

塗料で使われる 酸化チタン(IV)について

2017年11月2日

一般社団法人日本塗料工業会
専務理事 中村 英朗

Copyright © JAPAN PAINT MANUFACTURERS
ASSOCIATION 2017 All rights reserved

1



日本塗料工業会について

成り立ち

当工業会は、昭和23年に任意団体の塗料製造業の集まりとして設立され、その後、昭和61年に公益法人として社団法人日本塗料工業会に改組され、平成25年4月1日をもって公益法人改革関連法に基づき、「一般社団法人日本塗料工業会」に移行いたしました。国際的には、「国際塗料印刷インキ協議会」、「アジア塗料工業協議会」の主要メンバーとして国際間にまたがる共通課題に取り組んでいます。

目的と事業

当工業会は、塗料工業の経営、塗料の技術・環境・安全及び塗料の需要に関する調査研究並びに塗料に関する普及啓発等を行うことにより、塗料産業の健全な発展を図り、もって我が国産業及び経済の健全な発展と国民生活の向上に寄与することを目的としています。

事業としては、

1. 塗料工業の経営に関する調査及び研究
2. 塗料の技術に関する調査及び研究
3. 塗料の環境・安全に関する調査及び研究
4. 塗料の標準化に関する調査及び研究
5. 塗料及びその原材料の需要に関する調査及び研究
6. 塗料及びその利用に関する普及啓発
7. 塗料に関する講習会・講演会等の開催
8. 内外の塗料に関する情報の収集及び提供
9. 塗料会館の運営及び管理
10. 内外関係機関との連携協調

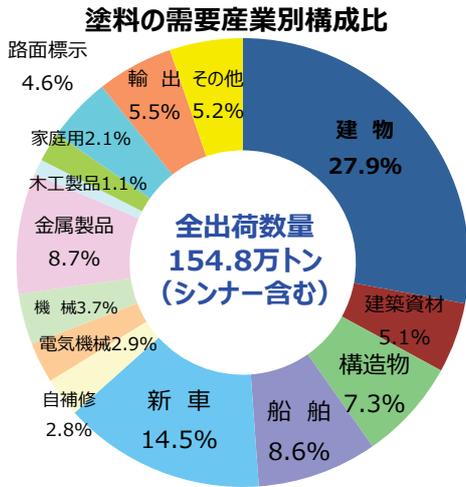
これらの事業は、所定の委員会を設けて各々専門的に分担し、調査・研究等の活動を展開しています。

会員数

正会員：99社、賛助会員：175社

1. 塗料の需要産業別構成比

塗料業界の現状～市場規模：分野別出荷数量構成比
 <平成27年度実績：日塗工 塗料製造業実態調査および経産省統計より>



粉体塗料の使用分野 (%) 3.6万トン/2014年



【市場分野別塗料出荷量構成比 (平成27年度)】
 市場分野別では、**建物用塗料 (現地塗装用)** が全体の約28%を占めており、最も大きな市場規模となる。

【粉体塗料品種構成比 (平成26年度)】
 粉体塗料は、机、いすなど金属家具を中心に水道資材、電気機器、自動車部品など 約3.6万 t /年の生産量となっている。

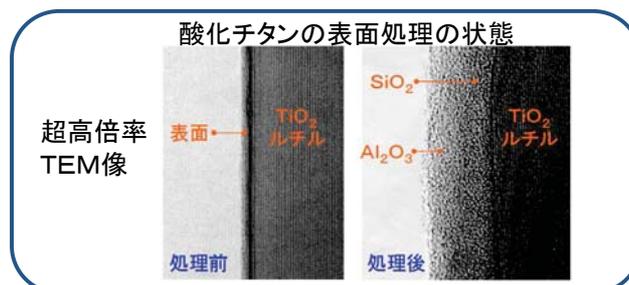
2. 酸化チタン (IV) について

TiO₂の種類と粒子径や用途

	結晶型	機能	主な供給形態	平均一次粒子径* (nm)	平均二次粒子径** (nm)	比表面積*** (m ² /g)	用途
TiO ₂ ナノ材料	アナターゼ	光活性 高比表面積 透明性	粉体 分散体、ソル コーティング 剤	6~30	200~	10~300	光触媒 工業用触媒担体 (太陽電池)
	ルチル	透明性 紫外線遮蔽 高屈折率 可視光散乱 環境安定性	粉体 分散体	10~50		20~150	化粧品、塗料、 トナー外添剤 ゴム充填剤 反射防止膜
顔料用TiO ₂	ルチル アナターゼ	高隠蔽力 可視光散乱	粉体	200~ 400	550~	5~15	塗料、インキ、樹脂、紙、化粧品
大粒径TiO ₂	ルチル	紫外線遮蔽	粉体	700~ 1000	700~	1~5	塗料 (道路、外壁)、化粧品

← 表面処理したルチル型の酸化チタンを使用

出典：日本酸化チタン工業会 (一部改変)
 * 透過型電子顕微鏡撮影画像の画像解析による
 ** 資料調整方法や測定原理 (動的散乱法、レーザー光散乱法等) によって数値は変動する。
 *** BET法 (表面コーティングしたものは、しないものより比表面積は若干小さくなる。)



表面処理の有無と粒子サイズ	表面処理したナノ粒子	表面処理した顔料サイズ
粒子結晶	ルチル型	ルチル型
1次粒子	0.01~0.05 μm	0.2~0.5 μm
表面処理	①アルミナ/シリカ②アルミナ/ジルコニア③アルミナ など	①アルミナ/シリカ②アルミナ/ジルコニア③アルミナ/ジルコニア/シリカ④アルミナ など
酸化チタンの濃度（%）	85~90%	85-95%
塗料中の酸化チタン含有量（%）	1~10%以下	各種塗料の白色：10-30%
使用される酸化チタン量	使用量は非常にすくない。	使用量は非常に多い。
主な用途	自動車塗料に高仕上がり外観・意匠性を付与させるため使用される。特殊用途。	建物、建築資材、構造物、船舶、自動車、電気機械、機械、金属製品、木工製品、家庭用、路面標示など各種塗料に使われる。
備考	局所排気設備、保護具着用で製造される。	局所排気設備、保護具着用で製造される。

3. 酸化チタン（IV）のリスク評価について

化学物質のリスク評価検討会

(1).有害性評価：IARC(2010年)
発がん性 Group 3から2B(ヒトに対する発がんの可能性はある)

(2).ばく露評価：
粉体塗装時、ナノチタンの充填時に個人ばく露濃度が高いことが報告された。



「酸化チタンは健康障害防止措置の検討を行うべきである」



健康障害防止措置の検討会

(1) 有害性評価：IARC(2010年)の根拠

IARC Monographs 93(2010)では、実験動物で発がん性があるという十分な証拠があるとして、従来の3から2Bに再分類している。根拠となった動物試験は以下のとおり。

1. ラットを用いた吸入試験(2年間)で、高濃度(250 mg/m³)のグループにおいて、雌雄の個体における肺腫瘍の増加がみられた。(顔料サイズ)
2. 雌ラットを用いたナノサイズ酸化チタン(P25)の吸入試験(2年間)で、肺腫瘍の増加がみられた。
3. 雌ラットを用いた気管内投与試験(30ヶ月)で、ナノサイズを含む2つのタイプの酸化チタンにおいて、良性と悪性両方の肺腫瘍の増加がみられた。

原著文献：

1. K.P.Lee, H.J.TROCHIMOWICZ,及びC.F.REINHARDT
2年間の吸入によって二酸化チタン(TiO₂)に曝露されたラットの肺の反応
(Pulmonary Response of Rats Exposed to Titanium Dioxide(TiO₂) by Inhalation for Two Years: 1985)

原著文献の著者らは、扁平上皮がんと扁平上皮の角質化性とを識別するのは困難であったとしている。また、酸化チタンの過剰な負荷および肺クリアランスの著しい低下に基づく結果であり、ほか、発生したがんの特徴がユニークであり、ラットに実験的に発生した腫瘍であり、この結果をヒトにおける肺腫瘍発生への生物学的関連結びつけるのは疑問が残ると記述されている。

IARC (2010) と塗料用酸化チタンについて

酸化チタンの種類と表面処理有無：

1. 動力的粒径(MMD)*が1.5から1.7μmの二酸化チタン粒子 TiO₂ ≥ 99.0% (K.P.Lee)
2. ナノサイズ酸化チタン(P25: AEROSIL社製 (Degussa) アナターゼ/ルチル(80/20)
一次粒子15-40nm TiO₂ ≥ 99.0%



未処理の酸化チタン

*動力的粒径(MMD) ≒ 2次粒子

塗料用の酸化チタンは、ルチル型の表面処理した酸化チタンであり、ほとんど顔料サイズである。

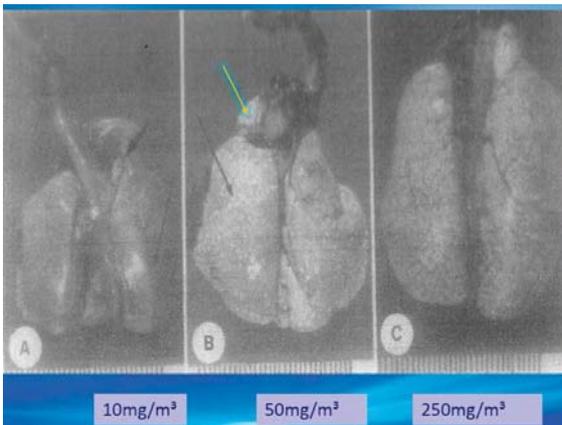
よって、IARCで評価された酸化チタンとは、異なる。

IARC評価TiO₂ ≠ 塗料用酸化チタン

	対照標準		10mg/m ³		50mg/m ³		250mg/m ³	
	I (♂)	II (♀)	III (♂)	IV (♀)	V (♂)	VI (♀)	VII (♂)	VIII (♀)
肺	(79) ^a	(77)	(71)	(75)	(75)	(74)	(77)	(74)
泡沫肺泡マクロファージ魂	14	8	19	15	53	70	76	74
肺泡細胞肥厚、TiO ₂ 集積	-	-	67	72	75	74	77	74
肺泡蛋白症	-	-	-	-	38	45	75	71
肺泡の細気管支化	1	1	-	3	24	57	63	73
気管支/細気管支肺炎	1	1	7	11	8	10	7	5
コレステロール肉芽腫	7	2	9	6	56	53	75	71
コラーゲン化線維症	11	3	7	4	49	41	76	73
胸膜炎	4	2	7	7	28	26	55	66
未分化癌、巨大細胞	-	-	1	-	-	-	-	-
細気管支肺泡性腺腫	2	-	1	-	1	-	12	13
扁平細胞癌	-	-	-	1	-	-	1	13

a カッコ内は調査したラットの個体数。

2年間の吸入試験後の肺の様子



- ①酸化チタンの種類：0, 10, 50, 及び250mg / m³ (ルチル; 純度99%; MMAD、1.5-1.7 μm; ~84%の粉塵粒子<13 μm)
- ②ばく露条件：1日6時間、1週間に5日間、2年間暴露

ポイント

- ・高濃度の試験環境であった → 250mg / m³
- ・酸化チタンは、顔料サイズ → MMAD: 1.5~1.7 μm
- ・TiO₂ ≥ 99.0% → 未処理の酸化チタン
- ・原著論文の結論とIARCの結論が異なる。

9

高濃度の粉じんの状態(イメージ)

ラットを用いた吸入試験(2年間)で、高濃度(250 mg/m³)での試験

ブラスト材種類による粉じんの違い



サンドブラスト



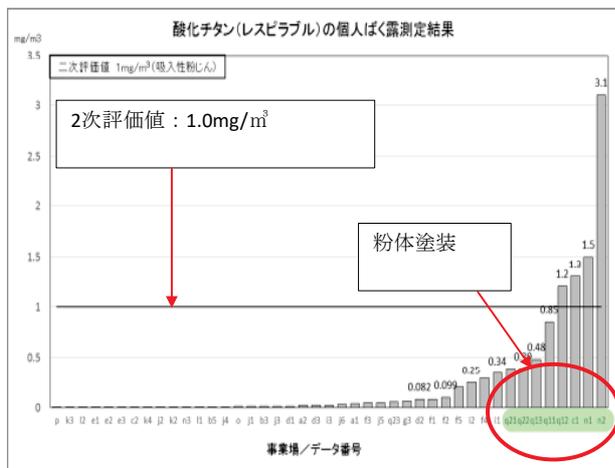
スポンジブラスト

粉じん 約250~500mg/m³

粉じん 約10mg/m³以下

(2) ばく露評価について

「リスク評価書No.52(詳細)から



個人ばく露実態調査
59測定数/17事業場で実施

- ①粉体塗装等の事業場: 19測定数/7事業所
(最大 3.1 mg/m³)
 - ②チタンメーカー: 5測定数/1事業場
(最大 0.29 mg/m³)
 - ③塗料メーカー: 35測定数/9事業場
(最大 0.34 mg/m³)
- 塗料製造工程の個人ばく露測定結果
(工程:酸化チタンの投入・計量、
ミキサー内清掃、ホッパー投入、充填等)

作業環境測定結果(A測定準拠mg/m³)

- ③塗料メーカー
12事業場/平均0.039/最大0.073

ポイント

- ・粉体塗装がばく露量が多い
- ・塗料メーカーは少ない
- ・塗料メーカー 粉じん測定: 第1管理区分
- ・塗料メーカーは局所排気、粉じんマスク対策

(3) ばく露評価について(塗料製造業)

1) 酸化チタン(レスピラブル)の個人暴露

作業者	作業工程	個人暴露測定結果 mg/m ³ TWA
b3	原料(酸化チタン)の端数計量作業(21分)	0.0167
b5	原料(酸化チタン)の投入作業(25分)	0.0175
b2	原料(酸化チタン)の端数計量作業(8分)	0.0008 未満
b1	原料(酸化チタン)の庫出し作業(240分)	0.0008
b4	原料(酸化チタン)の投入作業(23分)	0.0008 未満
b6	塗料充填工程	0.0008 未満

同事業所でスポット測定
平均値で
0.0364、
0.0548、
0.0182 mg/m³
であった。

作業者b3、b5のみ「リスク評価書No.52(詳細)」に記載。
その他、調査協力者向け「調査結果報告書」の測定結果に記載から転記。

2) 粉じん測定 製造工場の実測値の例

工程	A測定	B測定
一般塗料: 顔料の投入(仕込み)	0.02~0.16	0.021~0.038
粉体塗料: 顔料の投入(仕込み)	0.02~0.20	0.08~0.058
粉体塗料: 製品の充填	0.038~0.056	0.042~0.058
粉体塗料: 生産設備の洗浄		0.21

粉体塗料製造現場、顔料仕込み現場
において、過去、じん肺の異常の報告
はなかった。(粉体塗料メーカー 6社
からのヒヤリングの結果)。

顔料の取り扱いの作業場で粉じん測定した例を示す。すべての作業場で第1管理区分: 適切
全ての実測値で1mg/m³未満(最大値は0.21mg/m³)であった。

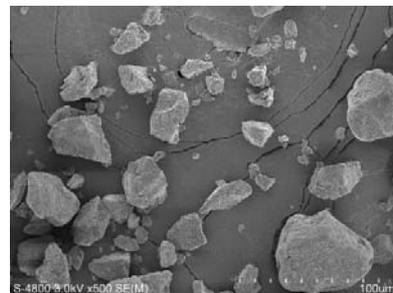
4. 粉体塗料と粉体塗装

4-1. 粉体塗装とは. . . .

粉状の塗料 (POWDER COATING)

- ① 液状塗料のような**媒体(溶剤、水)**を配合しない
- ② 小さい粉～大きい粉が混ざった材料である

平均粒径約20～50μm程度の不定形の粒子



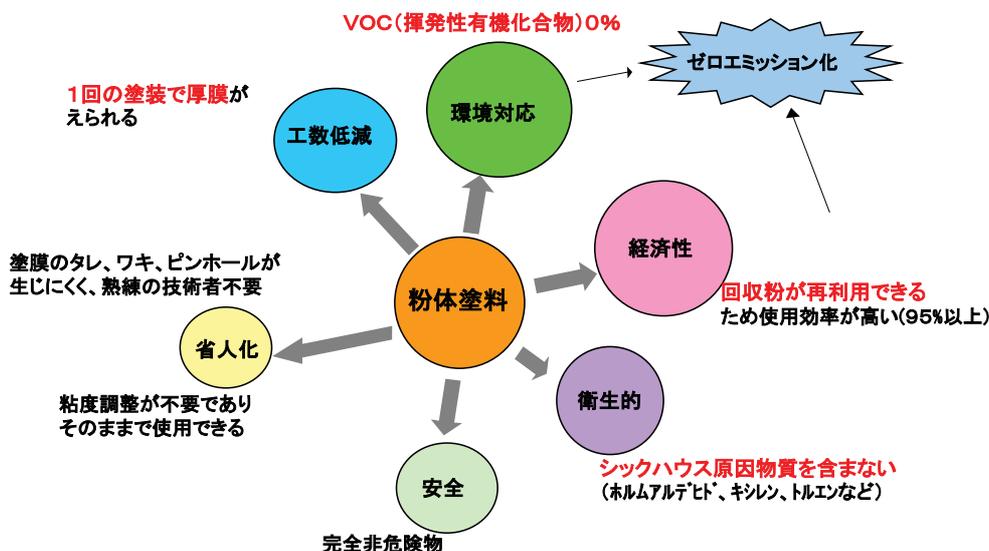
例) ポリエステル樹脂系粉体塗料

分類		配合量
樹脂	基本樹脂	50～70
	硬化剤	8～15
顔料		0～30
添加剤	表面調整剤	1～5
	ワキ防止剤	
	その他	
合計		100

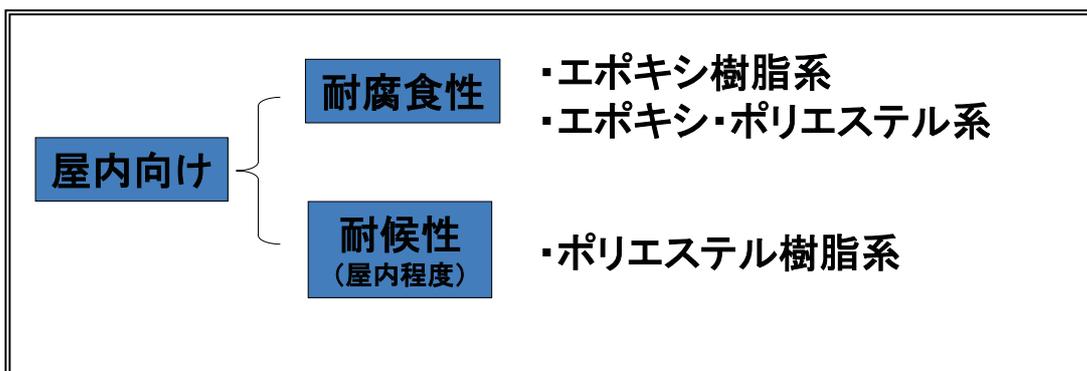
参考: 溶剤系の例
アクリルウレタン樹脂系塗料

分類	配合量 %
樹脂 (固形)	10～30
顔料	0～25
溶剤	30～50
添加剤	1～5
合計	100

粉体塗料の特徴



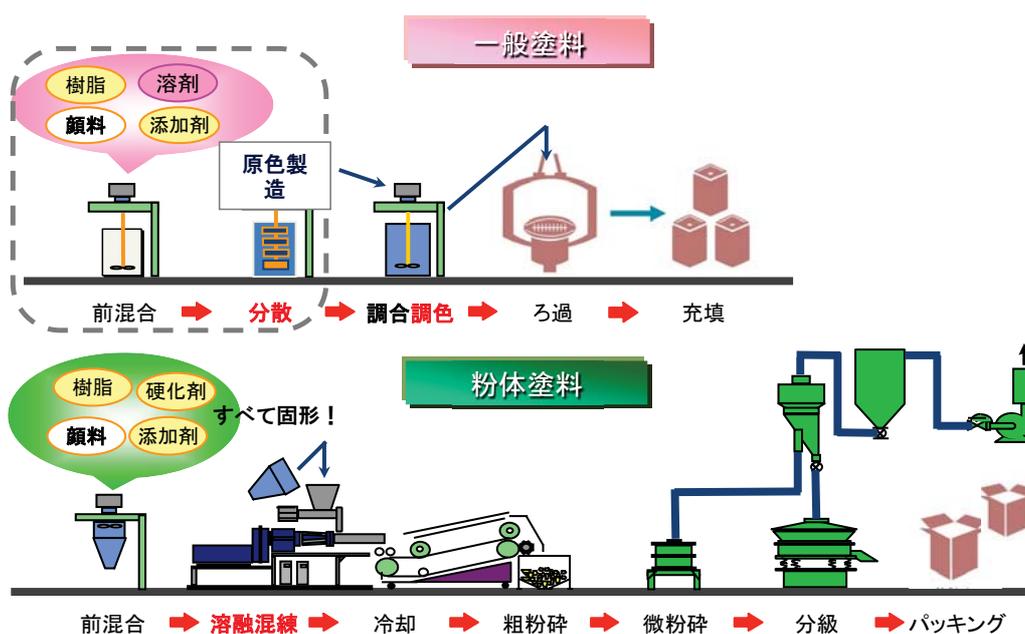
粉体塗料製品の使い分け



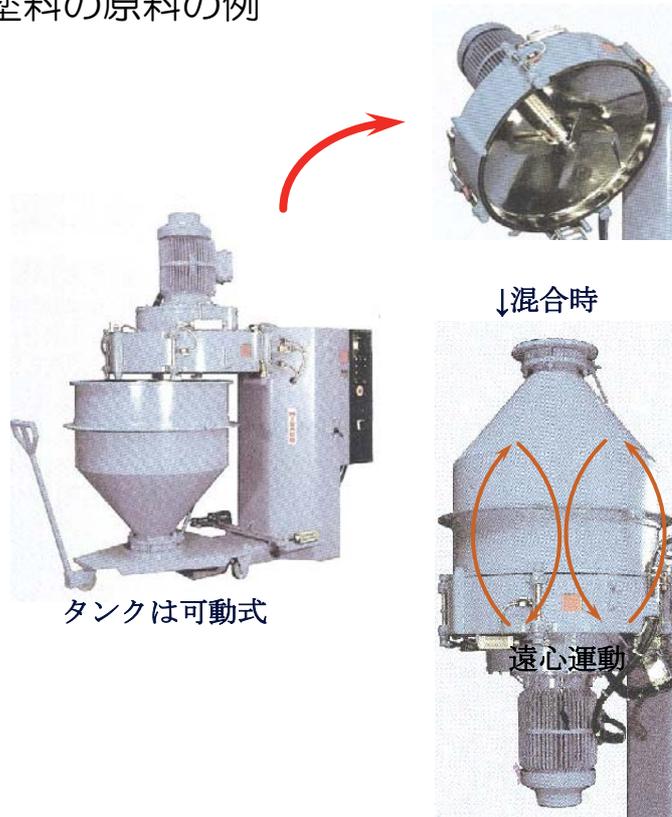
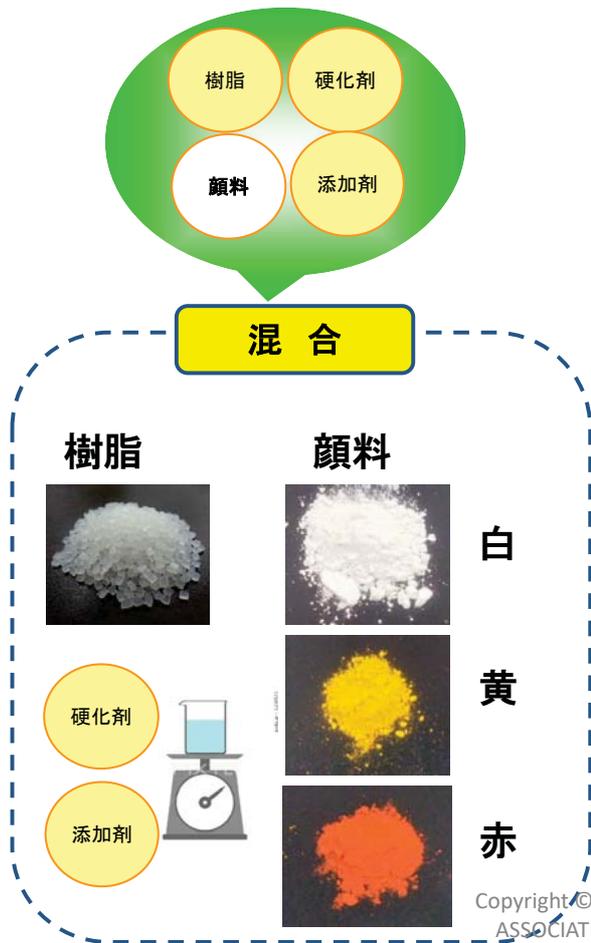
15



4-2. 熱硬化性粉体塗料の製造工程

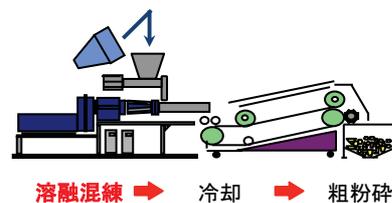
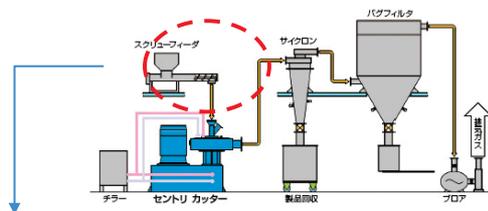


1) 粉体塗料の原料の例



Copyright © JAPAN PAINT MANUFACTURERS ASSOCIATION 2017 All rights reserved

2) 溶融混練機の例



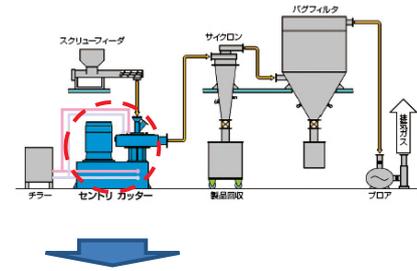
前混合品 (樹脂, 硬化剤, 顔料, 添加剤の乾式混合品)

単軸スクリュウ

2軸スクリュウ

冷却, 粗粉碎へ

3) 粉砕機の例

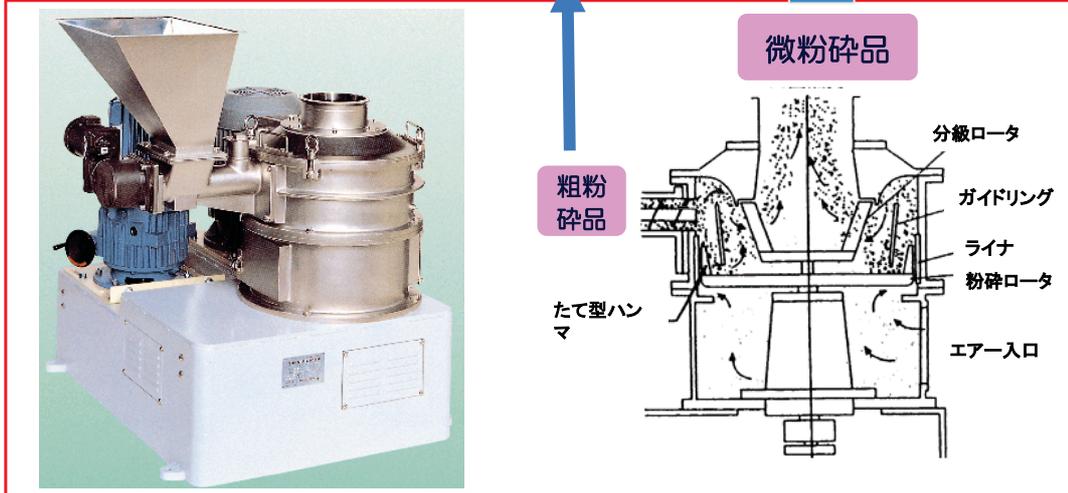


粗粉碎品の状態

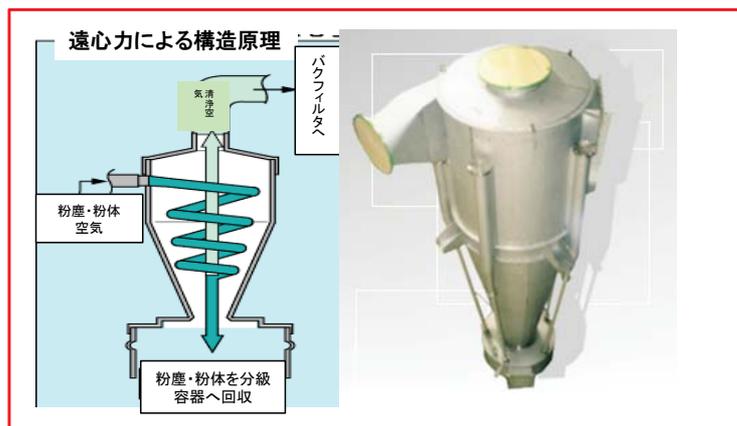


サイクロンへ

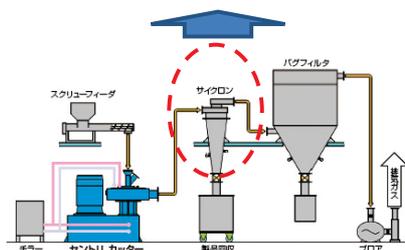
製品



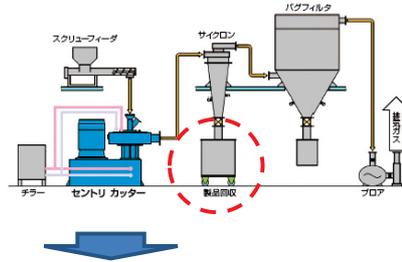
4) サイクロンの例



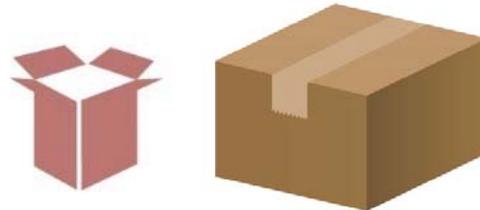
細かい粒子が、バグフィルターで取り除かれる。



5) 分級機の例



6) 粉体塗料の荷姿

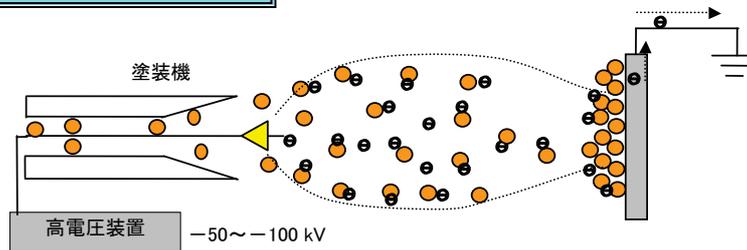


4-3. 粉体塗装とは. . . .

粉体塗料の塗装方式

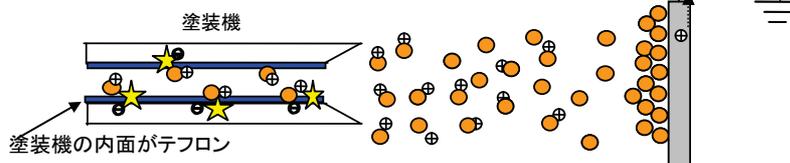
コロナ粉体塗装(静電塗装)

...マイナス荷電



トリボ粉体塗装(摩擦帯電塗装)

...プラス帯電



静電粉体塗装

被塗物へのスプレー（高電圧静電粉体塗装）



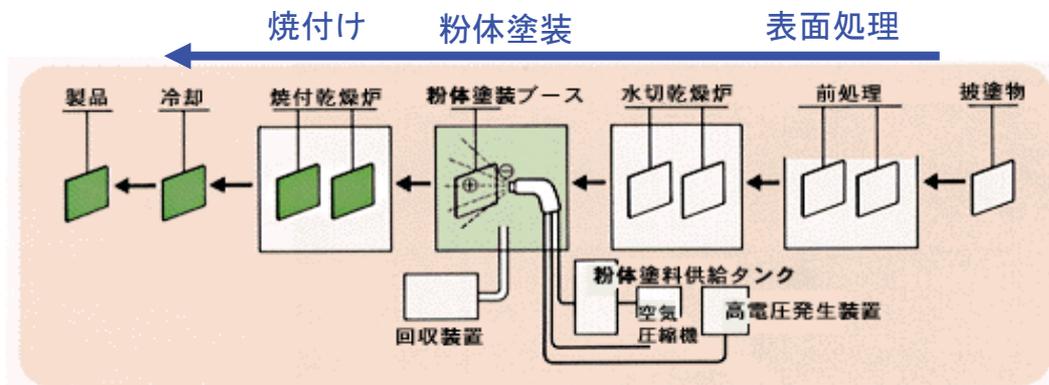
自動ライン塗装



手動ハンドガン塗装

Copyright © JAPAN PAINT MANUFACTURERS ASSOCIATION 2017 All rights reserved

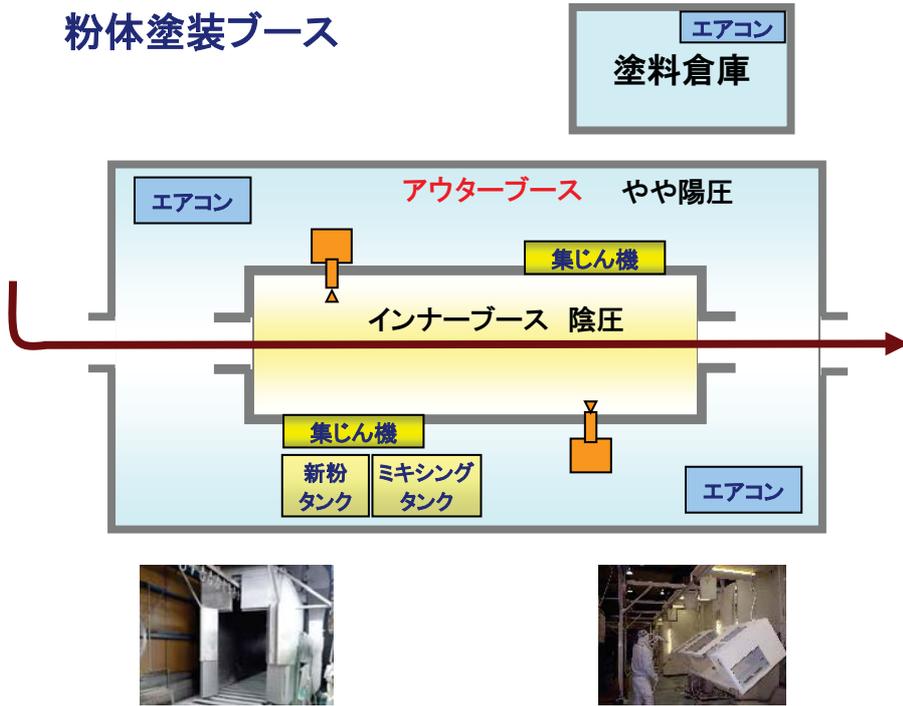
塗装・焼付工程



日本粉体塗装協同組合ホームページ

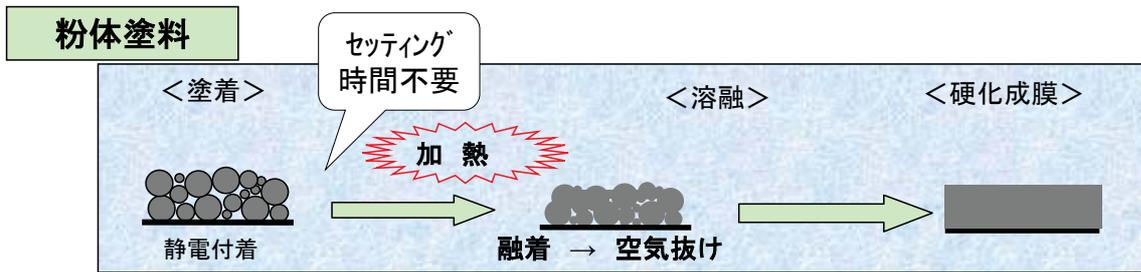
粉体塗装の設備対応（塗装・保管）

粉体塗装ブース



Copyright © JAPAN PAINT MANUFACTURERS ASSOCIATION 2017 All rights reserved

塗膜の硬化プロセス



液状塗料(焼き付けタイプ)



Copyright © JAPAN PAINT MANUFACTURERS ASSOCIATION 2017 All rights reserved

- ・未処理の酸化チタンは使用せず。すべて表面処理した酸化チタンを使用している。
- ・表面処理酸化チタンは容易に露出しない。
- ・粉体塗料は樹脂でコーティングされた酸化チタンのため、表面の露出・離脱はない。
- ・粉体塗料の粒度は平均粒径30～50 μm 。細かい粒子はほぼない状態である。
- ・塗料製造工程の作業環境は管理されている。

① 塗料で使われる酸化チタン

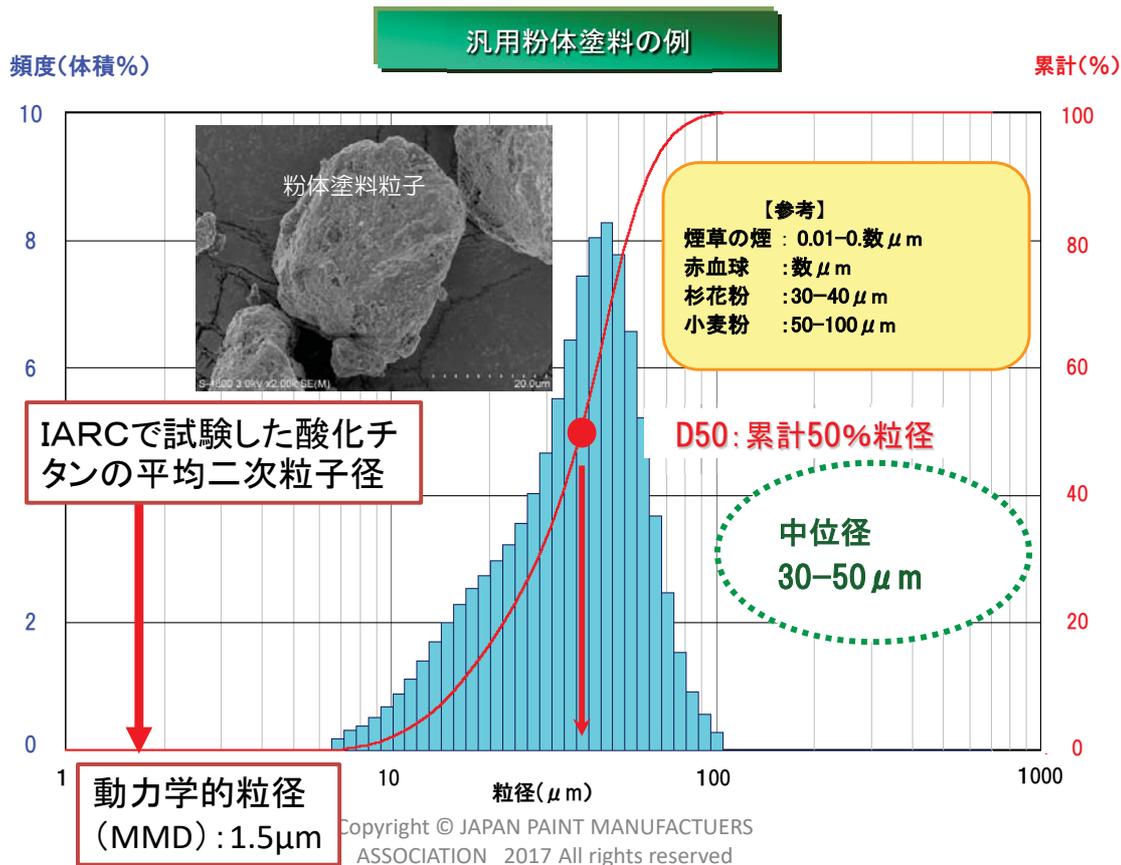
例		結晶形	表面処理有無	TiO ₂ (%)	平均粒子径 (μm)
一般塗料	A	ルチル	Al,Si	85-95	0.25
	B	ルチル	Al	85-95	0.28
	C	ルチル	Al,Si	85-95	0.41
粉体塗料	D	ルチル	Al,Si	85-95	0.25
	E	ルチル	Al,Zr	85-95	0.28
	F	ルチル	Al,Si,Zr	85-95	0.25

・塗料で使われる酸化チタンはすべて表面処理されている。粉体塗料で使われる酸化チタンは一般的な酸化チタンが使われるのが多い。

IARCで評価された酸化チタンと、異なる。

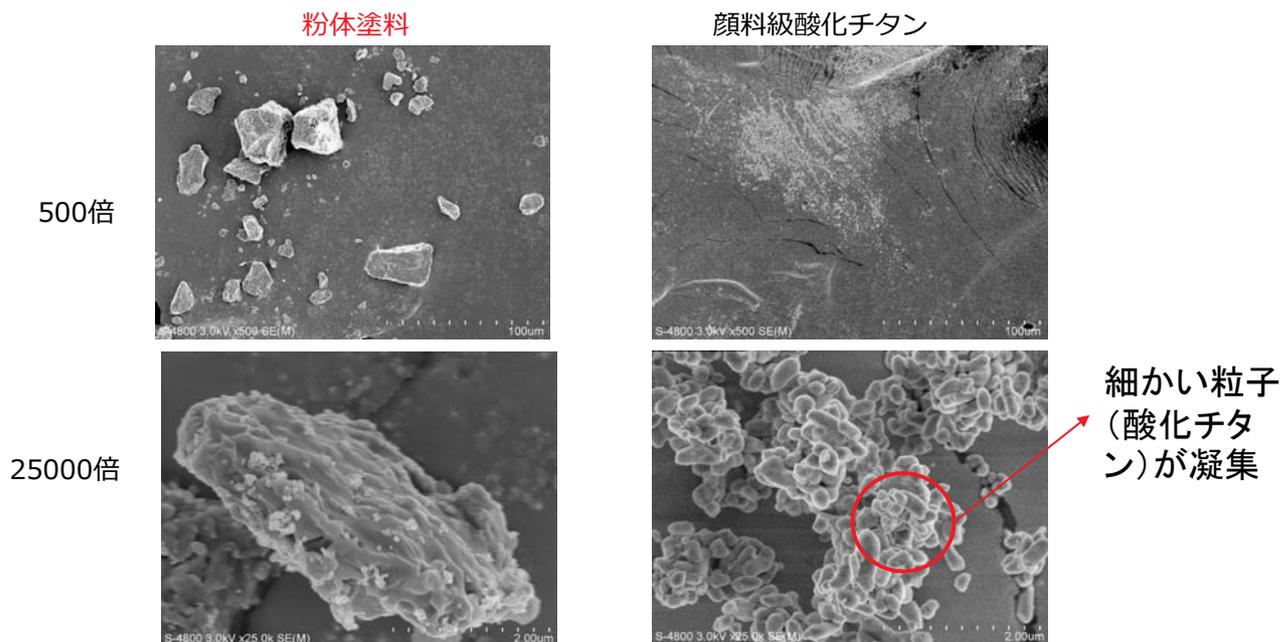
IARC評価TiO₂ ≠ 塗料用酸化チタン

② 粉体塗料の粒径分布とその形状



29

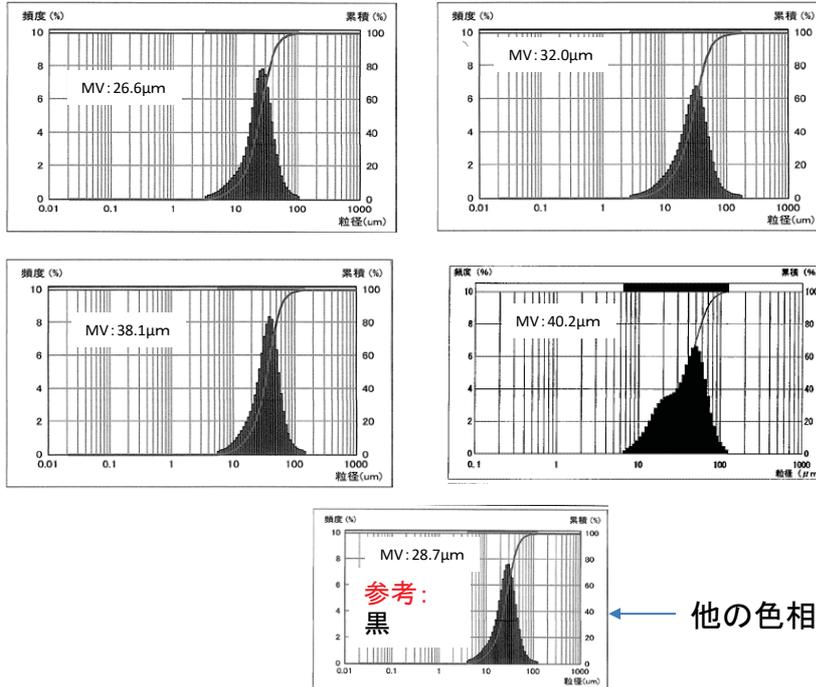
粉体塗料と顔料級酸化チタン SEM画像比較 (参考資料)



粉体塗料は顔料級酸化チタンと形態、形状が異なる

30

③ 粉体塗料の各種粒度分布 白系

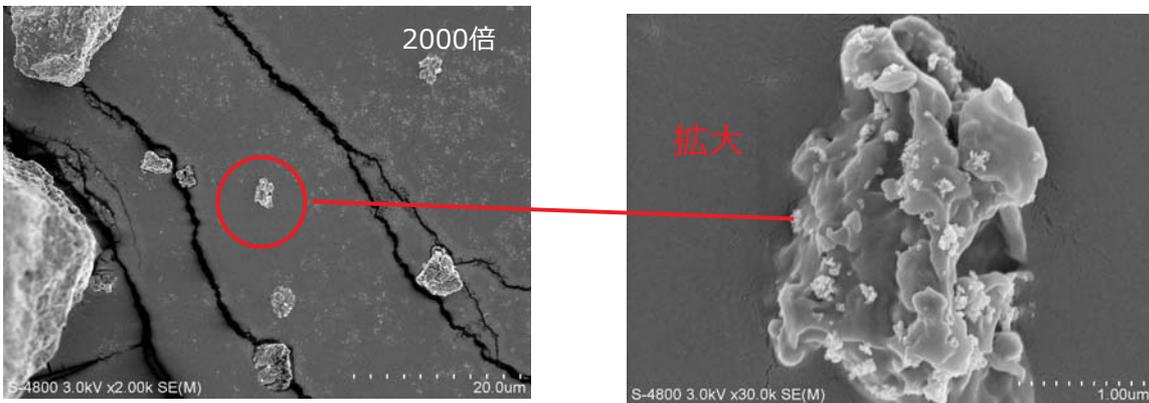


細かい粒子は、ほとんどなく、比較的粒径が整っている。

他の色相でも同様な粒度分布

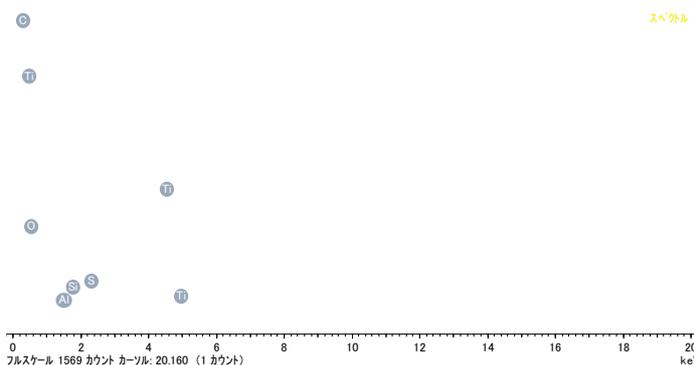
Copyright © JAPAN PAINT MANUFACTURERS ASSOCIATION 2017 All rights reserved

粉体塗料 SEM観察



小さい粉体においても2µm程度の大きさ

粉体塗料 EDX分析



SEMは、加速電圧が5～20kVであり、試料の深層まで検出

Ti, C, O元素が検出。顔料が樹脂に練りこまれている

6. 粉体塗料の表面分析

1) 粉体塗料粒子中の二酸化チタン露出状態の分析

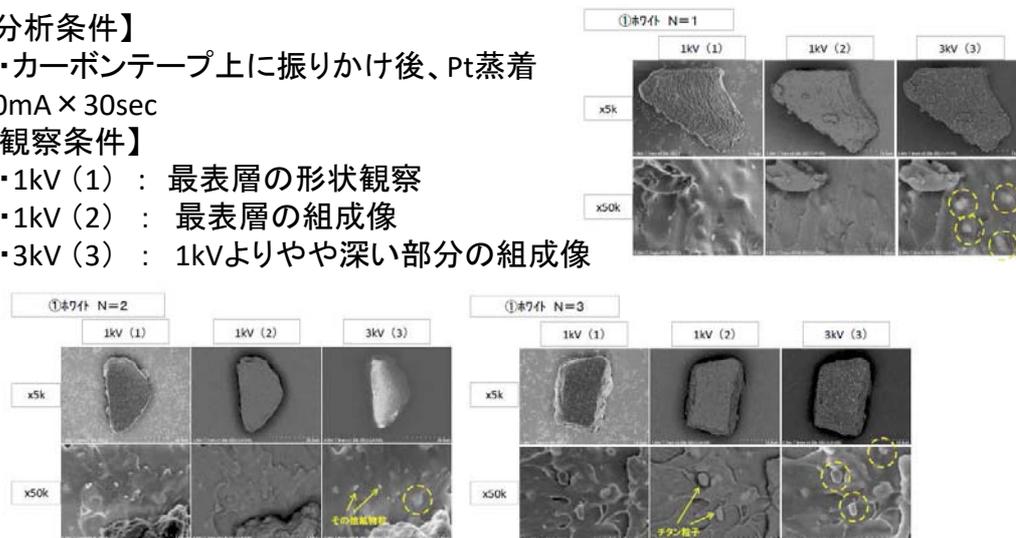
低電圧でのSEM観察

【分析条件】

・カーボンテープ上に振りかけ後、Pt蒸着
20mA × 30sec

【観察条件】

- ・1kV (1) : 最表層の形状観察
- ・1kV (2) : 最表層の組成像
- ・3kV (3) : 1kVよりやや深い部分の組成像



酸化チタンは、粉体塗料の表面になく、塗膜中に存在するか、表面に埋没していることが観察された。

Copyright © JAPAN PAINT MANUFACTURERS ASSOCIATION 2017 All rights reserved

粉体塗料の表面分析

2) 粉体塗料粒子中の二酸化チタン露出状態の分析

【目的】 粉体粒子表面に二酸化チタンが露出しているか否か調査する。

【試料】 酸化チタン含有粉体塗料

【分析方法】 ① SEM/EDX

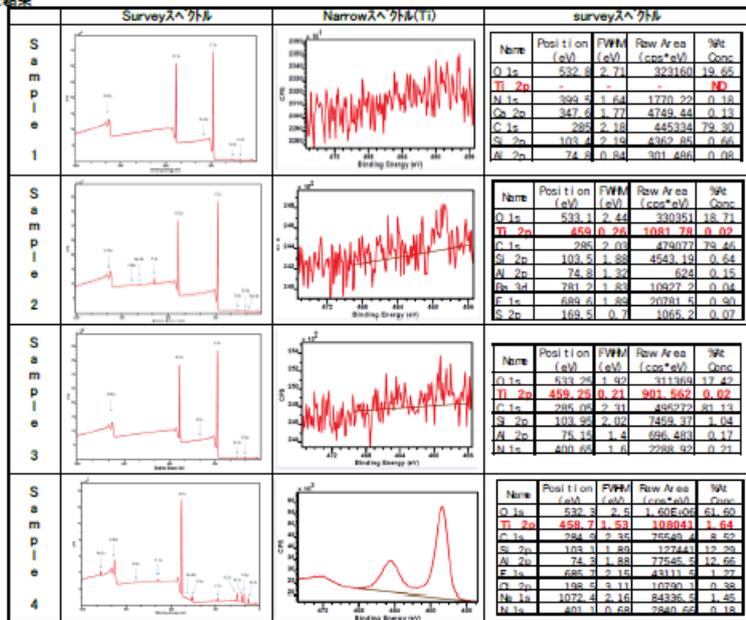
粉体塗料3種類及び代表的な表面処理の酸化チタンでの比較 (粉体塗料の平均粒子径30~40 μm、原料酸化チタンの1次粒径0.26 μm)	
試料)	Sample 1 粉体塗料A : 酸化チタン原料aを15%含有(理論値として物質酸化チタン含有率は13.5%)
	Sample 2 粉体塗料B : 酸化チタン原料aを25%含有(理論値として物質酸化チタン含有率は22.5%)
	Sample 3 粉体塗料C : 酸化チタン原料aを30%含有(理論値として物質酸化チタン含有率は27%)
	Sample 4 酸化チタン原料a : 酸化チタン(CAS13463-67-7) ≥ 90%、 表面処理: シリカ(CAS7631-86-9) ≤ 5.5%、水酸化アルミニウム(CAS21645-51-3) ≤ 3.5%
	※・酸化チタンは複数あるが汎用的で酸化チタン比率が高い原料を試料とした。
測定方法)	①XPS(ESCA)による解析: 試料最表面の元素分析。測定深さは表面からMAX10nm(概ね2~3nm)で極浅い範囲。
	参考資料: SEM/EDXによる解析: 試料表面の観察及び元素分析、元素マッピング。測定深さは表面から数 μm。

① XPS(ESCA)による解析結果

試料	Sample 1	粉体塗料A(理論値として物質酸化チタン含有率は1.35%)
	Sample 2	粉体塗料B(理論値として物質酸化チタン含有率は22.5%)
	Sample 3	粉体塗料C(理論値として物質酸化チタン含有率は27%)
	Sample 4	酸化チタン原料a(メーカ-SDSより物質酸化チタン含有率は90%)
装置	: Kratos Ultra2	
X線源	: Al Kaモノクロメーター300W	
測定領域	: 300x700μm	
バスエネルギー	: 160 eV (survey), 80 eV(narrows)	

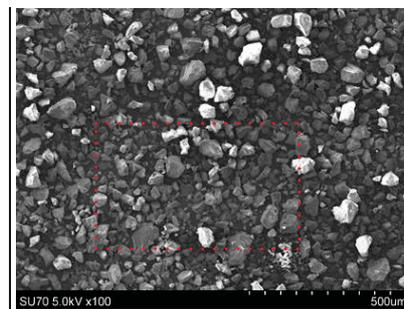
XPS(ESCA)による解析においては、粉体塗料では検出できない或いは微量検出(0.02At%)程度、原料酸化チタンにおいては1.64At%の検出であった。これは測定深さがMAX10nm(概ね2~3nm)と非常に浅いことに起因していると考えられる。本結果は、本来の酸化チタンと含有量から考えれば、酸化チタンとしてのその表面に露出している割合が非常に低い事を示している。

●測定結果

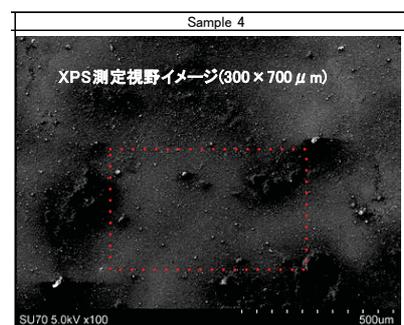


チタン% ND
0.02At%
0.02At%
1.64At%

サンプル1~3



サンプル 4 (酸化チタン)



35

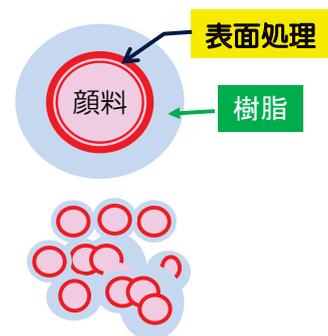


3) 粉体塗料の表面分析の結果

・SEM画像でも粉体塗料、酸化チタンの粒径や形状が大きく異なりことが確認できた。特にサブミクロン以下の粉体塗料が確認できていない。

・XPS(ESCA)による解析においては、**粉体塗料の表面に酸化チタンが検出できない**或いは微量検出(0.02At%)程度であった。原料酸化チタンにおいてはごく浅い表面で1.64At%の検出であった。これは測定深さMAX10nm(概ね2~3nm)と非常に浅いことに起因していると考えられる。

本結果から、極微粒子の粉体塗料は少なく、粉体塗料の表面には、樹脂がコーティングされているので酸化チタンの露出がほぼないことが確認できた。



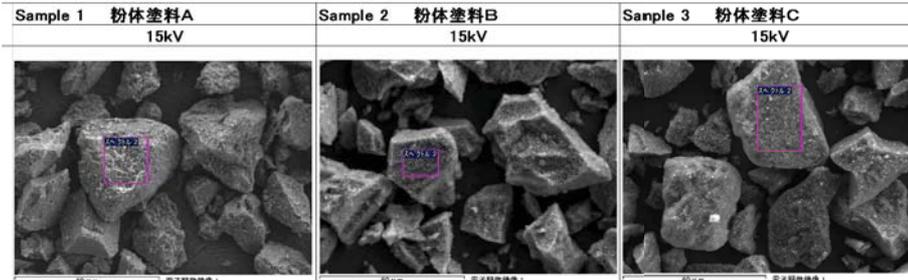
粉体塗料の形状イメージ

7. まとめ

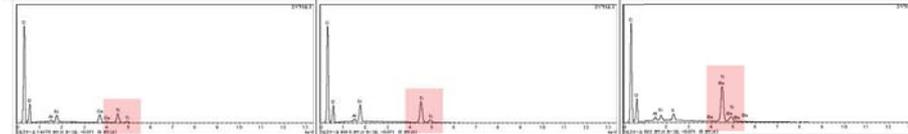
- ・未処理の酸化チタンは使用せず。すべて表面処理した酸化チタンを使用している。
- ・表面処理酸化チタンは容易に露出しない。
- ・粉体塗料は樹脂でコーティングされた酸化チタンのため、表面の露出・離脱はない。
- ・粉体塗料の粒度は平均粒径30～50 μm 。細かい粒子はほぼない状態である。
- ・塗料製造工程の作業環境は管理されている。

ご清聴ありがとうございました。
今後とも日塗工の活動にご協力ください。

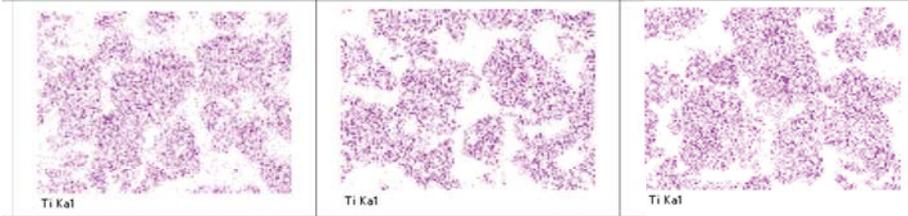
SEM像



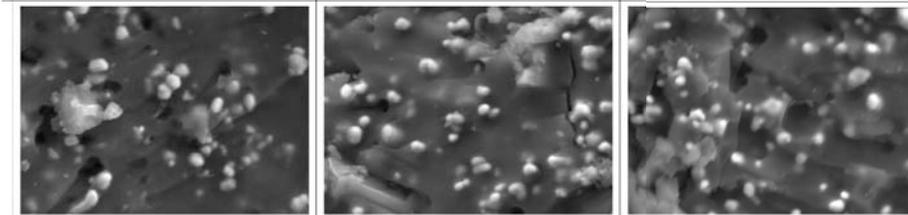
スペクトル



Ti(チタン)
マッピング



SEM像
(×25K)



SEM/EDXによる解析では粉体塗料、原料酸化チタン共にTiが検出された。チタン含有量差はスペクトルに差があるが、すべて同様なTi(チタン)が検出された。

↓
試料の深層(測定深さが数μm~10数μm)まで検出される。

酸化チタン(IV)に関する調査票 <酸化チタン(IV)製造者以外>

団体名	一般社団法人日本塗料工業会
ご記入者の役職・氏名	
ご連絡先	

【質問1】 酸化チタン(IV)を製造又は取り扱う業務に係る健康障害防止措置の導入について、貴会及び会員企業さまの業務に

<input type="radio"/>	関連あり
<input type="radio"/>	関連なし

- 質問2以降の項目についてご回答ください。
- 理由をお教えてください。(例:取り扱う業務がない など)

理由:

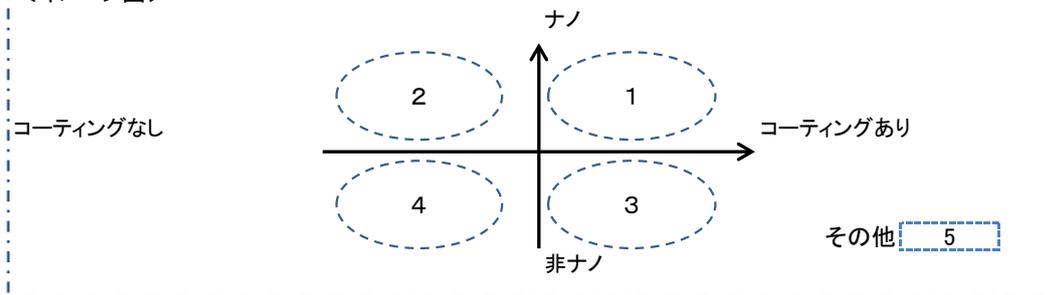
※「関連なし」の場合は、ここまでで質問は終了です。

(留意事項)

酸化チタン(IV)の対策については、ナノ粒子とナノ粒子以外とで異なることが考えられます。また、酸化チタン(IV)粒子のコーティングの有無により健康影響が異なることが想定されます。そのため、可能な限りナノ粒子とナノ粒子以外(以下「非ナノ粒子」という。)そして、粒子のコーティングの有無を区別して状況を把握することが必要と考えています。つきましては、酸化チタン(IV)粒子の状態についての略称を以下のとおり設定しますので、これに基

1. ナノ・コート : 酸化チタンのナノ粒子で、粒子の周囲にコーティングを施してあるもの。
2. ナノ・コートなし : 酸化チタンのナノ粒子で、粒子の周囲をコーティングしていないもの。
3. 非ナノ・コート : 酸化チタンの非ナノ粒子で、粒子の周囲にコーティングを施してあるもの。
4. 非ナノ・コートなし : 酸化チタンの非ナノ粒子で、粒子の周囲をコーティングしていないもの。
5. その他 : その他のもの。

<イメージ図>



なお、酸化チタンのナノ粒子は、微粒子酸化チタンと呼称されることもあり、また、酸化チタンの非ナノ粒子は、顔料酸化チタンと呼称されることもある。

※質問2以降のご回答内容については、「化学物質による労働者の健康障害防止措置に係る検討会」(公開)の資料の作成に当たり、参考にし、又は文章を引用させていただきますことをご了承願います。

【質問2】 貴会の概要についてお教えてください。

アンケート回答社数	正会員：99社(団体4社含み) アンケート調査：12社(酸化チタン使用会社10社/使用せず2社)	
酸化チタン(IV)を使用しているおおよその会員企業数(複数回答可)	ア. 酸化チタン(IV)ナノ粒子 イ. 酸化チタン(IV)ナノ粒子以外 ウ. 「ア」、「イ」の混合使用 エ. 不明	ア 4社 イ 95社 ウ 0社
会員企業の業種、製品等(例:化粧品、塗料等)	塗料製造業 主に塗料製造業からなる団体。塗料工業の経営、塗料の技術開発、塗料の需要、環境・安全等に関する調査研究に取り組む。	

【質問3】 各性状の酸化チタン(IV)を、どのような用途で使用しているのか、各性状のものをどのように使い分けているかなど、詳しい使用実態について幅広くお教えてください。また、原材料における酸化チタン(IV)の含有率についても記載をお願いいたします(例:0.~0.08%、5%等)。

<p><ア. 酸化チタン(IV)ナノ粒子></p> <p>①【原材料の粒子のコーティングの有無：有り。①アルミナ/シリカ②アルミナ/ジルコニア③アルミナ】 【原材料の酸化チタンの性状及び酸化チタンの含有率：粉体、85~90%】 【加工製品の粒子のコーティングの有無及びコーティングの材料：有り。樹脂溶剤、その他の顔料、添加剤に混合されている。】 【加工製品の酸化チタンの性状及び酸化チタンの含有率：液体(溶剤・水性) 1~10%以下】 【目的・用途：自動車塗料に高仕上がり外観・意匠性を付与させるため、局所排気設備、保護具着用で製造される。使用量は非常にすくない。】</p> <p><イ. 酸化チタン(IV)ナノ粒子以外></p> <p>①【原材料の粒子のコーティングの有無：あり。①アルミナ/シリカ②アルミナ/ジルコニア③アルミナ/ジルコニア/シリカ④アルミナ】 【原材料の酸化チタンの性状及び酸化チタンの含有率：粉体、85-95%】 【加工製品の粒子のコーティングの有無及びコーティングの材料： コーティングあり。液状(樹脂、溶剤、その他の顔料、添加剤に混合されている状態)、および粉体(樹脂、顔料、添加剤で混合されている状態)。粉体塗料の生産量は、塗料全体の約2.1%】 【加工製品の酸化チタンの性状及び酸化チタンの含有率：各種塗料の白色：10-30%】 【目的・用途：建物、建築資材、構造物、船舶、自動車、電気機械、機械、金属製品、木工製品、家庭用、路面標示など各種塗料に使われる。局所排気設備、保護具着用で製造される。使用量は非常に多い】</p>

【質問4】 事業者の自主的な取組み（一般塗料）

酸化チタン(IV)を取扱う業務を行っている会員企業における、当該ばく露作業に対する措置の状況を、主な作業ごとにお教えいただけますようお願いいたします。

製造又は取り扱っている酸化チタン(IV)の形状 (該当するものを○で囲ってください。混合使用の場合は複数選択してください。) (性状により措置等が変わらない場合は選択不要です。)		ナノ・コート ナノ・コートなし 非ナノ・コート 非ナノ・コートなし その他	ナノ・コート ナノ・コートなし 非ナノ・コート 非ナノ・コートなし その他	ナノ・コート ナノ・コートなし 非ナノ・コート 非ナノ・コートなし その他	ナノ・コート ナノ・コートなし 非ナノ・コート 非ナノ・コートなし その他
取扱う酸化チタン(IV)又は酸化チタン(IV)含有物の性状 (ペレット等の固形物、液状樹脂、水溶性の液状等)		【状態:粉体】	【性状:液状】	【性状:液状】	【状態:粉体】
ばく露作業の概要 (主な作業ごとに記載してください)		計量、投入(仕込み) *ばく露作業コード33	混練作業 *ばく露作業コード49 充填 *ばく露作業コード35	試験、研究 *ばく露作業コード34	計量、投入(仕込み) *ばく露作業コード33
作業状況					
作業場の屋外屋内の別	屋内	10/10	10/10	8/8	4/4
	屋外				
措置の有無（○、×又は概算の措置割合）（措置企業数/回答企業数）					
情報提供	表示(容器等へのラベル表示)	10/10	10/10	4/8	4/4
	文書の交付(SDSの交付)	10/10	10/10	8/8	4/4
	掲示(労働者に有害性を掲示)	4/10	4/10		4/4
労働衛生教育	労働衛生教育	10/10	10/10	8/8	4/4
発散抑制措置 (いずれか)	製造工程の密閉化	1/10	4/10	2/8	4/4
	局所排気装置の整備	10/10	10/10	8/8	
	プッシュプル型換気装置の整備	1/10	1/10	1/8	
	全体換気装置の整備	2/10	1/10	1/8	
	上記以外の発散抑制措置	1(集塵機)			
作業環境の改善	休憩室の設置	10/10	10/10	8/8	4/4
	洗浄設備の整備(シャワー設備等)	10/10	10/10	8/8	4/4
	設備の改修等作業時の措置				
漏洩防止措置	化学設備に関する漏えい防止措置	2/10	2/10	1/8	1/4
	不透水性の床の整備	3/10	3/10	2/8	1/4
作業管理	作業主任者の選任(特化物および有機則)	10/10	10/10		4/4
	作業記録の保存(特化物および有機則)	10/10	10/10		4/4
	立入禁止措置	1/10	1/10	1/8	
	飲食等の禁止	10/10	10/10	8/8	4/4
	適切な容器等の使用と保管	3/10	3/10	1/8	4/4
	用後処理(除じん、排ガス、排液、残さい物等)	4/10	4/10	2/8	4/4
	ばら等の処理	3/10	3/10	1/8	4/4
	呼吸用保護具(防じんマスク)の使用	10/10	10/10	8/8	4/4
	呼吸用保護具(送気マスク)の使用				
	保護衣、保護手袋、保護長靴の使用	10/10	10/10	8/8	4/4
保護眼鏡の使用	10/10	10/10	8/8	4/4	
作業環境の測定	実施と記録の保存	10/10	10/10	5/8	4/4
	結果の評価と保存	10/10	10/10	5/8	4/4
健康診断	特殊健康診断に準じた健診の実施(独自)	10/10	10/10	8/8	4/4
	特定業務従事者の健康診断に準じた健診の実施(6 か月に1度)(高温物体、深夜業等)				

↑空欄はその自主的な取組みがある場合にご記入ください。

【質問4】 事業者の自主的な取組み (その2) (粉体塗料)

酸化チタン(IV)を取扱う業務を行っている会員企業における、当該ばく露作業に対する措置の状況を、主な作業ごとにお教えいただけますようお願いいたします。

製造又は取り扱っている酸化チタン(IV)の形状 (該当するものを○で囲ってください。混合使用の場合は複数選択してください。) (性状により措置等が変わらない場合は選択不要です。)		ナノ・コート ナノ・コートなし 非ナノ・コート 非ナノ・コートなし その他	ナノ・コート ナノ・コートなし 非ナノ・コート 非ナノ・コートなし その他	ナノ・コート ナノ・コートなし 非ナノ・コート 非ナノ・コートなし その他
取扱う酸化チタン(IV)又は酸化チタン(IV)含有物の性状 (ペレット等の固形物、液状樹脂、水溶性の液状等)		【状態: 粉体】	【状態: ペレット状の固体・粉体】	【状態: ペレット状の固体・粉体】
ばく露作業の概要 (主な作業ごとに記載してください)		計量、投入(仕込み) *ばく露作業コード33	混練作業 *ばく露作業コード49 充填 *ばく露作業コード35	試験、研究 *ばく露作業コード34
作業状況				
作業場の屋外屋内の別	屋内	6/6	6/6	5/5
	屋外			
措置の有無 (○、×又は概算の措置割合) (措置企業数/回答企業数)				
情報提供	表示(容器等へのラベル表示)	6/6	6/6	1/5
	文書の交付(SDSの交付)	6/6	6/6	5/5
	掲示(労働者に有害性を掲示)	3/6	3/6	1/5
労働衛生教育	労働衛生教育	6/6	6/6	5/5
発散抑制措置 (いずれか)	製造工程の密閉化	1/6	1/6	
	局所排気装置の整備	6/6	6/6	5/5
	プッシュプル型換気装置の整備			
	全体換気装置の整備			1/5
作業環境の改善	休憩室の設置	6/6	6/6	5/5
	洗浄設備の整備(シャワー設備等)	6/6	6/6	5/5
	設備の改修等作業時の措置			
漏洩防止措置	化学設備に関する漏えい防止措置			
	不浸透性の床の整備			1/5
作業管理	作業主任者の選任(特化物)			
	作業記録の保存			
	立入禁止措置			1/5
	飲食等の禁止	6/6	6/6	5/5
	適切な容器等の使用と保管			1/5
	用後処理(除じん、排ガス、排液、残さい物等)	1/6	1/6	2/5
	ぼろ等の処理			1/5
	呼吸用保護具(防じんマスク)の使用	6/6	6/6	5/5
	呼吸用保護具(送気マスク)の使用			
	保護衣、保護手袋、保護長靴の使用	6/6	6/6	5/5
	保護眼鏡の使用	6/6	6/6	5/5
作業環境の測定	実施と記録の保存	6/6	6/6	2/5
	結果の評価と保存	6/6	6/6	2/5
健康診断	特殊健康診断に準じた健康診断の実施(独自)	6/6	6/6	5/5
	特定業務従事者の健康診断に準じた健康診断の実施(6か月1度)(高温物体、深夜業等)			

↑ 空欄はその他自主的な取り組みがある場合にご記入ください。

【質問5】健康障害防止措置の導入に当たって考慮が必要な事項

特別規則(特定化学物質等障害予防規則など)による措置の検討に際し、業界団体又は会員企業の立場から考慮の必要がある事項とその概要について御提案ください。

酸化チタン(IV)の性状 (該当するものを○で囲んでください。) (性状よらない場合は選択不要)		考慮を要する事項	内容
加工前(材料)の性状及び含有率 【粉体、85-90%】	粉末取扱時の吸入リスク	動物実験においては250mg/m ³ の環境にて細気管支肺胞性腺腫が見られたが、厚労省は2次評価値と定義している1mg/m ³ とは大きく乖離しているため、リスク管理としては現実的ではない。	
加工前(材料)の性状及び含有率 【粉体、液状10-30%】	立入禁止措置	他の物質との作業が重なることが多く、酸化チタンのみの作業場所とすることは、困難である。	
加工前(材料)の性状及び含有率 【粉体、85-90%】	保護具	既に粉塵取扱い作業として防塵マスク等を着用しています。従来通りの保護具とし、過剰な保護具にならないよう要望します。(簡易防塵マスクの禁止程度なら良いと思います。)	
加工前(材料)の性状及び含有率 【粉体】	作業環境測定	酸化チタン含め、鉱物粉末を取り扱う作業場では、粉じん則適用に準じて作業環境測定を実施しているため、現状の作業環境測定で十分である。	
加工前(材料)の性状及び含有率 【粉体、液状10-30%】	導入に当たっての猶予期間設定	酸化チタンを含む粉じんの作業環境は管理されている状態であり、更なる規制とは何を指すのか?考えられる項目として健康診断項目の追加があるが、費用の問題もあり他の健康診断項目でカバーできるかどうかとも審議の上、猶予期間を設けてもらいたい。	
加工製品の性状及び含有率 【液状、粉体、10-30%】	液状取扱時のリスク	酸化チタンは食品にも使用されている通り、経口リスクに因果関係はないと想定される。液状の酸化チタンが体内に入るシナリオとしては、鼻からの吸入ではなく、身体に付着したものが口から入る経口が考えられるため、リスクと言えない。	
加工製品の性状及び含有率 【液状、粉体、10-30%】	液状取扱時の特殊健康診断	食品添加物(着色剤)に認定されている。また経口による毒性も報告されていないなど安全性が高いのではないかと?	
加工製品の性状及び含有率 【液状、粉体、10-30%】	液状取扱時の作業環境測定	塗料製造工程において他の無機化合物で作業環境測定しても十分に低く、液状の状態での酸化チタン取り扱いにおける作業環境測定は、実施し確認した例があるが、十分に低いことが確認された。	
加工製品の性状及び含有率 【液状、粉体、10-30%】	液状取扱時における酸化チタンの特化則は非該当	上記理由により液状で取り扱う際の酸化チタンは健康に対するリスクが少なく、特化則の非該当とすべきである。	
加工製品の性状及び含有率 【液状、粉体、10-30%】	国際競争力低下と労働者の健康維持	労働者の健康障害の防止は重要である。しかし、日本だけが国際基準に比べ厳しい規制を課すことになれば、ばく露防止等の労働安全衛生管理のための費用が莫大になり、企業の存続が危ぶまれ、我が国の国際競争力を大きく損なう。	
加工製品の性状及び含有率 【液状、粉体、10-30%】	国際基準との整合性と労働者の健康維持	塗料製造会社は、労働者の健康を守るため、企業が存続できる範囲で局所排気装置等の産業環境改善のための投資、保護具の管理強化、安全教育を講じており、海外との競争力を損なわないように規制化にならないようお願いします。	
加工前(材料)の性状及び含有率 【粉体】	適用の範囲並びに保護具による管理基準の緩和措置	一般液状塗料の製造の場合、粉体の酸化チタンを計量、投入するが、酸化チタンを含めてた粉じんの作業環境測定において第一管理区分であり、局所排気装置の稼働等によって、作業環境は保たれている。よって、これまで通りの保護具着用などでの管理で十分である。	
加工製品の性状及び含有率 【粉体、液状10-30%】	保護具について	一般液状塗料の場合は、樹脂等でコーティングされている状態であり、塗装する上で粉体の酸化チタンのばく露はほとんどないと考えられる。	
加工製品の性状及び含有率 【液状】	廃ウエス等	塗料を拭き取ったウエス等に付着した酸化チタンが飛散するケースも考えられるが、一般的には産業廃棄物として処理されているため問題ない。	

【質問6】 技術的課題及び措置導入の可能性

特別規則(特定化学物質等障害予防規則など)による措置の検討に際し、通常のばく露防止措置(発散源の密閉化、局所排気装置、プッシュプル換気装置、全体換気装置、呼吸用保護具等)を行う上で、技術的に課題があると考えられる事項があれば、措置とそれに対する技術的課題及び実現可能性について御指摘ください。

酸化チタン(IV)の性状 (該当するものを○で囲んでください。) (性状よらない場合は選択不要)		措 置	技術的課題	措置導入の可能性
共通(非ナノコー ト主)	加工前(材料)の性状及び含有率 【 粉体、85-90% 】	防塵マスク	酸化チタンの密度は、4程度あり他の顔料より、粉末が飛散しにくい。	局所排気と保護マスクの着用で十分と考える。
	加工製品の性状及び含有率 【液状、粉体、10-30%】	密閉化	密閉された空間での粉体投入作業は困難である	局所排気装置の設置と呼吸用保護具の使用による作業は可能である。
	加工製品の性状及び含有率 【液状、粉体、10-30%】			
	加工製品の性状及び含有率 【液状、粉体、10-30%】			

【質問7】 特殊な作業(健康障害防止措置を特に講じなくてもリスクが低いと考えられる作業)の概要と意見

健康障害防止措置を特に講じなくてもリスクが低いと考えられる特殊な作業がある場合には、当該作業の概要(作業内容、作業時間、作業頻度、一回当たりの取扱量、屋外屋内の別など)及び当該作業がリスクが低いと判断する根拠をお示しください。

酸化チタン(IV)の性状 (該当するものを○で囲んでください。) (性状よらない場合は選択不要)		作業名	作業概要及びその作業がリスクが低いと判断する根拠
共通(非ナノコー ト主)	加工前(材料)の性状及び含有率 【 粉体、85-90% 】	仕込み、計量、缶詰め	局所排気装置を使用しており、作業環境は保たれている。
	加工前(材料)の性状及び含有率 【 粉体、85-90% 】	試験・研究	別の類似の粉体原料で過去に実施した作業環境測定で最大A値0.096mg/m ³ 、B値0.373mg/m ³ であった。
	加工製品の性状及び含有率 【液体、10~30%】	計量、缶詰め	塗料がミスト状になることはなく、吸引する可能性がない。
	加工製品の性状及び含有率 【液状、粉体、10-30%】	試験板の塗装	試験室での塗装は、局所排気などの発散防止措置並びに保護具の着用等、ばく露低減策を講じた条件下での使用。

【質問8】 産業活動への影響や公正競争の観点からの意見

特別規則(特定化学物質障害予防規則など)による措置の検討に際し、産業活動や同業他社との公正競争の観点からの意見があればご提出ください。

- ・酸化チタンは、建物、建築資材、構造物、船舶、自動車、電気機械、機械、金属製品、木工製品、家庭用、路面標示などあらゆる分野で使われており、規制化の影響は、当業界のみならず、川下産業であるすべての顧客への多大なる影響を与える。また、日本だけが、国際規制・基準に比べ厳しい規制を課すことは、我が国の国際競争力を大きく損なう。国内において塗料産業のみならず、顧客の存続が危機に瀕し、雇用の喪失を招く。
- ・酸化チタンは安定性、毒性ないが、代替品が存在しない。
- ・日本国内における規制については、塗料業界において一律であり、公正競争の観点で言えば特に問題なきものと考えますが、世界各国との状況による違いより、日本の塗料産業の衰退に繋がらないか危惧している。
- ・酸化チタンのすべて規制するのではなく、サイズ、表面処理有無で検討すべき。
- ・塗料で使われる酸化チタンはリスクが低いと考えるため、現行の粉じん則として管理すべきである。
- ・酸化チタンの有害性の風評被害により、国内の産業が低迷する危惧がある。

【質問9】 措置の方針についての意見

措置の対象は酸化チタン(IV)を製造又は取扱う業務とする見込みですが、これに関し意見があればお寄せ下さい。

- ・日本だけが先行し酸化チタンの製造または取り扱う業務の全てを措置の対象にすると、塗料製造会社はもとより、酸化チタンが含有した塗料を取り扱う自動車、家電製品、OA機器、建材等の川下産業への影響が大きく、国際競争力が低下し、国内で製造することができなくなり、国内産業は空洞化し、雇用の喪失を招くため、規制化しないことを要望します。
- ・VOC対策として有効な粉体塗料に切り替えを推奨しているで過度の規制化しないことを切に要望します。
- ・一般的に使用されている塗料(液状の塗料化したもの)は酸化チタンが、飛散するおそれがないので、規制の対象外として欲しい。
- ・塗料製造時の粉体取扱い作業でも、国のリスク評価(2次評価値)で1mg/m³を超えるばく露が無かった。よって塗料製造時の酸化チタンの仕込及び計量作業は規制の対象外として欲しい。
- ・酸化チタンを取り扱う産業にて、管理が重くなることにおけるコスト高により、競争力が損なわれることが懸念される。

【質問10】 その他の意見

上記以外に特段の御意見があればお寄せ下さい。(「化学物質による労働者の健康障害防止措置に係る検討会」にてご発言を希望される場合は、その旨記載願います。)

<p>・「化学物質による労働者の健康障害防止措置に係る検討会」にて発言を希望いたします。</p> <p>・酸化チタンを含む粉体を取り扱う業務では、粉じん則での作業環境測定で実施していれば、現時点で特に問題ないと考える。なお、労働者の健康を守るため、装置点検、呼吸用保護具や健康診断の管理等の労働安全衛生管理の向上を図ります。</p> <p>・過度の規制にならないよう要望いたします。</p> <p>・検討会では下記の件で説明する予定です。</p> <p>①IARCで評価された未処理の酸化チタンではなく、塗料としてはすべて表面処理したルチル型の酸化チタンを使用している。</p> <p>②表面処理した酸化チタンは容易に露出はしない。</p> <p>③粉体塗料製造含め、塗料の製造での酸化チタンのばく露は非常に少ない。</p> <p>④酸化チタンの取扱業務では、粉じん則に準じて作業を実施している。</p> <p>⑤粉体塗料中の酸化チタンは樹脂に覆われ、露出してない。</p> <p>⑥粉体塗料は細かい粒度はなく、平均30～50μmの平均粒径である。</p>
<p>・産業としては、これらの評価、分類は適切でないと考えている。その理由としては。</p> <p>①化学的な影響と言うより物理的影響が大きい。</p> <p>②IARCの試験は、250mg/m³という極端に高濃度の環境でラットに発がん。</p> <p>③人体疫学研究にて何らの実証がない。</p> <p>④ラットは、基本的に吸引に対して敏感である。</p> <p>・過去に塗料製造業はじめ、製造取扱いで、酸化チタンによる健康障害事例があるなら、その情報を開示いただきたいと思います。</p>
<p>IARC Monographs VOLUME 93:TITANIUM DIOXIDEで発がん性2Bとなった原著文献では、著者らは、扁平上皮がんと扁平上皮の角質化生を識別するのは困難であったとしているまた、酸化チタンの過剰な負荷および肺クリアランスの著しい低下に基づく結果であり、ほか、発生したがんの特徴がユニークでありラットに実験的に発生した腫瘍であり、この結果をヒトにおける肺腫瘍発生への生物学的関連に結びつけるのは疑問が残ると記述されている。原著文献とIARCの考察が異なる。</p>
<p>アメリカのNIOSH(国立労働安全衛生研究所)がCIB Executive Summary of their Current Intelligence bulletin (NIOSH 2011)で100mg/m³を超えるばく露濃度は吸入毒性試験では適切で無く、250mg/m³のばく露データでヒトへの発がん可能性があると分類することは不十分であると結論づけている</p>
<p>フランスは、吸引による発がん性の危険性からその分類を1Bとすべきと提案。これにより、EUのリスク評価委員会による評価が開始された。その他の公的機関による酸化チタンの分類としては、IARCでのGroup2B.ラットによる吸引試験にて過剰な雰囲気環境にて発癌性の可能性があるとの評価がある。</p>
<p>日本では酸化チタンは医薬、食品添加物や化粧品で認可されており、現在に至るまで何ら重篤な健康障害の報告は聞いたことがありません。さらに、これら用途での認可は日本だけで無く欧米においても同様です。例えば酸化チタンが特化則で指定されると発がんの可能性のある物質との認識が社会に広まり無用の混乱を生じさせかねないことを危惧しています。</p> <p>日 本：食品添加物公定書、日本薬局方、医薬部外品原料規格</p> <p>アメリカ：FDA CFR Title 21、USP GMP</p> <p>欧 州：EFSA Food Additives E171、欧州薬局方</p>
<p>・ハザード評価がIARC:2Bの発がん性評価から、肺への吸入による健康障害(上限値1mg/m³)なのかよく分からず、経口リスク、吸入リスクなど何を根拠としているのか明確でないと考えます。</p> <p>酸化チタンは日本国内の産業において取り扱いが非常に多く、国際社会とのコスト競争力にも影響を及ぼす可能性がある一方、酸化チタンの影響にて重大な労働災害が発生したとの事例があまりなく、粉体作業における健康障害が懸念されるのであれば、粉じん則で既に法令化されているものと考えます。</p> <p>・日本国だけが他国に先行して酸化チタンの規制強化を図ることは時期尚早であると考えられます。IARCの示した動物実験の結果が人への発がん性リスクとして他の機関にも認知されるか、あるいは否定されるのか、その結論を得るまでは今後とも多くの検証と時間が費やされるものと予想されます。現在EU域にて進んでいるREACH登録作業でも、酸化チタンの先導登録者の登録情報では「動物実験の結果は人には当てはまらない」、酸化チタンの発がん性は「分類基準に該当しない」とされ、この登録情報を欧州、北米の大手酸化チタンメーカーが支持しています。</p>

ご協力ありがとうございました。