

MEMO