

Joanna Zaremba¹

Marta Kieć-Świerczyńska²

Beata Kręciusz²

Dominika Świerczyńska-Machura³

TWORZYWA AKRYLOWE JAKO ISTOTNE ŹRÓDŁA ALERGII KONTAKTOWEJ POCHODZENIA ZAWODOWEGO I POZAZAWODOWEGO

ACRYLATES AS A SIGNIFICANT SOURCE OF OCCUPATIONAL AND NON-OCCUPATIONAL CONTACT ALLERGY

¹ Ze Studium Doktoranckiego

² Przychodni Chorób Zawodowych

³ Ośrodka Alergii Zawodowej i Środowiskowej

Instytutu Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi

STRESZCZENIE Przedstawiono informacje piśmiennicze dotyczące alergii kontaktowej na tworzywa akrylowe stosowane w wielu gałęziach przemysłu, budownictwie, protetyce dentystycznej, stomatologii zachowawczej, ortopedii, a także używane do produkcji klejów, spoiw, farb, zwłaszcza drukarskich. Ponadto przedstawiono najczęstsze źródła uczulenia pozazawodowego. Zwrócono uwagę na związki chemiczne obecnie alergizujące, trudności w interpretacji wyników testów naskórkowych, spowodowane m.in. wieloważnością uczulenia na akrylany oraz na charakterystyczny obraz kliniczny zmian skórnych. Med. Pr. 2004; 55 (4): 357–361

SŁOWA KLUCZOWE: alergia kontaktowa, akrylany, źródła uczulenia

ABSTRACT The authors review the literature on the contact allergy to acrylate plastics used in many branches of industry, construction, dental prosthetics, conservative dentistry, orthopedics and also in the production of glue, binding materials, and lacquers, especially printer's ink. The most frequent sources of non-occupational allergy are presented. In addition, the authors draw attention to new allergy-producing chemical compounds, difficulties in the interpretation of skin test results, mostly because of polyvalence of allergy to acrylates, and to characteristic clinical picture of skin changes. Med Pr 2004; 55 (4): 357–361

KEY WORDS: contact allergy, acrylates, sources of allergy

Adres autorek: Św. Teresy 8, 90-950 Łódź, e-mail: marswier@imp.lodz.pl

Nadesłano: 7.04.2004

Zatwierdzono: 16.06.2004

© 2004, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi

Akrylany są estrami (najczęściej metylowym, etylowym i n-bytylowym) kwasu akrylowego i metakrylowego, łatwo polimerizującymi pod wpływem światła, ciepła, tlenu i wody.

Poliakrylany to termoplastyczne tworzywa sztuczne, których łańcuchy główne zbudowane są wyłącznie z atomów węgla. Należą tu związki zawierające grupę $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ lub jej pochodne, np. akrylonitryl $\text{CH}_2=\text{CHCN}$. Tworzywami akrylowymi nazywa się często polimery i kopolimery metakrylanu metylu. Niekiedy nazwa akrylany jest używana dla wszystkich polimerów, otrzymywanych ze związków akrylowych, np. dla włókien poliakrylonitrylowych, poliakrylanów używanych w procesach modyfikacji włókien, lakierów i klejów, poliakryloamidów stosowanych jako floktulanty i dodatki modyfikujące właściwości papieru, polimerów cyjanoakrylowych, znanych jako szybkowiązające kleje, polimetakryloimidów, z których produkuje się sztywne pianki, a także dla poli(metakrylanu glikolu etylenowego) do wytwarzania miękkich soczewek.

Poli(metakrylan metylu) (PMMA) w postaci amfoterycznej jest popularnym, odpornym na działanie warunków atmosferycznych, bezbarwnym, przezroczystym materiałem o umiarkowanej odporności termicznej, produkowanym już od blisko 70 lat. Odporność mechaniczną PMMA zwiększa się przez kopolimeryzację metakrylanu metyli z akrylonitrylem, styrenem, butadienem (1).

ZASTOSOWANIE

Przemysłowa produkcja tworzyw akrylowych datuje się od początku XX wieku. W 1901 r. Otto Rohm opisał w swojej pracy doktorskiej twarde, przezroczyste tworzywo, otrzymane z polimerów metakrylanu etylu. W 1909 r. utworzył wspólnie z Otto Haasem pierwszą fabrykę tworzyw sztucznych na bazie akrylanów. Do chwili obecnej amerykańskie i niemieckie fabryki kompanii Rohm&Haas pozostają największymi producentami tych tworzyw.

Znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, w tym w budownictwie – armatury przemysłowe i łazienkowe (wanny, brodziki, kabiny natryskowe, mydelniczki, wieszaki), szkło przemysłowe; w przemyśle spożywczym – opakowania, zbiorcze i indywidualne; motoryzacyjnym – szyby samochodowe, obudowy reflektorów, elementy deski rozdzielczej; zabawkarskim; papierniczym – poprawiają jakość papieru, poprzez zwiększenie odporności na wodę i tłuszcze oraz zwiększenie przyswajalności farb drukarskich. Akrylany służą do produkcji taśm klejących i klejów, farb i lakierów. Wchodzą w skład kompozytów dentystycznych oraz materiałów stosowanych w protetyce stomatologicznej. W ortopedii stanowią podstawę cementu kostnego. Służą do produkcji soczewek kontaktowych, aparatów słuchowych.

DZIAŁANIE TOKSYCZNE

Monomery akrylowe są cieczami o ostrym, nieprzyjemnym zapachu, działającymi przede wszystkim drażniąco. Brak doniesień piśmienniczych o ostrych, śmiertelnych zatruciach u ludzi. Ostra ekspozycja może powodować podrażnienie śluzówek układu oddechowego i spojówek oczu, w krańcowych przypadkach niewydolność oddechową, zapaść, utratę przytomności. Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej akrylanu maleje jego toksyczność (2). U pracowników przewlekle narażonych na akrylany opisywano bóle głowy, zaburzenia pamięci, nadpobudliwość, spadki ciśnienia tętniczego krwi, a także wzrost cholesterolu, niektórych frakcji globulinowych oraz wolnych aminokwasów w surowicy krwi, a spadek zawartości azotu aminowego (3,4).

DZIAŁANIE MUTAGENNE, TERATOGENNE I KANCEROGENNE

U bakterii *Salmonella typhimurium* nie wykazano działania mutagennego kwasu akrylowego i jego estrów, u ssaków zaś mogą wywoływać aberracje chromosomowe w komórkach szpiku kostnego (5).

Badania nad ciężarnymi samicami szczurów wykazały, że pary akrylanów nie wykazują działania teratogennego. W stężeniach toksycznych dla matek nie obserwowano uszkodzeń płodów ani działania embriotoksycznego (6).

Doświadczenia na zwierzętach nie przyniosły dowodów na rakotwórcze działanie akrylanów. U szczurów, narażonych akrylanem butylu drogą wziewną i przezskórną, nie stwierdzono wzrostu liczby zachorowań na nowotwory narządów wewnętrznych (7). Walker i wsp. (8), analizując raporty dotyczące częstości zachorowań na nowotwory narządów wewnętrznych u kilku tysięcy pracowników, zatrudnionych w latach 1933–1982 w narażeniu na pary metakrylanu metylu i akrylanu etylu, odnotowali wzrost śmiertelności z powodu raka jelita grubego w grupie najbardziej narażonej. Jednak szczegółowa analiza tych przypadków nie potwierdziła zależności między wzrostem ryzyka zachorowania a wielkością i czasem narażenia.

DZIAŁANIE UCZULAJĄCE

Dwa niezależne doniesienia o nadwrażliwości na związki akrylowe autorstwa Stevensona i Moodyego pojawiły się już w 1941 r. W 1952 r. Irlandczyk Stoy jako pierwszy opisał przypadek wyprysku rąk, wywołanego przez metakrylan metylu u technika dentystycznego (9). Jednak do końca lat 70. ubiegłego wieku zawodowe zapalenie skóry spowodowane akrylanami było stosunkowo rzadkie. Dopiero wprowadzenie na rynek nowych związków chemicznych z tej grupy spowodowało napływ licznych informacji o ich działaniu uczulającym. Związki chemiczne obecnie coraz częściej alergizujące to epoksyakrylany, akrylany uretanowe, zwłaszcza zaś metakrylan 2-hydroksyetylu i dimetakrylan etylenoglikolu (10). Kanazawa i wsp. (11) badając potencjał alergizujący

metakrylanów wykazali, iż wzrasta on wraz z wydłużaniem się łańcucha węglowego i jest największy dla cząsteczek od C_1 do C_{12} , następnie maleje.

Akrylany są czynnikami etiologicznymi nadwrażliwości kontaktowej oraz alergii typu natychmiastowego, zwykle pochodzenia zawodowego. Najczęściej uczulenie zawodowe dotyczy personelu medycznego, szczególnie pracowników stomatologii. W Belgii spośród pacjentów badanych w latach 1978–1999 zawodowo uczulonych na akrylany było 31 osób, w tym 14 dentystów (12). W fińskim Instytucie Medycyny Pracy w Helsinkach do 1981 r. nie stwierdzono ani jednego przypadku alergii na akrylany u personelu stomatologicznego, w latach 1982–1998 aż 140 (13).

U techników dentystycznych kontakt skóry z płynnymi monomerami przed polimeryzacją może indukować nadwrażliwość (14,15). Tworzywa te stosowane są do wyrobu mostów i protez stomatologicznych. Dotychczas najsilniej uczulał metakrylan metylu, powszechnie stosowany do utwardzania tworzyw protetycznych. Światłoutwardzalne akrylany ostatniej generacji znalazły zastosowanie zarówno w protezycie jak i do wypełniania ubytków w próchnicznych zębach. Rozszerzyło to możliwość alergizacji na lekarzy dentystów, zajmujących się wyłącznie stomatologią zachowawczą (16). W Polsce uczulenie częściej nawet dotyczy lekarzy niż techników dentystycznych (17). Należy nadmienić, iż rękawiczki lateksowe nie stanowią wystarczającej ochrony – akrylany przenikają przez nie (18,19). Kompozyty stomatologiczne składają się najczęściej z bazy metakrylanu oraz dimetakrylanu. W celu polepszenia właściwości mechanicznych jest dodawany wypełniacz, np. cząsteczki szkła lub kwarcu połączony silanem. Proces polimeryzacji wywołują substancje inicjujące (nadtlenek benzoilu), substancje aktywujące (trzeciorzędowa amina aromatyczna) oraz inhibitory (hydrochinon). W czasie reakcji twardnienia zmniejsza się zdolność inicjatorów do zapoczątkowywania reakcji chemicznej. A zatem całkowita polimeryzacja materiału nie jest możliwa. Szacuje się, iż 25–50% grup metakrylanowych nie ulega reakcji, z czego 1/10 pozostaje jako wolny monomer (20). W dużym stopniu zależy to od jakości lamp UV, używanych do utwardzania. Materiały akrylowe i akrylonitrylowe stosowane są także w periodontologii do wypełniania i odtwarzania ubytków kostnych.

Cement akrylowy używany w ortopedii może powodować zmiany skórne (21,22). Składa się z 2 komponentów – pierwszy płynny zawiera głównie metakrylan metylu, drugi w postaci proszku to polimetakrylan, który jest utwardzaczem.

Uczulenie w innych grupach zawodowych występuje rzadziej. U 3 spośród 5 laborantów zatrudnionych przy wykonywaniu mikrosfer do embolizacji podczas procedur sercowo-naczyniowych i neurochirurgicznych wystąpiła nadwrażliwość na akrylany już po 6 miesiącach pracy (23). W Wielkiej Brytanii stwierdzono kilka przypadków alergii u robotników montujących i sprawdzających układ kierowniczy samochodów. Do mocowania niektórych części używano spoiwa Loctite 542™, zawierającego dimetakrylan poli-

etylenoglikolu (24). W przemyśle motoryzacyjnym lakieruje się metalowe części sprayami akrylowymi (25). Donoszono o alergii na metakrylany u optyka mocującego soczewki okularów (26), a także u pracownika firmy, wytwarzającej polimery superabsorbpcyjne (poliakrylan sodowy, krystaliczny poliakrylamid), używane do produkcji pieluszek dziecięcych. Czynnikiem alergizującym były triakrylan pentaerytritolu i triakrylan trimetylopropanu (27). Te dwa wielofunkcyjne akrylany oraz diakrylan heksanediolu znane są jako najważniejsze czynniki uczulające, obecne w tuszach drukarskich, utwardzanych promieniami ultrafioletowymi, stosowanych m.in. w sitodruku (12,28,29). Farby te bywają także przyczyną uczulenia na akrylany epoksydowe (30), wówczas zdarzają się reakcje krzyżowe z żywicami epoksydowymi (31). W badaniach autorów angielskich w grupie 47 chorych z uczuleniem na żywice akrylowe aż 17% stanowili drukarze i litografowie (32).

Wielofunkcyjny akrylan - akrylan tetrahydroksyfurfurylu, zawierający 2 reaktywne grupy akrylowe, jest spoiwem dentystycznym i wchodzi w skład tuszy drukarskich. Opisało również uczulenie na ten związek u 2 pacjentek obsługujących urządzenie do produkcji igieł chirurgicznych (33).

Nadwrażliwość powodują akrylonitryle oraz akryloamidy i ich pochodne, stosowane do produkcji włókien syntetycznych, plastików, płyt drukarskich, laminatów (34-37). Stwierdzano uczulenie na diakrylamid piperazyny, pochodzący z żelów do elektroforezy oraz używany w chromatografii kolumnowej (38,39).

Również akrylany i cyjanoakrylany, zwane często superklejami, do łączenia gumy, szkła, plastiku, tkanin, tkanek biologicznych, mają silne własności drażniące i alergizujące (40-42).

Użytkowników mogą alergizować niewielkie ilości monomerów, uwalniających się z gotowych wyrobów akrylowych. Są informacje o uczulającym działaniu akrylanów, obecnych w wypełniaczach i protezach dentystycznych, soczewkach kontaktowych, aparatach słuchowych, pompach insulinowych, żelach do ekg, kartach kredytowych, u pacjentów leczonych systemem wchłaniania leku przez skórę (TTS) (43-50). Opisano wyprysk kontaktowy, powstający w następstwie stosowania sztucznych paznokci, wykonywanych z samoutwardzalnych związków akrylowych oraz utwardzanych UVA (51). Problem ten jest szczególnie aktualny w Stanach Zjednoczonych, gdzie sztuczne paznokcie i kleje do ich mocowania są najczęstszymi źródłami uczulenia na akrylany (52).

Diagnostyka alergii na tworzywa akrylowe jest skomplikowana. Uczulac może wiele związków chemicznych wchodzących w ich skład. Nadwrażliwość powodują głównie monomery - pochodne kwasu akrylowego i kwasu metakrylowego (akrylan metylu, etylu, butylu, izobutylu, heksylu, metakrylan metylu, butylu, laurylu) oraz oligomery (diakrylany, dimetakrylany, triakrylany), kopolimery (epoksy akrylany, akrylany uretanowe), ale także inicjatory (nadtlenek benzoilu, chinon kamforowy), aktywatory (trzeciorzędowe aminy, np. N, N-dimetylo-p-toluidyna), plastyfikatory (ftalan dibutylu, ftalan

dimetylu, salol), stabilizatory (parahydrochinon, pyrogalol, β -naftol), fotostabilizatory (2-hydroksy-4-metoksybenzofenon), inhibitory (BHT-butyloxy hydroksytoluol, eugenol), pigmenty.

Z reguły chorzy reagują na wiele pochodnych kwasu akrylowego i metakrylowego. W większości przypadków są to odczyny krzyżowe, w części zaś zanieczyszczenia materiału używanego do testowania (53).

Akrylany powodują ciężkie zmiany wypryskowe skóry rąk, umiejscowione nie tylko na powierzchniach grzbietowych palców, ale również na opuszkach. W obrazie klinicznym obok zmian zapalnych obserwuje się nadmierne rogowacenie oraz głębokie pęknięcia i rozpadliny zrogowaciałego naskórka. Niekiedy towarzyszą im zmiany troficzne paznokci oraz zaburzenia czucia palców rąk (26). Zapalenie skóry może mieć też charakter wyprysku powietrzнопochodnego (54,55).

U osób zawodowo i pozazawodowo narażonych na akrylany zdarzają się reakcje typu natychmiastowego, zwłaszcza pod postacią pokrzywki (45,56,57), a także zapalenie spojówek oczu, śluzówek nosa, napady duszności (12). Mechanizm nadwrażliwości układu oddechowego jest nieznan, prawdopodobnie nie jest IgE-zależny (58,59).

PIŚMIENNICTWO

1. Grunin I.: Materiały polimerowe. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 2003.
2. Bisesi M.S.: Esters. W: Clayton G.D., Clayton F.E. [red.]. Patty's Industrial hygiene and toxicology. Interscience Pub., New York 1994, ss. 2999-3661.
3. Miller R.R., Ayres J.A., Ramps L.W., McKenna M.J.: Metabolism of acrylate esters in rat tissue homogenates. *Fundam. Appl. Toxicol.* 1981; 1 (6): 410-414.
4. Gładkova E.W., Rogovaja T.Z.: Sanitary and hygienic characteristics of work conditions and health state of workers engaged in the production of butyl acrylate and of emulsions prepared on its basis. *Gig. Tr.* 1968; 12 (7): 12-15.
5. Engelhardt G., Klimisch H.J.: n-Butyl acrylate: cytogenic investigations in the bone marrow of Chinese hamsters and rats after 4-day inhalation. *Fundam. Appl. Toxicol.* 1983; 3 (6): 640-641.
6. Saillenfeit A.M., Bonnet P., Gallissot F., Protois J.C., Peltier A., Fabries J.F.: Relative development toxicities of acrylates in rats following inhalation exposure. *Toxicol. Sci.* 1999; 48 (2): 240-254.
7. Reininghaus W., Koestner A., Klimisch H.J.: Chronic toxicity and oncogenicity of inhaled methyl acrylate and n-butyl acrylate in Sprague-Dawley rats. *Food Chem. Toxicol.* 1991; 29 (5): 329-339.
8. Walker A.M., Cohen A.J., Loughlin J.E., Rothman K.J., DeFonso L. R.: Mortality from cancer of the colon or rectum among workers exposed to ethyl acrylate and methyl methacrylate. *Scand. J. Work Environ. Health* 1991; 17 (1): 7-19.
9. Kanerva L., Estlander T., Jolanki R., Tarvainen K.: Occupational allergic contact dermatitis caused by exposure to acrylates during work with dental prostheses. *Contact Dermatitis* 1993; 28 (5): 268-275.
10. Wrangsjö K., Swartling C., Meding B.: Occupational dermatitis in dental personnel: contact dermatitis with special reference to (meth)acrylates in 174 patients. *Contact Dermatitis* 2001; 45 (3): 158-163.

11. Kanazawa Y., Yoshida T., Mojima K.: Structure-activity relationship in allergic contact dermatitis induced by methacrylates. Studies of influence of side-chain length of methacrylates. *Contact Dermatitis* 1999; 40 (1): 19-23.
12. Geukens S., Goossens A.: Occupational contact allergy to (meth)acrylates. *Contact Dermatitis* 2001; 44 (3): 153-159.
13. Kanerva L., Alanko K., Estlander T., Jolanki R., Lathinen A., Savela A.: Statistics on occupational contact dermatitis from (meth)acrylates in dental personnel. *Contact Dermatitis* 2000; 42 (3): 175-176.
14. Rustemeyer T., Frosch P.J.: Occupational skin diseases in dental laboratory technicians. (I). Clinical picture and causative factors. *Contact Dermatitis* 1996; 34 (2): 125-133.
15. Lee J.Y., Yoo J.M., Cho B.K., Kim H.O.: Contact dermatitis in Korean dental technicians. *Contact Dermatitis* 2001; 45 (1): 13-16.
16. Wallenhammar L.-M., Örtengren U., Andreasson H., Barregard L., Björkner B., Karlsson S. i wsp.: Contact allergy and hand eczema in Swedish dentists. *Contact Dermatitis* 2000; 43 (4): 192-199.
17. Kieć-Świerczyńska M.: Occupational allergic contact dermatitis due to acrylates in Lodz. *Contact Dermatitis* 1996; 34 (6): 419-422.
18. Munksgaard E.C.: Permeability of protective gloves to (di)methacrylates in resinous dental materials. *Scand. J. Dent. Res.* 1992; 100 (3): 189-192.
19. Andersson T., Bruze M., Björkner B.: In vivo testing of the protection of gloves against acrylates in dentin-bonding systems on patients with known contact allergy to acrylates. *Contact Dermatitis* 1999; 41 (5): 254-259.
20. Peutzfeldt A.: Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur. J. Oral Sci.* 1997; 105 (2): 97-116.
21. Brandão F.M.: Palmar contact dermatitis due to (meth)acrylates. *Contact Dermatitis* 2001; 44 (3): 186-187.
22. Fisher A. A.: Reactions to acrylic bone cement in orthopedic surgeons. *Cutis* 1986; 37 (6): 425-426.
23. Garnier R., Levy-Amon L., Malingrey L.: Occupational contact dermatitis from N-(2-(diethylamino)-ethyl)acrylamide. *Contact Dermatitis* 2003; 48 (6): 343-344.
24. Holme S. A., Statham B. N.: A cluster of 6 cases of occupational allergic contact dermatitis from (meth)acrylates. *Contact Dermatitis* 2000; 43 (3): 179-180.
25. Nakamura M., Arima Y., Yoneda K., Nobuhara S., Miyachi Y.: Occupational contact dermatitis from acrylic monomer in paint. *Contact Dermatitis* 1999; 40 (4): 228-229.
26. Kanerva L., Estlander T., Jolanki R.: Optician's occupational allergic contact dermatitis, paresthesia and paronychia caused by anaerobic acrylic sealants. *Contact Dermatitis* 2001; 44 (2): 117-119.
27. Goon A.T.-J.: Allergic contact dermatitis from trimethylolpropane triacrylate and pentaerythritol triacrylate. *Contact Dermatitis* 2002; 47 (4): 249.
28. Isaac M.A., Thiboutot D.M., Vasily D.B., Marks Jr J.G.: Contact dermatitis from printing inks. *Am. J. Contact Dermatitis* 1992; 3 (3): 142-144.
29. Morgan V.A., Fewings J.M.: 1,6-hexanediol diacrylate: a rapid and potent sensitizer in the printing industry. *Austr. J. Dermatol.* 2000; 41 (3): 190-192.
30. Kanerva L., Estlander T., Jolanki R., Alanko K.: Occupational allergic contact dermatitis from 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-acryloxypropoxy)phenyl]-propane (epoxy diacrylate) in ultraviolet-cured inks. *Contact Dermatitis* 2000; 43 (1): 56-59.
31. Kanerva L., Zwanenburg R.: Allergic contact reactions to poly(oxy-1,2-ethanedil)α,α'-[(1-methylethylidene)di-4,1-phenylene]bis[ω-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy] (BIS-EMA). *Contact Dermatitis* 2000; 43 (2): 115-117.
32. Tucker S.C., Beck M. H.: A 15-year study of patch testing to (meth)acrylates. *Contact Dermatitis* 1999; 40 (5): 278-279.
33. Moffitt D.L., Sansom J.E.: Occupational allergic contact dermatitis from tetrahydrofurfuryl acrylate in a medical-device adhesive. *Contact Dermatitis* 2001; 45 (1): 54.
34. Bakker J.G., Jongen S.M.J., van Neer F.C.J., Neis J.M.: Occupational contact dermatitis due to acrylonitrile. *Contact Dermatitis* 1991; 24 (1): 50-53.
35. Doms-Goossens A., Garmyn M., Degreef H.: Contact allergy to acrylamide. *Contact Dermatitis* 1991; 24 (1): 71-72.
36. Minamoto K., Nagano M., Inaoka T., Futatsuka M.: Allergic contact dermatitis due to methyl ethyl ketone peroxide, cobalt naphthenate and acrylates in the manufacture of fiberglass-reinforced plastics. *Contact Dermatitis* 2002; 46 (1): 58-59.
37. Beyer D.J., Belisto D.V.: Allergic contact dermatitis from acrylamide in a chemical mixer. *Contact Dermatitis* 2000; 42 (3): 181-182.
38. Wang M.-T., Wenger K., Maibach H.I.: Piperazine diacrylamide allergic contact dermatitis. *Contact Dermatitis* 1997; 37 (6): 300.
39. Aalto-Korte K., Jolanki R., Suuronen K., Estlander T.: Biochemist's occupational allergic contact dermatitis from iodoacetamide and acrylamide. *Contact Dermatitis* 2002; 47 (6): 361-362.
40. Brooke R.C.C., Beck M.H.: A new source of allergic contact dermatitis from UV-cured (meth)acrylate adhesive. *Contact Dermatitis* 2002; 47 (3): 179-180.
41. Bruze M., Björkner B., Lepoittevin J.-P.: Occupational allergic contact dermatitis from ethyl-cyanoacrylate. *Contact Dermatitis* 1995; 32 (3): 156-159.
42. Le Coz C.J.: Occupational allergic contact dermatitis from polyurethane/methacrylates in windscreen repair chemical. *Contact Dermatitis* 2003; 48 (5): 275-276.
43. Koch P.: Allergic contact stomatitis from BIS-GMA and epoxy resin in dental bonding agents. *Contact Dermatitis* 2003; 49 (2): 104-105.
44. Menni S., Lodi A., Coassini A., Boccardi D., Rossini P., Crosti C.: Unusual widespread vesicular eruption related to dental composite resin sensitization. *Contact Dermatitis* 2003; 48 (3): 174.
45. Ruiz-Genao D.P., Moreno de Vega M.J., Sánchez Pérez J., García-Díez A.: Labial edema due to an acrylic dental prosthesis. *Contact Dermatitis* 2003; 48 (5): 273-274.
46. Jolanki R., Kanerva L., Estlander T., Henriks-Eckerman M.-J., Suhonen R.: Allergic contact dermatitis from phenoxyethoxy ethylacrylates in optical fiber coating, and glue in an insulin pump set. *Contact Dermatitis* 2001; 45 (1): 36-37.
47. Banerjee P., White I.R.: Allergic contact dermatitis at the application site of an electrosurgical earthing plate occurring in a windscreen repairer. *Contact Dermatitis* 2001; 44 (2): 97.
48. Saccabusi S., Boatto G., Asproni B., Pau A.: Sensitization to methyl methacrylate in the plastic catheter of an insulin pump infusion set. *Contact Dermatitis* 2001; 45 (1): 47-48.

49. Jelen G.: Acrylate, a hidden allergen of electrocardiogram electrodes. *Contact Dermatitis* 2001; 45 (5): 315–316.
50. Mohamed M., Delaney T.A., Horton J.J.: Allergic contact dermatitis to plastic banknotes. *Austr. J. Dermatol.* 1999; 40 (3): 164–166.
51. Hemmer W., Focke M., Wantke F., Gotz M., Jarisch R. Allergic contact dermatitis to artificial fingernails prepared from UV light-cured acrylates. *J. Am. Acad. Dermatol.* 1996; 35 (3): 377–380.
52. Sood A., Taylor J.S.: Acrylic reactions: a review of 56 cases. *Contact Dermatitis* 2003; 48 (6): 346–347.
53. Henriks-Eckerman M.L., Kanerva L.: Gas chromatographic and mass spectrometric purity analysis of acrylates and methacrylates used as patch test substances. *Am. J. Contact Dermatitis* 1997; 8 (1): 20–23.
54. Bong J.L., English J.S.C.: Allergic contact dermatitis from airborne exposure to acrylates. *Contact Dermatitis* 2000; 43 (4): 242.
55. Hickey J. R., Sansom J.E.: Allergic contact dermatitis following airborne exposure to methacrylates used in the manufacture of artificial skin. *Contact Dermatitis* 2003; 49 (4): 221.
56. Lunder T., Rogl-Butina M.: Chronic urticaria from an acrylic dental prosthesis. *Contact Dermatitis* 2000; 43 (4): 232–233.
57. Devos S.A., van der Valk P.G.M.: Immediate contact reaction to 2-hydroxyethyl methacrylate? *Contact Dermatitis* 2000; 43 (6): 364–365.
58. Piirila P., Kanerva L., Keskinen H., Estlander T., Hytonen M., Tuppurainen M. i wsp.: Occupational respiratory hypersensitivity caused by preparations containing acrylates in dental personnel. *Clin. Exp. Allergy* 1998; 28 (11): 1404–1411.
59. Savonius B., Keskinen H., Tuppurainen M., Kanerva L.: Occupational respiratory disease caused by acrylates. *Clin. Exp. Allergy* 1993 (23); 5: 416–424.