

ARBETSMILJÖ FONDENS SAMMANFATTNINGAR

1247

Isolering och allergitestning av allergena ämnen i UV-härdande akrylater

För innehållet i sammanfattningen svarar Bert Björkner, professor och överläkare vid Yrkesdermatologiska avdelningen, Malmö Allmänna Sjukhus, 214 01 Malmö, tel 040/33 12 05

Pnr 80-1450

Färg-, lack- och limmaterial (14) Plast- och gummimaterial (13)

December 1988

Bakgrund

Under det senaste decenniet har det skett en kraftig ökning i användandet av tryckfärger och lacker, som härdas med ultraviolett (UV) ljus eller elektronstrålar. Dessa lacker och tryckfärger består av olika akrylatföreningar och i sin enklaste form kan en lack eller tryckfärg som härdas med UV-ljus bestå av bara tre komponenter, men i praktiken innehåller en lack eller färg ett flertal ingredienser. De tre viktigaste komponenterna är en UV-reaktiv prepolymer, som utgör grundsubstanten av lacken eller färgen, ett spädningsmedel bestående av multifunktionella akrylatestrar samt ett fotoinitiatorsystem. Oron över lösningsmedlens skadliga effekter i konventionella tryckfärger och lacker, ökad medvetenhet om miljöförstöring samt ökade energikostnader

är några faktorer som gjort att man inom den grafiska industrin och lackeringsindustrin övergått från konventionell teknik till teknik med UV-härdande akrylatfärger och lacker. De vanligaste använda prepolymererna är baserade på några av de konventionella termoplasterna på vilka reaktiva (met)akrylatgrupper är kemiskt bundna. De vanligast använda prepolymererna vid UV-härdning är bl a akrylerad epoxi, akrylerade polyuretaner och akrylerade polyesterar. Eftersom de flesta av de akrylerade prepolymererna är ganska viskösa och de omättade akrylatgrupperna i prepolymererna inte är tillräckliga för adekvat korsbindning, adderar man sk multifunktionella akrylatföreningar. De multifunktionella akrylaterna är ex vis di(met)akrylatestrar av dialkoholer eller tri- och tetraakrylatestrar av polyalkoholer. Några av de vanligaste är etylengly-

koldimetakrylat, dietylenglykoldimetakrylat, hexandioldiakrylat, trimetylolpropantriakrylat och pentaerytritoltriakrylat. Vissa monofunktionella akrylatföreningar kan också ingå i tryckfärgerna och lackerna.

Vid härdning med ultraviolett ljus (torkning, polymerisering) är ett fotoiniatorsystem nödvändigt. Fotopolymerisation definieras som en process där ljus måste till för att öka ett ämnes molekylvikt. Fotopolymerisationens historik är gammal. Redan de gamla egyptierna använde solljus för att "torka" egyptiska mumier.

En tryckerifärg som härdades med ultraviolett ljus patenterades första gången under mitten av 40-talet men först under de senaste 10–15 åren har metoden med att härda lösningsmedelsfria lacker utvecklats. Detta kanske mest beroende på att man fått mer effektiva UV-ljuskällor, mer kunskap inom fotokemisk teknologi samt att man syntetiserat ett ökat antal nya akrylatföreningar.

Man har genom tekniken med UV-härdande akrylatfärger och lacker minskat risken med lösningsmedelsbiverkan, men däremot har arbetare som arbetar med UV-härdande akrylatfärger utvecklat hudbesvär. Inom vissa tryckeriindustrier har mer än hälften av de anställda fått kontakt-eksem.

Det primära för hela projektet har varit att *undersöka sensibiliserande egenskaper hos de olika akrylatföreningarna* som förekommer på marknaden och som används i UV-härdande tryckfärger och lacker och att med utgångspunkt från detta *föreslå preventiva åtgärder*, som är nödvändiga för att eliminera hudbesvär orsakade av ultraviolett härdande akrylatföreningar.

Uppläggnig

Vissa kemiska ämnen som kommer i kontakt med huden kan efter en kortare eller längre tid ge upphov till ett förändrat reaktionssätt, så att ämnen som tidigare tolererats väl, nu ger eksem. En sensibilisering har ägt rum och en kontaktallergi har förvärvat. Ämnet som orsakat kontaktallergin kallas allergen. Olika allergen har olika förmåga att framkalla kontaktallergi, en inneboende

specifik sensibiliseringskapacitet. Sensibiliseringskapaciteten hos ett ämne kan bestämmas på marsvin enligt en internationellt accepterad metod "The Guinea Pig Maximization Test" (GPM-test) enligt Magnusson & Kligman. Vid identifiering av ett allergen i en produkt, som består av många, huvudsakligen okända substanser, fordras noggranna analyser och undersökningsmetoder. Först måste man i en produkt undersöka om det finns teoretiskt möjliga allergen. Därför gäller det att isolera detta allergen genom upprepade fraktioneringar med hjälp av högtrycksvätskekromatografi (HPLC) och dessa fraktioner kan sedan testas med hjälp av GPM-testmetoden. Det är viktigt att ha så rena ämnen som möjligt och detta kan också undersökas med hjälp utav HPLC. Sedan fordras ytterligare testning av olika föroreningar för att undersöka ev sensibiliseringspotential hos dessa. Olika kemiskt närbesläktade ämnen kan sedan undersökas om sk korsallergi förekommer.

Det är således viktigt, om man skall identifiera ett allergen i en produkt och förutsäga dess sensibiliseringskapacitet, att efter isolering och fraktionering samt undersökning av renhet med hjälp utav HPLC, testa dessa kemiska föreningar enligt GPM-testmetoden. Korsallergitestning samt undersökning av sensibiliseringskapacitet hos olika föroreningar bör också ingå. Om okända allergen förekommer kan dessa identifieras med hjälp utav Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (NMR).

Genom att använda ovanstående uppläggnig har olika akrylatföreningar som vanligt förekommer i UV-härdande tryckfärger och lacker allergitestats. Med utgångspunkt från dessa resultat har förslag till prevention utarbetats.

Resultat

Sensibiliseringskapaciteten hos de vanligaste använda akrylatföreningarna i UV-härdande akrylatbaserade färger och lacker återges i tabell i slutrapporten. Av de gjorda undersökningarna kan vissa slutsatser dragas.

Det tycks som om de flesta polyester-

akrylaterna kan klassificeras som moderata kontaktallergen.

De alifatiska uretanakrylaterna tycks vara mer potenta kontaktallergen än de aromatiska. De alifatiska uretanmetakrylaterna tycks vara svaga kontaktallergen.

Av de di(met)akrylater som är baserade på bisfenol A eller epoxiharts, är epoxiakrylat, BIS-EMA och BIS-MA starka till extrema kontaktallergen, medan BIS-GMA (den linjära fraktionen och dess isomerer) och BIS-PMA är svaga kontaktallergen. Det tycks som om tre eller flera metylengrupper i molekyllkedjan minskar förmågan att sensibilisera. Emellertid är det också så att vissa orenheter i batcherna, ex vis BIS-GMA och BIS-MA, tycks ha hög allergiframkallande förmåga.

Undersökningen har också visat, att av de olika multifunktionella akrylaterna som testats, kan de di- och triakrylerade föreningarna betraktas som potenta kontaktallergen. De metakrylerade multifunktionella akrylatföreningarna kan däremot betraktas som svaga kontaktallergen.

De flesta av akrylatföreningarna som användes vid tillverkning av UV-härdande lacker och färger skall således betraktas som relativt potenta kontaktallergen och i enlighet med detta bör man företa vissa försiktighetsåtgärder för att minimera kontakten med huden. Genom införandet av UV-härdande akrylatföreningar inom tryckeriindustrin har man således varit tvungen att omvärdera omhändertagandet av sådana lacker och tryckfärger och olika preventiva åtgärder måste också tagas i beaktande för att hindra uppkomsten av kontaktallergi hos tryckeriarbetare som använder denna nya teknik. När man diskuterar med tillverkare av olika akrylatbaserade UV-härdande lacker och färger, om vilka hudproblem som kan uppstå, kanske alltför mycket fokuserats på den rent irritativa effekten på huden som de olika akrylatföreningarna kan orsaka. Att de olika akrylaterna kan orsaka kontaktallergiska reaktioner diskuteras eller omnämnes sällan i de olika varuinformationsbladen.

Akrylattillverkarna borde själva utföra prediktiva testningar på marsvin enligt metod beskriven ovan för var och en av de

olika akrylatföreningarna som de tillverkar. Resultaten skall tydligt framgå på de olika varuinformationsbladen och tydligt förklaras för konsumenten.

Ofta föreligger stora svårigheter att få riktig information från de flesta tillverkarna av akrylatföreningar vad gäller kemi, renhet, kemiska strukturformler, mängden av restmonomer i produkten, vilka inhibitorer som ingår etc. Allt detta är mycket viktiga fakta när man sedan diskuterar de olika akrylatföreningarnas sensibiliseringsförmåga. Vid utredning av en kontaktallergi är det för läkaren viktigt att veta om några orenheter förekommer i produkten, vilken sort av orenheter man medvetet har lagt till, eller om de bildats under framställningen osv. Den kemiska nomenkaturen inom prepolymer- och plastområdet kan ibland vara mycket förvillande, inte bara för konsumenten utan också för kemisten, som arbetar inom fältet. Således kan ett varuinformationsblad på en produkt vara missvisande och tom ge falska uppgifter.

Fastän det inte finns några absoluta riktlinjer att gå efter då det gäller sambandet mellan molekylstruktur och hudirritation, har både tillverkare och konsument av akrylatföreningar observerat att hudirritation ökar med ökande antal dubbelbindningar i molekylerna, samt med minskad viskositet och närvaro av hydrofila grupper. Några tillverkare informerar också konsumenten om att ju lägre molekylvikt akrylatmonomeren har, desto mer hudtoxisk är substansen och ju större molekyl, desto större risk för hudsensibilisering.

"The Society of British Printing Ink Manufacturers", har rekommenderat sina medlemmar att vissa akrylatföreningar, eftersom de kan orsaka hudirritation, inte skall användas i UV-lacker och färger. Bland de akrylater som undersökts här och som bör undvikas är: 2-HEA, 2-HPA, HDDA, NPGDA, 2-EHA, DEGDA, och blandningar av pentaerytritoltri- och tetraakrylater (PETA). NPGDA är inte bara hudirriterande och ett starkt kontaktallergen utan också ett misstänkt cancerframkallande ämne.

Att arbeta med UV-härdande akrylatföreningar kräver således viss försiktighet.

Prepolymererna och de multifunktionella akrylaterna skall handhas på samma sätt som tidigare är känt då det gäller de enklare akrylatmonomererna. I allmänhet är akrylatmonomererna av monofunktionell typ mer lättflyktiga än de multifunktionella akrylaterna och de mer viskösa prepolymererna. Eftersom tryckvalsarna har hög hastighet, bildar lätt tryckfärgerna och lackerna små akrylatdroppar i luften. Detta kan vara en förklaring till de symptom som ibland ses hos tryckeriarbetare, som arbetar med UV-härdande lacker och färger, nämligen klåda på exponerad hudytta samt irritation i ögonen.

Då man handhar UV-härdande akrylatprodukter bör följande säkerhetsföreskrifter följas:

- Använd skyddskläder
- Ansiktsskydd rekommenderas om det finns risk för att färgen eller lacken skvätter omkring
- Skyddsglasögon rekommenderas
- Använd inte mjuka kontaktlinser vid arbete med akrylater
- Använd handskar hela tiden
- Använd inte läder-, tyg-, PVC- eller vanliga gummihandskar
- Använd neopren-, nitrilgummi-, butylgummi-, polyetylen- eller polypropylenhandskar
- Om akrylater kommer på huden, torka rent och tvätta rikligt med vatten och tvål
- Ta genast av kontaminerade kläder

- Blanda inte rena och kontaminerade kläder
- Undvik att spilla
- Vid spill eller läckage, kan akrylaterna sugas upp med hjälp utav ex vis sågspån. Därefter bör man noga tvätta rent med tvål och vatten
- Ett effektivt utsug och bra ventilations-system måste användas
- Ät eller rök inte inom de områden där kemikalier användes eller lagras

Genom att följa dessa riktlinjer tillsammans med en god utbildning av de anställda kan förhoppningsvis hudskador undvikas. Det är också ett önskemål att tillverkaren av akrylatprodukter är villig att utveckla och framställa akrylater av mindre allergiframkallande typ, ex vis *metakrylerade* akrylatprodukter med hög renhetsgrad, för att på så sätt undvika hudproblem i framtiden hos konsumenten.

Mer detaljerade skydds-föreskrifter vid arbete med UV-härdande akrylatbaserade färger och lacker medföljer som bilaga i slutrapporten men kan också på begäran fås separat.

Rapporten

Isolering och allergitestning av allergena ämnen i UV-härdande akrylater (35 sid), kan beställas utan kostnad från Yrkesdermatologiska avdelningen, Malmö Allmänna Sjukhus, 214 01 Malmö, tel 040/33 12 05.

Arbetsmiljöfonden

Box 1122, 111 81 Stockholm
Tel 08-796 47 00 (vx)