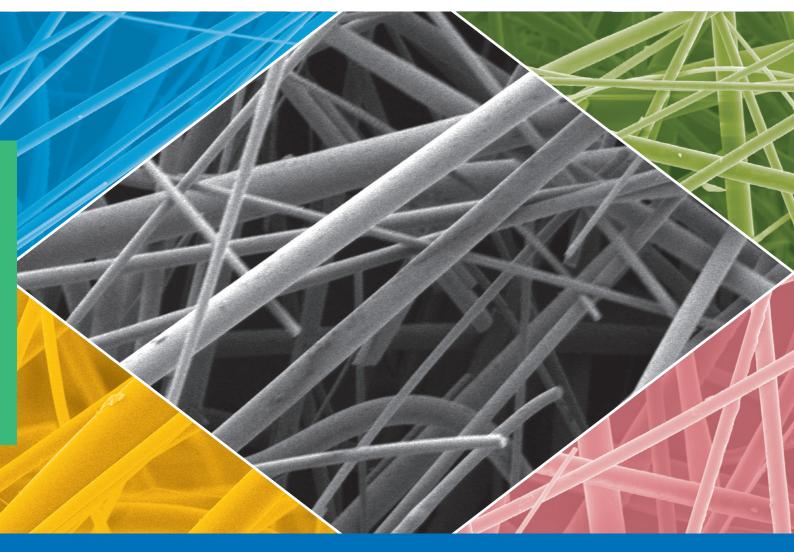
二チアス 技術時報

2016

No.374 **3**号



新製品紹介: アルカリアースシリケートウール

TOMBOTM No.5605「ファインフレックスBIO® バルク」 TOMBOTM No.5615「ファインフレックスBIO® ブランケット」

特別企画: 研究所設立60周年

技術レポート: 熱分解GC/MSによるEPDMの劣化解析

製品紹介:「ナフロン® チューブ」



ニチアス技術時報 2016年 3号 No.374

目 次

【新製品紹介】
◆アルカリアースシリケートウール
TOMBO™ No.5605「ファインフレックス BIO* バルク」 TOMBO™ No.5615「ファインフレックス BIO* ブランケット」 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
TOMBO No.5615 ファインフレックス BIO フランケット」
【技術レポート】
◆アルカリアースシリケートウールの開発 ······· 4
工業製品事業本部 省工ネ製品技術開発部 米内山 賢 研究開発本部 浜松研究所 北原 英樹
【解説】
◆人造鉱物繊維の国内外規制について ······· 8
技術本部 安全衛生環境部長 戸塚 優子
【ト ピックス 】 ◆先進セラミックス 第 124 委員会 第 150 回会議記念講演会で「ファインフレックス BIO°」をポスター発表13
◆『第 17 回中国環境博覧会』で「ソルベントクリーン*」出展 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
【 特別企画 】 ◆研究所設立 60 周年 ·········14
【技術レポート】
◆熱分解 GC/MS による EPDM の劣化解析
研究開発本部 分析解析室 橋本 知美
【製品紹介】 ◆耐薬品性・耐熱性・純粋性に優れたふっ素樹脂チューブ 「ナフロン* チューブ」・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
【連載】
◆シール材 Q&A (第4回) ····································
【お知らせ】 ★ガスケット NAVI™ リニューアル・・・・・28

表紙写真:アルカリアースシリケート(AES)ウール「ファインフレックス BIO*」の電子顕微鏡写真。RCF の代替として従来 の AES ウールの弱点を改良した弊社独自の AES ウールである。詳細は本文をご参照ください。

送り先ご住所の変更、送付の停止などにつきましては、下に記載の連絡先までご連絡ください。 なおその際は、宛て名シールに記載されている<u>7桁のお客様番号</u>を必ずお知らせくださいますよう、お願いいたします。

〈連絡先および本報に関するお問い合わせ先〉

ニチアス株式会社 経営企画部広報課

TEL: 03-4413-1194 FAX: 03-3552-6149 E-mail: info@nichias.co.jp

本誌の内容は当社のホームページでもご紹介しております。 http://www.nichias.co.jp/

〈新製品紹介〉

アルカリアースシリケートウール

TOMBO[™] No.5605「ファインフレックスBIO[®] バルク」 TOMBO[™] No.5615「ファインフレックスBIO[®] ブランケット」

工業製品事業本部 省工ネ製品技術開発部

1. はじめに

人造鉱物繊維 (MMMF) は, 鉄鋼, 石油, 化学, 電気, 自動車, 建材, 航空宇宙など各産業界に おいてさまざまな用途 (耐火材, 断熱材, 防火材, シール材, 補強繊維など) で使用されております。

各種ある人造鉱物繊維のうち,リフラクトリーセラミックファイバー(以下,RCF)は,IARC(国際がん研究機関)の発がん性分類において2B(ヒトに対する発がん性が疑われる)に分類されています。このことから、各国で規制が進んできており、我が国においても、2015年11月に特定化学物質障害予防規則(以下,特化則)の特別管理物質となりました。

そこで、RCFの代替繊維として特化則や各国の規制が適用外となるアルカリアースシリケートウール(以下、AESウール)が各社から上市されています。

弊社でも「ファインフレックス®-E」という製品名のAESウールを上市しておりますが、その後さらに高性能なAESウールの開発を独自に進めてまいりました。その結果、従来のAESウールの弱点であった耐熱性や耐アルミナ反応性を改善し、RCFの代替としてご使用いただけるAESウール「ファインフレックスBIO®」を開発し2015年秋より発売いたしましたのでご紹介いたします。

2. AES ウール「ファインフレックス BIO®」

「ファインフレックスBIO®」はSiO₂, MgO, CaOを主成分としたAESウールです(図1)。

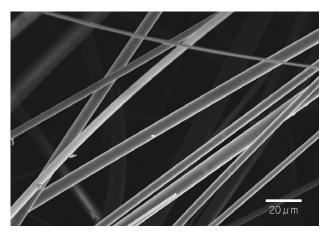


図1 「ファインフレックスBIO®」の電子顕微鏡写真

RCFと同等の性能^{注1}を持ちながら特化則の適用を受けない製品です。最高耐熱温度は,RCFである弊社の「ファインフレックス[®] 1300」と同等の1300℃です。またアルミナを中心とした各種耐火断熱部材(炉材や保護管など)との反応性が少なく取り扱い性に優れる特長を有します。さらに,EU CLP規則1272/2008/EC(化学品の分類,表示,包装に関する規則)のNoteQの要件を満たし,EU発がん性分類に当てはまらないため,CLP規則の適用も受けません。なお,本誌にてAESウールの設計技術($4\sim7$ ページ),人造鉱物繊維の規制に関する解説($8\sim12$ ページ)を詳述しておりますので併せてご参照ください。

3. 「ファインフレックス BIO®」 製品

弊社では「ファインフレックスBIO[®]」を原料 とした製品として, TOMBO[™] No.5605「ファイン フレックスBIO[®] バルク」(以下,「ファインフレッ クスBIO® バルク」),TOMBO™ No.5615「ファインフレックスBIO® ブランケット」(以下,「ファインフレックスBIO® ブランケット」)を上市しております。以下にそれぞれの製品についてご紹介します。なお各製品の特性値および,標準寸法は表1,2に示します。

3.1 「ファインフレックス BIO® バルク」

「ファインフレックスBIO®バルク」は図1のAESウールが集合し、図2のように綿状になったもので柔軟性と耐熱衝撃性に優れています。



図2 TOMBO™ No.5605「ファインフレックスBIO® バルク」

〈用途〉

- ・各種窯炉の天井. 炉壁の断熱用充填材
- ・各種窯炉の天井, 炉壁の膨張代充填材
- ・各種窯炉の膨張継手のパッキング材

3.2 「ファインフレックス BIO® ブランケット」

「ファインフレックスBIO®ブランケット」は「ファインフレックスBIO®バルク」を連続的に積層してブランケット状に成形し、ニードルパンチ処理したものです。図3、4に外観と熱伝導率を示します。



図3 TOMBO[™] No.5615「ファインフレックスBIO® ブランケット」

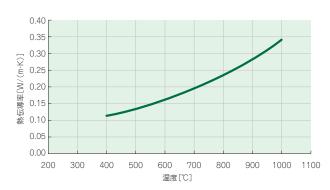


図4 「ファインフレックスBIO® ブランケット」 (130kg/m³) の熱伝導率

〈用途〉

- 一般断熱材
- ・窯炉の天井, 炉壁の断熱ライニング材, バックアップ材
- ・ 炉内各部の膨張代充填材

表1 「ファインフレックスBIO®」と「ファインフレックス® 1300」各バルク、ブランケットの特性比較

項目		ファイン フレックス BIO®	ファイン フレックス® 1300 RCF	
	最高耐熱温度(℃)		1300	1300
	色訓		白色	白色
	平均繊維征	≰(μm)	3~5	2~3
バルク	化学組成 (mass%)	SiO ₂	76	53
		CaO + MgO	22	_
		その他	2	47 (Al ₂ O ₃)
	加熱		1.1	1.9
ブランケット 密度 い	(%)	1300°C ×8hr	2.0	3.5
130kg/m ³	引張強度 (kPa)		50	50
	熱伝導率 (W/(m・K))		図4参照	_

^{*}上記数値は実測値であり、規格値ではありません

表2 標準寸法

ファインフレックス BIO® バルク	10kg/袋		
	密度(kg/m³)	厚さ(mm)	幅×長さ(mm)
	100	40.5	600×1200
│ファインフレックス │BIO® ブランケット	100	12.5	600×3600
	130 160	25 50	600×6000
	100	30	600×7200*

*厚さ50mm品は長さ6000mmまで

^{*}最高耐熱温度とは8時間加熱後の収縮率が4%以下となる温度

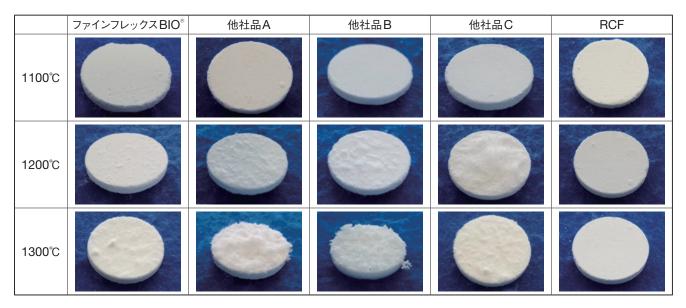


図5 アルミナペレットとブランケットとの接触面の外観写真

4. 耐アルミナ反応性について

「ファインフレックスBIO®」の特長の一つである耐アルミナ反応性についてご紹介します。

耐アルミナ反応性試験はAESウールと各種耐 火断熱部材(炉材や保護管など)が高温で反応し 融着などを生じないかを確認するための評価です。

評価方法は、アルミナ粉末を成形したペレットを、「ファインフレックスBIO®ブランケット」上に置いた状態で加熱し、加熱後のアルミナペレットとの反応状態(繊維の付着状態)を観察しました。加熱条件は、1100 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 1300 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 0 世紀製AESウール(A $^{\circ}$ C)およびRCFについても同様に評価しました。図5に試験結果を示します。

まず従来のAESウールである他社品A~Cは 1200℃から繊維の付着がみられ、1300℃ではいずれも顕著に付着(反応)する様子が観察されました。これに対し「ファインフレックスBIO®」は、1200℃までは繊維の付着はほぼ見られず、1300℃では繊維の付着がわずかに観察されました。なおRCFは、1300℃加熱後において繊維の付着など外観上変化が見られず、繊維とアルミナの付着が観察されませんでした。この結果から、AESウールの種類によりアルミナとの反応性が異なることが分かり、その中で「ファイン

フレックス BIO^{8} 」は耐アルミナ反応性が最も優れていることが分かります $^{\pm 2}$ 。

5. おわりに

本稿ではRCFの代替として弊社が独自開発したAESウール「ファインフレックスBIO®」を用いた製品, TOMBO™ No.5605「ファインフレックスBIO®バルク」, TOMBO™ No.5615「ファインフレックスBIO® ブランケット」についてご紹介いたしました。今後ラインアップ予定の二次製品(ペーパー, ボード, モールドなど)についても順次本誌にてご紹介させていただく予定です。

環境・安全・省エネに配慮した製品が、今後 一層求められると考えており、より一層の製品 開発、技術開発につとめ、社会、お客さまに貢献する製品を提供して行く所存です。

なお、本製品ならびに関連製品のお問い合わせは 工業製品事業本部 省エネ製品技術開発部までお願いいたします。

注1:全ての環境下,使用条件下においてRCF製品と同じ性能は保証されません。また溶解性を有するので,水濡れ,高温多湿下での保管は避けてください。

注2:相手材の材質や使用環境によって反応状態が異なる場合があるためご注意ください。

- *「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。
- *「ファインフレックス」,「ファインフレックスBIO」はニ チアス(株)の登録商標です。

〈技術レポート〉

アルカリアースシリケートウールの開発

工業製品事業本部 省工ネ製品技術開発部 米内山 賢 研究開発本部 浜松研究所 北 原 英 樹

1. はじめに

人造鉱物繊維(MMMF)は、鉄鋼、石油、化学、電気、自動車、建材、航空宇宙など各産業界においてさまざまな用途(耐火材、断熱材、防火材、シール材、補強繊維など)で広く使用されている。人造鉱物繊維は用途に応じて各種あるが、そのうちの一つリフラクトリーセラミックファイバー(以下、RCF)は、表1のようにIARC(国際がん研究機関)の発がん性分類において2B(ヒトに対する発がん性が疑われる)に分類されている。

表1 IARCの発がん性分類

グループ	内容	該当物質(例)
1	ヒトに対する発がん性が 認められる	石綿(アスベスト), タバコなど
2A	ヒトに対する発がん性が おそらくある	紫外線など
2B	ヒトに対する発がん性が 疑われる	RCF,排気ガスなど
3	ヒトに対する発がん性が 分類できない	ロックウール, ガラス繊維, 茶など
4	ヒトに対する発がん性が おそらくない	カプロラクタム(ナイロン原料, 1物質のみ)

このため各国でRCFに対する規制が進んできており、我が国においてもRCFは2015年11月に特定化学物質障害予防規則(以下、特化則)の特別管理物質となった。

そこで、RCFの代替繊維として特化則の適用 除外となるアルカリアースシリケートウール(以 下、AESウール)が各社から上市されている。 当社でもRCFの代替製品として2015年秋にこれまでのAESウールの弱点を改良したAESウール「ファインフレックスBIO®」を上市した。

本稿ではAESウールの各種特性に与える繊維 組成設計の考え方の一例について解説する。

2. AES ウールについて

AESウールは、RCFの代替繊維として注目されている新しいカテゴリーの耐熱繊維である。 SiO_2 、MgO、CaOを主体とした人造鉱物繊維であり、**表2**に示すような組成 $^{1)}$ を指す場合が多く RCFとは組成が大きく異なっている。

表2 AESウールとRCFの組成 (mass%)

成分	AESウール	RCF
MgO + CaO	18-43	_
SiO ₂	50-82	40-60
$Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2$	< 6	_
Al_2O_3	_	30-60
RnOm	_	0-20
その他酸化物	<1	_

*RはZr, Crを指す

2016年現在, 我が国においてAESウールに関する定義は特にないが, RCFとは全く組成が異なるため, 特化則の対象外となる。

またEU域内では「化学品の分類,表示,包装に関する規則(CLP規則)」が制定されており、AESウールに関しては、繊維組成の必要要件に加えて、一定の適用除外要件をクリアした場合、同規制の適用を受けない。

このようにAESウールはRCFの代替を目的として各社より上市されているが、従来品は耐熱性や耐アルミナ反応性(AESウールと炉材や保護管などの耐火断熱部材が高温で反応し融着などを起こす)に関してRCFに及ばないものが多く、課題となっていた。

3. AES ウールの繊維組成の設計

AESウールは、RCFと同様に熔融法で製造されることが一般的で 2)各種原料を熔融した後、融液をブローイング法やスピニング法により繊維状に製造される。ここでAESウールは、RCFとは組成が大きく異なるため、繊維組成の設計、熔融工程、繊維化工程などに新たな技術が必要である。特に繊維組成の設計は製品の耐熱性など各種特性に影響を与えるため非常に重要である。AESウールの一般的な組成は前述のとおり、MgO + CaOの合計で $18\sim43$ mass %、SiO $_2$ が $50\sim82$ mass%であり、各種の規制・規則による組成の限定がある中で、耐熱性、耐火性、生体溶解性、製造性、コストなど全てに満足する繊維組成を設計する必要がある。

本稿ではAESウールの主成分であるCaOとMgOに着目し、CaO/MgO質量比が各種特性に与える影響について述べる。

3.1 耐熱性

耐熱性はAESウールに限らず断熱材として使用する際に最も重要な特性で、加熱による収縮率で評価することが多い。そこで図1に示すような方法でCaO/MgO質量比の異なるAESブランケット(130kg/m³)の加熱による線収縮率を測定した。図2にAESウールのCaO/MgO質量比と加熱収縮率との関係を示す。図は横軸にCaO/MgO質量比、

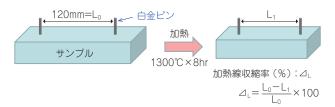


図1 線収縮率の測定方法

サンプル: ブランケット 130kg/m³ サイズ: 150×50×25mm

 L_0 : 熱処理前における白金ピン間距離 L_1 : 熱処理後における白金ピン間距離

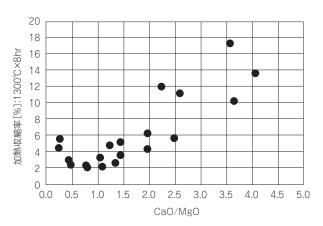


図2 CaO/MgO質量比と加熱収縮率の関係

縦軸に1300℃にて8時間加熱後のブランケット の収縮率を示している。

CaO/MgO質量比で約0.5~1.0の間に極小値があり加熱収縮率が最も小さくなっていることがわかる。この範囲から外れると加熱収縮率が増加し、とくにCaO/MgO質量比が大きくなると顕著になる傾向がみられる。

3.2 耐アルミナ反応性

耐アルミナ反応性とは、AESウールと各種耐火断熱部材(炉材や保護管など)が反応しないかを確認するための評価である。評価方法の模式図を図3に示す。各CaO/MgO質量比のAESウールを粉砕したものと、所定量のアルミナ粉末を添加して作製したペレットを1300℃にて8時間加熱し、ペレットの収縮率を測定した。その際アルミナ粉末を加えた試料と、加えない試料(ブランク)の収縮率を測定し、それぞれの収縮率の差を求めた。収縮率差が小さいほどアルミナと反応していないことを意味する。



図3 耐アルミナ反応性の評価方法

図4にCaO/MgO質量比と耐アルミナ反応性の 関係を示す。

結果はCaO/MgO質量比が小さくなるほど加熱 収縮率差が小さくなっており、総じてMgOが多 いほど耐アルミナ反応性に優れる傾向がみられる。

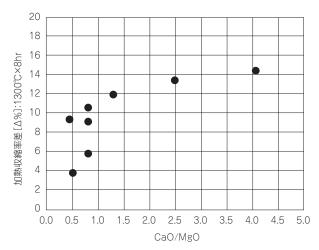


図4 CaO/MgO質量比と耐アルミナ反応性

3.3 引張強度

引張強度は、ブランケット状に成形した製品 を加工、切断、施工など取り扱う上で必要な特 性である。

図5にCaO/MgO質量比と引張強度の関係を示す。引張強度は、密度130kg/m³のブランケットで測定している。

結果はCaO/MgO質量比が小さいと強度は弱いが、CaO/MgO質量比が大きくなると強度は増加する傾向が見られる。

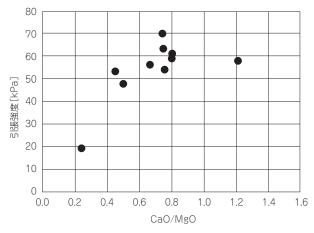


図5 CaO/MgO質量比と引張強度の関係

3.4 生体溶解性

欧米では、発がん性など、人造鉱物繊維の生体内での安全性評価としてin-vitro(試験管内) 試験、またはin-vivo(生体内)試験による生体 溶解性の評価方法を用いている。以下ではinvitro評価の一つである擬似体液(生理食塩水) への溶解性について述べる。

この評価は、広く行われている試験方法であり、 EURIMA (European Insulation Manufacturers Association: 欧州断熱材製造業者協会)が欧米の 断熱材メーカー、試験機関との共同研究により提 示した方法³⁾ に準拠して実施した。評価法の概要 を図6に示す。

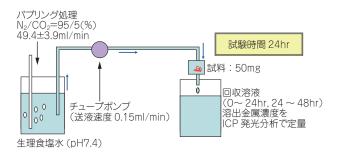


図6 溶解試験方法

試料は目開き 45μ mのふるいを通してショットを取り除いた繊維を用いた。なお、試験時間は24時間とした。また、溶解性の指標とした溶解速度定数は、単位時間の溶出量、繊維径分布、繊維密度より算出した、繊維の単位表面積から1時間に溶出する値(単位: $ng/cm^2 \cdot h$)である 4 。

図7にCaO/MgO質量比と溶解速度定数の関係を示す。図に示すように、CaO/MgO質量比が小さくなる、すなわち、MgOが増えるほど溶解性は向上している。

MgOとCaOは共にガラスにおいては修飾成分と位置付けられ、 SiO_2 骨格を分断する働きを持つ。 そのため、両者は溶出を促進させる成分となるが、その作用はMgOの方が大きいと推察される。

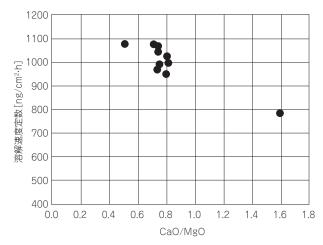


図7 CaO/MgO質量比と溶解速度定数の関係

3.5 AES ウールの組成設計まとめ

AESウールの組成設計においてCaO/MgO質量比が各種物性に影響を与えることを示した。その結果CaO/MgO質量比0.5~1.0付近に各特性に優れた範囲があることが確認された。それらは、各元素の分布状態、イオン充填率、イオン半径、拡散係数、加熱後の結晶相、加熱後の粒成長の違い、組成による耐熱温度の影響などが最適となったために生じた結果であると推測している。

ここまでCaO/MgO質量比がAESウールの各 種特性に与える影響について述べたが、AESウー ルの繊維組成の設計には、主成分であるSiO。 CaO, MgO以外の成分による各種特性への影響 を考慮することも必要である。表2に示すように AESウールの成分には、上記主成分以外にも Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂などがある。これらは1000℃ を超えるような環境下で使用される耐火断熱材 において一般的に用いられている原料なため. AESウールでも各種特性の改善に期待が持たれ るほか、その使用はコストの観点からも望ましい。 AESウール「ファインフレックス BIO®」はこ れまでに述べた考え方を基に、多くの実験、シ ミュレーションを実施し,総合的に組成設計を検 討することで、当社が独自に開発した耐熱性、 耐アルミナ反応性などに優れたAESウールであ る (特許権利化済み:特許第5634637号)。

4. おわりに

本稿ではAESウールの組成設計の考え方の一例について解説した。

今後、環境・安全・省エネに配慮した製品が一層求められると考えている。当社は「ファインフレックスBIO®」のみならず、さらなる製品開発、技術開発に尽力し、社会、お客さまに貢献できるよう邁進していく所存である。

参考文献

- 1) British Standards Institution: BS EN 1094-1 (2008).
- 2) セラミックファイバー工業会:セラミックファイバー製品の取扱い(2006).
- 3) K. Sebastian, J. Fellman, R. Potter et al: *Glass Science and Technology*, Vol75, pp.263-270 (2002).
- 4) ニチアス技術時報 No.334, pp.1-7 (2002).

「ファインフレックス BIO®」ならびに人造鉱物繊維に対する 各種規制についての詳細は本誌($1 \sim 3$, $8 \sim 12$ ページ)を 参照されたい。

筆者紹介



米内山 賢 工業製品事業本部 省エネ製品技術開発部 無機繊維の研究開発に従事



北原 英樹 研究開発本部 浜松研究所 無機繊維の研究開発に従事

〈解説〉

人造鉱物繊維の国内外規制について

技術本部 安全衛生環境部長 戸 塚 優 子

1. はじめに

工業炉などの断熱材にかつては天然の鉱物繊維であるアスベストが使用されていたが、発がん性が確認されるに至り、現在は各国で使用が禁止されている。その代替として各種人造鉱物繊維(MMMF)が開発され使用されているが、一部に発がん性が懸念されるものがあり、各国それぞれに規制が実施されている。我が国においても2015年11月にリフラクトリーセラミックファイバー(以下、RCF)が特定化学物質障害予防規則(以下、特化則)の特別管理物質となり、使用に制限を受けるようになった。そのため使用に制限のないアルカリアースシリケートウール(以下、AESウール)が各社により開発され当社でも「ファインフレックスBIO*」を上市している。

そこで本稿では、人造鉱物繊維全般について、 国内外における規制の現状について解説する。

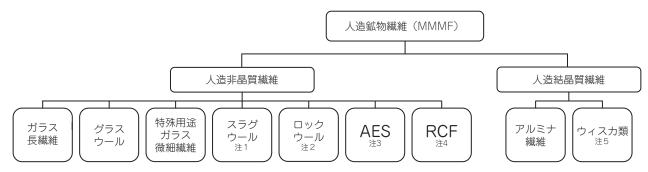
2. 人造鉱物繊維とは

人造鉱物繊維の定義は、考え方によっているいろあるが、**図1**に示すものが人造鉱物繊維といわれている。

3. 人造鉱物繊維の健康影響の因子

繊維状物質の健康影響の基礎になっているのが、アスベスト(石綿)であり、これに対する研究成果により、人造鉱物繊維の発がん性に関与する因子として、次のような3つのDが提案されている。人造鉱物繊維の健康影響を考える上では、以下の3因子を理解することが重要である。①DIMENSION(サイズ、寸法)

呼吸器系に吸入される繊維状物質のサイズは、繊維径が 3μ m未満でアスペクト比(長さ/直径)3以上、長さ 200μ m未満といわれている。このうち、発がん性に関与するサイズとして、直径が 1μ m未満でアスペクト比が5以上と考



注1:日本でいうロックウールのこと 注2:別名ストーンウール, 海外のロックウール 注3:アルカリアースシリケートウール注4:リフラクトリーセラミックファイバー 注5:チタン酸カリウムウィスカ, 炭化ケイ素ウィスカなど

図1 人造鉱物繊維の種類

えられている (スタントンーポッツの仮説)。

②DURABILITY (滞留性, 耐久性)

DURABILITYとは、肺内での滞留性のことである。鉱物繊維が呼吸器系に吸入された場合、肺内(pH7.4、マクロファージの細胞液pH4.5)でほとんど溶けず、そのまま肺内に滞留することにより、なんらかの悪さをするのではないかとも考えられている。一方、肺内で溶けやすい繊維は、健康影響のリスクが低いと考えられている。最近はDURABILITYの代わりにBIOPERSISTENCY(生体耐久性)が、その反対語として、BIOSOLUBILITY(生体溶解性)が使用されることが多い。

③DOSE (量)

上記①,②は人造鉱物繊維の種類ごとで異なる特性であるが、どの人造鉱物繊維にも共通し一番大きく寄与するのは、当然のことながら呼吸器系に吸入される量ということになる。呼吸器系に吸入される量については、製品の形態、取り扱い方にも関係し、かつヒトの防御方法によっても異なってくる。

4. IARC(国際がん研究機関)の発がん 性分類

IARCでは、1987年6月に初めての人造鉱物繊維の発がん性リスク評価をワーキンググループで実施している。当時は人造鉱物繊維の発がん性に関する調査研究が乏しかったが、一部の動物実験で発がん性が認められたことにより、人造鉱物繊維全体について、「グループ2B:ヒトに対する発がん性が疑われる(possibly carcinogenic)」と分類している。

その後、人造鉱物繊維の健康影響の研究が盛んに実施され、多くの疫学的研究、動物実験の結果が報告された。そのため、IARCでは、2001年に再評価を実施している。その結果、グラスウール/スラグウール/ロックウールについては、職業性ばく露による肺がんや悪性中皮腫の発症リスク、また一般の発がんリスクの上昇を示すデータが認められなかったため、それまでの「グループ2B」から、「グループ3:ヒトに対する発がん性が分類できない(not classifiable as to its

carcinogenicity)」に評価が見直されている。各人造鉱物繊維の1988年評価と2002年評価は**表1**のとおりである。

表1 IARCによる各人造鉱物繊維の発がん性評価

	1988年評価	2002年評価
ガラス長繊維	グループ3	グループ3
グラスウール	グループ2B	グループ3
特殊用途ガラス微細繊維	グループ2B	グループ2B
スラグウール	グループ2B	グループ3
ロックウール	グループ2B	グループ3
RCF	グループ2B	グループ2B

なおIARCではAESウールやアルミナ繊維については評価できるデータが少ないため発がん性 分類は行っていない。

5. 国内における人造鉱物繊維の規制状況

5.1 人造鉱物繊維全般に関する規制

労働安全衛生法により、人造鉱物繊維(ガラス長繊維を除く)を1重量%を超えて含有する製品(RCFについては0.1%超)を、譲渡、販売、提供する場合には、製品梱包にラベル表示を実施するとともに、SDS(安全データシート)を譲渡先に発行しなければならない。

例として当社のRCF、AESウール(それぞれの違いについては2ページの表1参照)製品には図2に示すラベルを添付する。

一方,当該製品を使用する事業者は、SDSの内容を使用者に周知徹底させるとともに、使用にあたり化学物質リスクアセスメントを実施し、その結果に基づき、使用者の健康障害を防止する取り組みを実施する必要がある。

また,人造鉱物繊維は,じん肺法,粉じん障害防止規則(粉じん則)において「鉱物」に該当し,次の作業を行う場合はじん肺法,粉じん則の適用を受ける。

- ①鉱物(本製品)を裁断し、彫り、または仕上 げする場所における作業(粉じん則別表1の6号)
- ②鉱物(本製品)を動力により破砕し、粉砕しまたはふるい分ける場所における作業(粉じん則別表1の8号)

二チアス株式会社 工業製品事業本部 東京都中央区八丁場1-6-1 TEL:03-4413-1131

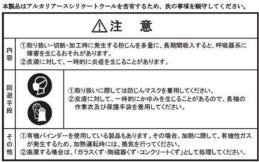
製品取り扱い上の注意事項

(a) RCF 用ラベル

製品取り扱い上の注意事項

製品本来の機能を保持させ、安全にご使用いただくため、次の事項を順守してください。

- ・カタログ、仕様書等に記載の用途や目的以外に使用しないこと。
- ・性能を維持させるため、水濡れに注意し、常温常湿の屋内保管とすること。 ・労働衛生上の注意については、安全データシート(SDS)にて確認すること。



ニチアス株式会社 工業製品事業本部 東京都中央区八丁組1-6-1 TEL:03-4413-1131

(b) AES 用ラベル

図2 人造鉱物繊維のラベル表示例

5.2 RCF に関する規制

RCFは、表1に示すとおり、IARCの発がん性評価が2002年の再評価においても「グループ2B」であったことから、2010年より厚生労働省において「労働者の有害物によるばく露評価ガイドライン」に従い労働者への健康障害リスクの有無を調査してきた。その結果、RCFばく露によるリスクが無視できないものであるとし¹⁾、特化則において管理第2類物質および特別管理物質として、2015年11月より使用方法の規制化がされた。主な規制内容は以下のとおりである²⁾。

a) 局所排気装置の設置, b) 作業主任者の選任, c) 掲示, 作業記録の作成・保存(30年) など特別管理物質としての措置, d) 関係者以外立入禁止の措置, e) 作業環境測定の実施, f) 健康診断の実施, g) 炉等の施工・補修・解体工事など現場作業における作業場所以外への飛散防止のための措置および呼吸用保護具の使用

6. EU における人造鉱物繊維の規制状況

6.1 EU 域内の包装表示・安全データシート (SDS) について

現在,EUにおいて人造鉱物繊維単独に規制化された法規としては,1997年12月に発効されたEU指令97/69/EC「人造非晶質繊維の発がん分類と包装表示」がある。本指令は、アスベスト代替繊維として急速に市場に出回った人造鉱物繊維について、包装表示などで注意喚起を促すためのものであって、使用制限を行うものではない。

本指令は、その後発効されたEU内の包装表示・安全データシート(SDS)全般について記載されているEU規則1272/2008/EC「化学品の分類、表示、包装に関する規則(CLP規則)」に引き継がれている。CLP規則では、人造非晶質繊維を肺内の生体液に対する溶解性により2種類に分類している。表示内容抜粋を表2に示す。な

表2 CLP規則 記載内容抜粋

No	名称	有害性区分	警告文句	表示	注
650-016-00-2	鉱物繊維 ランダム配向性(不規則配向性)の人造ガラス質ケイ酸塩 繊維でNa ₂ O + K ₂ O + CaO + MgO + BaO > 18%のもの	発がん性2	発がんの おそれの 疑い	警告	AQR
650-017-00-8	リフラクトリーセラミックファイバーマイクロファイバーウールランダム配向性(不規則配向性)の人造ガラス質ケイ酸塩繊維で $Na_2O+K_2O+CaO+MgO+BaO \leq 18\%$ のもの	発がん性1B	発がんの おそれ	危険	AR

お,対象はバルク,ブランケットなどで成形品 は対象外である。

参考までに、EUの発がん分類は以下のとおりである。

- 1A ヒトへの発がん性が知られている物質
- 1B ヒトへの発がん性があるとみなされるべき物質で、十分なデータがある
- 2 ヒトへの発がん性の懸念がある物質であるが、データが十分ではない

人造非晶質繊維には、①Note A、②Note Q、 ③Note Rの3種類の注意書きが付与されている。 特に、②Note Q、③Note Rは適用除外の記載で、 ②および③に該当する場合には、表示義務から 除外されることになる。それぞれの意味は以下 のとおりである。

①Note A 名称表示

この注意が付与された物質は、「表示に正しい名称を明示する。」と規定されている。**表2**の上段に示された物質は、『鉱物繊維』(グラスウール、ロックウール、スラグウール)を表示し、下段に示された物質は、『リフラクトリーセラミックファイバー』、『マイクロファイバーウール』を表示する。

②Note Q 生体内溶解性の繊維判定基準

「3. 人造鉱物繊維の健康影響の因子」で前述したが、肺内での滞留性が高いほど健康影響リスクが高くなることがわかっている。EUでは、生体内溶解性が一定基準以下の物質は、健康影響リスクが低いとして、以下の4条件のいずれか一つを満足した物質は、発がん性分類の適用除外となり、表示等の対象物質に該当しなくなる。

- a. 短期吸入ばく露による生体内耐久試験結果 …長さが20 μ m 超の繊維の半減期 (T1/2) が 10日未満のもの
- b. 短期気管内注入による生体内耐久試験結果 …長さが20 μ m超の繊維の半減期 (T1/2) が 40日未満のもの
- c. 適切な腹腔内投与試験で有意な発がん性なし
- d. 的確な長期吸入ばく露試験で発がん性と結びつく病理所見や腫瘍形成なし
- ③Note R 吸入性繊維でないことの判定基準 「3. 人造鉱物繊維の健康影響の因子」で前述

したが、人造鉱物繊維のサイズが健康リスクに大きく関係する。EUでは、「(〔長さ加重幾何平均直径〕 $-2\times$ 〔標準誤差〕) $>6\mu$ m」となる繊維は、吸入されないサイズとして、発がん性分類の適用除外となり、表示等の対象物質に該当しなくなる。なお、長さ加重幾何平均直径の測定方法は、トーマスシュナイダー法による。

現在、EU域内で上市されているAESウールやロックウールは、上記②が適用されるため、発がん性の分類はなく、表示も義務づけられていない。

6.2 REACH 規則関連

REACH規則はEUにおける化学物質使用を管理するために制定された規則で、2007年6月に施行された法律である。人造鉱物繊維のうち、生体内耐久性の高いRCFは、EUの発がん性分類が1B(ヒトへの発がん性があるとみなされるべき物質で、十分なデータがある)のため、2010年1月にREACH規則の認可対象候補物質(SVHC)に選定された。このため、RCF、およびRCFを0.1%以上含有する成形品をEU域内に輸入する場合には、①RCFが含有されることの情報提供、②EU化学品庁への届出が義務付けられた。

さらに、2013年6月にRCFは認可対象物質への格上げが公表され、現在EU化学品庁で審議中である。認可対象物質に決定した場合、認可用途をEU化学品庁に承認されない限り、EU域内でRCFの使用は禁止される(ただし、RCFを含有する成形品は除く)。認可対象物質への決定時期、認可申請の期限、最終的な使用期限などの詳細についてはまだ決定していない。

7. ドイツにおける人造鉱物繊維の規制状況

ドイツでは、アスベスト代替繊維使用による 労働者への健康影響を危惧し、EUよりも早く生 体内耐久性繊維の使用に規制をかけ、生体内溶 解性繊維への切り替えを促進するための法制化 を進めてきた。

2000年6月にドイツ連邦化学品法に基づく化 学品禁止令と危険物令を改正し、地上建造物の 断熱および防音目的で以下の鉱物繊維を含有す る製品は、製造・流通・使用が禁止された³⁾。

- 1. 人造鉱物繊維 (Na, K, Ca, MgおよびBa の酸化物を18%を超えて含有する, 人工的に 製造された無定形ガラス状 (ケイ酸塩) 繊維
- 2. 上記1. の繊維を0.1%を超えて含有する混合物. 製品

なお、ドイツ危険物令では、以下の4条件のうち、いずれか1つを満足するものは、生体内溶解性繊維として規制対象外となる。なお、試験にはWHOファイバー(長さ5 μ m以上の繊維)を用いる。

- 1. 腹腔内投与試験 (IP) で有意な発がん性なし
- 2. 気管内注入試験での半減期40日以下
- 3. 発がん性指数 KI値 (Σ (Na₂O, K₂O, B₂O₃, CaO, MgO, BaO) $-2 \times Al_2O_3$) : 40以上
- 4. 高温使用が意図されるガラス繊維で.
 - a) 1000℃~1200℃の分類においては, 気管内注入試験での半減期65日以下
 - b) 1200℃を超える分類においては, 気管 内注入試験での半減期100日以下

8. 人造鉱物繊維の健康影響を踏まえた規制 状況と今後の繊維製品の開発について

前述したが、人造鉱物繊維の生体への影響は、①サイズ(径、長さ、太さ)、②化学成分、③表面状態(粗さ、表面荷電、電位等)により異なり、特に①、②に起因する生体内での耐久性が大きく影響することが知られている。ドイツをはじめとするEU諸国では、これらの要因を排除した生体に対してより影響の少ない人造鉱物繊維が普及するように、規制のあり方を変更させ、生体溶解性繊維は規制の適用除外となるような措置をとった。これに従いEU域内の人造鉱物繊維メーカー各社は生体溶解性繊維の開発を行い、上市している。

一方、日本国内においては、健康影響リスクの高いと考えられるRCFの規制化が進んでいるものの、リスクが少ないと考えられる生体溶解性繊維の定義などは決められておらず、EU主導で進んでいる。

今後の繊維製品の開発は、国内外の蓄積された研究データをもとに、より健康や環境への影響が少ない繊維の開発が望まれている。一方で、

繊維状物質に限らず化学物質を使用しなければ,製品開発は立ち行かず、使用者においての適切なリスクアセスメントにもとづく健康障害防止措置も重要となる。したがって必要な警告表示の周知など、ユーザーとのコミュニケーションを密接に図っていく必要がある。

9. おわりに

本稿では人造鉱物繊維全般の国内外における 規制の現状について解説した。

今後、当社における新規繊維製品の研究開発では、製造製品のライフサイクルを通したリスクを推定しつつ、より高性能な製品開発を進めるとともに、健康障害防止および環境負荷低減措置など、お客さまと密接にコミュニケーションを図りながら進めていく所存である。

参考文献

- 1) 厚生労働省 化学物質のリスク評価検討委員会 リスク 評価書 No.69 (詳細) リフラクトリーセラミックファ イバー,(2014).
- 2) セラミックファイバー工業会 セラミックファイバー製 品の取扱い 平成28年1月改訂版.
- 3) ドイツ規則 TRGS910 Technical Rules for Hazardous Substances 2014.

筆者紹介



戸塚 優子 技術本部 安全衛生環境部長 環境対策に従事 博士 (工学) ロックウール工業会 環境委員

- ※本稿は繊維状物質研究, vol.2 2015に掲載された「欧州 における繊維状物質規制の動向」に一部加筆, 修正を加 え再構成したものです。
- *「ファインフレックスBIO」はニチアス(株)の登録商標です。

トピックス

先進セラミックス 第124委員会 第150回会議記念講演会で 「ファインフレックスBIO®」をポスター発表

2016年6月13~14日に東京工業大学で先進セラミックス 第124委員会 第150回会議記念講演会が開催されました。本委員会は、独立行政法人日本学術振興会の産学協力総合研究連絡会の一つで、有機、無機、金属など諸分野の研究者の密接な連携の下に、関心の深い多くの企業の技術者と協力し、耐熱・耐食性のみならず機械的、電気・電子的等各種の優れた先進的機能を持つセラミック材料の微構造とプロセスに関する法則性を学問的に研究し、技術的なブレークスルーを図ることを目的としています。

今回の記念講演では口頭発表のほか、産官学から二十数件のポスター発表があり、アカデミックな発表から企業の会社紹介、製品紹介まで幅広く活発な討議が行われました。

この中で弊社は「ファインフレックスBIO®」についてポスター発表を行いました。新しいカテゴリーの無機繊維であるアルカリアースシリケートウールについて、本誌でご紹介した製造技術や特性など多くの質問をいただき、詳しく説明させていただきました。今後も一層の技術開発を進めより良い製品開発に貢献していきます。

[浜松研究所・研究開発部門]

『第17回中国環境博覧会』で「ソルベントクリーン®」出展

2016年5月5~7日,弊社は,上海新国際展覧センターで開催された『第17回 中国環境博覧会』 (IE expo 2016) にて,VOC*1濃縮装置TOMBO™ No.8805-SC「ソルベントクリーン*」*2を出展しました。 中国では,2016年1月から『大気汚染防止法』が改訂され,VOC排出規制が本格的に強化されました。 この動きに伴い,VOC処理技術に対する関心が高まっております。

今回の展示会では、弊社のお客さまでもある多くのVOC処理装置メーカーが出展されておりました。 ニチアスブースには来訪者が途絶えることなく、3日間で約650社の企業様にご来場いただき、大盛況で した。

[工業製品事業本部 環境事業推進室]



弊社出展ブースの様子



「ソルベントクリーン®」

- ※1 VOC: 揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds) の略称で、塗料、印刷インキ、接着剤、洗浄剤、ガソリン、シンナーなどに含まれるトルエン、キシレンなどが代表的な物質 光化学スモッグの原因の一つとされている。
- ※2 ソルベントクリーン:排ガス中に含まれるVOCを濃縮して除去する装置
- *「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。
- *「ファインフレックスBIO」、「ソルベントクリーン」はニチアス㈱の登録商標です。

ニチアス技術時報 2016 No. 3 ニチアス技術時報 2016 No. 3

特別企画

弊社の研究所は 1956 年 (昭和 31 年) 4 月会社設立 60 周年を記念して、それまで各工場に付属していた研 究部門を統合し鶴見工場の敷地内に設けられました。開設当初から我が国で初めての熱間性能試験機や、国内で 数台目というガイガーカウンター X 線回折装置などを擁する総合研究機関となりました。その後も常に研究開 発体制の強化と新鋭機器を導入し、1994年には浜松研究所を新たに開設し、現在に至ります。

弊社の研究開発は基礎研究を担う鶴見, 浜松の両研究所と, 製品の開発や改良, 製品評価などを担う各事業本 部傘下の「テクニカルセンター」で双方が密接な連携のもと進めております。

鶴見研究所



立:1956年4月 設 敷地面積:4,300m²

織:研究開発部門,分析解析室

テクニカルセンター

浜松研究所



立:1994年3月 敷地面積: 20,350m²

織:研究開発部門,CAE室

テクニカルセンター

また, これらを支援する専門分野として分析解析室, CAE 室を設置し, 高度な分析技術やシミュレーションを 通じて開発支援を行っています。

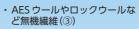
ロックウールをはじめとするロングセラー製品の改良や機能向上に取り組む一方で、最新技術を盛り込んだ 革新的な製品の開発にも着手。基盤である「断つ・保つ」の技術の深化を図り、先進技術へと進化させていくこと。 それがニチアスの研究開発であり、ものづくりへのこだわりといえるでしょう。

研究所

製品開発の土台となる素材の基礎研究

無機・有機材料に関する基盤技術の研究・開発





半導体産業用途をはじめとし た高機能ゴムシール材、ふっ 素樹脂製品など、ハイクオリ ティーな有機複合材(4)~(6)

高度な分析技術や CAE 解析

分析解析技術

研究・開発を支援

CAE 技術



③AESウール







0

④ゴム0リング

テクニカルセンター

各事業本部の製品技術開発拠点

製品開発、改良開発 ・顧客技術対応 ・各種評価試験



メタコート® ヘッドガスケット



ナフロン® チューブ



エネサーモ® PH 配管ヒータ



ロスリム® ボード GH ファインフレックス BIO®

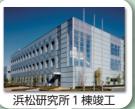
研究所のあゆみ













1997







2007



1956 1959, 1962 1982 1994 開設当初の研究設備 現在の主な研究設備









*®が付された製品名はニチアス(株)の登録商標です。

〈技術レポート〉

熱分解GC/MSによるEPDMの劣化解析

研究開発本部 分析解析室 橋 本 知 美

1. はじめに

エチレンプロピレンゴム(以下、EPDM)は水道水などの配管用シール材に多用されているが、従来から、配管材に起因する銅害や水道水中の残留塩素による劣化が知られている。その劣化原因・解析は電子線マイクロアナライザー(EPMA)による元素分析、赤外分光法(以下、IR)や核磁気共鳴法(NMR)による構造解析^{1)、2)}など種々行われている。本稿では、劣化したEPDMについて熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法(以下、熱分解GC/MS)を適用し、劣化時の構造変化について知見を得たので報告する。

2. 従来の劣化解析

市場から回収したカーボンブラック入り EPDM製シール材を図1に示す。ゴムの劣化には、主鎖や架橋点切断などの分解による軟化劣化や再結合等による硬化劣化がある。この例では温水(60 $^{\circ}$) で長期間使用された結果、EPDMが軟化する軟化劣化を起こしていると考えられる。

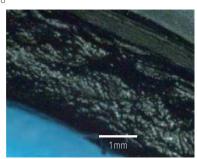


図1 市場回収品

劣化部分についてIR、熱重量分析(TG)、エネルギー分散型X線分析(以下、EDS)により組成分析をしたところ、未使用品と比べて、成分組成は変化していないことが確認された。劣化原因を調べるため、EDSにより劣化部の表面および断面について元素分析を実施した。結果、劣化部表面にCI、表面から約 300μ mの深さまでCuが検出されたため、残留塩素および銅害による劣化であることが推定された。

次に、IRで劣化部分の構造解析を行った。図2にIRスペクトルを示す。従来よりEPDMの主鎖切断をともなう軟化劣化においては、酸化ピーク($C = 0:1720 \text{cm}^{-1}$)や二重結合ピーク($C = 0:1640 \text{cm}^{-1}$)が現れると提唱²⁾されている。しかし、この例においてはそれらピークが不明瞭であり、主鎖切断による軟化劣化ではないことが考えられた。そこで架橋点切断などの架橋部位に関連した構造の変化について調査した。

EPDMでは一般にジエン単位(架橋部位)が微量であるため、その構造および変化をIRで確認す

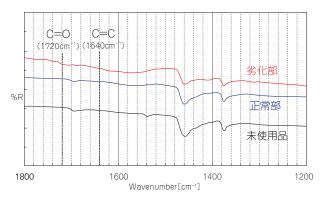


図2 市場回収品のIRスペクトル

ることは困難である。熱分解GC/MSは、通常、高分子の微量構造解析に用いられる分析機器であるが、EPDMの定性分析を実施すると、ジエン単位を検出することができる。EPDMのジエン単位近傍の熱酸化劣化に適用した例³⁾ に基づき、IRで解析できなかった市場回収品のような軟化劣化に対しても、熱分解GC/MSでジエン単位を含めた構造の変化を捉えられる可能性があると考え、検討を行った。

熱分解 GC/MS による劣化した EPDM の分析方法

3.1 熱分解 GC/MS について

熱分解GC/MSは、試料を400℃以上の高温で加熱・分解し、生じた熱分解生成物をGC/MSで分析する手法で、一般に高分子の構造解析に用いられる。ゴムや樹脂の種類の判定(定性)、共重合およびブレンド比(定量)の分析が可能である。ここでは前述の市場回収品のほかに形態の異なる劣化試料を作製し、EPDMの劣化について分析した。

測定に際し、熱分解装置としてキューリーポイントパイロライザーを使用した。これは試料をパイロホイルと呼ばれる磁性をもつ合金に包み、試料管に挿入、高周波をあてることで所定温度まで加熱し熱分解する装置である。加熱は、瞬時に正確な所定温度(Fe/Ni = 40/60のパイロホイル使用では590°C)に達するため、再現性に優れた熱分解法といえる。また、本熱分解装置はGC/MSに直接連結されており、生じた熱分解物をロスなく分析することができる。

用いた測定条件を以下に示す。

〈熱分解部〉

·測 定 装 置:日本分析工業製JHP-5

· 熱分解温度:590°C×5sec

·試 料 量:0.1mg

〈GC/MS部〉

·測定装置: Agilent製6890/

日本電子製Automass Sun

・GCカラム: Ultra Alloy1 $(0.25 \text{mm} \times 30 \text{m})$

・カラム温度:

 50° C (5min) $\rightarrow 300^{\circ}$ C (10min), 10° C/min

3.2 EPDM について

EPDMは**図3**に示すようにエチレン(E)とプロピレン(P)の共重合体に架橋を容易にするジエン単位の第三成分(例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン(以下, ENB))を共重合した構造をもつ。

$$\begin{array}{c|c} & CH_2-CH_2 \\ \hline \\ E \end{array} \begin{array}{c} CH_2-CH \\ \hline \\ E \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \hline \\ E \end{array} \begin{array}{c} CH-CH_3 \\ \hline \\ E \end{array}$$

図3 EPDMの構造

一般的なEPDMの熱分解GC/MSクロマトグラムを図4に示す。エチレンとプロピレンに起因する多数の炭化水素類($C_{3\sim17}$)や数種のENB由来のピークが検出されるが、それぞれの由来は詳細に解析されている 4)。プロピレン(P, C_3)とヘキセン(EEE、 C_6)のピーク面積比からエチレンープロピレン共重合比を求めることや、ENBピーク強度から第三成分含有量の定量(通常%オーダー)も可能である。

劣化したEPDMは、これら熱分解生成物やピーク強度比などに変化が現れると考えた。

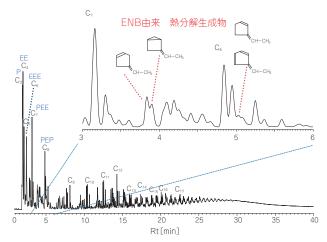


図4 EPDMの熱分解GC/MSクロマトグラム

3.3 EPDM 劣化試料の作製

EPDMの劣化試料は前述の市場回収品に加え、 比較として強制的に劣化させた下記の試料3点を 用いることとした。

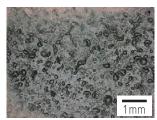
- ①市場回収品:軟化劣化
- ②塩素水浸せき試験品
- ③次亜塩素酸ナトリウム水溶液浸せき試験品

②および③の劣化試料は、水道水の塩素による劣化が顕著となるような模擬試料を得ることを目的として、次のように作製した。

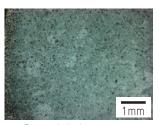
塩素水および次亜塩素酸ナトリウム水溶液各500ppmに①市場回収品と同じ新品EPDMを5日間(120時間),温度60℃で浸漬した。液交換は毎日行い,浸せき後の試料は純水中で超音波洗浄し、常温で減圧下24時間乾燥させた。

3.4 EPDM 劣化試料の外観観察

②塩素水浸せき試験品および③次亜塩素酸ナトリウム水溶液浸せき試験品の表面写真を**図5**に示す。



②塩素水 硬化劣化



③次亜塩素酸ナトリウム 硬化/軟化劣化みられず

図5 浸せき試験品

いずれも①市場回収品(図1)の表面状態とは 異なっていた。②塩素水浸せき試験品の表面に は細かな多数の窪みが生じ、ゴムが硬化(硬化 劣化)していた。③次亜塩素酸ナトリウム水溶 液浸せき試験品では微小の窪みが若干見られた が、明らかな硬化や軟化はみられなかった。

これら3点について熱分解GC/MSによる劣化 分析を行った。

4. 分析結果

4.1 ①市場回収品

軟化した劣化部と外見上劣化していない正常部および未使用品を比較した。得られたGC/MSクロマトグラムを図6に示す。劣化部において、エチレン/プロピレンのピーク(強度比)に変化はほぼなかったが、ENBピークが相対的に減少していた。さらに僅かであるが正常部および未

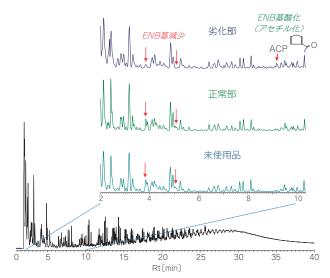


図6 市場回収品の熱分解GC/MSクロマトグラム

使用品にはない5 - アセチル- 1,3 - シクロペンタジエン (ACP) が検出され、ENBの酸化反応も起こっていることが確認できた。これより、ジエン成分側鎖(架橋部位)に関連した酸化・架橋部位の切断が起こり、軟化劣化したと推定される。

4.2 ②塩素水浸せき試験品

硬化劣化した試験後品を試験前品と比較した。 熱分解GC/MSクロマトグラムを図7に示す。試 験後は、塩化水素が大きく検出され、エチレン/ プロピレン単位の炭化水素類のピークは小さく なっていた。さらに、ベンゼン・トルエン・キ シレンといった芳香族化合物が検出された。こ れは塩素化ポリオレフィン系の熱分解GC/MS測

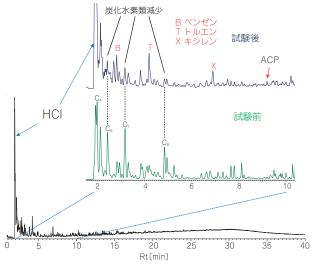


図7 塩素水浸せき試験品 (120時間) の熱分解 GC/MS クロマトグラム

定でみられる塩化水素の脱離とポリエン構造の 形成から環化反応による種々の芳香族化合物を 生成する結果と似ている。これより、EPDM主 鎖の塩素化が示唆され、この塩素化により硬化 劣化したことが推定された。

4.3 ③次亜塩素酸ナトリウム水浸せき試験品

試験後品および試験前品の熱分解GC/MSクロマトグラムを図8に示す。エチレン/プロピレン単位およびENBいずれのピークも変化はみられず①,②のような構造的変化が見られなかった。

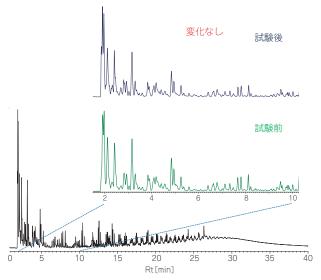


図8 次亜塩素酸ナトリウム水浸せき試験品(120時間)の 熱分解GC/MSクロマトグラム

4.4 まとめ

それぞれ特徴の異なる劣化を示したEPDMに対し熱分解GC/MSを適用し分析した結果,①市場回収品で見られた軟化劣化ではENBに関連した酸化・架橋部位の切断が見られた。②塩素水浸せきで硬化劣化した試験品ではエチレン/プロピレン主鎖の塩素化が示唆された。③次亜塩素酸ナトリウム浸せき品は上記のような構造上の変化が見られず、外観上の変化は別の機構によるものと考えられる。

5. おわりに

熱分解GC/MSをEPDMの劣化の解析に適用した結果、劣化の特徴に準じて構造的な変化をとらえることが出来た。これにより、劣化現象の違いを熱分解GC/MSで把握できる可能性が示唆された。

今後も製品に関する種々の分析要望に対し適 切な分析法の開発を行い、各位にご満足いただ ける分析結果を提供していく所存である。

*本稿は2015年高分子分析討論会にて発表した内容⁵⁾を整理 したものである。

参考文献

- 1) 吉川, 中村, 百武, 小林, 植田, 宮川, 大武: 水道水 残留塩素に侵される EPDM パッキンの劣化メカニズム, 日本ゴム協会誌, 75, pp.75-79 (2002).
- 2) 吉川, 中村, 百武, 小林, 植田, 宮川, 大武: 水道水残 留塩素に侵される EPDM パッキンの劣化メカニズム(その II), 日本ゴム協会誌, 76, pp.19-22 (2003).
- 3) 山田, 奥本, 河村, 大谷, 柘植: FT IR および熱分解 GC/MS による硫黄加硫したエチレン プロピレン ジエンゴム (EPDM) の熱劣化挙動の解析, マテリアルライフ学会誌, 13, pp.190-195 (2001).
- 4) 山田, 奥本, 大谷, 柘植: 熱分解ガスクロマトグラフィー による高分子のキャラクタリゼーション EPDM など への応用 . 日本ゴム協会誌 66. pp.46-56 (1993).
- 5) 笠間, 橋本:第20回高分子分析討論会要旨集P147-148 (2015).

筆者紹介



橋本 知美 研究開発本部 分析解析室 材料分析および分析手法の開発に従事

〈製品紹介〉

耐薬品性・耐熱性・純粋性に優れたふっ素樹脂チューブ 「ナフロン[®] チューブ」

工業製品事業本部 配管・機器部品技術開発部

1. はじめに

ふっ素樹脂は各種プラスチックの中でも、特に耐熱性、低摩擦性、電気絶縁性、耐薬品性、非粘着性、耐候性など数々の優れた特長を有しています。弊社ではふっ素樹脂を原料とした製品をナフロン®製品と呼んでいますが、本稿では前号でご紹介した「ナフロン®素材」に引き続き、チューブ状に成形した製品「ナフロン®チューブ」について特長および種類などをご紹介します。

2. 「ナフロン® チューブ」について

弊社はふっ素樹脂の優れた特性にいち早く注目し、我が国において他社に先駆けてその製品を開発してきました。チューブ状製品に関しては1957年に押出成形機を輸入、翌1958年から生産販売を開始し現在に至っています。このような長年にわたる成形、加工技術の蓄積に基づくクリーンな製造環境、独自の高い成形技術により「ナフロン®チューブ」は製造され、半導体・液晶などのエレクトロニクス分野、医薬・食品分野、ファインケミカルなどをはじめとした各種先端分野から、石油化学・一般工業まで幅広い分野でご使用いただいております。

2.1 「ナフロン®チューブ」の原料

「ナフロン®チューブ」は、用途に応じてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー(FEP)を用いて製造

されております。それぞれの構造と特性を**表1**に示します。

表1 「ナフロン®チューブ」の原料と特性

名称	構造式	特性
PTFE	$\begin{array}{c c} F & F \\ C & C \\ F & F \end{array}$	耐熱性, 耐薬品性, 電気的特性, 非粘 着性, 自己潤滑性 に優れる。
PFA	F F M F ORF	PTFEに匹敵する特性を持ち、かつ複雑な形状でも熱溶融成形ができる。
FEP	$ \begin{array}{c c} F & F \\ C & C \\ F & F \end{array} $ $ \begin{array}{c c} F & F \\ C & C \\ F & CF_3 \end{array} $	PTFEに比べ耐熱性 は若干劣るが,他の 特性は同等で,熱溶 融成形ができる。

2.2 「ナフロン®チューブ」の一般的特長

「ナフロン®チューブ」は、以下の特長を有しています。

①耐薬品性

強酸、強アルカリ、溶剤など、市販のほとんどすべての腐食性流体に侵されません。

②使用温度範囲

-40 $\mathbb C$ から200 $\mathbb C$ (FEP), 260 $\mathbb C$ (PFA, PTFE) までの広範囲な温度領域での使用が可能です。

③非粘着性(低摩擦性)

高い非粘着性を有し、高粘度流体でもほとん ど付着しません。

④純粋性

可塑剤や添加剤などを含みません。また, 使 用流体への不純物の溶出が極めて少量です。

⑤電気絶縁性

優れた絶縁特性をもち、幅広い温度および周波数範囲で安定しています。

6耐候性

耐候性に優れ,経年変化(劣化)がほとんど ありません。

3. 製品概要

「ナフロン®チューブ」には半導体, 医薬・食品, ファインケミカルなどクリーンな環境での使用を目的とし, 充填剤, 可塑剤などの添加剤を含まない純粋なふっ素樹脂チューブと, 電気絶縁性や熱伝導性などを向上するためにふっ素樹脂に充填剤を加えて改良したチューブなど, お客さまの多種多様なニーズに対応するため, 多彩なラインアップを取り揃えています。以下に各製品についてご紹介します。

3.1 「ナフロン®チューブ」

TOMBO™ No.9003「ナフロン®チューブ」(図1) は、充填材、可塑剤などの添加剤を含まない純粋なふっ素樹脂チューブです。PTFE、PFA、 FEP製をラインアップしており、用途に応じてご選択いただけます。



図1 TOMBO[™] No.9003「ナフロン[®] チューブ」

〈特長〉

- ・非粘着性に優れ、汚れやスケールが付着し にくい
- ・高温・高湿での絶縁特性の低下が極めて少ないため、電気絶縁の用途として最適
- ・耐候性に優れている

3.2 「ナフロン ® PFA-HG チューブ |

TOMBO™ No.9003-PFA-HG「ナフロン® PFA-HG チューブ」(図2) は、溶出ふっ化物イオンの少 ない原料を用い、かつPFAの高次構造(球晶の 微小化)をコントロールすることにより、チュー ブ内面の平滑化を可能にしたPFAチューブです。

ウルトラクリーン化を要求される半導体・液 晶産業分野での用途に最適です。

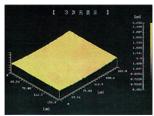


図2 TOMBO[™] No.9003-PFA-HG 「ナフロン® PFA-HGチューブ」

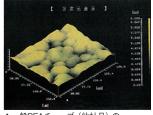
本品は、従来のPFA製チューブの性能に加え、 以下の特長があります。

〈特長〉

- ・チューブ内表面が平滑 (Rt=0.2 μm **図3**)
- ・パーティクルや薬液の滞留低減
- ・クリーンアップ(洗浄時間)の低減
- ・チューブ内の表面積減少による薬液浸透量 の低減
- ・透明性の向上(図4)
- ・絶縁耐力の向上
- ・溶出ふっ化物イオンの低減
- ・応力環境下での耐ストレスクラック性向上 (ex.硫酸過水,発煙硫酸)



▲ナフロンPFA-HGチューブの 内表面イメージ図



▲一般PFAチューブ(他社品)の 内表面イメージ図

図3 チューブ内表面のイメージ

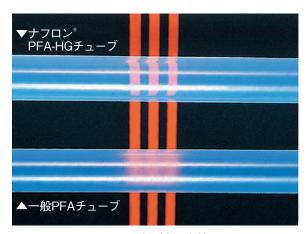


図4 透明性の比較

3.3 「ナフロン® PFA-SG チューブ」

TOMBO™ No.9003-PFA-SG「ナフロン® PFA-SG チューブ」(図5)は、「ナフロン® PFA-HGチュー ブ」の特長を備えつつ、PFAの分子構造を変え たことにより、さらに薬液・ガスの透過量を低 減させたチューブです。半導体・液晶製造工程 において、透過・浸透性の高い薬液(塩酸、ふっ 酸、硝酸、オゾン、アンモニア過水、アミン系 薬液、ふっ素系界面活性剤など)や高温プロセ スでの透過ガス低減による逆浸透や雰囲気中の ケミカル汚染低減に効果が期待されます。



図5 TOMBO[™] No.9003-PFA-SG 「ナフロン® PFA-SGチューブ」

〈特長〉

・薬液の透過量が少ない(図6)

一般PFAチューブに比べて約50%の透過量である「ナフロン®PFA-HGチューブ」に対して、さらに約60%(塩酸、窒素、酸素で測定)に低減

- ・ふっ化物イオンの溶出が少ない
- ・チューブ内表面が平滑(「ナフロン® PFA-HG チューブ」と同等)

単位: (10⁻²µg/cm²)

試験期間	PFA-SGチューブ	PFA-HGチューブ	透過量比
7日	4.47	7.17	62%
14日	8.86	13.8	64%
30日	17.7	27.2	65%
			測定機関:ニチアス

分析方法:

Itのシートを用いて、下図のような試験装置を組立て、中央の直管に35%塩酸を入れ、両端の直管にクリーンエアーを封入し、ヒーターで70℃に保持する。

7、14、30日後にそれぞれ、封入したエアーを純水中に捕集し、Cl濃度をイオンクロマトグラフィにて測定して、累積塩化水素透過量を算出します。

- ※上記数値は実測値であり規格値ではありません。
- ※透過量比は、PFA-SGチューブ/PFA-HGチューブ透過量の比率を示します。

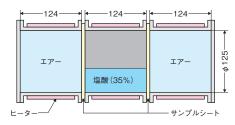


図6 塩酸透過試験測定結果

3.4 「ナフロン ® PFA-NE チューブ」

TOMBO™ No.9003-NE「ナフロン® PFA-NEチューブ」(図7)は、「ナフロン® PFA-HGチューブ」の外表面部にストライプ状導電性 PFA部を備えたチューブです。従来、PFAチューブに導電性被覆材を巻いて使用していたチューブの作業性

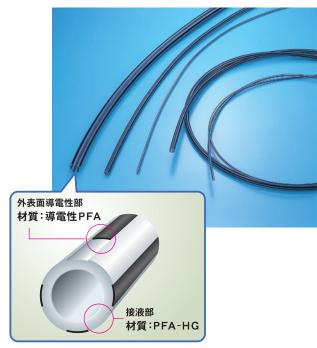


図7 TOMBO[™] No.9003-NE「ナフロン® PFA-NEチューブ」

改善と、安全性向上を目的に開発されたチューブです。導電性PFA部の遮蔽効果により、可燃性ガス雰囲気中からチューブ外表面への火花放電による火災事故防止に最適です。

〈特長〉

- ○導電性PFA部の遮蔽効果により
 - ・着火危険に結びつくような火花放電を防止
 - ・電気絶縁雰囲気中からの放電によるチュー ブ絶縁破壊を防止
- ○接液部は「ナフロン® PFA-HGチューブ」であるため
 - ・液体中へのふっ化物イオンの溶出が少ない
 - ・薬液の透過、滞留が少ない
 - ・PFAと同じ耐薬品性・耐熱性・強度を備える

3.5 「ナフロン ® PFA-AS チューブ」

TOMBO™ No.9003-PFA-AS「ナフロン® PFA-AS チューブ」(図8) は、「ナフロン® PFA-HGチューブ」の内・外層にストライプ状導電性 PFA 部を備えたチューブです。有機溶剤、燃料、冷媒、粉体、蒸気などの移送によるチューブの絶縁破壊を防止でき、かつ内部流体が見えるチューブです。ふっ素樹脂は絶縁性が高いため、用途によっては稀に絶縁破壊による漏れ不具合が発生することがあり、この対策として開発されたチューブです。



図8 TOMBO[™] No.9003-PFA-AS 「ナフロン[®] PFA-ASチューブ」

〈特長〉

- ・PFAチューブと同等の耐薬品性、耐熱性、 耐候性を備える
- ・帯電防止機能を備えており、流体との摩擦帯 電によるチューブ絶縁破壊を防止
- ・内部流体が見える

3.6 「ナフロン® PFA-HT チューブ」

TOMBO™ No.9003-PFA-HT「ナフロン® PFA-HT チューブ」(図9) は、PFA樹脂に特殊充填材を添加した原料を用いて、押出成形された熱伝導性を向上したチューブです。PFAチューブの耐熱性、耐薬品性を備えつつ、表2のように熱伝導率が通常のPFAチューブより優れるチューブです。熱伝導を要求される熱交換器用チューブの用途に適しています。

表2 熱伝導率の比較(20℃)

	熱伝導率(W/m・K)
PFA-HTチューブ	0.8
通常のPFA チューブ	0.2



図9 TOMBO™ No.9003-PFA-HT 「ナフロン® PFA-HTチューブ」

〈特長〉

- ・熱伝導特性に優れる
- ・PFAチューブと同等の耐薬品性、耐熱性、 耐候性を備える

3.7 「ナフロン® BT チューブ」

TOMBO™ No.9003-BT「ナフロン® BTチューブ」 (図10) は、PTFEチューブの一種で、従来の PTFEチューブに比べて柔軟性、透明性に優れた

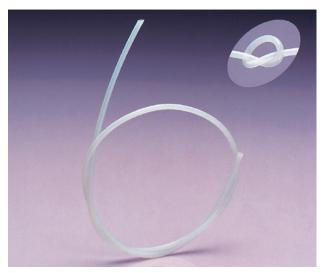


図10 TOMBO[™] No.9003-BT 「ナフロン®BTチューブ」

製品です。曲げやすく、座屈しにくいため狭い スペースの配管用に適しています。

〈特長〉

- ・曲げやすく、小さい曲げ半径でも座屈しにくい
- ・通常のPTFEチューブと比較し、透明性がある

3.8 加工チューブ

ロールなどにかぶせ加熱収縮させることでロールに耐薬品性、非粘着性、電気絶縁性を付与することが可能なTOMBO $^{\text{M}}$ No.9051「ナフロン $^{\circ}$ FEPシュリンカブルチューブ」(図11) や、柔軟性に富み、曲げ半径が小さく、低摩擦性、非粘着性に優れたTOMBO $^{\text{M}}$ No.9003-RPL「ナフロン $^{\circ}$ RPLチューブ」(図12) など「ナフロン $^{\circ}$ チューブ」の特長を活かしてお客様のニーズに



図11 TOMBO[™] No.9051「ナフロン[®] FEP シュリンカブルチューブ」



図12 TOMBO[™] No.9003-RPL「ナフロン® RPLチューブ」

対応した加工品があります。ご希望の加工がご ざいましたらお問い合わせください。

4. 「ナフロン®チューブ」の品質管理

「ナフロン®チューブ」は前述のとおり、さまざまな用途で用いられており、特に半導体・液晶産業分野や医療分野など高度なクリーン化を要求される場面において厳格な品質管理が要求されます。

弊社では、材料選定に始まり、製造環境から の汚染制御、製造条件、製品の検査、保管・輸 送に細心の注意を払ってお客さまの信頼に応え られるように品質の管理を行っております。

このような管理の一例として「ナフロン® PFA-HGチューブ」の内面溶出金属の分析をご紹介します。

弊社では超微量金属測定技術を有し、半導体・液晶産業分野において要求される高度なクリーン化要求に対応しています。これは極微量の金属汚染でも半導体デバイスの電気的特性に悪影響を与えるためです。

図13に「ナフロン®PFA-HGチューブ」と他社製PFAチューブの内面から溶出する金属の測定結果を示します。測定は内径:6.35mm,外径:9.52mm,長さ:約50cmの各社PFAチューブに3.6%塩酸をいれ,室温で20時間静置する方法で繰り返し4回溶出を行い,10日間(1日×3回+7日,溶出液は毎回入れ替え)での減衰挙動を確認した結果です。

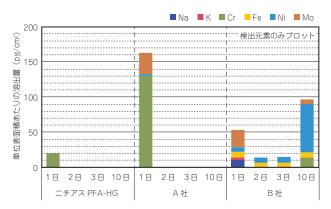


図13 各社PFAチューブ内面の溶出金属の分析結果

図に示すように溶出1回目の総溶出量でPFA-HG<B社<A社でした。溶出2回目以降.「ナフ ロン® PFA-HGチューブ | とA社は、いずれの元 素も定量下限以下となりましたが、B社はFe. Ni等が検出され続けました。これら金属が表面 のみに付着している場合, 一度目の洗浄で速や かに減衰しますが、チューブに内在していると 溶出され続けると考えられます。したがって内 在する汚染を制御することが重要と考えられま す。なお、本分析技術を含む弊社のふっ素樹脂 におけるクリーン化技術についてはニチアス技 術時報2015年1号,2号にて詳しくご紹介してお りますので併せてご参照ください。

5. おわりに

本稿では、弊社の「ナフロン®チューブ」につ いてご紹介させていただきました。

今後とも、お客様のニーズに対応し、より使 いやすい製品とすべく、新たな技術・品質向上 を目指していく所存です。本製品に対するお問 い合わせは工業製品事業本部 配管・機器部品 技術開発部までお願いいたします。

- *「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。
- *「ナフロン」はニチアス(株)の登録商標です。



TOMBO™ No.9948 ナフロン PFA理化学容

- ●強酸、強アルカリ、溶剤など、市販のほとんどすべての薬液に侵されません。 (カタログ「ふっ素樹脂耐薬品性」をご参照ください。)
- ●使用薬液への不純物の溶出が極めて微量です。
- ●ガラス製に比べて、衝撃に強く落としても割れにくいです。
- 透明なので、液体の量が容易に確認できます。
- ●ボトルは中栓付なのでシール性に優れます。
- ●製品に製造年月を示したデートマークにより、ロットの追跡を容易にしています。
- ●20mL~10Lまでの豊富なラインアップを用意しています。

シール材 **Q&A** 第4回



ガスが漏れやすいのはなぜですか?



ガスケットはボルトなどを使って締め付けることによって,ガスケット自身が圧縮されて フランジ面にある小さな凹凸に馴染むと同時に,ガスケット内部にある小さな隙間をふさぐ 事によって、シール機能を発揮している。

よって流体の漏れを断つ(シール)には、十分な締め付け力を与える事が重要であるが、その流体の 状態がガスケットのシール性能に与える影響も大きい。特に流体が窒素や空気など気体(ガス)の場合、 水や油など液体の状態に比べて漏れやすい。その理由として、流体の分子の大きさや粘度の違いがあげ られる。

1. 分子の大きさ

流体の種類によって分子の大きさもさまざまであり、漏れに対して大きな影響を与える。ガス系流体は、液体系流体に比べて分子が小さく、**図1**に示した概略図のように、フランジ面やガスケット内部の隙間(漏れ経路)を締め付け力によって小さくしても、その漏れ経路よりも小さい分子のガスは、通り抜けるので漏れてしまう。

しかし、漏れの経路よりも大きい分子の液体は、その経路を通り抜ける事が出来ないので、小さな隙間があっても漏れずにシール出来る。

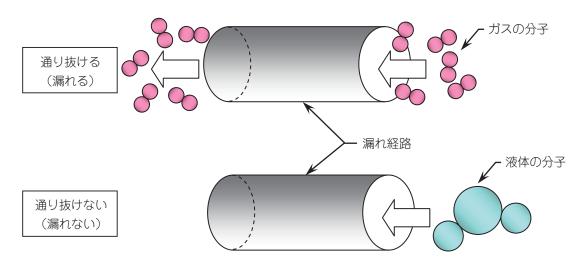


図1 漏れ経路と分子の大きさ比較

2. 粘度の違い

表1に示すように流体の種類によって粘性係数はさまざまであり、その粘性の違いも漏れに大きな影響を与えている。

ガス系流体は、液体系流体に比べて粘性係数が小さく(粘度が低い)同じ大きさの漏れ経路であっても、ガスは抵抗が小さく低い圧力で素早く隙間を通り抜けるため漏れやすい(漏れる速度も速く、漏れ量も多い)。これに対して液体は粘性係数がガスの100倍程度と粘度が高いため、隙間を通り抜ける際の抵抗が大きくガスに比べると通り抜けるためには高い圧力が必要となり漏れにくい(漏れる速度も遅く、漏れ量も少ない)。また同じガスでも粘性係数の小さい水素などは、さらに漏れやすいので注意が必要である。

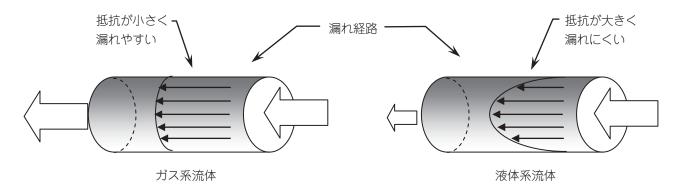


図2 流体の粘度と抵抗

物質	温度(℃)	粘性係数(P)
水素	0	84.2 × 10 ⁻⁶
ヘリウム	0	186×10 ⁻⁶
窒素	0	167 × 10⁻6
酸素	0	181 × 10 ⁻⁶
水 (液体)	20	10.1×10^{-3}
エチルアルコール	20	12.0×10^{-3}
水銀	20	15.5×10^{-3}
グリセリン	20	10.69

表1 気体および液体の粘性係数1)

以上の理由から、ガス系流体は液体系流体に比べて漏れやすい流体であるのでガスケットの選定や設計、施工には十分注意する必要がある。

特に「ジョイントシートガスケット」や「膨張黒鉛シートガスケット」は、その構造上内部に空隙が 多く存在するので選定に配慮が必要である。

なお、日本の石油精製・石油化学などのプラントでは、建設やメンテナンスをした場合にフランジ部 分からの漏れの有無を確認するために、窒素などのガスによる気密試験を行っている。

その際は実際の流体が液体であっても気密試験に合格するためには、ガス系流体をシールするのに必要な力で締め付けたり、ガスケットペーストなどの補助材を塗布して施工するなどの注意が必要である。

参考文献

- 1) 物理学大辞典第2版, p1184 (平成11年)より
- *本稿は、月刊トライボロジー誌(2014年7月号)に掲載された記事に一部加筆修正を加えたものです。

ガスケットNAVI™をリニューアル

弊社は、2013年12月に公開した工業用ガスケットの選定や施工を支援するアプリケーション「ガスケット NAVI™」を、2016年5月よりさらに使いやすくリニューアルしました。

「ガスケットNAVI™」は、パソコン、スマートフォンから事務所や現場など、場所や使用環境を問わず、 手軽に検索・閲覧のできるアプリケーションです。

今回のリニューアルでは、新たに産業分野や製品番号、構成材料などから も推奨製品を調べることができるように検索機能が強化されました。 最適なガスケットの選定と、締付け力の計算などの作業の大幅な効率化 に「ガスケットNAVI™」をぜひご活用ください。

谏政解決! ガスケット 専門ポータル サイトが更に 使いやすく!

Renewal リニューアル!





パソコンからご利用の場合

ニチアスのホームページ上から ガスケットNAVIのバナーをクリック ガスケットNAVIページが立ち上がります。

ガスケット NAVI

スマートフォン・タブレットからご利用の場合

- ●iPhone・iPad をご利用の方はApp Storeから
- Android をご利用の方はGoogle playから



ベ ニチアス ガスケット NAVI™

ご愛用者にはより使いやすく、 新しくご使用になる方には、驚きの機能を搭載した 革新的なガスケットポータルサイトです。

ガスケットNAVIでの主な機能

■お勧めガスケットナビ

従来の検索機能「使用条件から調べる」、 **Point** 「他社品から調べる」を改良し さらにご利用いただきやすくなりました。 加えて「産業分野から調べる」、「製品番号から調べる」 ことができるようになり、弊社推奨製品を色々なアプローチで 調べることができます。

■エンジニアリングツール

ガスケットの締付トルク計算、単位換算、 寸法表検索が簡単にできるツールを 揃えています。

• FAQ

よくあるご質問をまとめていますので 困った時は、まずここからご覧ください。

●寸法表·技術資料

ガスケット・フランジ・ボルトの寸法表、 取扱説明書、カタログ、各種技術資料を PDFで閲覧できます。

●タイムリーなお知らせ

最新情報をプッシュ機能でタイムリーに お知らせします。



検索画面の一例

ニチアス株式会社

http://www.nichias.co.jp/

「ガスケットNAVⅠ™」に関するお問い合わせ先:**工業製品事業本部 03-4413-1134**

http://www.nichias.co.jp/

【東日本地区】

札幌支店 TEL (011) 261-3506 苫小牧営業所 TEL (0144) 38-7550 仙台支店 TEL (022) 374-7141 福島営業所 TEL (0246) 38-6173 日立営業所 TEL (0294) 22-4321 鹿島支店 TEL (0479) 46-1313 宇都宮営業所 TEL (028) 610-2820 前橋営業所 TEL (027) 224-3809 千葉支店 TEL (0436) 21-6341 東京支社 TEL (03) 4413-1191 横浜支店 TEL (045) 508-2531 新潟営業所 TEL (025) 247-7710 山梨営業所 TEL (055) 260-6780

【中部地区】

富山営業所 TEL (076) 424-2688 若狭支店 TEL (0770) 24-2474 静岡支店 TEL (054) 283-7321 浜松営業所 TEL (053) 450-2200 名古屋支社 TEL (052) 611-9200 豊田支店 TEL (0565) 28-0519 四日市支店 TEL (059) 347-6230

【西日本地区】

京滋支店 TEL (0749) 26-0618 大阪支社 TEL (06) 6252-1371 堺営業所 TEL (072) 225-5801 神戸営業所 TEL (078) 381-6001 姫路支店 TEL (0792)89-3241 岡山支店 TEL (086) 424-8011 広島支店 TEL (082) 506-2202 宇部営業所 TEL (0836)21-0111 徳山支店 TEL (0834)31-4411 四国営業所 TEL (0897) 34-6111 北九州営業所 TEL (093) 621-8820 九州支社 TEL (092) 739-3639 長崎支店 (095) 801-8722 熊本支店 (096) 292-4035 大分営業所 TEL (097) 551-0237 鹿児島営業所 TEL (099) 257-8769

本 社 〒104-8555 東京都中央区八丁堀1-6-1

・基幹産業事業本部	TEL (03) 4413-1121
工事事業部	TEL (03) 4413-1124
基幹製品事業部	TEL (03) 4413-1123
プラント営業部	TEL (03) 4413-1126
・工業製品事業本部	TEL (03) 4413-1131
海外営業部	TEL (03) 4413-1132
・高機能製品事業本部	TEL (03)4413-1141
・自動車部品事業本部	TEL (03) 4413-1151
海外営業課	TEL (03) 4413-1155
• 建材事業本部	TEL (03)4413-1161

研究所

・浜松・鶴見

工場

・鶴見・・王寺・羽島・袋井・結城

海外拠点

- ・インドネシア ・マレーシア ・シンガポール ・ベトナム
- ・タイ ・中国 ・インド ・イギリス ・チェコ ・カタール
- ・メキシコ