

第1節 有機過酸化物の分解・火災事故の推移および重合開始剤用途における事故原因とその防止対策

日本有機過酸化物工業会 押部 義宏

はじめに

有機過酸化物（以下、POと略記する）は、ポリ塩化ビニルやポリスチレンをはじめとするビニル樹脂の重合開始剤、不飽和ポリエステル（以下、UPと略記する）の硬化剤、合成ゴムの架橋剤などラジカル反応を利用する用途で幅広く用いられる有用な化学物質である。いずれの用途でもPOが熱や還元性物質によって容易に分解して遊離ラジカルを生成するという特性が利用されている。一方で、その分解のしやすさから、取扱いには十分な注意が求められる危険な物質であり、POメーカーをはじめとする様々な立場から、分解、爆発、火災などの事故防止のための安全啓発活動が展開されている。しかしながら、PO事故は必ずしも減少しておらず、さらに継続的な注意喚起が必要である。

2000年半ばまでに発生したPO事故の状況と原因、事故防止対策は幅、水田らにより報告されているが¹⁻⁷⁾、それ以降のPO事故に関しては体系的な報告がなされていない。このため、本稿では、消防庁の「危険物に係る事故事例」をはじめとする公開資料⁸⁻¹⁶⁾から確認された主に1986年から2017年までの約30年間におけるPOの分解・火災事故事例を集約してあらためて解析した結果を報告する。PO事故再発防止の一助とするために、まず、どの段階でPO事故が発生し、なぜそれらの事故が発生したかについて、PO分解・火災事故全般事例を基にその推移、事故原因とPO特性の関係から説明し、次いで、多種POが使用され取扱い量も多く、本報告の主題であるビニル樹脂の重合開始剤用途における事故状況、事故原因と防止対策について報告する。

1. PO分解・火災事故の推移

公開資料⁸⁻¹⁶⁾より、1986年から2017年の約30年間で64件のPOの分解・火災事故が確認されている。事故発生時期を「約10年毎の3期」に分け、事故発生段階をPOの活用サイクルである「製造、輸送、使用」に区分して、64件の事故推移を表1に示す。なお、64件の事故の概要（発生年月、事故が発生したPO種類、事故が発生した工程・用途・状況、人的被害、主原因、直接原因）を末尾「別表」に一覧している。PO事故は各期とも約20件発生しており、減少していない。PO分解・火災事故64件の内訳は、製造段階：14件、輸送段階：1件、使用段階：49件で、使用段階の事故が高比率を占めていることがわかる。

製造段階では、製造中・作業中が9件と最も多く、これらの事例には、1990年5月に発生し、死亡9名、負傷17名という甚大な人的被害を伴った「ベンゾイルパーオキサイド（以下、BPOと略記する）の小分け作業中の爆発・火災」（別表、事例No.1-3）という痛ましい事故が含まれる。生成物自体が衝撃、熱、異物、衝撃等の外的因子に不安定であることに加え、原料化合物や副資材にも危険物質が使用されることから、POメーカー各社はいかに製法上、貯蔵・保管上の安全対策を確立するかに注力している。製造段階の事故は減少傾向を示しており、POメーカー各社による対策の成果が反映されている。

輸送中の事故は、海上輸送中に1件発生しているが、1993年の事故以降は確認されていない。UNモデル規則をはじめとする危険物輸送国際規則、危険物輸送に関わる各種国内法・規則が遵守され、事故防止につながっているものと考えられる。

使用段階の事故は3段階の中で最も多い。その中でPOの用途別に区分した内訳をみると、重合開始剤：9件、硬化剤：35件、架橋剤：2件となる。硬化剤用途の事故が各期とも高比率にあり件数が増加傾向を示していること、重合開始剤用途の事故は硬化剤に比べると少ないものの各期3件と一定の件数が発生していること、架橋剤用途事故は全期で2件に留まること、が明らかである。硬化剤用途の事故は、「別表」に示したようにメチルエチルケトンパーオキサイド（以下、MEKPOと略記する）によるものが大半である。著者らの別報告でも示したように¹⁹⁾、MEKPOは用途

上の理由から、少量の取扱いとなる一方で取扱い者（ユーザー）が多いことを特徴としているが、MEKPOの特性や適正な使用方法が十分には理解されないままに取扱われる事例があるためと考えられる。重合開始剤用途では、硬化剤用途よりも多種類のPOが使用され、その量も3用途の中で最大である。一定数の事故は発生しているものの相対的には件数が少なく、本用途でPO特性の理解と安全対策が進んでいることを裏付けていると理解される。但し、本用途におけるPO貯蔵・保管時、ビニル樹脂製造時ともにPO取扱い量が多いため、万が一の事故発生時には大きな被害を伴うリスクを持つことから、PO特性理解と安全対策をさらに進化・深堀させることが求められる。また、架橋剤用途のPO事故は2件に留まる。3用途で最も件数が少ないので、安全対策が行き届いていることに加え、利用されるPOが熱や異物に比較的安定なジアルキルパーオキサイドである場合が多く、用途における使用量が相対的に少ないと起因すると考えられる。

表1 PO分解・火災事故の推移（発生段階・工程・用途別件数）

事故発生段階の区分	事故が発生した工程・用途	1期（1986～1995）		2期（1996～2005）		3期（2006～2017）		全期（1986～2017）	
		件数	比率（%）	件数	比率（%）	件数	比率（%）	件数	比率（%）
製造	製造中・作業中	5	71	2	40	2	100	9	64
	停止・休止中	2	29	0	0	0	0	2	14
	貯蔵・保管中	0	0	2	40	0	0	2	14
	その他	0	0	1	20	0	0	1	7
	小計	7	100	5	100	2	100	14	100
輸送	陸上輸送中	0		0		0		0	
	海上輸送中	1		0		0		1	
	小計	0		0		0		1	
使用	重合開始剤	3	20	3	19	3	17	9	18
	硬化剤	10	67	12	75	13	72	35	71
	架橋剤	1	7	0	0	1	6	2	4
	その他	1	7	1	6	1	6	3	6
	小計	15	100	16	100	18	100	49	100
合計		22		21		20		64	

2. PO分解・火災事故の原因とPO特性との関係

64件のPO分解・火災事故の主原因、直接原因を、発生段階別、工程・用途別に区分して表2、3に示す。製造、使用段階の主原因は、大半が各公開資料⁸⁻¹⁶⁾の中に示されており、日本有機過酸化物工業会で判断した一部を除いてそのまま引用している。直接原因は、PO特性との関係を明確化するために、公開資料による判断に沿いつつ表現を変更している場合がある。輸送段階の事故については、主原因、直接原因とも特定されていないため、説明を省略する。また、国内POメーカー各社（日油、化薬ヌーリオン（旧化薬アクゾ）、アルケマ吉富、川口薬品）によるPOカタログ・技術資料と松山らの報告¹⁸⁾を参考としてまとめたPO分類とその特性概要、主な用途を表4に示す。

表2から示される通り、PO分解・火災事故の主原因は、製造段階、使用段階とともに物的要因に基づくものが少なく、不作為や確認不十分、（維持）管理不十分など人的要因によるものが大半を占めている。分解・火災事故を誘発し得るPO特性が十分には理解されていない、あるいは、それまでトラブルなしで推移してきた実績への慣れ等が事故発生時には存在したことにより、PO特性のポイントを押さえた安全対策が不完全であったり、予期しないトラブルが発生した際の対応力が不足した状況が伺える。

PO分解・火災事故の直接原因は、1) 過熱による分解促進、2) 異物混入・接触、3) 反応促進剤混入・接触、4) 重合性化合物との接触・混合、同化合物との混合放置、5) 摩擦・衝撃、6) 静電気火花、7) 摩擦・電気・溶接火花、に類別される（表3）。6)と7)は化学物質全般にも共通するが、1)～5)は、基本的には、表4に示したようにPO

表2 PO分解・火災事故の主原因（発生段階・工程・用途別件数／全期）

事故発生段階の区分	事故が発生した工程・用途	事故発生件数						
		物的要因			人的要因			その他 (不明・調査中)
		腐食 疲労等 劣化	施行不良	設計不良	誤操作	不作為 確認・監視 不十分	(維持) 管理 不十分	
製造	製造中・作業中	1				2	5	1
	停止・休止中					2		
	貯蔵・保管中						2	
	その他						1	
輸送	陸上輸送中							
	海上輸送中							1
使用	重合開始剤	1		1		3	1	3
	硬化剤		1		3	7	21	3
	架橋剤					1	1	
	その他					1	2	
合 計		2	1	1	3	16	33	8 (13%)
4 (6%)				52 (81%)				

表3 PO分解・火災事故の直接原因（発生段階・工程・用途別件数／全期）

事故発生段階の区分	事故が発生した工程・用途	事故発生件数						
		過熱による 分解促進	異物 混入・接触	反応 促進剤 混入・接触	重合性 化合物との 混合・接触 同 混合放置	摩擦・ 衝撃	静電気 火花	摩擦・電気 ・溶接火花
製造	製造中・作業中	2	4			1	1	1
	停止・休止中	1	1					
	貯蔵・保管中	1	1					
	その他						1	
輸送	陸上輸送中							
	海上輸送中							1
使用	重合開始剤	4			1		2	1
	硬化剤	4	5	7	17			2
	架橋剤	2						
	その他				1			2
合 計		14	11	7	19	1	3	4
		22%	17%	11%	30%	2%	5%	6%
								8%

種類（化学構造）に依存して程度に差異はあるものの、化学的感度としてラジカル重合性および還元性化合物との反応性が高く、熱、酸、アルカリに不安定で、物理的感度として摩衝や撲撃に対する感度が高いというPO特性に起因している。

製造段階では、2) の異物混入・接触を直接原因とする事故が最も多く、1) の過熱による分解促進が続いている。直接原因が4)～6)である事故はそれぞれ1件で、3)と4)の事故事例はない。異物混入・接触には、装置の腐食疲労や容器の不備で発生した鉄サビの混入（別表、事例No.1-4, 1-13）、製造で使用される酸やアルカリのPO中の残留（同、No.1-1, 1-7, 1-10）、当該POの製法上の理由から生成した爆発性化合物の混合・蓄積（同、No.1-2）がある。表4に示したケトンパーオキサイドの還元性異物に対する高反応性、パーオキシケタールの酸に対する不安定性、ジアシルパーオキサイドのアルカリに対する不安定性がこれらの事故を引き起こしている。過熱による分解促進

表4 PO分類と特性概要および主な用途

 PO 還元剤 (例えば Fe^{2+} や Co^{2+}) フリーラジカル		<ul style="list-style-type: none"> ● PO: 分子内に過酸化結合 ($-O-O-$) を有する有機化合物で、分解して反応性に富む遊離ラジカルを発生する ● 遊離ラジカルを発生するという特性により、ビニル樹脂のラジカル重合開始剤、不飽和ポリエチレンの硬化剤、合成ゴムの架橋剤等の機能を発揮する 	
PO種類 化学構造	代表例	特性概要	主な用途
全PO共通		<ul style="list-style-type: none"> ・ラジカル重合性化合物との反応性が非常に高い 10時間半減期温度^a (以下、T_{10}と略記する) が低いPOほど分解速度が速く、より低い温度領域で発熱・蓄熱を伴うラジカル反応を開始する 	
ケトンパーオキサイド $\text{HO}-\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{R}' \end{array}\right]_n \text{OH}, \text{etc.}$	<ul style="list-style-type: none"> ● メチルエチルケトンパーオキサイド (MEKPO) ● シクロヘキサンパーオキサイド 	<ul style="list-style-type: none"> ・POの中では熱的には安定な化合物の部類に属する ラジカル反応には、通常、促進剤 (還元剤) を併用する ・還元剤 (促進剤)、還元性異物との反応性が非常に高い ・MEKPOは引火点 (50°C)、発火点 (200°C) が低い 	不飽和ポリエチレン用常温硬化剤
パーオキシケタール $\text{OOR}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}'}{\text{C}}}-\text{R}''-\text{OOR}$	<ul style="list-style-type: none"> ● 1,1-ジ (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン ● 2,2-ジ (t-ブチルパーオキシ) ブタン 	<ul style="list-style-type: none"> ・T_{10} (80 ~ 100°C), 自己促進分解温度^b (50 ~ 80°C, 以下, SADTと略記する) とともに比較的高く、POの中では熱的に安定な化合物に属する ・酸に対して不安定、アルカリ、還元性化合物に対してはPOの中では安定な化合物に属する 	重合開始剤 不飽和ポリエチレン用硬化剤 合成ゴム用架橋剤
ハイドロパーオキサイド $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	<ul style="list-style-type: none"> ● t-ブチルハイドロパーオキサイド ● t-ヘキシリハイドロパーオキサイド 	<ul style="list-style-type: none"> ・POの中では熱的に最も安定で、T_{10} は 120°C以上であるラジカル反応は高温で行うか、還元剤を併用する場合が多い ・酸に対して不安定で、還元性化合物との反応性が高い 	重合開始剤 乳化重合用開始剤 PO合成用原料
ジアルキルパーオキサイド $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$	<ul style="list-style-type: none"> ● ジクミルパーオキサイド (DCP) ● ジ-t-ブチルパーオキサイド ● 1,3-ビス (t-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン 	<ul style="list-style-type: none"> ・T_{10} (80 ~ 100°C), SADT (80°C以上) とともに比較的高く、POの中ではハイドロパーオキサイドに次いで安定である ・酸、アルカリ、還元性化合物に対し、POの中では安定な化合物に属する ・ジ-t-ブチルパーオキサイドは、引火点 (0°C以下) が低く、静電気を帯びやすい 	重合開始剤 合成ゴム・ポリエチレン用架橋剤 ポリオレフィン改質剤
ジアシルパーオキサイド $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{R}$	<ul style="list-style-type: none"> ● ベンゾイルパーオキサイド (BPO) ● ラウロイルパーオキサイド (LPO) 	<ul style="list-style-type: none"> ・構造の違いにより、T_{10} (30 ~ 75°C), SADT (5 ~ 60°C) が異なり、熱的に不安定なものから比較的安定なものまでラインアップされている ・酸およびアルカリに不安定、還元性化合物との反応性が高く、BPOは3級アミンとの反応性が特に高い ・BPOの工業的純品は摩擦感度が非常に高く、本特性緩和のため、現在は75%品 (水ウェット) が流通している 	重合開始剤 不飽和ポリエチレン用硬化剤
パーオキシエチル $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$	<ul style="list-style-type: none"> ● t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート ● t-ブチルパーオキシベンゾエート ● t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンエート ● t-ブチルパーオキシネオデカネート 	<ul style="list-style-type: none"> ・構造の違いにより、T_{10} (35 ~ 105°C), SADT (15 ~ 70°C) が異なり、熱的に不安定なものから比較的安定なものまで多様なPOがラインアップされている ・酸、アルカリ、還元性化合物に対し、POの中では比較的安定な化合物に属する 	重合開始剤
パーオキシジカルボネート $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}$	<ul style="list-style-type: none"> ● ジイソプロピルパーオキシジカルボネート ● ジ (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカルボネート ● ジ (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカルボネート 	<ul style="list-style-type: none"> ・T_{10} (40°C台), SADT (大半が 5 ~ 10°C) が低く、熱的に不安定である ・ジ (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカルボネートは粉体のため SADT (45°C) は高いが、溶解後は他のパーオキシジカルボネートと同様に熱的に不安定である ・酸、アルカリ、還元性化合物に対し、POの中では比較的安定な化合物に属する 	重合開始剤

a) 10時間半減期温度 (T_{10}): 当該温度を保持した時に 10 時間で元濃度の 1/2 まで分解する温度

b) 自己促進分解温度 (SADT): 容器に入った状態で、7 日以内に 6°C以上の発熱または自己促進分解を引き起こす最低温度

は、製造や条件設定上の問題からPOが急激分解してしまうまでの高温に晒される状況が発生して誘発されている(同, No. 1-5, 1-8, 1-11, 1-12)。摩擦を直接原因とする事故は、摩擦に鋭敏なBPO製造で発生しており、甚大な人的被害が発生した「BPOの小分け作業中の爆発・火災」事故(同, No. 1-3)は、直接原因が特定されていないが、衝撃・摩擦が原因として疑われている。静電気火花は、表4に示した通りPOの中で引火点の低い部類に属し、かつ自身が静電気を帯びやすいジ-t-ブチルパーオキサイドにおける事故の直接原因となっている。

使用段階では、1986年以降、5) の摩擦・衝撃を直接原因とする事故は発生していない。1990年5月の「BPOの小分け作業中の爆発・火災」事故(別表、事例No. 1-3)を契機としてBPOの工業的純品(純度: 約98%)に対する消防法上の規制が厳しくなり、BPOを水ウェット化(純度: 約75%)して摩擦感度を緩和した性状品の流通が主流と

なったことが寄与していると考えられる。5) 以外を直接原因とする事故が発生しているが、用途によって各直接原因による事故の発生頻度に差異がみられる。これは、表 4 に示したように、それぞれの用途に適した PO が選択されるため、各用途において使用量と使用者数が多く、かつ高反応性・不安定特性を有する PO に起因する事故が発生していることによる。硬化剤用途ではケトンパーオキサイド、中でも MEKPO が使用量、使用者数がともに多い。本 PO が促進剤併用下でラジカル重合性化合物との反応性が極めて高いことに加え、還元剤、還元性異物と高反応性を有するという特性に関連して、4) の重合性化合物との接触・混合、2) の異物混入・接触、3) の反応促進剤混入・接触を直接原因とする事故が多いことがわかる。硬化剤用途における事故の発生傾向には、廃棄時の事故が多いことをはじめとして、工程別の特徴がみられている。硬化剤用途の事故原因の解析結果と事故防止対策の詳細は、著者らによる別報告¹⁹⁾ を参照されたい。重合開始剤用途における事故の直接原因は、1) の過熱による分解促進が最多で 4 件、6) の静電気火花が 2 件と続き、7) の摩擦・電気・溶接火花、4) の重合性化合物との混合放置はそれぞれ 1 件である。2) の異物混入・接触、3) の反応促進剤混入・接触を直接原因とする事故事例は確認されていない。本用途の PO 選択性の幅は広く、ケトンパーオキサイド以外全ての PO が使用されているが、中でも、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイドの使用量が多い。本用途では、使用量の多いこれら 3 種 PO の表 4 に示した特性に関連して、過熱による分解促進、重合性化合物との混合放置、静電気火花を直接原因とする事故が発生している。詳しくは、次項で説明する。架橋剤用途の事故は、2 件とも 1) の過熱による分解促進を直接原因としている。事故に関与した PO は、本用途で最も使用量が多いジアルキルパーオキサイドである。全 PO の中でも熱的に安定な部類に属するが、装置不具合（循環ポンプの発熱）、加熱ドライヤーにより、過度の高温に晒されて事故が発生している。

3. 重合開始剤用途における分解・火災事故の状況と事故原因

1978 年と 1982 年に重合開始剤用途で重大事故が発生しているため、本項と次項は、期間を 10 年遡り、1976 年から 1985 年の間に発生した本用途の事故 3 件（別表、事例 No. 追加 1～3）を加えた 12 件の事故事例を対象として説明する。

重合開始剤用途における事故の直接原因とその工程別件数、事故に関与した PO 種類を表 5 に示す。また、別表と一部重複するが直接原因別に分類した 12 件の事故の状況を表 6 に、これらの事故に関与した PO の特性を表 7 に示す。前項で、本用途の事故の直接原因は、過熱による分解促進、重合性化合物（ビニルモノマー）との混合放置、静電気火花、摩擦・電気・溶接火花からなると説明したが、1976 年から 1985 年の間の事故事例を加えたため、表 5 に示した直接事故原因には摩擦・衝撃が追加されており、各直接原因による事故件数が表 3 と異なっている。

工程別の事故件数をみると、製造・作業中が 6 件と最も多いため、貯蔵・保管中と定修中で各 3 件発生しており両工程における事故発生比率も低くないことがわかる。

過熱による分解促進を直接原因とする事故は、製造・作業中に 1 件、貯蔵・保管中に 2 件、定修中に 1 件発生している。事故に関与した PO は、t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートの 3 種で、いずれもパーオキシエステルである。表 6 の事故状況と表 7 の PO 特性の対比から明らかなように、製造中・作業中の事故は、スチーム加温という高温条件が付与されたため、熱安定性が比較的高い t-ブチルパーオキシベンゾエート（SADT : 65°C）で急速分解が進行して発生している。貯蔵・保管中の 2 件の事故は、SADT が 40°C と熱安定性が低い t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが夏場の高温下に長時間置かれるという状況に陥って発生したものである。定修中の事故は、摩擦熱と外気温とが相まっての蓄熱で温度が急激に上昇してしまったため、SADT が 70°C という熱安定性が高い部類の t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネートで発生している。

ビニルモノマーとの混合放置を直接原因とする事故は 2 件とも製造中・作業中に発生している。事故に関与した PO は、LPO と t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートである。表 7 に示した通り、T₁₀ は LPO : 61.6°C、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート : 72.1°C であり、ビニルモノマーや溶剤類に溶解後の熱安定性が比較的低い（分解速度が比較的速い）点で共通している。放置されたプロセスに違いはあるが（表 6）、両 PO がビニルモノマー溶

解後に冷却されることなく長時間放置された結果事故が発生している。モノマーとPO混合後に塊状重合が徐々に進行して重合熱が蓄積され、POの分解を速めるとともに重合速度も速くなりさらに蓄熱を大きくした結果、ついには暴走反応に至って温度が急上昇して多量のモノマー蒸気が発生、この多量のモノマー蒸気が電気火花もしくは静電気火花により着火爆発を引き起こしている。事故事例としてはLPOとt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが関与した2件であるが、ビニルモノマーとの混合を放置した場合、POの熱安定性（分解速度）を問わず必ず重合反応を進行させるため、その重合熱の蓄積によりいずれかの段階では例外なく重合速度を加速させることになる。同様の条件では、どのようなビニルモノマーとPOの組合せでも事故が発生し得るものであり、事故防止対策の中でも触れるように、外的コントロール（冷却、希釀、ビニルモノマー・PO分離など）なしの放置は確実に回避する必要がある。

摩擦・衝撃を直接原因とする事故は、定修中にPOの中で最も物理的感度が高いBPOで発生している。現在は75%水ウェット品が流通しており、BPOの製品としての物理的感度は緩和されているものの、取扱い時に乾燥して純度が高まると危険性が増大し、逆に不活性材料で希釀されるとこの特性はより緩和される。表7に示した通り、BPOの工業的純品は物理的感度が非常に高い。特に落梶感度が高いことから、この事故では、純度の高いBPOが局在した部位が存在しそこに打撃などの衝撃が加えられた可能性が考えられる。

静電気火花を直接原因とする事故は、製造中・作業中に2件発生しており、事故に関与したPOはジ-t-ブチルパーオキサイドである。POの分子量は比較的大きく設計されており引火点は必ずしも低くないが、その中でジ-t-ブチルパーオキサイドは、引火点が0°C以下と例外的に低く、また、静電気を帯びやすい特性を有する（表7）。本来、危険物第4類第1石油類のような高引火性液体に準じた静電気対策を必要とする点が、事故発生当時は見落とされていた可能性がある。

摩擦・電気・溶接火花を直接原因とする事故は、製造中・作業中に1件、定修中に1件発生している。この直接原因自体は、POに限らず化学物質全般に共通するものである。但し、製造中・作業中の事故は、公開資料で電気火花を直接原因と特定しており、その判断を引用しているが、ビニルモノマー、BPO、アルコールの混合液を小さくないスケール（反応釜：5t）で一気に昇温した結果、重合反応が暴走して内容物の漏洩、多量のガス発生を引き起こし、それが電気火花で着火爆発したものである。重合温度コントロールの重要性を示す教訓といえる。

表5 重合開始剤用途における事故の直接原因とその工程別件数および事故に関与したPO

（対象期間：1976～2017年）

事故の直接原因	事故が発生した工程			合計		事故に関与したPO
	製造中・作業中	貯蔵・保管中	定修中	件数	比率 (%)	
過熱による分解促進	1	2	1	4	33	t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート t-ブチルパーオキシベンゾエート t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(2)
ビニルモノマーとの混合放置	2			2	17	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート LPO
摩擦・衝撃			1	1	8	BPO
静電気火花	2			2	17	ジ-t-ブチルパーオキサイド(2)
摩擦・電気・溶接火花	1		1	2	17	t-ブチルパーオキシネオデカネート BPO
不明・未特定		1		1	8	ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート
合計	6	3	3	12	100	
	件数					
	比率 (%)					
	50	25	25			

表6 重合開始剤用途におけるPO分解・火災事故の発生状況

事故の直接原因	工程	事故の発生状況
過熱による分解促進	製造中・作業中	<p>事例No.3-2 (事故に関与したPO:t-ブチルパーオキシベンゾエート, 発生年月:1995年12月)</p> <p>PS製造プラントで、触媒(PO)タンクから反応器へ当該POを供給する設備のストレーナー及び配管等に本POの凝固を防止する措置としてスチーム保温をしたため、本POがSADT以上に加温され、高温の分解ガス留分が発生、触媒タンク内で逆流入し、タンク内上部の液相部の温度が急上昇して、自己分解発熱反応が急速に加速され瞬時に触媒タンクが分解爆発に至った。</p>
	貯蔵・保管中	<p>事例No.3-5 (事故に関与したPO:t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート, 発生年月:2001年8月)</p> <p>当該POを恒温恒湿室内で20°Cに設定し保管していたが、室内的空調のための空気吸い込み口付近に当該POを積んで保管していたこと、8月10日午後5時から14日午後11時の間に3回の警注意報が発令されており、工場周辺での電圧の低下が4回確認されていることなどから、恒温恒湿室の空気循環不良、あるいは雷やその他の原因により恒温恒湿室の機能停止により室内の温度が上昇し、発火、爆発に至った。</p>
	定修中	<p>事例No.3-7 (事故に関与したPO:t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート, 発生年月:2017年7月)</p> <p>7月20日に空であったタンクに当該PO新品数百kg、抜出品100kg強をエア駆動ポンプを使って注入。仕込み作業は気温30°Cを越える中で行われた。搬送から仕込み終了まで約110分かかり液温が25°Cまで上昇。タンクに左記量を仕込むと液面から冷却コイルまで65~215mm距離ができ、冷却されない液相が発生。重合工程は7月25日の予定だったが、8月5日に延期。仕込みから発災まで重合工程は稼働しておらず、冷却されない液相が徐々に自己分解を起こし仕込みから7日後に急激な分解を起こしタンク天板が破裂し噴出したPOに静電気、天板の金属衝突等の要因で着火し爆発分解に至ったものと推定される。</p>
ビニルモノマーとの混合放置	製造中・作業中	<p>事例No.3-8 (事故に関与したPO:t-ブチルパーオキシソプロビルカーボネート, 発生年月:1993年10月)</p> <p>プラントの運転停止に際し触媒供給ポンプを停止するのを忘れたことにより、触媒供給タンク等内の当該POが触媒供給ポンプのポンプ圧力による配管等内の摩擦熱と外気温の上昇に相まって蓄熱し、分解反応を起こし急激な温度上昇により液封状態であった触媒供給タンクが爆発し、高温となった触媒が飛散する際に静電気あるいは発火温度以上に達していたことのいずれかにより火災となったものと推定される。</p>
	貯蔵・保管中	<p>事例No.追加2 (事故に関与したPO:LPO, 発生年月:1982年8月)</p> <p>AS製造プラントで、AS懸濁重合中に電気トラブル等から攪拌機の回転に異常をきたし攪拌停止の状態でジャケット冷却を行ったが、混合不良により暴走反応が進行、モノマー蒸気が大量に発生して集合箱を通じて燃焼脱臭炉に流れ出た。この際に集合箱から燃焼脱臭炉を結ぶダクト約200m内で何らかの原因により爆発火災が発生した(1次爆発)。</p> <p>1次爆発の直前、モノマー混合槽で当該POと所定モノマーの混合作業が約1時間をかけて行われた(0時10分頃作業終了)。1時00分~1時30分頃から重合開始予定の仕込み待ち状態にあったが、0時25分頃1次爆発が発生、かつ、その前後の電気系統トラブルが発生したため、2次爆発の発生まで約42時間、外気温27°Cの下で無攪拌で残骸された。その間の管理は、反応中であった重合缶に集中された形となり、モノマー混合槽の管理は特に行われなかった。</p> <p>42時間の残置中にモノマー混合槽で塊状重合が徐々に進行、重合熱が蓄積されていった。その結果、混合槽の温度が上昇し、当該POの分解を速めるとともに重合速度も速くなり、さらに蓄熱を大きくする結果となった。1次爆発同日の17時すぎ暴走反応領域に達したため、槽内は突沸状態となり多量のモノマー蒸気が噴出してポリマー工室内に拡散、ついで多量のモノマー蒸気が電気火花により着火して、17時25分頃、2次爆発が引き起こされたものと推定される。</p>
摩擦・衝撃	製造中・作業中	<p>事例No.3-3 (事故に関与したPO:t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート, 発生年月:1998年7月)</p> <p>反応槽に複数の溶剤を定量仕込み、攪拌しながら槽内の混合溶剤が105°Cになるまで加熱する。加熱終了後、ステレンモノマー、アクリルモノマー類、当該POを定量仕込みした混合槽(滴下タンク)から混合物を滴下させ、反応槽でアクリル樹脂を製造する。この製造で滴下開始21分後に滴下タンクの内圧が急激に上昇、タンクの内容物が噴出し着火爆発した。滴下タンク内で、ビニルモノマーと当該PO混合物を9時間以上放置したため重合反応が進行、タンク内の圧力が上昇して、マンホールから内容物が噴出し、噴出飛散した内容物が静電気火花により着火爆発した。</p>
	定修中	<p>事例No.追加3 (事故に関与したPO:BPO, 発生年月:1983年7月)</p> <p>定修中の発泡PS製造プラントで、重合原料調整槽上部マンホールに取り付けたペントラインのバルブ内に付着した原料(再生ポリスチレン、ステレン、当該PO、その他PO)を治具により掃除中、その摩擦熱又は衝撃により当該POが分解発火し他の付着物及びポリエチレンシートに着火した。</p>
静電気火花	製造中・作業中	<p>事例No.3-1 (事故に関与したPO:ジ-t-ブチルパーオキサイド, 発生年月:1994年7月)</p> <p>作業員2人が、当該POをポリ容器から計量器に移し替え中に、突然燃焼した。</p> <p>事例No.3-4 (事故に関与したPO:ジ-t-ブチルパーオキサイド, 発生年月:2010年11月)</p> <p>ポリ容器内の当該POを仕込み中、摩擦により帶電したポリ容器から静電誘導を受けた導電性ゴム手袋が手首付近で絶縁され、それがマンホール付近の導電物体に火花放電し、当該POまたはトルエン、もしくは双方を含む可燃性蒸気に着火して、爆発した。作業者は、導電性ゴム手袋の下にポリエチレン製のゴム手袋をしており、さらに導電性ゴム手袋を手首付近で折り曲げた状態で、導電性ゴム手袋が絶縁状態にあったと推定される。</p>
	製造中・作業中	<p>事例No.追加1 (事故に関与したPO:BPO, 発生年月:1978年9月)</p> <p>粒接着剤製造のため、アクリルモノマー類、複数アルコール、当該POを製造工程の手順に従って反応釜(5t)に仕込み、ジャケットに蒸気を通し攪拌しながら加熱していた時に、突然異常反応が起り、短時間に仕込み成分が多量にガス化漏洩した。工場内のガス濃度が爆発範囲に達し、発火源としてフォークリフト、コンプレッサー給水ポンプ等の電気火花により、着火爆発したものと推定される。異常反応は、一気に温度を上げたため、当該POの急速分解とともに重合反応が加速して重合熱を除去できず暴走反応に至った現象を指していると推定される。 (注:報告書は「電気火花」を直接原因としているが、「過熱による分解促進」への分類が妥当とも考えられる)</p>
摩擦・電気・溶接火花	定修中	<p>事例No.3-9 (事故に関与したPO:t-ブチルパーオキシネオデカネート, 発生年月:2007年5月)</p> <p>定修中のPVC製造プラントで、計量槽ライン配管のステー取り付け溶接作業中に火災が発生。腐食疲労等劣化により計量槽配管フランジ部のガスケットから浸透漏れがあり、内容物である当該POが断熱材内部に浸透していたところに、アーク溶接の火花が落下し火災に至ったものと推定される。</p>
	貯蔵・保管中	<p>事例No.3-6 (事故に関与したPO:ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート他, 発生年月:2004年6月)</p> <p>屋内貯蔵所で、第4類(第1石油類から第3石油類)、第5類を5区画に分けて貯蔵されており、第5類としては当該POを含む3種のPOを計2,000kg貯蔵していた。また、第5類貯蔵には低温用触媒冷房機を用いていた。この第5類貯蔵区画で当該POが爆発し、当該区画と隣の区画(第2石油類が貯蔵)の一部を焼損した。</p>
不明・未特定		

表 7 重合開始剤用途の事故に関与した PO の特性^{a)}

項目	事故に関与した PO							
	パーオキシエステル				ジアシルパーオキサイド		パーオキシジカーボネート	ジアルキルパーオキサイド
	t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	t-ブチルパーオキシベンゾエート	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	t-ブチルパーオキシネオデカネート	BPO	LPO	ジ(4-(t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート	ジ-t-ブチルパーオキサイド
PO 事故の直接原因 当該事故事例 No. ^{b)}	過熱による分解促進			摩擦・電気・溶接火花	摩擦・衝撃	ビニルモノマーとの混合放置	不明・未特定	静電気火花
	3-8	3-2	3-5、3-7	3-9	追加 3	追加 2	3-6	3-1、3-4
			ビニルモノマーとの混合放置	摩擦・電気・溶接火花	追加 1			
			3-3					
性状	液体	液体 (凝固点: 約 10°C)	液体	液体	粉体	粉体	粉体	液体
理論活性酸素量 (%)	9.08	8.24	7.40	6.55	6.61	4.01	4.01	10.94
純度 (%)	約 75 ^{c)}	約 98	約 97	約 70 ^{d)}	約 75 ^{e)}	約 98	約 90	約 98
熱分解の起りやすさ	T ₁₀ (°C)	98.7	104.3	72.1	46.4	73.6	61.6	40.8
	SADT ^{f)} (°C)	70	65	40	25	80	51	40 ^{g)}
	急速加熱試験発熱開始温度 (°C)	110 (緩慢・還流分解)	102 (急激分解)	84 (急激分解)	68 (急激分解)	100 (爆音・爆発分解)	59 (急激分解)	82 (急激分解)
引火燃焼の起りやすさ	引火点 ^{h)} (°C)	61	106	85	62	110	—	—
	発火点 ⁱ⁾ (°C)	494	490	442	391	585	255	475
物理的感度	摩擦感度 (N)					> 350 (39 ~ 79 ^{j)})	> 350	> 350
	落槽感度 (cm)					> 60 (9 ~ 10 ^{j)})	> 60	
分解の威力	圧力容器 (mm)	1.4	4.9	5.9	1.0	9.0 (14.9 ^{j)})	0	0
	DSC 発熱開始温度 (°C)	138	126	106	84	105	102	90
	DSC 発熱量 (J/g)	1050	1220	1050	779	753	779	770
非常温度 (°C)	65	60	35 (25 ^{j)}	15 (10 ^{j)}	75	45	35 ^{j)}	75
管理温度 (°C)	60	55	30 (20 ^{j)}	10 (0 ^{j)}	70	40	30 ^{j)}	70
貯蔵温度 (°C)	30 以下	30 以下	0 以下	— 15 以下	30 以下	30 以下	20 以下	30 以下
消防法分類	5-2	5-2	5-2	5-2	5-2	5-2	5-2	5-2

a) PO 特性値: IMDG コードより引用した一部を除き、日油およびアルケマ吉富の PO カタログ・技術資料より引用

b) 事故事例 No.: 別表と同じ

c) BAM 式

d) セタ密閉式

e) ASTM E659

f) イソパラフィンや芳香族炭化水素等で希釈して当該純度に調製

g) 粉体 BPO を水ウェット化して当該純度に調製

h) BPO (工業的純品、約 98%) の値

i) IMDG コード (第 39 改正版、2018 年) の第 2.5.3.2.4 項より引用

j) IMDG コード (第 39 改正版、2018 年) の第 2.5.3.2.4 項記載の非常温度と管理温度から逆算

4. 重合開始剤用途における事故防止対策

表 4, 表 7 に示した通り、PO は、

- ・ラジカル重合性化合物との反応性が非常に高い
- ・熱に不安定である
- ・引火性および可燃性を有する
- ・摩擦・衝撃に弱い
- ・異物と反応しやすい

という特性を有する。また、重合開始剤用途における事故の直接原因は、これらのPO特性と密接に関係していることが前項の説明から明らかである。従って、POの不安定因子への対策、PO事故の直接原因を回避する手法が、重合開始剤用途における事故防止対策となる。その事故防止対策を表8に示す。

重合開始剤用途では、ビニル樹脂の種類や重合方法に応じて重合温度・時間等の条件が多岐に渡るため、それらへの幅広い適用を考慮して多様な種類のPOがラインアップされている（表4、PO種類と主な用途）。上記PO特性は全般的に共通するが、その程度に差異があることから、使用するPO毎の特性・安全対策の理解が事故防止対策の基本として必要である。具体的手法は、他の危険物質と同様に、SDSの事前確認、取扱い職場におけるリスクアセスメント（以下、RAと略記する）の実施、定期的な安全教育などであるが、POの分解・爆発時の威力が大きいため万が一トラブルが発生すると大きな被害につながるリスクがあり、不幸にしてトラブルが発生した際の被害を最小限に食い止めるためにも、これら具体的手法の徹底が強く求められる。

熱に不安定な因子への対策が、過熱による分解促進の回避である。重合開始剤用途では熱に不安定なPOが使用される場合が多く、特に重要な対策となる。危険物輸送国際規則であるUNモデル規則で設定されPOの海上輸送の国際規則（IMDGコード）等に適用されている容器包装形態におけるSADTを根拠とする管理温度と非常温度を、SADTと合わせてPO取扱い時（使用、保管）にも活用するのが有効である。これら3つの温度は、PO内部温度を常に監視するのは困難な場合が多いため雰囲気温度を指しているが、内部温度管理に適用しても問題ない。UNモデル規則で定義される管理温度、非常温度は、表8に示した式より算出される。SADTは、POがいずれ自己促進分解を引き起こす温度であり、本温度以上は危険温度領域となる。すなわち、取り扱い温度を本温度以下とすることが過熱による分解促進を回避するための絶対条件である。貯蔵温度とSADTとの間は準危険温度領域であり、管理温度をPO取扱い時の警報温度、SADTが近づく非常温度をPOの緊急排出温度として扱うのが望ましい。なお、容器包装形態よりも大きなスケール（例えば、プラントにおける貯蔵タンクなど）においては、スケールが大きくなるほど、放熱が小さく蓄熱が大きくなるため、SADTよりも低い温度で自己分解が促進されるので注意を要する。

ビニルモノマーとPOとの混合品は、一旦重合槽に仕込まれると厳密な温度コントロール下で管理されるため、仕込み前の混合液が重合過程で最も危険な状態にあるといえる。ビニルモノマー混合後の蓄熱回避のために、本来は、重合反応時でもビニルモノマーとPOを分離して取扱うべきである。この意味から、重合開始剤仕込み操作も、ビニルモノマーとPOについて別ラインを通して実施することが推奨される。重合反応の特性上分離した仕込みが不可の場合、混合槽での混合に対して冷却、温度監視、警報発令が可能な設備が付設された混合槽装置で、PO分解の実質的進行が抑制されるPO貯蔵温度以下、かつ、ビニルモノマー特性に応じた重合反応を抑制できる温度以下まで冷却して仕込みが行われるのが望ましい。また、PO分解熱、重合反応による蓄熱抑制には、不活性溶剤を併用した混合液の調整と適正な攪拌、混合後の保管容量と保管時間の最小化、残液が発生しない配管・バルブの設置と使用、仕込み操作後の溶剤による確実な洗浄が必要である。

異物混入の回避、着火源、静電気火花の回避には、従来知られている表8に示す手法が有効であり、これらを実施するとともに高引火性PO（ジ-t-ブチルパーオキサイド、および第4類第1石油類に相当する引火性を有するPO）に対して、「高引火性液体（危険物 第4類第1石油類～第2石油類）」に準じた静電気対策の徹底が必要である。

摩擦・衝撃の回避のためには、特にBPO乾燥防止の徹底、種類が明確でないPO付着・蓄積物への打撃厳禁が求められる。

用途は異なるが、近年、硬化剤（MEKPO）廃棄時に事故が増加しており、これを教訓に、安易な廃棄の回避が重要な事故防止対策となる。希釈後溶液の活性酸素量が1%未満になる濃度まで高沸点溶剤で希釈して危険物分類上PO除外として、希釈後溶液を自社で焼却（最大5kg/回）、あるいは、事前に燃焼性確認を行った上で産廃処理業者へ焼却処理依頼することが推奨される¹⁷⁾。但し、T₁₀が概ね60℃未満のPOの場合は、1%未満まで希釈しても室温におけるPO分解によって発熱による液温上昇や、分解生成物による爆発限界内の混合ガスが形成され得ることを念頭に置いて、さらに低濃度化とするなどの対策を講じることが必要とされる。

表 8 重合開始剤用途における事故防止対策

事故防止対策	根拠となる PO 特性	具体的手法	教訓事例 No.												
使用する PO の特性・安全対策の理解	・表 4 の PO 特性概要、表 7 の PO 全般特性値	・ SDS の事前確認の徹底 ・取扱い職場における RA の実施、取扱い者に対する定期的な PO 安全教育													
過熱による分解促進の回避	・表 4 の PO 特性概要、表 7 の SADT、管理温度、非常温度 ・パーオキシジカルボネートは熱的に不安定、パーオキシエステル、ジアシルパーオキサイドにも熱的に不安定な PO が多い	・SADT を根拠とした温度管理の徹底 自己促進分解を引き起こさせないために、SADT 以下の温度保持厳守 事前対策として、管理温度以下の警報温度設定、非常温度到達時の緊急排出 SADT は容器包装形態 (50L) を想定、スケールが大きくなるほど放熱小・蓄熱大となることに注意 <table border="1"> <thead> <tr> <th>SADT</th> <th>管理温度</th> <th>非常温度</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>≤ 20°C</td> <td>SADT-20°C</td> <td>SADT-10°C</td> </tr> <tr> <td>> 20°C and ≤ 35°C</td> <td>SADT-15°C</td> <td>SADT-10°C</td> </tr> <tr> <td>> 35°C</td> <td>SADT-10°C</td> <td>SADT-5°C</td> </tr> </tbody> </table>	SADT	管理温度	非常温度	≤ 20°C	SADT-20°C	SADT-10°C	> 20°C and ≤ 35°C	SADT-15°C	SADT-10°C	> 35°C	SADT-10°C	SADT-5°C	3-2 3-5 3-7 3-8
SADT	管理温度	非常温度													
≤ 20°C	SADT-20°C	SADT-10°C													
> 20°C and ≤ 35°C	SADT-15°C	SADT-10°C													
> 35°C	SADT-10°C	SADT-5°C													
ビニルモノマー混合後の蓄熱回避	・流通している全ての PO において、ラジカル重合性化合物との反応性が非常に高い	・ビニルモノマー、PO を分離しての仕込み ・混合液槽の確実な温度監視、警報の設定 ・混合液の冷却 (PO 分解が非常に遅い PO 貯蔵温度以下、かつ、ビニルモノマー特性に応じた重合反応を抑制できる温度以下が望ましい) ・不活性溶剤を併用した混合液の調整 (不活性溶剤配合量が多いほど望ましい) ・混合後の保管容量、保管時間の最小化 ・残液が発生しない配管・バルブの設置・使用、使用後の不活性溶剤による確実な洗浄	3-3 追加 2												
異物混入の回避	・ハイドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイドは還元性化合物との反応性が高く、BPO は 3 級アミンとの反応性が特に高い ・パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイドは酸に不安定、ジアシルパーオキサイドは酸、アルカリに不安定	・PO 容器の開封放置の厳禁 ・使用済 PO の元容器への戻しの厳禁 ・酸化還元反応に不活性な器具 (ガラス、ステンレス、プラスチック製) の使用 ・使用する器具類は PO 専用とし、他の物質で使用した器具類の併用厳禁 ・鉄、銅合金、鉛、ゴムの使用厳禁、還元性化合物、酸、アルカリとの混合厳禁													
摩擦・衝撃の回避	・表 4 の PO 特性概要、表 7 の物理的感度 ・紛体 PO は摩擦・衝撃に敏感、特に、BPO は乾燥して純度が上がると鋭敏になり、分解の威力が劇的に高まる	・BPO 乾燥防止の徹底 ・PO 付着・蓄積物への打撃厳禁	追加 3												
着火源、静電気火花の回避	・表 7 の引火点、発火点 ・ジ- <i>t</i> -ブチルパーオキサイドの引火点: 0°C 以下 ・第 4 類第 2 石油類に相当引火性を有する PO もある	・火気厳禁、静電気発生箇所へのアース設置 ・「高引火性液体 (危険物 第 4 類第 1 石油類～第 2 石油類)」に準じた静電気対策の徹底	3-1 3-4 3-9 追加 1												
安易な廃棄の回避		・希釈後溶液の活性酸素量が 1% 未満になる濃度まで、高沸点溶剤で希釈 希釈後溶液を自社で焼却 (最大 5kg/回)、あるいは産廃処理業者へ焼却処理依頼 (事前に燃焼性確認) T_{10} が 60°C 未満の PO は、活性酸素量が 1% 未満まで希釈しても発熱・混合ガス発生の可能性があることに注意													

おわりに

本稿では、PO 分解時の威力が大きいことを特性データとして紹介しているが、発生した事故の規模と被害の状況については、別表にての紹介に留めている。これらの情報を十分には持ち合わせていないという実情に加えて、事故を未然に防ぐためには、PO 事故を発生させた原因が PO のどのような特性と関連しており、どのような対策をとるべきかを説明するのが重要と考え、その説明を主眼としたことが理由である。

PO 事故推移とともに、特定化合物 (ラジカル重合性化合物、還元性化合物) と高反応性で、特定外的要因 (熱、摩擦・衝撃、酸、アルカリ) に不安定な特性が事故原因と強く関連していることを示した。また、これらの特性を踏まえ

て、重合開始剤用途における事故防止対策を説明した。本稿で説明した事故防止対策は、すでに採用・実施されているものが多いと推察されるが、何故そのような対策が必要であるのか、その背景とPO特性との関係についての再確認の機会となり、今後の事故防止対策の一助につながることを期待している。

別表 PO 分解・火災事故の発生段階別状況と原因

事例 No.	発生年月	PO 種類	事故が発生した工程・用途、状況			人的被害	主原因	直接原因	文献
(事故発生段階：製造)									
1-1	1986年8月	ジ- <i>t</i> -ブチル パー-オキシ -3,3,5-トリメチル シクロヘキサン	製造中・ 作業中	洗浄工程の水相／油相分離のための静置状態で、反応槽から発煙・発火	0	管理不十分 ^a	異物混入・接触(残留酸)	9	
1-2	1988年6月	DCP	同上	反応熟成工程で熱交換器が爆発し、配管等から噴出した内容物が炎上	1(重)	確認不十分 ^b	異物混入・接触(爆発性混合物)	9 10 16	
1-3	1990年5月	BPO	同上	ファイバードラム入りBPO(98%品)を電子秤、杓子用いて計量、ビニール袋への小分け、ダンボール箱詰め作業中に爆発・火災発生	9(死亡) 17(負傷)	不明 ^c	不明(衝撃・摩擦・静電気等)	9 10 16	
1-4	1990年6月	MEKPO	同上	MBKPOを含有する腐酸の処理装置床面で爆発が発生、鉄製フランジ腐食により漏洩蓄積したMEKPOが鉄サビと接触して分解	0	腐食疲労等劣化 ^d	異物混入・接触(鉄サビ)	9	
1-5	1992年1月	1,3-ビス(<i>t</i> -ブチル パー-オキシ イソプロピル) ベンゼン	同上	PO 製造中、反応槽の温度上昇で異常分解を起こしてマンホールから分解ガスが噴出・充満、何らかの火源により引火爆発	3(重)	管理不十分 ^b	過熱による分解促進	9 10 16	
1-6	1996年7月	BPO	同上	製造の脱水工程で、以前から徐々に堆積していたBPOがセントル過濾機の回転体との接触及び摩擦により熱を持ち、爆発	0	管理不十分 ^b	摩擦熱	9 10 16	
1-7	1998年11月	MEKPO	同上	排液中に溶け込んだMEKPOが、他のPO 製造工程から排出された腐酸液との反応および希釈熱で分解が促進され、爆発炎上	0	管理不十分 ^b	異物混入・接触(腐酸)	9	
1-8	2009年12月	<i>t</i> -ヘキシル ハイドロ パー-オキサイド	同上	PO 製造のため原料ハイドロパー-オキサイドを揚液、作業終了後のポンプ停止し忘れにより、残留したハイドロパー-オキサイドが熱分解を起こしてポンプが破裂、爆発火災が発生	1(輕)	操作確認不十分 ^b	過熱による分解促進	9	
1-9	2014年4月	ジ- <i>t</i> -ブチル パー-オキサイド	同上	濃過工程で、脱水剤とジ- <i>t</i> -ブチルパー-オキサイド残差が付着したろ布の洗浄作業中に突然オレンジ色の火柱があがり、周囲のろ布やろ紙、樹脂製の配管等を一部焼損	0	維持管理不十分 ^b	静電気火花	9	
1-10	1990年3月	BPO	休止中	洗浄槽に粗製BPOを入れて当日作業を終了した数時間後に当該洗浄槽で爆発が発生	0	確認不十分 ^b	異物混入・接触(残留アルカリ)	9	
1-11	1995年10月	記録なし	停止中	POの精製残渣をタンク中に残したままの製造停止中、チーム保温パルブの不完全閉め切りにより高温高圧となつたタンクが爆発、拡散したガスに火花が着火して火災が発生	0	確認不十分 ^b	過熱による分解促進	9 16	
1-12	1997年8月	シクロヘキサン パー-オキサイド	貯蔵・ 保管中	シクロヘキサン/パー-オキサイド混合品を包装工場内で保管した後、貯蔵倉庫に搬入した数時間後にBPOとともに発火・爆発	0	管理不十分 ^b	過熱による分解促進	9	
1-13	2000年10月	MEKPO	同上	ドラム缶に収納密閉して倉庫に貯蔵していたところ、1本のドラム缶から分解ガスが発生して爆発炎上	0	管理不十分 ^b	異物混入・接触	9	
1-14	1996年	記録なし	排水処理	廃水処理設備の工事中、グラインダーによる摩擦火花が有機溶剤及び有機過酸化物等の混合物に着火して爆発	0	管理不十分 ^b	摩擦火花	10	
(事故発生段階：輸送)									
2-1	1993年4月	ジ- <i>t</i> -ブチル パー-オキシ ハイドロ テレフタレート, MEKPO, ジ- <i>t</i> -ブチル パー-オキサイド	海上 輸送中	左記POを含むケミカル類がまとめて積載されていた甲板船倉が爆発・炎上	0	不明 ^e	不明	12	

別表 PO 分解・火災事故の発生段階別状況と原因（続き）

事例 No.	発生年月	PO 種類	事故が発生した工程・用途、状況		人的被害	主原因	直接原因	文献
--------	------	-------	-----------------	--	------	-----	------	----

(事故発生段階：使用 ①)

3-1	1994 年 7 月	ジ-t-ブチル パーオキサイド	重合開始剤 用途 製造中・ 作業中	PO をボリ容器から計量器に移し替え中に、突然燃焼	2 (重)	不明 ^{b)}	静電気火花	9
3-2	1995 年 12 月	t-ブチルパーオキシ ベンゾエート	同上	PO の凝固防止のために供給ストレーナーと配管をスチーム保溫したことにより急速分解が発生して、触媒タンクが分解爆発	1 (死亡)	確認不十分 ^{b)}	過熱による 分解促進	9 10 16
3-3	1998 年 7 月	t-ブチルパーオキシ -2-エチル ヘキサノエート	同上	滴下タンクから反応槽へモノマー・PO・溶剤混合物の滴下を開始直後、滴下タンクの内圧が急激に上昇してタンクの内容物が噴出し着火爆発	0	不作為 ^{b)}	ビニルモノマーとの混合放置	9 10
3-4	2010 年 11 月	ジ-t-ブチル パーオキサイド	同上	タンクに PO を仕込み中、付近で発生した静電気の火花放電により着火	0	維持管理 不十分 ^{b)}	静電気火花	9
3-5	2001 年 8 月	t-ブチルパーオキシ -2-エチル ヘキサノエート	重合開始剤 用途 貯蔵・ 保管中	20℃に設定した恒温恒湿室内に保管していた PO が爆発・出火	0	調査中 ^{b)}	過熱による 分解促進	9 10
3-6	2004 年 6 月	ジ(4-t-ブチル シクロヘキシル) パーオキシ ジカーボネート他	同上	低温用触媒冷凍機に保管していた PO が爆発	0	不明 ^{b)}	不明	9
3-7	2017 年 7 月	t-ブチルパーオキシ -2-エチル ヘキサノエート	同上	重合開始剤タンク内に貯蔵されていた PO が冷却不足により異常分解を起こし、噴出した PO に静電気等の要因で着火し爆発分解	4 (中軽)	設計不良 ^{b)}	過熱による 分解促進	9
3-8	1993 年 10 月	t-ブチルパーオキシ イソプロピル カーボネート	重合開始剤 用途 定修中	プラントの運転停止時、触媒供給ポンプ停止忘れによる摩擦熱と外気温上昇による蓄熱でタンク内 PO の分解が加速され、タンクが爆発	0	不作為 ^{b)}	過熱による 分解促進	9 10 16
3-9	2007 年 5 月	t-ブチルパーオキシ ネオデカネート	同上	ブライン配管の溶接作業中、内部に PO が漫透した断熱材に溶接火花が落下して火災発生	0	腐食疲労等 劣化 ^{b)}	溶接火花	9
追加 1	1978 年 9 月	BPO	重合開始剤 用途 製造中・ 作業中	BPO を開始剤とする溶液重合中に異常反応が起こり短時間に大量の重合溶液が漏洩、同時に発生したガスが電気火花で着火して爆発	1 (死亡) 33 (負傷)	不明 ^{a)}	電気火花	9
追加 2	1982 年 8 月	LPO	同上	電気トラブルによる重合槽攪拌停止を発端とした暴走反応で生じたモノマー蒸気の 1 次爆発、1 次爆発火災直前に調整した PO 添加モノマーの長時間放置によるモノマー混合槽内の暴走反応で生じたモノマー蒸気が工場内に多量に滞留、電気火花で着火して 2 次爆発が発生	6 (死亡) 6 (重) 198 (軽)	不作為 ^{c)}	ビニルモノマーとの混合放置	8 16
追加 3	1983 年 7 月	BPO	重合開始剤 用途 定修中	重合原料調整槽に付設する排気ラインのバルブ内に付着した PO を金具で取り除く掃除中にその付着物より発火	0	不作為 ^{b)}	摩擦衝撃	9

別表 PO 分解・火災事故の発生段階別状況と原因（続き）

事例 No.	発生年月	PO 種類	事故が発生した工程・用途、状況			人的被害	主原因	直接原因	文献
(事故発生段階：使用②)									
4-1	1987 年	MEKPO	硬化剤用途 作業中	MEKPO 用タンクに誤ってナフテン酸コバルトを投入してしまい、その後、MEKPO を補給した際にタンクが破裂・発火	1 (重)	誤操作 ^{a)}	促進剤 混入・接触	10	
4-2	1988 年 11 月	MEKPO	同上	スプレーによる舟艇製造の休憩中に、ノズル先付近に付着していた樹脂から発火	0	調査中 ^{b)}	UP ^{c)} 混合・接触	9	
4-3	1991 年 10 月	MEKPO	同上	吹付け塗装工程の加熱硬化中、開栓状態で放置していた MEKPO 入りポリ容器に異物が混入して発熱・発火	0	管理 不十分 ^{b)}	異物 混入・接触	9	
4-4	1993 年 10 月	MEKPO	同上	FRP 板への吹付け塗装において、廃棄せずに床上に放置した塗装液から発火	0	管理 不十分 ^{b)}	UP ^{c)} 混合・接触	9	
4-5	1993 年 10 月	MEKPO	同上	スプレーによる淨化槽製造時、スプレーノズル下に蓄積した塗装液から発火	1	施工不良 ^{b)}	UP ^{c)} 混合・接触	9	
4-6	1994 年 6 月	MEKPO	同上	吹付け塗装の休憩中に、MEKPO 容器をのせた受け皿により発火	0	不明 ^{b)}	異物 混入・接触	9	
4-7	1995 年 7 月	MEKPO	同上	塗装終了後、一定の場所にアセトンを吹き出しながらスプレー缶を洗浄中に発火	0	管理 不十分 ^{b)}	UP ^{c)} 混合・接触	9	
4-8	2002 年 7 月	MEKPO, t-ブチル-パーオキシ- -2-エチル ヘキサンエート	同上	成形工程で停止中の硬化剤送液ポンプ付近から発火、原因として、PO 自己分解、もしくは PO 漏洩による UP との混合接触が疑われる	0	不明 ^{b)}	不明 ^{b)}	9	
4-9	2003 年	MEKPO	同上	マンホール内で下水道管補修工事の最中、UP と MEKPO を含んだガラスクロスから発火	3 (重) 1 (軽)	管理 不十分 ^{c)}	UP ^{c)} 混合・接触	10	
4-10	2004 年 6 月	MEKPO	同上	成型機受皿に残留していた 60℃を超える高温 UP に、供給ホースから MEKPO が垂れ落ちて発火	0	不作為 ^{b)}	UP ^{c)} 混合・接触	9	
4-11	2005 年 8 月	MEKPO	同上	注水冷却が不足して高温になった受け皿上の UP に、スプレー缶内に滞留していた MEKPO 含有 UP が落下して発火	0	不作為 ^{b)}	UP ^{c)} 混合・接触	9	
4-12	2008 年 7 月	MEKPO	同上	レジンコンクリートマシーンの供給ポンプから漏れ出た MEKPO が、UP 付着ウェスを入れたポリバケツに溜まり発火	0	維持管理 不十分 ^{b)}	UP ^{c)} 混合・接触	9	
4-13	2009 年 3 月	MEKPO	同上	MEKPO が残っていたアルミ缶を、FRP 防水材やウェスと一緒にポリバケツ内に放置して発火	0	管理 不十分 ^{c)}	異物 混入・接触	14	
4-14	2009 年 4 月	MEKPO	同上	集合住宅の改装中、MEKPO が入った PET ボトルにナフテン酸コバルトが誤混入して発火	0	管理 不十分 ^{c)}	促進剤 混入・接触	15	
4-15	2009 年 6 月	MEKPO	同上	住宅浴室の施行で、ポリバケツに UP 主剤と MEKPO を繰り返しつぎ足しローラー刷毛で攪拌しながらの作業中に発火	0	管理 不十分 ^{c)}	UP ^{c)} 混合・接触	14	
4-16	2012 年 7 月	MEKPO	同上	UP 主剤と MEKPO の吹付け塗装作業の休憩中に、吹付機器付近から発火	0	維持管理 不十分 ^{b)}	過熱による 分解促進	9	
4-17	1999 年 8 月	MEKPO	硬化剤用途 作業後	MEKPO 含有 UP が入っていた空容器に MEKPO を含んだウェスを投入後、車両に放置して発火	0	管理 不十分 ^{b)}	UP ^{c)} 混合・接触	9	
4-18	2002 年 9 月	MEKPO	同上	MEKPO とナフテン酸コバルトの計量後、MEKPO 容器下敷の雑巾より発火	0	管理 不十分 ^{b)}	促進剤 混入・接触	9	
4-19	2003 年 3 月	MEKPO	同上	塗装ロボットのメンテナンス中、塗装液が付着した床にホースから MEKPO がこぼれ落ちて発火	0	確認 不十分 ^{b)}	UP ^{c)} 混合・接触	9	
4-20	2005 年 6 月	未特定	同上	硬化剤を含む樹脂を拭き取ったフェルト布をゴミ入れとして使用していた紙袋に入れて作業所に放置して発火	0	確認 不十分 ^{b)}	UP ^{c)} 混合・接触	9	
4-21	2005 年 8 月	MEKPO	同上	ナフテン酸コバルトを扱ったスポットを洗浄後に MEKPO を扱い、そのまま MEKPO 容器内に放置し、発火	1 (重)	誤操作 ^{b)}	促進剤 混入・接触	9	
4-22	2017 年 1 月	MEKPO	同上	塗料缶内に硬化剤 (MEKPO) を混合、攪拌中に発熱発火	0	誤操作 ^{b)}	UP ^{c)} 混合・接触	9	

別表 PO 分解・火災事故の発生段階別状況と原因（続き）

事例 No.	発生年月	PO 種類	事故が発生した工程・用途、状況		人的被害	主原因	直接原因	参考文献
--------	------	-------	-----------------	--	------	-----	------	------

(事故発生段階：使用②)

4-23	2005年12月	MEKPO	硬化剤用途 作業後（廃棄）	廃棄経費節減のため、残 MEKPO、残 UP 塗料を一括集約した作業後に、集約物から出火	0	管理不十分 ^{b)}	UP ^{d)} 混合・接触	9
4-24	2006年4月	MEKPO	同上	大量の残 MEKPO を、エポキシ樹脂用硬化剤（アミン系）等も投入していた廃棄用ドラム缶に移し替える作業中に分解、発火	1	管理不十分 ^{c)}	異物混入・接触	13
4-25	2007年5月	MEKPO	同上	MEKPO と促進剤が含まれていた一斗缶に廃棄 UP 塗料を詰める作業の終了後に、その一斗缶から出火	0	管理不十分 ^{b)}	促進剤混入・接触	9
4-26	2012年10月	MEKPO	同上	内容物を明記せずに別々に保管していた MEKPO とナフテン酸コバルトを、廃棄のために同一ボリ容器に投入して発火	0	管理不十分 ^{c)}	促進剤混入・接触	11
4-27	2014年6月	MEKPO	同上	残 UP と MEKPO が付着した紙・ウェスを二つのビニール袋に入れ廃棄目的でごみ置き場に仮置きしていた最中に出火	0	管理不十分 ^{c)}	UP ^{d)} 混合・接触	11
4-28	2015年6月	MEKPO	同上	MEKPO、各種溶剤、ナフテン酸コバルトを拭き取った雑巾を捨てたごみ箱から出火	0	維持管理不十分 ^{b)}	促進剤混入・接触	9
4-29	2016年3月	MEKPO	同上	廃棄目的で金属製ドラムに MEKPO を大量に入れ、さらに残 UP を加えて密閉状態で放置し、30 分後に爆発火災が発生	0	維持管理不十分 ^{b)}	UP ^{d)} 混合・接触	9
4-30	1992年7月	MEKPO	硬化剤用途 貯蔵・保管中	余った MEKPO を容器に戻して倉庫保管中、容器外部に付着した MEKPO が金属錆と接触して発火	0	確認不十分 ^{b)}	異物混入・接触	9
4-31	2000年7月	t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	同上	倉庫に保管中、冷却用のドライアイスが無くなり、内容物の温度が上昇して自己発熱分解を始め、材温と容器内圧が上昇し容器が破裂発火	0	管理不十分 ^{b)}	過熱による分解促進	9 16
4-32	1999年5月	MEKPO	同上	無許可貯蔵していた化学薬品を整理中、同じ場所に置かれた MEKPO 入りボリ容器から発火	1（重）	不作為 ^{b)}	原因不明・未特定	9
4-33	2015年3月	MEKPO	同上	使用残の MEKPO 配合 UP 溶液をボリバケツに入れて倉庫に保管中に発火	0	管理不十分 ^{b)}	UP ^{d)} 混合・接触	9
4-34	1994年8月	MEKPO	硬化剤用途 運搬中	駐車中の車内に MEKPO 入りボリ容器が転倒して漏洩、発火	0	管理不十分 ^{b)}	過熱による分解促進	9
4-35	1994年9月	MEKPO	同上	MEKPO 入りボリ容器を車両で運搬中、分解して白煙を発生	0	確認不十分 ^{b)}	過熱による分解促進	9

(事故発生段階：使用③)

5-1	1990年11月	2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3	架橋剤用途 製造中・作業中	架橋ポリエチレン製造工程で左記 PO を循環中、循環ポンプの発熱により爆発・炎上	1	管理不十分 ^{b)}	過熱による分解促進	9 10 16
5-2	2011年11月	DCP	架橋剤用途 停止中	配管や設備に付着した DCP をホットジェット（工業用ドライヤー）で加熱溶融しての除去作業中、DCP が付着した紙タオルがホットジェット噴出口の高温部分に接触して発火	0	監視不十分 ^{b)}	過熱による分解促進	9

(事故発生段階：使用④)

6-1	1987年1月	BPO	その他 停止中	空気配管のサポート取付け中に溶接火花がダンボール箱入り BPO に落下して着火し、BPO が燃焼	3	管理不十分 ^{c)}	溶接火花	9
6-2	1997年5月	記録なし	その他 産廃処理中	産業廃棄物処理施設で、アクリロニトリル含有廃油と PO 含有廃油を混合したことにより地下タンク内で重合反応が発生、高溫加圧状態となりベーバーと廃油を噴出して火災発生	0	確認不十分 ^{b)}	ビニルモノマーとの混合・接触	9
6-3	2014年10月	記録なし	同上	窒素バージされたドラム缶破砕設備内で、過酸化物を含有する産業廃棄物から酸素が発生した状態で可燃物が入ったドラム缶を破砕したことにより、破砕時の衝撃火花で引火	0	維持管理不十分 ^{b)}	衝撃火花	9

a) 数値は負傷者数を表す。参考文献にけがの程度が記載される場合、重傷者を（重）、軽傷者を（軽）と表示した。

b) 消防庁「危険物に係る事故事例」に記載される判断。

c) 参考文献の記載内容をもとに日本有機過酸化物工業会で下した判断。

d) UP は促進剤を含有する。

文 献

- 1) 幅道雄：「有機過酸化物の火災事故例の推移と分析」，安全工学 Vol41, No. 3, p. 190～198 (2002)
- 2) 幅道雄：「メチルエチルケトンパーオキサイドの火災事故事例の推移と分析」，強化プラスチックス Vol48, No. 10, p. 421～425 (2002)
- 3) 幅道雄：「ベンゾイルパーオキサイドの火災事故事例の推移と分析」，強化プラスチックス Vol48, No. 11, p. 475～479 (2002)
- 4) 危険物等事故防止技術センター：「化学工場（製造所，一般取扱所）における爆発火災事故とその対応」，Safety & Tomorrow No. 89, p. 26～33 (2003)
- 5) 幅道雄：「有機過酸化物の火災事故の調査と対策」，Safety & Tomorrow No. 91, p. 55～62 (2003)
- 6) 幅道雄：「樹脂製造工場における有機過酸化物事故事例の調査と対応策」，安全工学 Vol43, No. 2, p. 89～95 (2004)
- 7) 水田亮：「有機過酸化物の火災・爆発事故例と異常発生後の経過分析」，消防研究所報告 第 106 号 (2009)
- 8) 堺市高石市消防組合：「当該爆発火災事故調査報告書」(昭和 58 年 8 月) (国会図書館所蔵)
- 9) 消防庁：「危険物に係る事故事例」(昭和 61 年～平成 29 年)
- 10) 労働安全衛生総合研究所「第 5 次爆発火災データベース」
https://www.jniosh.johas.go.jp/publication/houkoku/houkoku_2018_02.html
- 11) 原子力施設情報公開ライブラリー「トラブル情報」(<http://www.nucia.jp/nucia/kn/KnTop.do>)
- 12) 児玉正浩：「有機過酸化物積載貨物船爆発炎上事故」，海上防災 No. 119, p. 56～61 (2003)
- 13) 川崎市消防局：「屋内貯蔵タンク内面コーティング用硬化剤の火災事例」，Safety & Tomorrow No. 122, p. 21～24 (2008)
- 14) 大阪市ホームページ「消防・防災のお知らせ」(<http://www.city.osaka.lg.jp/shobo/page/0000086257.html>)
- 15) 堺市消防局ホームページ (<http://www.city.sakai.lg.jp/kurashi/bosai/shobo/anzen/bosuitoso.html>)
- 16) 畑村創造工学研究所「失敗知識データベース」(<http://www.sozogaku.com/fkd/index.html>)
- 17) 日本有機過酸化物工業会ホームページ (<http://www.j-opa.jp/>)
- 18) 松山一夫, 山田守：「有機過酸化物とその工業」，工業火薬 Vol52, p. 82～93 (1991)
- 19) 押部義宏, 松末隆志：「メチルエチルケトンパーオキサイドの分解・火災事故の推移およびその原因と事故防止対策」，強化プラスチックス Vol64, No. 10, p. 460～465 (2018)