

Estudio de tres casos

SENSIBILIDAD A RESINAS EPOXI DE CARACTER PROFESIONAL

**Autores: L. CONDE-SALAZAR,
GUIMARAENS, D.; ROMERO, L.**
(Del Servicio de Dermatología Laboral,
I.N.M.S.T.)

A. HARTO
(Del Laboratorio Bioquímico, I.N.M.S.T.)

RESUMEN

Se presentan tres enfermos con sensibilidad a la Resina Epoxi de carácter profesional, en los cuales se realizó un estudio completo, consiguiéndose demostrar la existencia de resina epoxi en los productos que manejan y obtener el P.M. de sus oligómeros.

RESINAS EPOXI

Los primeros trabajos sobre resinas epoxi datan de 1934 en que Schlack describió la preparación de un diglicidil eter de bisphenol A y epichlorhidrina en medio alcalino (1). La explotación comercial de estas resinas no comienza plenamente hasta 1946, cuando la firma Ciba adquiere las licencias de explotación de las patentes existentes, y demuestra la posibilidad de aplicación en muy diferentes usos de estos materiales. Actualmente es muy difícil imaginar un campo de aplicación en que las resinas epoxidicas no estén siendo utilizadas: adhesivos, pinturas, recubrimientos aislantes, construcción, etc., de manera que son reconocidos como los plásticos de mayor versatilidad que existen.

La contrapartida de tan excelentes productos técnicos ha sido señalada por Fregert y Calnan (2 y 3) que reconoce que desde su lanzamiento en 1946, los sistemas

epoxi han causado más dermatitis alérgicas de contacto ocupacionales que ningún otro producto introducido desde la segunda guerra mundial.

El interés del estudio de estas resinas es evidente, teniendo en cuenta además que en los últimos 10 años el total de dichos sistemas epoxi se ha incrementado en un 10% anual (3).

Aproximadamente el 95% de las resinas epoxi comerciales son de tipo epichlorhidrina-bisphenol A, que en condiciones adecuadas de temperatura y agitación se trata con soluciones acuosas de sosa, para dar una estructura final. Según las relaciones estequiométricas iniciales y las condiciones operatorias pueden variar (grado de polimerización) y con él, las propiedades físicas del compuesto obtenido.

Para su empleo industrial las resinas epoxi, han de ser termoestables es decir, han de perder su estructura lineal y presentar un entramado o red tridimensional constituida por enlaces covalentes en todas direcciones, este proceso suele conocerse con el nombre de "curado", "entrecruzamiento" o "endurecimiento" de la resina. Dentro de la molécula de diglicidil eter es el grupo epoxi (oxirano) el responsable de su poder sensibilizante, de manera que dicha capacidad de sensibilización está directamente relacionada con el peso molecular de la resina, así la molécula más pequeña posible ($n = 0$), tendría un peso molecular de 340, siendo máxima la proporción de grupos epoxi al igual que su poder sensibilizante, debido a que tienen menor viscosidad y una capacidad mucho mayor para humedecer y penetrar a través de la piel. Las siguientes moléculas, $n = 1, 2, 3, \dots$, con peso molecular de 624, 908, 1.192..., van perdiendo dicho poder, hasta prácticamente anularse a partir de $n = 2$. Freget (4) relaciona la capacidad de sensibilización de una resina en función de su contenido en el oligómero 340. Se han desarrollado métodos de laboratorio que ponen de manifiesto la frecuencia de los diversos oligómeros por T.L.C. (Thin - layer chromatography), así como ensayos para la identificación de bisphenol A cualitativos (5) y cuantitativos (6).

Cuando el proceso de "curado" de la resina ha sido correcto, y por tanto los grupos oxiranos han sido abiertos por los agentes entrecruzantes, pierden teóricamente su capacidad de sensibilización, sin embargo estas resinas son normalmente utilizadas en unión de otros materiales sin los cuales no tendrían aplicación práctica y son a veces estos elementos accesorios los que actúan como alérgenos, así los "endurecedores" constituidos esencialmente por aminas que además de ser poderosos alérgenos su fuerte alcalinidad los hace además irritantes; los "diluyentes" que rebajan la viscosidad de la formula-

ción y que suelen ser compuestos monoepoxidicos como el fenilglicidil eter o la misma epiclorhidrina que son por si mismos poderosos alérgenos. Los demás componentes de una formulación epoxi, no suelen presentar problemas dermatológicos, así las "cargas inertes" (silice, alumina, óxidos metálicos); los "flexibilizantes" (poliamidas); los "agentes tixotrópicos" (silice coloidal, caolín), "pigmentos" (TiO_2 , FeO_3) con excepción de los tonos amarillo-naranjos conseguidos con Cr. hexavalente.

MATERIAL Y METODOS

Para demostrar la presencia de Resina Epoxi de Bisphenol A, en los productos utilizados por el enfermo, así como los pesos moleculares (P.M.) de los oligómeros presentes, se siguieron las directrices de los trabajos de Fregert, Trulsson (5).

El procedimiento se ha aplicado a diversas muestras utilizadas en el trabajo por los enfermos, (pegamento, resinas, pinturas, etc.) coincidiendo los resultados del laboratorio químico, la clínica y las pruebas epicutáneas realizadas a los pacientes.

A todos los enfermos se realizaron pruebas estandar (G.E.I.D.C.) y específicas a los plásticos. Asimismo se efectuó estudio del puesto de trabajo y de los productos manejados, los cuales fueron analizados en el laboratorio de Química Industrial, preparándose para realizar test epicutáneos a la concentración 1 % acetona.

Las pruebas fueron leídas a las 48, 72 y 96 horas y a los 7 días, valorándose según las normas del G.E.I.D.C.

Casos Clínicos:

Caso 1°. Varón de 43 años, que trabaja en Industria aeronáutica desde hace 6 años, como plastoquímico.

Refiere que hace cinco años comienza a notar lesiones eritemato-vesiculosas en dorso de manos y cara acompañadas de picor intenso, regresando cuando no trabaja (periodo de baja y vacaciones).

Pruebas Estandar y Específicas a plásticos: Se observa positividad a P.P.D. ++, D.D.M. ++, y Resina Epoxi ++.

Pruebas específicas a sus productos a concentración de 1 % en acetona, siendo positivas ++.

Se detectó en sus productos propios la existencia de Resina epoxi, determinándose que los oligómeros tenían un P.M. de 340, 908.

Caso 2°. Varón de 53 años que trabaja en Industria aeronáutica desde hace 20 años. Primero estuvo en prensas, donde hace siete años tuvo unas lesiones en caras laterales de dedos de aspecto vesiculoso que fueron diagnosticadas de eczema y desaparecieron con baja.

Fue cambiado hace 4 meses a almacén de productos químicos, notando a los dos meses la aparición de lesiones vesiculosas en dorso de manos, caras laterales, pulpejos y brazos.

Pruebas Estandar y Específicas a plásticos: Se observa positividad a Niq. ++, Tiuran ++, P. Benzoilo ++, Resina Epoxi ++.

Pruebas específicas a sus productos a concentración de 1 % en acetona, siendo positivas ++.

	PROFESION	P. ESTANDAR	P. ESPECIFICAS	DETERMINACION RESINA EPOXI	P.M.
A.F.D. 43 ♂ CASO 1°	IND. AERONAUTICA 6 AÑOS MOLDEADO PIEZAS	P.P.D. ++ D.D.M. ++	PROD. PROPIOS ++ ----- EPOXI ++	POSITIVO ++	340 908
A.F.T. 53 ♂ CASO 2°	IND. AERONAUTICA 20 AÑOS ALM PRODUCTOS 4 MESES	NIQ ++ TIURAN ++ P. BENZOILO ++	PROD. PROPIOS ++ ----- EPOXI ++	POSITIVO ++	340
J.S.F. 40 ♂ CASO 3°	IND QUIMICA APLIC A LA CONST 14 AÑOS P. MORTEROS	P.P.D. ++ BENZOCAINA ++ D.D.M. ++	PROD. PROPIOS ++ ----- EPOXI ++	POSITIVO ++	340 624

Se detectó en sus productos propios la existencia de Resina epoxi, determinándose que los oligómeros tenían un P.M. de 340.

Caso 3°. Varón de 40 años que trabaja desde hace 14 años en Industria química (Resinas epoxi, fenólicas, etc.) manejando dichos productos.

Hace dos años comienza a notar lesiones vesiculosas en caras laterales de dedos, manos, y en dorso y en ocasiones en cara.

Pruebas Estandar y Específicas a plásticos: Se observa positividad a P.P.D. + +, Benzocaina + D.D.M. + + y Resina Epoxi + +.

Pruebas específicas a sus productos concentración 1 % acetona, siendo positivas + +.

Se detectó en sus productos propios la existencia de Resina epoxi, determinándose que los oligómeros tenían un P.M. de 340 y 624.

COMENTARIOS

La sensibilidad a resinas epoxi descrita con carácter profesional por Grandjean (1957) (7) es cada vez más frecuente pudiéndose afirmar que son los productos de uso industrial que mayor poder de sensibilización tienen.

Dentro de la Industria es raro la que no utiliza estos productos químicos, aunque con mayor frecuencia sean las Industrias Aeronáuticas, Automóvil, Electrónica y Construcción las que más las emplean.

La incidencia es variada según los países, pudiéndose observar que en Lund, es de 1,8 % (8) en Amsterdam, 1,6 % (9) en New York 5,6 % (10).

En nuestro país en el estudio realizado por el G.E.I.D.C. en 1977 (11) la incidencia era del 1,9 % por encima de otros alérgenos de uso más común como son las Sulfonamida (1,8 %) Etilendiamina (1,6 %), Parabenos (1,4 %), etc.

Estas incidencias son mucho más elevadas cuando se trata de estadísticas realizadas en el medio laboral, pudiendo encontrarse casos en los que el 15 % de los trabajadores que manejan estas resinas se sensibilizan (12) (Rudzki y Kradjewska).

Aunque en un principio la sensibilización a resinas epoxi era principalmente de carácter profesional en 1963 Fregert (13) describe trece casos de sensibilidad a resinas epoxi empleadas como estabilizador de plásticos en personas no ocupadas en su producción y que no habían tenido anteriormente exposición a las resinas epoxi.

A partir de estos trabajos son numerosos los que refieren la gran cantidad de objetos de uso doméstico y

cotidiano (latas de conserva, abrillantadores, material fotográfico, lacas, etc.) (14) que pueden contener resina epoxi con capacidad sensibilizante; por lo que se puede afirmar que la sensibilidad a Resina epoxi no es sólo de carácter profesional sino que también puede ser una sensibilidad de los consumidores.

Los casos estudiados por nosotros son muy representativos desde el punto de vista laboral, los tres son varones en la edad media de la vida. Dos trabajan en la Industria Aeronáutica y el otro enfermo en Industria Química aplicada a la construcción.

Todos ellos presentan sensibilidad marcada a Resina Epoxi al 1 % en vaselina, siendo asimismo positivas las pruebas epicutáneas realizadas con los productos propios a la dilución 1 % acetona. En el estudio químico de dichos productos, se determinó la existencia de Resina epoxi, con P.M. de 340.

En los casos 1° y 3° se observa asimismo una sensibilidad a Diamino difenil metano (D.D.M.) y Parafenilendiamina (P.P.D.); el D.D.M. puede encontrarse en la producción de resina epoxi como endurecedor y suelen tener sensibilidad cruzada con P.P.D. (15).

En el caso 2° además de la Sensibilidad a Resina Epoxi, encontramos una sensibilidad a Niq. y Grupo Tiuran (TMTD, TMTM, TETD) y P. Benzoilo que pudo ser adquirida cuando el enfermo estuvo trabajando en sección de prensas en contacto con aceites de corte, refrigerantes, etc.

Es importante reseñar que los tres enfermos cuando fueron cambiados de puesto de trabajo, mejoraron de sus lesiones llegando a desaparecer por completo.

Nos ha parecido interesante presentar estos enfermos, debido al incremento que tiene hoy día la utilización de resinas epoxi tanto en el mundo laboral como por el propio consumidor, lo cual originará un mayor número de sensibilizaciones, similares a las descritas. Asimismo es importante la colaboración con los Departamentos de Química Industrial, para ayudarnos en la identificación de los alérgenos causantes y en su preparación para poder realizar pruebas epicutáneas, que demuestren la existencia de dicha sensibilización.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SHLACK, P.: PAT. GER 676117.
- (2) FREGERT, S. *Manual of Contact Dermatitis*. Munksgaard, Copenhagen (1974).
- (3) CALNAN, C.D. *Journal of the Society of Occupational medicine* 25, 123 (1975).
- (4) FREGERT, S.; THORGEIRSSON, A. Patch Testing With Low Molecular Oligomers of Epoxy Resins in Humans. *Contact Dermatitis* 3, 301 (1977).
- (5) FREGERT, S.; TRULSSON, L. Simple Methods for Demonstration of Epoxy Resins of Bisphenol A Type. *Contact Dermatitis* 4, 69 (1978).
- (6) DAVIS, A.; GOLDEN, J. M. *J. Chromatog.* 26, 254, (1967).
- (7) GRANDJEAN, E. The Danger of Dermatoses Due to Cold-Setting Ethoxylated Resins (Epoxide Resins). *British Journal of Industrial Medicine*, 14, 1 (1957).
- (8) FREGERT, S. Routine Patch Test Reactions to Epoxy Resin. *Contact Dermatitis Newsletter* 13, 350 (1973).
- (9) KETEL, H. G. *Plastics and Polymers Contact Dermatitis Newsletter* 19, 87 (1974).
- (10) BAER, R. L.; LOWERY, D. L. *Journal of the American Chemical Society* 97, 74, (1975).
- (11) FREGERT, S. *Epidemiological Study of Contact Dermatitis in Spain*. 1977. *Scandinavian Journal of Dermatology* 1979, Vol. 59, suppl. 85.
- (12) RUDZKI, E.; KRAJEWSKA, D. Incidence of Epoxy Resin Dermatitis. *Contact Dermatitis Newsletter*, 13, 372 (1973).
- (13) FREGERT, S.; RORSMAN, H. Hypersensitivity to Epoxy Resin Used as Plasticizers and Stabilizers in Polyvinyl Chloride (P.V.C.) Resins. *Acta Dermato-Venerologica*, Vol. 43-10-13 (1963).
- (14) FREGERT, S. *Comunicación Personal*. I. Simposio Internacional Prevención, 12-13-XI-1979. Madrid.
- (15) MORAN, M.; MARTIN PASCUAL, A. Sensibilidad a Diamino Difenil Metano (D.D.M.) IX Reunión Ordinaria del G.E.I.D.C. Leon, 22-XI-80.

