

Dermatoses professionnelles aux constituants des matières plastiques

Résumé

Les plastiques sont une cause fréquente de dermatoses professionnelles. Ce sont essentiellement des dermatites de contact d'irritation et/ou allergiques. Elles apparaissent principalement lors de leur mise en œuvre (secteur de la plasturgie) et exceptionnellement avec le produit fini.

Les principaux irritants sont les fibres, les monomères et les additifs.

Les principaux allergènes sont les monomères, les durcisseurs et certains additifs.

Le diagnostic étiologique repose sur les tests allergologiques avec les batteries spécialisées et les produits professionnels.

La prévention technique doit mettre en œuvre toutes les mesures susceptibles de réduire l'exposition. Il n'existe pas de gant de protection universel. Le type de gants conseillé doit être adapté aux différents produits manipulés selon leur composition.

La prévention médicale repose sur l'éviction de tout contact cutané professionnel et non professionnel avec le ou les allergène(s) responsable(s) et les principaux irritants.

Ces affections sont réparées au titre de plusieurs tableaux de maladies professionnelles, en fonction des produits chimiques entrant dans la composition des produits utilisés.

Cette fiche d'allergologie professionnelle annule et remplace la fiche TA 55 « Les dermatites de contact par irritation et par allergie aux constituants de matières plastiques ».

Les plastiques sont ubiquitaires. Ils sont une cause fréquente de dermatoses professionnelles, particulièrement dans le secteur de la plasturgie (industrie qui conçoit et fabrique les produits en matière plastique).

M. N. CRÉPY (*)

(*) Consultation de pathologie professionnelle, Hôpital Cochin, Paris, et Hôpital Raymond Poincaré, Garches.

GÉNÉRALITÉS [1 à 7]

La première matière plastique est née, à la fin du XIX^e siècle à partir du camphre et de la cellulose, c'est le nitrate de cellulose ou celluloid. Progressivement, l'industrie des polymères est devenue l'une des principales branches de l'industrie chimique et recouvre de nombreux secteurs : emballage (*surtout dans l'agroalimentaire*), automobile, bâtiment, aérospatiale, marine, militaire, électrique, médical... avec des applications variées, emballage, peintures, colles et adhésifs. La répartition actuelle en tonnage est de 40 % dans l'emballage, 22 % le BTP, 14 % les transports, 7 % le secteur de l'électricité et de l'électronique, 5 % les sports et loisirs, 3 % l'ameublement, 1 % le médical et 8 % de divers.

Définitions

Un matériau est dit « plastique » lorsque, après avoir été déformé par une action externe (chauffage, pression, soufflage...), il conserve la forme souhaitée.

Les matières plastiques sont des polymères de synthèse des macromolécules constituées par l'enchaînement de petites molécules unitaires, les monomères, formant des chaînes de longueur inégale. Les oligomères sont des polymères ne contenant que quelques monomères. Si le polymère contient un seul type de monomères, il est appelé homopolymère. S'il en contient au moins deux différents, il est appelé copolymère.

- Les réactions de synthèse sont de 3 types :
- polymérisation : par ouverture de la double liaison des monomères, et leur juxtaposition bout à bout sans élimination de résidu (exemple : polychlorure de vinyle, polyéthylène) ;
 - polycondensation : réaction des monomères avec élimination d'un tiers-produit ;
 - polyaddition : c'est une polycondensation sans élimination de tiers-produits (exemple : polyuréthanes).

La réticulation est la formation de liaisons entre les chaînes linéaires, permettant une structure tridimensionnelle.

Classification

Les matières plastiques sont communément classées en 2 grands types : les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Les propriétés d'un polymère dépendent de la nature des monomères et de la façon dont ceux-ci sont liés les uns aux autres. Ces constitutions permettent de classer les plastiques en deux catégories, selon leurs réactions à la chaleur :

- les *thermoplastiques* sont *malléables à chaud* : il est donc possible de changer ultérieurement la forme ou l'état de la pièce. Le processus est réversible. Ce sont le polychlorure de vinyle, les polyacrylates, les polyuréthanes linéaires, le polyéthylène, le polystyrène, les polyesters saturés et les cellulosiques ;
- tandis que les *thermodurcissables* *conservernt leur forme et plus on les chauffe, plus ils se rigidifient*. La structure tridimensionnelle définitive est obtenue par l'action de durcisseurs, de chaleur et/ou de pression. La mise en forme définitive est irréversible. Ce sont les résines époxy, les résines phénol formaldéhyde, les aminoplastes, les polyéthers, les polyuréthanes réticulés et les polyesters insaturés.

Les résines époxy et les acrylates sont les principales causes de dermatoses professionnelles aux plastiques. Elles ont déjà fait l'objet de fiches INRS spécifiques et ne seront donc pas traitées ici [8, 9].

Composition générale

Elle comprend la résine de base parfois des monomères (phénols, isocyanates...), parfois des durcisseurs et des adjuvants et additifs :

- *plastifiants* : en général liquides ou visqueux, ils permettent de rendre la résine souple et élastique. Ce sont majoritairement des phthalates, plus rarement des esters de l'acide phosphorique (phosphate de tributyle) ou d'acides gras, des polyglycols ;
- *antioxydants* : comme les phénols, triazoles, phosphates organiques, hydroquinones, benzophénone... ;
- *lubrifiants* : ils facilitent le moulage ;
- *colorants* : ils donnent la couleur du plastique.

- Les pigments inorganiques sont les plus utilisés ;
- *stabilisants* : ils retardent la dégradation du plastique. Ce sont des sels de plomb, étain, baryum, sodium, calcium-zinc et le 4-tert-butylcatéchol ;
 - *absorbeurs d'UV* : leur but est de protéger les plastiques de la dégradation par le soleil ou la lumière. De nombreux composés sont utilisés appartenant aux familles chimiques principalement des benzotriazoles, benzophénones, acrylates, dithiocarbamates, salicylates et amines cachées ;
 - *charges ou renforts* : ils diminuent le coût, augmentent la résistance mécanique. Ils sont d'origine minérale (carbonate de calcium, talc, amiante, graphite, silice, fibre de verre, mica, etc.) ou organique (farine de bois, fibres naturelles ou synthétiques, etc.) ;
 - *antistatiques* : s'opposent aux dépôts de poussières en rendant le plastique conducteur en surface ;
 - *bicides* : leur but est de prévenir la croissance des micro-organismes ; les plus utilisés sont les isothiazolinones, l'oxybisphénoxarsine, le formaldéhyde et les libérateurs de formaldéhyde ;
 - *ignifugeants* : retardant la propagation des flammes, ce sont des composés organiques : phosphoré, azoté, halogéné, ou inorganiques : hydroxyde d'aluminium ou magnésium, polyphosphate d'ammonium (APP), borate de zinc, hydroxystannate de zinc, trioxyde d'antimoine ;
 - *solvants* : pour peintures (enduction) ;
 - *agents porogènes pour obtenir des matériaux expansés* : ce sont des gaz inertes, ou des dérivés de l'hydrazine...

ÉTIOLOGIE [1, 3 à 7]

Les principaux irritants et allergènes incriminés sont les constituants des résines phénoplastes, aminoplastes, polyesters, polyuréthanes et polyvinyliques (*tableau I*). Les autres familles chimiques sont plus rarement en cause.

Les résines phénoplastes ou résines phénoliques

Généralités

Ce sont des produits de polycondensation de phénols et d'aldéhydes.

Les phénols utilisés sont le phénol, les crésols, xylénols, résorcinol, bisphénol A, p-tert-butylphénol, 4-isooctylphénol, 4-nonylphénol. Les aldéhydes utilisés sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le glyoxal, le furfural...

Ces résines sont commercialisées sous formes solides (fragments, pastilles, granulés) ou en solutions et liquides.

Avec un excès de formaldéhyde et un catalyseur alcalin, on obtient des résines résols. Quand le for-

aldéhyde réagit avec un excès de phénols dans des conditions acides, on obtient des résines novolaques.

Les résines p-tert-butylphénol-formaldéhyde sont proches des résols. Elles sont obtenues par polycondensation de p-tert-butylphénol et de formaldéhyde.

Utilisations

Les résines phénol-formaldéhyde et p-tert-butylphénol-formaldéhyde ont de nombreuses applications industrielles.

Résines phénol-formaldéhyde

Résols : du fait de leur état liquide ou pâteux, ils sont utilisés pour l'imprégnation de différents supports et comme résines de coulée :

- lames de bois dans la fabrication de contre-plaqués,
- papier, carton,
- tissus en fibre ou en laine de verre pour l'isolation thermique et phonique,
- feutres et cartons dans l'industrie automobile (garnitures de freins et d'embrayage),
- résines de coulée pour la fabrication d'objets en plastiques,
- réalisation de moules et noyaux par traitement du sable avec ces résines en fonderie,
- colles pour contreplaqués,
- stratifiés en fibres de carbone pour l'industrie de la construction, de bateaux et l'aviation,
- isolants électriques, électroniques,
- revêtements de structures rigides comme les pipe-lines,

- liants de fibres de verre et de fibres minérales pour la production de matériaux résistants à la chaleur, au bruit, au feu,
- abrasifs.

Novolaques : Ils sont utilisés dans l'industrie de la fabrication d'objets en plastiques pour :

- électronique (prise de courant, boîtiers d'interrupteurs),
- automobile et aéronautique (tableaux de bord, panneaux, poignées...),
- fonderie,
- aussi dans la fabrication de résines époxy polyfonctionnelles.

Résines p-tert-butylphénol-formaldéhyde

Elles sont très utilisées du fait de leurs propriétés de collage rapide, durabilité, résistance à des températures élevées, flexibilité, pour coller les cuirs dans la fabrication des chaussures et autres objets en cuir, et également pour coller des caoutchoucs entre eux et du caoutchouc sur du métal. La formulation avec du caoutchouc synthétique type néoprène est fréquente [10]. Leur emploi se retrouve dans :

- automobile (industrie et mécanique) : assemblages, adhésifs néoprène, huiles moteur,
- bois (industrie du) : produits d'entretien, colles,
- chaussures (industrie, cordonniers) : colles néoprène surtout pour la doublure intérieure et les semelles, renforcement au niveau des talons et orteils,

Principaux irritants et allergènes des matières plastiques.

Matières plastiques	Irritants	Allergènes
Résines phénoplastes	Phénols Aldéhydes	Formaldéhyde Dimères méthylol-substitués, p-tert-butylcatéchol Pigments : sels de chrome ou de cobalt
Résines aminoplastes	Formaldéhyde Solvants Peroxydes Fibres	Formaldéhyde Résines urée-formaldéhyde ou mélamine-formaldéhyde
Résines polyester	Styrène Fibres de verre... TGIC (isocyanurate de triglycidyle) peroxyde de benzoyle et peroxyde de méthyléthylcétone Solvants Anhydride phtalique Carbonate de diallylglycol	Diacides et diols de la résine (dont le maléate de diéthylène glycol) Styrène TGIC, peroxyde de benzoyle et peroxyde de méthyléthylcétone, cyclohexanone Sels de cobalt p-tert-butylcatéchol, hydroquinone Formaldéhyde
Résines polyuréthanes	Isocyanates Amines : MDA Solvants	Isocyanates : MDI, DMDI, TDI, IPDI, HDI Amines, MDA Aziridines polyfonctionnelles
Résines polyvinyliques	Phtalates	1,2-Benzisothiazolinone Formaldéhyde, p-tert-butylcatéchol Bisphénol A et résine époxy Colorants Phénylthiourée Phényl isothiocyanate Chlorure de mercure

TABLEAU I



- cuir (industrie, réparation) : colles,
- construction et BTP : isolation en laine de verre, colles, isolation électrique,
- imprimerie : encres,
- meuble (industrie du) : colles pour bois, placage et marqueterie, contreplaqué,
- onguerie (prothésistes ongulaires) : colles pour ongles artificiels,
- photographie : révélateurs photographiques,
- production de moules en fonte,
- objets de la vie courante : chaussures, cuirs (bracelet-montre), papiers adhésifs, étiquettes,
- cosmétiques : colle d'ongles artificiels, rouges à lèvres surligneurs,
- médical : sparadraps, colles pour prothèses orthopédiques en cuir.

Effets cutanés

Les résines phénoliques ont des propriétés irritantes, sensibilisantes et dépigmentantes.

Les phénols et les aldéhydes sont des irritants cutanés, le phénol concentré est corrosif et peut provoquer des brûlures.

Ce sont surtout des dermatites de contact allergiques. Les principaux allergènes sont les dimères méthylol-substitués : surtout le 4-tert-butyl-2-(5-tert-butyl-2-hydroxy-3-hydroxyméthyl-benzyloxy-méthyl)-6-hydroxyméthylphénol et le 4-tert-butyl-2-(5-tert-butyl-2-hydroxy-3-benzyloxyméthyl)-6-hydroxyméthylphénol. Les monomères de ces résines ont un pouvoir sensibilisant plus faible que les dimères. Le formaldéhyde n'est pas l'allergène principal.

Le p-tert-butylcatéchol, qui est un sensibilisant fort, peut être présent dans les résines p-tert-butylphénol-formaldéhyde. Il est également utilisé comme anti-oxydant, pour stabiliser d'autres monomères dans l'industrie des plastiques.

Des réactions cutanées immédiates ont été rapportées avec les résines p-tert-butylphénol-formaldéhyde.

Ce sont surtout des phénols comme le p-tert-butylphénol qui entraînent des dépigmentations.

Les résines aminoplastes

Généralités

Elles sont obtenues par polycondensation entre un aldéhyde, généralement le formaldéhyde (parfois l'hexaméthylènetétramine qui est un libérateur de formaldéhyde) et une molécule aminée (le plus souvent mélamine ou urée). La réaction avec le formaldéhyde produit des résines thermodurcissables, urée-formaldéhyde et mélamine-formaldéhyde. La polymérisation se fait par la chaleur, généralement avec un catalyseur acide inorganique.

Les résines mélamine-formaldéhyde ont une meilleure résistance à l'eau que les urée-formaldéhyde.

Les résines urée-formaldéhyde résistent mieux à la lumière que les résines phénol-formaldéhyde.

Utilisations

Les résines aminoplastes ont de nombreuses applications industrielles.

- Industrie du bois : colles pour bois et contre-plaqué, imprégnation de bois tendres pour les transformer en bois durs, fabrication d'agglomérés pour panneaux avec des copeaux de bois.
- Fabrication de stratifiés par imprégnation de papiers, tissus, fibres de verre.
- Fabrication d'apprêts textiles pour rendre les tissus infroissables et les imperméabiliser.
- Fabrication de vernis et laques.
- Fabrication d'appareils électriques : boîtiers, interrupteurs, prises de courant.
- Fabrication de moules et noyaux en fonderie.

Effets cutanés

Le principal composé irritant des résines aminoplastes est le formaldéhyde. Des cas professionnels ont été décrits avec des résines urée-formaldéhyde de panneaux de fibres dans l'industrie du bois et de la poussière de mousse isolante.

L'urée et la mélamine ne sont pas sensibilisantes. Les allergènes sont le formaldéhyde et/ou les résines elles-mêmes.

Les dermatites de contact allergiques causées par les apprêts textiles sont devenues très rares depuis le remplacement des résines urée-formaldéhyde et mélamine-formaldéhyde par des résines formées à partir de dérivés cyclisés de l'urée (diméthyloléthylèneurée, diméthyloldihydroxyéthylèneurée, diméthylolpropylèneurée...). Les liaisons entre les dérivés cyclisés de l'urée et la cellulose sont plus stables, la libération de formaldéhyde est beaucoup plus faible.

Des cas d'allergie à ces résines ont été rapportés avec des panneaux de fibres dans l'industrie du bois, des plâtres orthopédiques, des revêtements de tubes plastiques pour cosmétiques, des moules de gypse.

Les résines polyesters

Généralités

Avec les résines époxydiques, ce sont les plus utilisées. Elles sont sous deux formes : saturées ou insaturées.

Les résines polyesters insaturées sont produites par estérification d'acides organiques ou de leurs anhydrides (anhydride maléique...) avec des diols (diéthylène glycol...) formant des polyesters polymérisés liquides. La réticulation tridimensionnelle est

effectuée par réaction avec un composé vinylique (styrène, vinyl toluène), méthacrylique ou allylique. Les catalyseurs utilisés sont des peroxydes (peroxyde de benzoyle, peroxyde de méthyléthylcétone). Les accélérateurs sont par exemple des amines tertiaires, ou le naphtéate de cobalt. D'autres molécules peuvent être rajoutées, des inhibiteurs (p-tert-butylcatechol, l'hydroquinone), des photoinitiateurs pour les résines polymérisables aux ultra-violet.

Ces résines peuvent être renforcées par des fibres de verre pour former des stratifiés.

Les résines polyesters saturées (ou résines alkydes non modifiées) sont obtenues par polycondensation d'acides carboxyliques (habituellement l'acide maléique ou phtalique ou leurs anhydrides) avec des polyalcools (surtout le glycérol, le pentaérythritol, le triméthylolpropane). Elles peuvent être utilisées comme plastifiants d'autres résines ou modifiées par des huiles contenant des acides gras.

Utilisations

Les résines polyesters ont de nombreuses applications industrielles.

Les polyesters insaturés :

Matrice utilisée dans les composites renforcés par des fibres de verre, les polyesters insaturés se sont imposés dans de nombreuses applications (carrosserie automobile et pièces sous capot, coques de bateaux, pièces pour électricité et électroménager...).

Les polyesters saturés :

Surtout connus comme fibres textiles (tergal par exemple), ces matériaux permettent la réalisation de pièces techniques pouvant supporter des températures de 150 °C. Le polyéthylène téréphtalate est également utilisé dans la fabrication des bouteilles pour boissons gazeuses et le polybutylène téréphtalate renforcé de fibre de verre sert dans l'automobile, l'électroménager et la construction électrique.

Quelques exemples d'utilisation des polyesters :

- Bâtiment : éléments de façade, piscine, mobilier.
- Industrie automobile, aéronautique, navale, ferroviaire : construction de carrosseries d'automobile, bateaux de plaisance, télécabines, cabines de camions, voitures de métro. Mastics de réparation de carrosseries, colles.
- Industrie électronique : isolants, antennes, boîtiers.
- Industrie du meuble : vernis.
- Médical : plâtres orthopédiques.
- Industrie optique : utilisation de carbonate de diallylglycol qui est un monomère de résines polyesters transparentes pour fabriquer des lentilles, hublots, lunettes de sécurité...
- Électroménager.

Effets cutanés

Les irritants sont les peroxydes organiques, le styrène, les fibres de verre, les solvants organiques, l'anhydride phtalique et le carbonate de diallylglycol [11].

Les dermatites de contact allergiques aux résines polyesters sont rares. Les allergènes responsables sont plus souvent les adjuvants que les résines elles-mêmes [12] :

- styrène,
- maléate de diéthylène glycol, monomère de polyester [13], diéthyl maléate,
- durcisseur tel le TGIC (isocyanurate de triglycidyle), utilisé largement dans les peintures en poudre à base de résines polyesters. Il possède 3 fonctions époxydiques réactives. D'autres composés ayant des fonctions époxydiques sont incorporés pour remplacer le TGIC, tels les esters triglycidyliques des acides trimellitique ou téréphtalique ou le N,N,N',N'-tétra(bêta-hydroxyéthyl)adipamide,
- peroxydes : peroxyde de benzoyle et le peroxyde de méthyl éthyl cétone (MEKPO) utilisés comme durcisseurs. De rares cas de dermatites de contact allergiques au peroxyde de benzoyle ont été décrits : notamment chez un marbrier utilisant une colle polyester pour marbre contenant cet allergène comme durcisseur [14],
- naphtéate et chlorure de cobalt, diméthylaniline utilisés comme accélérateurs,
- p-tert-butyl catechol (PTBC) et hydroquinone utilisés comme inhibiteurs,
- formaldéhyde.

Certains composés ont été responsables d'urticaire de contact : anhydrides phtaliques.

Les résines polyuréthanes

Généralités

Elles sont formées par addition entre des diisocyanates (ou des polyisocyanates) et des polyols.

Les isocyanates sont des substances chimiques de types aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques (les plus utilisées) ayant un groupe très réactif $-N=C=O$.

Les polyols sont des composés polyhydroxy en général de type polyesters ou polyéthers.

La réaction d'un diisocyanate sur un diol forme un polymère en chaîne linéaire, thermoplastique. Plusieurs moyens existent pour réticuler les polyuréthanes et les rendre thermodurcissables, notamment l'utilisation d'aziridines polyfonctionnelles ou de composants polyfonctionnels.

Les diisocyanates aliphatiques comme le diisocyanate de hexaméthylène servent surtout pour la fabrication de polyuréthanes linéaires. Les diisocyanates aromatiques (comme le diisocyanate de diphenylméthane ou MDI et le diisocyanate de toluène



Fig. 1 et 2 : Dermate de contact allergique aux isocyanates chez un prothésiste auditif fabriquant des prothèses auditives en polyuréthannes. Le test au diaminodiphénylméthane (MDA) est positif.

ou TDI) et les polyisocyanates aromatiques sont des molécules très réactives utilisées pour la fabrication de polyuréthannes réticulés.

Des catalyseurs sont rajoutés, amines (comme le diaminodiphénylméthane (MDA) (figures 1 et 2) la triéthylènediamine et triéthylamine) composés organométalliques (surtout dérivés d'étain).

Utilisations

Les résines polyuréthannes ont de très nombreuses applications industrielles notamment comme produits « mousse » :

- Résines de coulée pour l'enrobage de composants électriques.
- Produits mousse rigides, souples ou semi-rigides dans l'industrie automobile : garnissage intérieur pour les isolations thermiques et phoniques des carrosseries, sièges, tapis, tableaux de bord...
- Produits mousse dans le bâtiment : isolation de toitures, terrasses, joints isolants de fenêtre, doublage pour isolation thermique des murs ; la mousse rigide est essentiellement employée dans l'isolation thermique.
- Produits mousse dans l'ameublement : matelas, coussins, capitonnage.
- Produits mousse en médecine : plâtres, coquilles orthopédiques.
- Colles mono- ou bi-composants.
- Cuir artificiels, semelles expansées, chaussures de ski...
- Revêtement, peintures, laques, vernis pour bois (bateaux, parquets) et cuirs.

Effets cutanés

Les polyuréthannes contiennent des constituants irritants et sensibilisants (principalement les isocyanates), lors de leur fabrication et de leur mise en œuvre. Par contre, ils ne posent généralement plus de problèmes cutanés quand ils sont entièrement polymérisés, sauf en cas d'excès d'isocyanates n'ayant pas réagi, notamment dans des mousses. De même, en cas de chauffage à plus de 250 °C, les polyuréthannes se décomposent en isocyanates, pouvant provoquer des dermatites.

Isocyanates

Ces composés sont surtout responsables d'asthme et beaucoup plus rarement de dermatite de contact allergique ou d'urticaire de contact.

Les isocyanates, notamment aromatiques sont très irritants.

Les dermatites de contact allergiques à ces composés sont plus rares que les dermatites d'irritation. Les principaux allergènes incriminés sont le diisocyanate de diphenylméthane (MDI) et le dicyclohexylméthane-4,4'-diisocyanate (DMDI). Le DMDI est considéré comme un sensibilisant très fort. Des cas ont été décrits dus à des sources très variées : colle utilisée dans une entreprise fabriquant du matériel médical [15], laque pour sols [16], mousse [17], badges automobiles [18], revêtements de bouteilles [19], et très récemment cartouches pour créer des étiquettes en 3D recouvertes de résines chez une jeune fille affectée à un poste administratif [20].

Mais des cas ont été décrits avec le diisocyanate de toluène (TDI), l'isophorone diisocyanate (IPDI), le 1,6-hexaméthylène diisocyanate (HDI) et le diisocyanate de triméthyl hexaméthylène (TMDI). Les patients allergiques au diisocyanate de diphenylméthane (MDI) peuvent aussi réagir au diaminophénylméthane (MDA). Le MDA est une diamine aromatique (groupe des amines en para) utilisée dans la production de polyuréthannes mais aussi comme durcisseur de résines époxy et polyester, comme anti-oxydant dans l'industrie du caoutchouc, dans la préparation des colorants azoïques et comme pesticide.

Une exposition importante aux diisocyanates peut provoquer rapidement une sensibilisation en une semaine à quelques mois [4].

Les cas d'urticaire de contact aux isocyanates sont exceptionnels. Récemment l'association d'une urticaire de contact et d'une dermatite de contact allergique au MDI a été rapportée chez un employé d'une entreprise chimique de fabrication d'adhésifs [21].

Amines

Des cas d'allergie ont été rapportés avec la triéthylamine, la m-xylènediamine, la 1-méthyl-4-(2-diméthylaminoéthyl)pipérazine.

Aziridines polyfonctionnelles

Sur 11 cas déclarés à l'Institut finlandais de santé au travail (FIOH) d'allergie aux aziridines polyfonctionnelles, 6 étaient vernisseurs pour parquets [22]. Citons également 4 cas d'allergie à une aziridine polyfonctionnelle (PAF), résultant de la réaction entre le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) et la propylèneimine d'un vernis polyuréthane pour parquets [23].

Autres

Des allergies aux durcisseurs polythiols ont été rapportées chez des imprimeurs utilisant une résine photopolymérisable (résine Letterflex dérivée de polyuréthanes) pour plaques d'impression. Le polythiol incriminé était le tétrakis(3-mercaptopropionate) de pentaérythritol [24].

Les résines polyvinyliques

Généralités

Elles sont polymérisées par réaction de polyaddition de composés vinyliques, comme le chlorure de vinyle (formation de polychlorure de vinyle), acétate de vinyle (polyacétate de vinyle), alcool de vinyle (polyalcool vinylique ou PVA)...

De nombreux additifs peuvent être rajoutés : plastifiants assurant une meilleure flexibilité, solvants, anti-oxydants, stabilisants, pigments.

Utilisations

Le PVC ou polychlorure de vinyle est, après le polyéthylène, le plastique le plus utilisé. Il est peu onéreux, adapté à de nombreux usages. C'est un plastique de grande diffusion, difficilement inflammable. Il peut être sous formes souple ou rigide et dure. On le retrouve dans :

- le secteur médical : gants, peau artificielle, plâtres, bandages ;
- les jouets ;
- les tuyaux, revêtements de câbles électriques ;
- les papiers muraux, toiles cirées ;
- la menuiserie plastique ;
- les bouteilles et emballage alimentaire... ;
- les films de protection sur papier et tissus les rendant lavables et imperméables ;
- la confection de simili cuirs pour le mobilier par exemple.

Le PVA et le polyacétate de vinyle sont utilisés dans des peintures, vernis, colles, adhésifs, revêtements.

Effets cutanés

Les effets secondaires cutanés sont rares.

L'irritation est le plus souvent liée aux plastifiants et stabilisants.

Quelques allergènes ont été rapportés : bisphénol A, résine époxy (de film PVC utilisé pour tests épicutanés), phénylthiourée, phénylthiocyanate, p-tert-butylcatéchol, colorant, chlorure de mercure (de bottes en PVC), dérivé pyridine (de simili cuir en PVC) [25 à 29].

Les dermatites de contact allergique aux gants sont rares comparé au caoutchouc. Le bisphénol A et un colorant, l'Irgalite, Orange F2G, ont été exceptionnellement incriminés [28, 30, 31]. Récemment, l'attention a été portée sur des anti-microbiens présents dans des gants en PVC. Aalto-Korte et al. [28] rapportent une épidémie de 6 cas de dermatite de contact allergique à un biocide, la 1,2-benzisothiazolin-3-one (BIT) de gants en PVC chez du personnel de santé et dentaire. Ponten [32] retrouve la présence de formaldéhyde dans des gants médicaux notamment en PVC, pouvant aggraver ou provoquer une allergie de contact au formaldéhyde.

Plusieurs cas de dermatite de contact allergique aux polyesters adipiques utilisés comme plastifiants de gants en PVC ont été rapportés [33, 34].

Lors de la fabrication de PVC, des cas de syndrome de Raynaud et de sclérodémie ont été rapportés.

Les plastiques exceptionnellement incriminés

POLYOLÉFINES

Généralités

C'est une des plus importantes familles de matières plastiques. Elle comprend des polymères dérivés d'hydrocarbures aliphatiques à double liaison par réaction de polyaddition, comme l'éthylène donnant le polyéthylène, et le propylène donnant le polypropylène.

Utilisations

Polyéthylène

Ce sont les plastiques les plus utilisés au monde. Ils sont très isolants :

- films : pour emballage (film alimentaire...), à usage agricole (couverture de serres), pour le bâtiment, sacs de grande contenance, sacs poubelle... ;
- câbles ;
- objets durs à usage domestique (seaux, bacs, bouteilles, bidons, jouets...) et industriel (mécanique, électrique, citernes, réservoirs d'essence...).

Polypropylène

Concurrent direct du polyéthylène, il trouve des emplois techniques grâce à sa tenue en température (plus de 100 °C) et sa flexibilité.

Citons les textiles, les tapis, les cordages, les films d'emballage, les composants électriques, l'électroménager, les articles de cuisine, les bouteilles, et les fibres de verre renforcées.

Effets cutanés

Un cas d'urticaire de contact à des gants en polyéthylène a été rapporté par Sugiura [35].

POLYSTYRÈNE ET COPOLYMÈRES

Généralités

Le polystyrène est fabriqué par polyaddition de styrène, formant un plastique dur et transparent. La copolymérisation du styrène peut se faire avec du caoutchouc butadiène, avec l'acrylonitrile le styrène-acrylonitrile, avec le butadiène et l'acrylonitrile formant respectivement les copolymères styrène-butadiène (BS), styrène-acrylonitrile (SAN), acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

Utilisations

Cette famille de plastiques comprend le polystyrène, le polystyrène choc et le polystyrène expansé. Ils permettent de fabriquer des objets aux formes nettes et détaillées, aux angles vifs, mais leur résistance chimique, thermique et mécanique est faible. Il est donc utilisé dans le « jetable » : vaisselle, pots pour les produits alimentaires.

Citons également son utilisation dans l'industrie automobile, l'électroménager, les jouets, l'ameublement, l'industrie du froid. Sous forme de mousse (polystyrène expansé), il est très utilisé dans l'emballage, le conditionnement alimentaire et comme matériel d'isolation phonique et thermique (toitures, terrasses...).

Effets cutanés

Le styrène est considéré comme un faible irritant. Néanmoins des brûlures ont été rapportées.

Les dermatites de contact allergiques au styrène sont exceptionnelles. Des cas d'urticaire de contact ont été rapportés.

POLYAMIDES

Généralités

Ce sont des thermoplastiques fabriqués par condensation de polyacides (généralement des diacides) sur des polyamines (généralement des diamines). On obtient aussi des polyamides par réaction sur lui-même d'un amino acide (caprolactamine).

Utilisations

Les polyamides comprennent les plastiques (sous forme de fibre ou de masse à mouler) comme l'universellement connu « nylon » (polyamide 6.6). Entrent également dans ce groupe les polyamides 6, 11 et 12 (Rilsan[®]) qui associent une bonne tenue mécanique à une endurance aux chocs et une excellente résistance aux hydrocarbures. On les trouve sous forme de pièces mécaniques comme les engrenages, les soupapes, les joints... ils constituent encore les briquets jetables ou les bandes Velcro[®].

Effets cutanés

Le monomère ϵ -caprolactame a été incriminé dans un eczéma chez un travailleur d'une fabrique espagnole de nylon [36]. Les adjuvants sont les principales causes de dermatite de contact.

Un cas d'urticaire de contact au nylon a été rapporté.

POLYCARBONATES

Ils résultent de la polycondensation de bisphénol A et de phosgène.

Utilisations

Ces polymères possèdent la double propriété d'être transparent et d'assurer une excellente résistance aux chocs.

Ils remplacent souvent le verre à usage domestique (emballage, vaisselle, lunetterie) et à usage industriel (vitres, notamment vitres blindées...).

Effets cutanés

Les dermatites de contact d'irritation et d'allergie sont très rares.

CELLULOSIQUES

Ce sont des polymères thermoplastiques, comme la cellulose, la nitrocellulose, les acétates de cellulose et les éthers cellulosiques (méthylcellulose...).

Les allergies sont exceptionnelles et surtout dues aux adjuvants.

AUTRES RÉSINES UTILISÉES

D'autres résines ont été incriminées comme allergènes :

- colophane : elle est rajoutée comme résine naturelle à d'autres composants plastiques. Elle est utilisée dans de nombreuses peintures (dont les peintures alkydes) et des colles. Elle a déjà fait l'objet d'une fiche INRS spécifique [37] ;
- polymères de coumarone-indène ;
- résines cyclohexanone : elles ont été incriminées plusieurs fois chez des peintres [22].

Composites

Généralités

Un matériau composite comprend tout alliage comportant un renfort sous forme de fibres et une matrice polymère. Il nécessite l'association intime d'au moins deux composants : le renfort et la matrice, qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser. La matrice organique, est une résine thermoplastique ou thermodurcissable. Les résines les plus fréquemment utilisées sont les polyesters insaturés, les époxy et les polyvinyliques. La structure de renfort est constituée de fibres, qui peuvent être de verre, de carbone, d'aramide ou de fibres naturelles (lin, chanvre...).

Les pré-imprégnés sont des demi-produits de faible épaisseur, constitués de fibres (de verre, de carbone ou d'aramides...) imprégnés de résines et prêts à l'emploi. Ils se présentent sous forme de tissus ou nappes. Du fait de leurs performances techniques, ils sont très utilisés dans les secteurs de pointe, aérospatiale, défense...

Utilisations

Les fibres de verre constituent le principal renfort, utilisé dans plus de 95 % des matériaux composites, et plus particulièrement pour les produits de grande diffusion (automobile, construction, construction électrique). Les fibres de carbone destinées aux renforts de composites sont principalement utilisées pour les composites « hautes performances » en aéronautique, en construction industrielle et dans les sports et loisirs. La fibre aramide est issue de la chimie organique des polyamides aromatiques, on la nomme souvent « Kevlar ». Plus rarement, les fibres en polyéthylène ou des fibres naturelles sont utilisées.

Effets cutanés [38 à 41]

Les fibres minérales sont une cause fréquente et bien connue de dermatites d'irritation mécanique due à l'incrustation des fibres allongées et souvent acérées dans l'épiderme. Celles-ci peuvent également pénétrer et traverser les vêtements. La pénétration cutanée est favorisée par la pression et les frottements. La majorité des fibres se retrouvent dans la couche cornée mais elles peuvent pénétrer plus en profondeur. Un dossier sur les fibres est disponible sur le site Web de l'INRS (www.inrs.fr). Les autres irritants sont le styrène et les peroxydes.

Les allergènes sont les résines et/ou les additifs décrits précédemment.

Adjuvants [4, 42, 43]

Un certain nombre d'adjuvants comme les plastifiants ou les colorants ne sont pas liés au polymère et peuvent migrer en surface et être ainsi en contact avec la peau.

Citons comme adjuvants responsables d'allergie cutanée :

– **Plastifiants** : De rares cas de dermatite de contact allergique aux phtalates ont été rapportés alors qu'ils sont très largement utilisés dans les plastiques : les objets responsables étaient la souris d'ordinateur, des montures de lunettes et des bouchons d'oreille [44]. Un cas d'urticaire de contact à des gants et vêtements de travail en PVC a été observé chez un vendeur de pneumatiques avec prick-tests positifs au DBP (di-n-butyl phtalate) et au DnOP (di-n-octyl phtalate) [45]. Parmi les phosphates, le triphénylphosphate a été incriminé dans une dermatite de contact allergique aux

montures de lunettes. Il a également été responsable d'un cas d'urticaire de contact chez une employée d'une entreprise de plasturgie [46].

- **Stabilisants et anti-oxydants** : le 4-tert-butylcatéchol est un stabilisant de plastique, il prévient la polymérisation des résines polyesters et PVC. Le bisphénol A a été incriminé dans des gants en PVC.
- **Accélérateurs** : naphtédate et chlorure de cobalt, diméthylaniline.
- **Agents anti-UV** : des cas ont été rapportés avec le Tinuvin P® (2-(2-hydroxy-5-méthylphényl)-benzotriazole) (dont un cas personnel de dermatite de contact allergique du visage due à des lunettes de protection) [47], le 2-hydroxybenzophénone, le monobenzoate de Résorcinol et le bis-(2,2,6,6)-tétraméthyl-4-pipéridyl-sébacate (cités par Björkner [4]).
- **Colorants** : les colorants azo, anthraquinone et périnone et la PPD sont sensibilisants. Ils ont été incriminés dans des allergies à des plastiques notamment les montures de lunettes [42]. Le nickel et le cobalt utilisés comme pigments et colorants ont été incriminés dans des chaussures vertes portées au travail par une infirmière [48]. L'analyse chimique a confirmé leur présence.
- **Biocides** : de plus en plus d'agents anti-microbiens sont rajoutés dans les matières plastiques dont certains dont des allergènes notoires, comme les isothiazolinones (BIT de gants en PVC), formaldéhyde et libérateurs de formaldéhyde.
- **Ignifugeants** : le tris(2,3-dibromopropyl)phosphate a été exceptionnellement incriminé.
- **Solvants**.
- **Inhibiteurs** : hydroquinone, p-tert-butylcatechol.

ÉPIDÉMIOLOGIE

Les données épidémiologiques sur les dermatoses aux matières plastiques sont rares et difficiles à comparer du fait de différences méthodologiques.

Les plastiques

Les plastiques (comprenant les fibres de verre) représentent la 17^e cause la plus fréquente de dermatites de contact d'origine professionnelle déclarées au Danemark sur la période 1984-1991 [49]. La répartition dans cette étude d'allergie/irritation est de 29 % de dermatite de contact allergique et 71 % de dermatite de contact d'irritation.

L'analyse de tous les cas de dermatoses professionnelles déclarées à l'Institut finlandais de maladies professionnelles sur la période 1974-1983 (au total 1 082 cas) retrouve les plastiques comme 2^e cause la plus fréquemment responsable de dermatite de contact



Fig. 3 : Dermatite aux fibres de verre.

allergique avec une prévalence de 28 % (150/542) [50]. Dans une étude de Socie et al. [51] par questionnaire dans 4 entreprises de plasturgie, la prévalence de dermatoses professionnelles est évaluée à 21,3 %.

L'évaluation de la prévalence de tests épicutanés positifs aux allergènes de la batterie standardisée plastiques-collés varie selon les études. Elle est de 6 % chez 839 patients testés dans l'étude de Tarvainen [52] et de 13 % chez 235 patients testés dans l'étude de Holness [53].

Les allergènes les plus fréquemment positifs sont les composés de résines époxy, les résines phénol-formaldéhyde, p-tert-butylphénolformaldéhyde, 4-tert-butylcatechol, mélamine-formaldéhyde les amines dont le diaminodiphénylméthane, l'acide abiétique et le peroxyde de benzoyle [52 à 54].

Dans l'étude de Socie et al. [51] par questionnaire dans 4 entreprises de plasturgie, le risque de dermatoses professionnelles était plus élevé chez les sujets exposés au formaldéhyde ou aux PVC.

Professions et secteurs d'activités

Le personnel travaillant à la mise en œuvre des matières plastiques sont les plasturgistes. Leur prévalence de dermatoses professionnelles est évaluée à 1 % [55].

Les secteurs industriels utilisant le plus de matières plastiques sont l'industrie chimique, l'automobile, l'industrie des composants électriques et électroniques, le BTP, l'agroalimentaire (emballage, films de serre...), la pharmacie, la parfumerie et l'entretien (bouteilles, flacons...). Dans l'étude de Halkier-Sorensen [49] sur tous les cas déclarés de dermatites de contact d'origine professionnelle au Danemark sur la période 1984-1991, les plastiques font partie des 5 facteurs principaux de dermatoses dans les secteurs de l'industrie chimique et l'industrie électronique.

Prévalence d'allergie par catégories de résines

Isocyanates

Goossens et al. [56] ont testé 15 141 patients de 1978 à 2001. Ils ont diagnostiqué une dermatite de contact allergique aux isocyanates chez 26 sujets. Dans 22 cas, l'origine était professionnelle et dans les 4 restants, l'allergène était dû à des chaussures de sport en polyuréthanes. Sur les 22 cas professionnels, il y avait 8 techniciens de laboratoire, travaillant à la synthèse et l'analyse d'isocyanates/polyuréthanes, ou

au mélange de peintures et durcisseurs. Six autres fabriquaient des tapis de sol pour les voitures. Quatre patients étaient techniciens de maintenance (2 dans l'industrie automobile, 1 dans l'imprimerie offset, 1 dans une entreprise de téléphone). Les autres patients comprenaient un employé du BTP (construction de routes), un aide couleur de métaux, un peintre, et un employé emballant de la mousse polyuréthane dans une entreprise de fabrication automobile. Seulement 6 d'entre eux portaient des gants. Les allergènes responsables étaient le MDI, le TDI et le HDI.

Dans une entreprise fabriquant du matériel médical, 13 employés sur 100 ont développé une allergie au DMDI utilisé dans une colle [15].

Résines phénol-formaldéhyde

La prévalence de positivité des tests épicutanés à la résine p-tert-butylphénol-formaldéhyde dans une population consultant pour eczéma varie de 0,5 à 2,1 % [4].

Composites

Tarvainen et al. [57] évaluent la prévalence de dermatoses à 26 % chez les travailleurs d'une entreprise de fibres de verre renforcées.

Minamoto et al. [12] ont testé 29 employés d'une entreprise de fabrication de fibres de verre renforcées à base de résines polyesters insaturées pour suspicion de dermatite de contact. Dix-huit patients avaient au moins un test positif. Les allergènes incriminés étaient : la résine polyester, le chlorure de cobalt, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de méthyl éthyl-cétone, le p-tert-butylcatechol (PTBC), le styrène et le formaldéhyde.

DIAGNOSTIC EN MILIEU DE TRAVAIL

Les dermatites de contact d'irritation dans la forme chronique sont fréquentes. Elles prédominent aux mains, habituellement le dos des mains et aux avant-bras. Au début, il s'agit d'une simple sécheresse cutanée surtout sur le dos des mains. Puis les lésions deviennent érythémato-squameuses, parfois fissuraires, prurigineuses ou avec sensation de brûlures. L'aggravation pendant l'hiver est fréquente. L'irritation atteint également le visage, dont les paupières (contact manuporté ou aéroporté).

Il existe une forme clinique particulière liée à l'exposition cutanée aux fibres. Elle est communément appelée dermatite aux fibres de verre (*figure 3*). Le prurit est souvent intense avec un début brutal. L'éruption diffuse est faite de petites papules, folliculaires de faible diamètre correspondant à la pénétration des fibres. Les principales localisations correspondent à un contact cutané direct ou aéroporté avec

pénétration des fibres dans les vêtements. Ainsi, les plis de flexion et les zones où le vêtement est serré sont fréquemment atteints, de même que le torse, le cou, les jambes. Habituellement le visage et les mains ne sont pas atteints. Les symptômes disparaissent rapidement après arrêt de l'exposition. Les lésions linéaires de grattage sont fréquentes dues au prurit. Des surinfections sont possibles. L'évolution après plusieurs semaines d'exposition cutanée est généralement favorable, avec développement d'une tolérance.

Le contact fréquent et prolongé avec des objets en plastique dur peut provoquer des dermatites traumatiques (figures 4 et 5) avec lésions érythémato-squammeuses aux zones de pression, des callosités et parfois des nodules douloureux (figures 6 et 7).

La sensibilisation aux allergènes utilisés au poste de travail peut apparaître d'emblée ou être favorisée par une dermatite d'irritation de contact. Elle entraîne l'apparition d'une dermatite de contact allergique. Les lésions sont prurigineuses érythémato-vésiculeuses, suintantes, coexistant avec des croûtes et une desquamation, d'apparition tardive après le contact, 24 à 48 heures et disparaissant en plusieurs jours après arrêt du contact et initialement localisées au site de contact.

En dehors des mains, les autres localisations sont le visage, le cou et le décolleté par un mécanisme aéroporté (produits pulvérisés, composants volatiles). D'autres zones peuvent être atteintes, du fait de vête-

ments souillés, de projections, de contact manuporté.

L'urticaire de contact est caractérisée par des papules et/ou des plaques érythémato-cédémateuses, à bords nets. Il n'y a aucun signe épidermique, c'est-à-dire pas de desquamation, ni croûte, ni suintement, ni fissure, en dehors de rares signes de grattage surajoutés. Le prurit est souvent intense. Le caractère immédiat de l'éruption survenant dans les minutes ou l'heure suivant le contact avec la substance responsable et la disparition rapide en quelques heures après arrêt du contact avec la substance responsable laissant une peau normale sans séquelle évoquent d'emblée le diagnostic.

DIAGNOSTIC EN MILIEU SPÉCIALISÉ

Exploration d'une dermatite de contact allergique

Il est nécessaire de tester, en plus de la batterie standard européenne, les batteries spécialisées par catégories de substances selon les allergènes indiqués dans les fiches de données de sécurité des produits professionnels : batterie isocyanates, batterie plastiques-colles.

Ces batteries spécialisées ne sont pas exhaustives et ne contiennent pas tous les allergènes utilisés dans



Fig. 4 et 5 : Dermatite traumatique chez un technicien de maintenance de fontaines à eau.



Fig. 6 et 7 : Nodule douloureux de l'anthélix chez une vendeuse de marché financier suite à un changement de combiné téléphonique, porté contre l'oreille 8 heures par jour.

les secteurs industriels. Selon l'histoire clinique et l'exposition, il faut également tester les produits professionnels dès obtention des fiches de données de sécurité sans oublier les gants utilisés au travail, les nettoyants cutanés et crèmes émoullientes.

L'enquête allergologique est difficile en cas d'allergie aux produits finis, du fait de la présence de multiples additifs non mentionnés sur les fiches de données de sécurité et de la complexité de fabrication des nombreux plastiques.

En cas de suspicion d'allergie aux résines phénol-formaldéhyde, les compositions chimiques de ces résines sont très variées. Les tests des batteries peuvent être négatifs. Il faut alors tester la résine manipulée par le patient.

En cas de suspicion d'allergie aux isocyanates, les tests avec les isocyanates de la batterie spécialisée peuvent être faussement négatifs du fait de problèmes de stabilité des préparations (polymérisation rapide avec taux trop faible de monomères résiduels). Il est conseillé de tester dans des préparations plutôt récentes les diisocyanates les plus fréquemment incriminés (MDI, TDI, HDI, IPDI), de même que le MDA (diaminodiphénylméthane) qui semble être un marqueur de sensibilité au MDI ainsi que les produits professionnels suspects. Il est également utile de faire une lecture supplémentaire au 7^e jour du fait de la fréquence de réactions cutanées tardives [58].

Comme pour les isocyanates, des faux négatifs sont décrits avec des préparations trop anciennes d'isocyanurate de triglycidyle (TGIC) du fait de leur dégradation [59]. Les auteurs recommandent en cas de test négatif avec une préparation pour test épicutané associé à une forte présomption clinique de retester avec des préparations fraîches.

Exploration d'une urticaire de contact [60]

Les tests conventionnels les plus fiables pour diagnostiquer les causes d'urticaires de contact immunologiques sont les prick-tests.

Pour les substances non standardisées, il est conseillé de commencer par un test ouvert sur peau normale. En cas de négativité, on effectue des prick-tests.

PRONOSTIC

Le pronostic est généralement bon après éviction de l'allergène.

Néanmoins, les lésions peuvent réapparaître pour des expositions très faibles à l'allergène notamment en cas d'eczéma des paupières, nécessitant souvent un changement de poste de travail.

PRÉVENTION

Prévention technique

Collective

Elle comprend plusieurs mesures :

- Remplacer des irritants puissants et des sensibilisants par des substances de moindre risque.
- Diminuer de l'empoussièrement : ventilation-aspiration, avec captage des polluants au poste de travail.
- Privilégier le travail automatisé.
- Éviter l'exposition aux aérosols de résines pulvérisées.
- Humidifier les opérations produisant beaucoup de poussières.
- S'assurer que les récipients contenant des produits chimiques volatiles soient bien fermés.
- Former le personnel sur les risques cutanés liés à l'utilisation des matières plastiques, la lecture des étiquettes des produits manipulés (présence d'allergènes, irritant, caustique...) et les moyens de prévention à utiliser.

Individuelle

Soins cutanés

Le nettoyage des mains et l'application d'émoullients sont essentiels dans la prévention des dermatoses professionnelles :

- Ne jamais se laver les mains avec les nettoyants industriels.
- Se laver les mains à l'eau tiède, en évitant l'eau chaude qui aggrave l'irritation cutanée et en séchant bien les mains.
- Utiliser des produits de nettoyage les plus doux possible. Concernant les détergents utilisés dans les savons d'atelier, il existe des normes AFNOR (NF T 73-101 et NF T 73-102), qui ne sont pas obligatoires, mais qui offrent certaines garanties sur le pH, la composition des charges incorporées aux savons et le type de solvants utilisés [61].
- Utiliser des produits d'hygiène et de soins cutanés au travail ne devraient pas contenir de substances parfumantes et les conservateurs ayant le plus faible pouvoir sensibilisant. Ce sont des cosmétiques, la composition est donc facilement accessible, sur l'emballage des produits.
- Appliquer des émoullients sur les mains avant, pendant et après le travail, riches en lipides et sans parfum, avec des conservateurs ayant le plus faible potentiel sensibilisant. Insister sur les espaces interdigitaux, les pulpes et le dos des mains.
- Étendre la prévention de la dermatite de contact aux tâches domestiques (port de gants pour le nettoyage de la vaisselle, les tâches ménagères et le bricolage exposant à des irritants et pour l'entretien de voiture).

- Prendre des douches après le travail lors d'exposition aux fibres de verre (sans frotter la peau).

Nettoyage des instruments

Il faut proscrire le nettoyage à mains nues des outils et récipients avec des chiffons imbibés de solvants.

Gants [62 à 68]

Il est nécessaire de porter des gants de protection qui peuvent être en différents matériaux selon l'activité : caoutchouc naturel latex, nitrile, néoprène, butyle, PVC, PVA (alcool polyvinylique), laminés multicouches...

Il ne faut pas oublier qu'aucun matériau ne protège contre toutes les substances chimiques. Il convient d'adapter le type de gants (matériau, épaisseur, longueur des manchettes) à l'activité et aux produits manipulés. La directive européenne 2001/60/CE du 7 août 2001 demande aux fabricants de mentionner la nature du gant de protection recommandé sur les fiches de données de sécurité.

Attention, après un certain temps d'utilisation, les gants ne sont plus étanches et deviennent perméables aux substances chimiques. Il faut alors impérativement les changer.

De manière générale pour les matières plastiques, les gants en butyle ou en laminés multicouches sont les plus résistants, mais ils ont une moins bonne dextérité que d'autres matériaux plus souples.

Les gants en nitrile épais offrent une résistance très acceptable et une bonne dextérité.

Pour les résines polyuréthanes : de nombreux gants sont recommandés, notamment en caoutchouc butyle, nitrile, élastomères fluorés ou en laminé de polyéthylène. Les gants 4H ne sont plus commercialisés [69].

Contre les solvants, les gants recommandés (résistance à 4 heures) dépendent des substances. Voici quelques exemples : *tableau II*.

Il est utile de rappeler que le port de gants peut entraîner des dermatites de contact d'irritation et d'allergie. Pour les prévenir, il est conseillé de :

- porter les gants sur un temps le plus court possible.

Au-delà de 10 minutes, il est préférable de porter des gants de coton dessous ;

- ne porter que des gants intacts, propres et secs à l'intérieur. L'occlusion sur un irritant ou un allergène est un facteur aggravant.

Les autres EPI nécessaires sont les appareils respiratoires, les lunettes de protection et des combinaisons.

Les vêtements de travail salis doivent être rapidement changés.

Lors d'exposition aux fibres de verre, il est conseillé de porter des vêtements à longues manches fermées aux extrémités.

Prévention médicale

Il faut savoir qu'un seul contact accidentel avec des allergènes puissants peut entraîner une sensibilisation, avec développement d'une dermatite de contact allergique lors de la ré-exposition à la même substance.

En cas de sensibilisation à un allergène, il est utile de fournir au patient une liste des sources possibles d'exposition à la fois professionnelle et domestique à cette substance [70]. De nombreux allergènes tels les biocides peuvent être retrouvés dans l'environnement non professionnel, notamment comme conservateurs dans les cosmétiques.

Le sujet atopique (dermatite atopique active ou antécédents), doit être particulièrement informé sur les risques liés à la manipulation et à l'emploi des produits professionnels et sur sa plus grande susceptibilité aux irritants du fait d'anomalies de la barrière cutanée.

RÉPARATION

Les lésions caustiques peuvent être déclarées en accidents de travail.

Les lésions eczématiformes de mécanisme allergique peuvent être prises en charge au titre du tableau n° 65 « Lésions eczématiformes de mécanisme allergique »

Gants recommandés en fonction des solvants, d'après Boust. [63 à 68]

Solvants	Gants recommandés
Solvants pétroliers dont le white-spirit	Gants en nitrile épais
Alcools	Gants butyle
Esters	Gants butyle mais sur de courtes périodes d'utilisation
Solvants halogénés dont le dichlorométhane	Gants en PVA (alcool polyvinylique)
Cétones (acétone, MEK)	Gants butyle
Éthers de glycol	Gants butyle
Hydrocarbures aromatiques (toluène, xylène)	Gants en PVA (alcool polyvinylique)
Cas particuliers : dipentène	Gants en PVA (alcool polyvinylique)
Cas particuliers : N-méthylpyrrolidone	Gants butyle

TABLEAU II

des maladies professionnelles du régime général de la Sécurité sociale, pour les substances suivantes :

- cobalt,
- isothiazolinone,
- hydroquinone,
- dérivés de la thiourée,
- acrylates et méthacrylates,
- résines dérivées du p-tert-butylphénol et du p-tert-butylcatéchol,
- colophane.

D'autres tableaux du régime général de la Sécurité sociale peuvent être utilisés :

- n° 15 bis « Affections de mécanisme allergique provoquées par les amines aromatiques, leurs sels, leurs dérivés, notamment hydroxylés, halogénés, nitrés, nitrosés, sulfonés et les produits qui en contiennent à l'état libre », pour les dermatites irritatives et les lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané ;
- n° 43 « Affections provoquées par l'aldéhyde formique et ses polymères », pour les ulcérations cutanées et les lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané ;
- n° 49 « Affections cutanées provoquées par les amines aliphatiques, alicycliques ou les éthanolamines », pour les dermatites eczématiformes confirmées par des tests épicutanés ou par la récurrence à une nouvelle exposition ;
- n° 51 « Maladies professionnelles provoquées par les résines époxydiques et leurs constituants », pour les lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané ;
- n° 62 « Affections professionnelles provoquées par les isocyanates organiques », pour les lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané.
- n° 84 « Affections engendrées par les solvants organiques liquides à usage professionnel : hydrocarbures liquides aliphatiques ou cycliques saturés ou insatu-

rés et leurs mélanges ; hydrocarbures halogénés liquides ; dérivés nitrés des hydrocarbures aliphatiques ; alcools ; glycols, éthers de glycol ; cétones ; aldéhydes ; éthers aliphatiques et cycliques, dont le tétrahydrofurane ; esters ; diméthylformamide et diméthylacétamide ; acétonitrile et propionitrile ; pyridine ; diméthylsulfone et diméthylsulfoxyde », pour la dermatite irritative et pour les lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané.

Au régime agricole, les lésions eczématiformes et les urticaires de contact récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par test positif au produit incriminé peuvent être prises en charge au tableau n° 44 « Affections cutanées et muqueuses professionnelles de mécanisme allergique ».

Points à retenir

- **Les plastiques sont fréquemment responsables de dermatoses professionnelles surtout chez les plasturgistes qui les mettent en œuvre. Ce sont essentiellement des dermatites de contact d'irritation et/ou allergiques.**
- **Les dermatites aux produits finis plastiques sont beaucoup plus rares.**
- **Les fibres provoquent souvent en début d'exposition des dermatites d'irritation mécanique.**
- **Les principaux allergènes sont les monomères, les durcisseurs et certains additifs.**
- **L'enquête allergologique est difficile, en cas d'allergie aux produits finis, du fait de la présence de nombreux additifs non mentionnés sur les fiches de données de sécurité et de la complexité de fabrication des plastiques.**
- **Il n'existe pas de gants de protection universels. Le type de gants conseillé doit être adapté aux différents produits manipulés selon leur composition.**

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **PLASTICWAY** : www.plasticway.com
- [2] **FÉDÉRATION DE LA PLASTURGIE** : www.laplasturgie.fr
- [3] **BJÖRKNER B** - Plastic materials. In: Rycroft RJG, Menné T, Frosch PJ (Eds) - *Textbook of contact dermatitis*. Berlin : Springer-Verlag ; 1995 : 539-72, 840 p.
- [4] **BJÖRKNER B, PONTEN A, ZIMMERSON E, FRICK M** - Plastic Materials. In: Frosch PJ, Menné T, Lepoittevin JP (Eds) - *Contact Dermatitis*. 4th edition. Berlin : Springer-Verlag ; 2006 : 583-621, 1136 p.
- [5] **GÉRAUT C, VRCHOVSKY-GUILLOU C** Approche pratique pour la prévention des dermatoses professionnelles les plus fréquentes. Paris-la-Défense : Stockhausen ; 2004 : CD-Rom.
- [6] **KANERVA L, ELSNER P, WAHLBERG JE, MAIBACH HI (Eds)** - *Handbook of occupational dermatology*. Springer-Verlag ; 2000 : 1300 p.
- [7] **TESTUD F** - Pathologie toxique professionnelle et environnementale. 3^e édition. Paris : Éditions Eska ; 1998 : 672 p.
- [8] **CRÉPY MN** - Dermatoses professionnelles aux résines époxy. *Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle TA 66. Doc Méd Trav.* 2002 ; 91 : 297-306.
- [9] **CRÉPY MN** - Dermatoses professionnelles aux résines polyacrylates et polyméthacrylates. *Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle TA 63. Doc Méd Trav.* 2001 ; 87 : 345-54.
- [10] **CRÉPY MN** - Dermatoses professionnelles au caoutchouc. *Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle TA 75. Doc Méd Trav.* 2007 ; 109 : 73-86.
- [11] **BOURNE LB, MILNER FJ** - Polyester resin hazards. *Br J Ind Med.* 1963 ; 20 : 100-09.
- [12] **MINAMOTO K, NAGANO M, INAOKA T, FUTATSUKA M** - Occupational dermatoses among fibreglass-reinforced plastics factory workers. *Contact Dermatitis.* 2002 ; 46 (6) : 339-47.
- [13] **PFÄFFLI P, JOLANKI R, ESTLANDER T, TARVAINEN K ET AL.** - Identification of sensitizing diethyleneglycol maleate in a two-component polyester cement. *Contact Dermatitis.* 2002 ; 46 (3) : 170-73.
- [14] **TSOVILIS E, CRÉPY MN, JONATHAN AM, AMEILLE J** - Occupational contact dermatitis due to a marbler's exposure to benzoyl peroxide. *Contact Dermatitis.* 2005 ; 52 (2) : 117-18.
- [15] **FRICK M, BJÖRKNER B, HAMNERIUS N, ZIMMERSON E** - Allergic contact dermatitis from dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate. *Contact Dermatitis.* 2003 ; 48 (6) : 305-09.
- [16] **FRICK M, ISAKSSON M, BJÖRKNER B, HINDSÉN M ET AL.** - Occupational allergic contact dermatitis in a company manufacturing boards coated with isocyanate lacquer. *Contact Dermatitis.* 2003 ; 48 (5) : 255-60.
- [17] **KING CM** - Contact sensitivity to hylene W. *Contact Dermatitis.* 1980 ; 6 (5) : 353-54.
- [18] **WHITE IR, STEWART JR, RYCROFT RJ** Allergic contact dermatitis from an organic diisocyanate. *Contact Dermatitis.* 1983 ; 9 (4) : 300-03.
- [19] **ISRAELI R, SMIRNOV V, SCULSKY M** Vergiftungserscheinungen bei Dicyclohexyl-Methane-4,4'-Diisocyanat-Exposition. *Int Arch Occup Environ Health.* 1981 ; 48 (2) : 179-84.
- [20] **KERRE S** - Allergic contact dermatitis to DMDI in an office application. *Contact Dermatitis.* 2008 ; 58 (5) : 313-14.
- [21] **STINGENI L, BELLINI V, LISI P** Occupational airborne contact urticaria and asthma: simultaneous immediate and delayed allergy to diphenylmethane-4,4'-diisocyanate. *Contact Dermatitis.* 2008 ; 58 (2) : 112-13.
- [22] **ESTLANDER T, JOLANKI R, KANERVA L** Paints, Lacquers, and Varnishes. In: Kanerva L, Elsner P, Wahlberg JE, Maibach HI (eds) *Handbook of occupational dermatology*. Heidelberg : Springer-Verlag ; 2000 : 662-78, 1300 p.
- [23] **DAHLQUIST I, FREGERT S, TRULSON L** Contact allergy to trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) in an aziridine plastic hardener. *Contact Dermatitis.* 1983 ; 9 (2) : 122-24.
- [24] **CALAS E, CASTELAIN PY, LAPOINTE HR, DUCOS P ET AL.** - Allergic contact dermatitis to a photopolymerizable resin used in printing. *Contact Dermatitis.* 1977 ; 3 (4) : 186-94.
- [25] **KOCH P, NICKOLAUS G** - Allergic contact dermatitis and mercury exanthem due to mercury chloride in plastic boots. *Contact Dermatitis.* 1996 ; 34 (6) : 405-09.
- [26] **FREGERT S, RORSMAN H** Hypersensitivity to epoxy resins used as plasticizers and stabilizers in polyvinyl chloride (PVC) resins. *Acta Derm Venereol.* 1963 ; 43 : 10-13.
- [27] **FREGERT S, TRULSON L, ZIMMERSON E** Contact allergic reactions to diphenylthiourea and phenylisothiocyanate in PVC adhesive tape. *Contact Dermatitis.* 1982 ; 8 (1) : 38-42.
- [28] **AALTO-KORTE K, ALANKO K, HENRIKS-ECKERMAN ML, ESTLANDER T ET AL.** Allergic contact dermatitis from bisphenol A in PVC gloves. *Contact Dermatitis.* 2003 ; 49 (4) : 202-05.
- [29] **KANERVA L, JOLANKI R, ESTLANDER T** Organic pigment as a cause of plastic glove dermatitis. *Contact Dermatitis.* 1985 ; 13 (1) : 41-43.
- [30] **HUH WK, MASUJI Y, TADA J, ARATA J ET AL.** - Allergic contact dermatitis from a pyridine derivative in polyvinyl chloride leather. *Am J Contact Dermat.* 2001 ; 12 (1) : 35-37.
- [31] **MATTHIEU L, GODOI AF, LAMBERT J, VAN GRIEKEN R** - Occupational allergic contact dermatitis from bisphenol A in vinyl gloves. *Contact Dermatitis.* 2003 ; 49 (6) : 281-83.
- [32] **PONTEN A** - Formaldehyde in reusable protective gloves. *Contact Dermatitis.* 2006 ; 54 (5) : 268-71.
- [33] **SOWA J, KOBAYASHI H, TSURUTA D, SUGAWARA K ET AL.** - Allergic contact dermatitis due to adipic polyester in vinyl chloride gloves. *Contact Dermatitis.* 2005 ; 53 (4) : 243-44.
- [34] **UENO M, ADACHI A, HORIKAWA T, INOUE N ET AL.** - Allergic contact dermatitis caused by poly(adipic acid-co-1,2-propylene glycol) and di-(n-octyl) tin-bis(2-ethylhexylmaleate) in vinyl chloride gloves. *Contact Dermatitis.* 2007 ; 57 (5) : 349-51.
- [35] **SUGIURA K, SUGIURA M, SHIRAKI R, HAYAKAWA R ET AL.** - Contact urticaria due to polyethylene gloves. *Contact Dermatitis.* 2002 ; 46 (5) : 262-66.
- [36] **AGUIRRE A, GONZÁLEZ PÉREZ R, ZUBIZARRETA J, LANDA N ET AL.** - Allergic contact dermatitis from epsilon-caprolactam. *Contact Dermatitis.* 1995 ; 32 (3) : 174-75.
- [37] **CRÉPY MN** - Dermatoses professionnelles à la colophane. *Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle TA 65. Doc Méd Trav.* 2002 ; 89 : 75-82.
- [38] **CLEENEWERCK MB, LHEUREUX M, MARTIN P** Dermatoses de contact rencontrées dans une fabrique d'équipements automobiles. *Arch Mal Prof.* 1993 ; 54 (4) : 368-69.
- [39] **GÉRAUT C, VIGNON M** - Dermite à la fibre de verre. À propos de 51 cas. *Arch Mal Prof.* 1993 ; 54 (4) : 367.
- [40] **SERTOLI A, FRANCALANCI S, GIORGINI S** Fiberglass Dermatitis. In: Kanerva L, Elsner P, Wahlberg JE, Maibach HI (Eds) - *Handbook of occupational dermatology*. Springer-Verlag ; 2000 : 122-34, 1300 p.
- [41] **GUIMON M, KAUFFER E, PASQUIER E, POISSON N ET AL.** - Fibres de verre à usage spécial. *Fiche toxicologique FT 268.* Paris : INRS ; 2007 : 8 p.
- [42] **WALSH G, WILKINSON S** - Materials and allergens within spectacle frames: a review. *Contact Dermatitis.* 2006 ; 55 (3) : 130-39.

- [43] HOLDEN CR, SHUM KW, GAWKRODGER DJ - Contact allergy to triphenyl phosphate: probable cross-reactivity to triphenyl phosphite present in an EN46001 System 22 clear oxygen facemask. *Contact Dermatitis*. 2006 ; 54 (5) : 299-300.
- [44] WINTZEN M, VAN ZUUREN EJ - Computer-related skin diseases. *Contact Dermatitis*. 2003 ; 48 (5) : 241-43.
- [45] SUGIURA K, SUGIURA M, HAYAKAWA R, SHAMOTO M ET AL. - A case of contact urticaria syndrome due to di(2-ethylhexyl) phthalate (DOP) in work clothes. *Contact Dermatitis*. 2002 ; 46 (1) : 13-16.
- [46] TORRESANI C, ZENDRI E, VESCOVI V, DE PANFILIS G - Contact urticaria syndrome from occupational triphenyl phosphite exposure. *Contact Dermatitis*. 2003 ; 48 (4) : 237-38.
- [47] CRÉPY MN, GRABAS A, COHEN-JONATHAN AM, CUVEILLIER G ET AL. - Le Tinuvin P®, un nouvel allergène des lunettes de protection. *Arch Mal Prof Environ*. 2006 ; 67 (5) : 754-55.
- [48] GOOSSENS A, BEDERT R, ZIMERSON E - Allergic contact dermatitis caused by nickel and cobalt in green plastic shoes. *Contact Dermatitis*. 2001 ; 45 (3) : 172.
- [49] HALKIER-SORENSEN L - Occupational skin diseases. *Contact Dermatitis*. 1996 ; 35 (Suppl 1) : 1-120.
- [50] ESTLANDER T - Occupational skin disease in Finland. Observations made during 1974-1988 at the Institute of Occupational Health, Helsinki. *Act Derm Venereol*. 1990 ; (Suppl 155) : 1-85.
- [51] SOCIE EM, GROMEN KD, MIGLIOZZI AA, GEIDENBERGER CA - Work-related skin disease in the plastics industry. *Am J Ind Med*. 1997 ; 31(5) : 545-50.
- [52] TARVAINEN K - Analysis of patients with allergic patch test reactions to a plastics and glue series. *Contact Dermatitis*. 1995 ; 32 (6) : 346-51.
- [53] HOLNESS DL, NETHERCOTTDAGGER JR - Results of testing with a specialized collection of plastic and glue allergens. *Am J Contact Dermat*. 1997 ; 8 (2) : 121-24.
- [54] KANERVA L, JOLANKI R, ALANKO K, ESTLANDER T - Patch-test reactions to plastic and glue allergens. *Acta Derm Venereol*. 1999 ; 79 (4) : 296-300.
- [55] GÉRAUT C, TRIPODI D - Dermatoses professionnelles. *Encyclopédie médico-chirurgicale. Toxicologie, pathologie professionnelle 16-533-A-10*. Paris : Editions scientifiques et médicales Elsevier ; 2006 : 30 p.
- [56] GOOSSENS A, DETIENNE T, BRUZE M - Occupational allergic contact dermatitis caused by isocyanates. *Contact Dermatitis*. 2002 ; 47 (5) : 304-08.
- [57] TARVAINEN K, JOLANKI R, FORSMAN-GRÖNHOLM L, ESTLANDER T ET AL. - Exposure, skin protection and occupational skin diseases in the glass-fibre-reinforced plastics industry. *Contact Dermatitis*. 1993 ; 29 (3) : 119-27.
- [58] FRICK-ENGFELDT M, ISAKSSON M, ZIMERSON E, BRUZE M - How to optimize patch testing with diphenylmethane diisocyanate. *Contact Dermatitis*. 2007 ; 57 (3) : 138-51.
- [59] ERIKSTAM U, BRUZE M, GOOSSENS A - Degradation of triglycidyl isocyanurate as a cause of false-negative patch test reaction. *Contact Dermatitis*. 2001 ; 44 (1) : 13-17.
- [60] CRÉPY MN - Urticaires de contact d'origine professionnelle. *Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle TA 76. Doc Méd Trav*. 2007 ; 111 : 399-410.
- [61] CRÉPY MN - Dermatoses professionnelles aux détergents. *Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle TA 72. Doc Méd Trav*. 2005 ; 103 : 375-84.
- [62] BOUST C - Des gants contre les risques chimiques. *Fiche pratique de sécurité ED 112. Paris : INRS ; 2003 : 4 p.*
- [63] BOUST C - Les hydrocarbures aromatiques. *Fiche solvants ED 4226. Paris : INRS ; 2004 : 6 p.*
- [64] BOUST C - Les solvants pétroliers. *Fiche solvants ED 4224. Paris : INRS ; 2004 : 6 p.*
- [65] BOUST C - Les hydrocarbures halogénés (chlorés, fluorés, bromés). *Fiche solvants ED 4223. Paris : INRS ; 2004 : 8 p.*
- [66] BOUST C - Les esters. *Fiche solvants ED 4227. Paris : INRS ; 2004 : 6 p.*
- [67] BOUST C - Les cétones. *Fiche solvants ED 4221. Paris : INRS ; 2004 : 4 p.*
- [68] BOUST C - Les solvants particuliers. *Fiche solvants ED 4229. Paris : INRS ; 2004 : 6 p.*
- [69] SAKATA S, CAHILL J, BARTON D, NIXON R - Occupational allergic contact dermatitis to bisphenol F epoxy resin. *Australas J Dermatol*. 2005 ; 46 (2) : 90-92.
- [70] CRÉPY MN - Les allergènes de la batterie standard dans l'environnement professionnel et non professionnel. *Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle TA 77. Doc Méd Trav*. 2008 ; 113 : 99-117.