

Ausgabe: Dezember 2011
Stand: Mai 2011

Phenol-Formaldehydharz (unausgehärtet) **(CAS-Nr. 9003-35-4)**

Novolak: Unter saurer Katalyse im Überschuss von Phenol hergestellt.

Resol: Unter alkalischer Katalyse im Überschuss von Formaldehyd hergestellt.

1 Vorkommen

Phenol-Formaldehydharz (PFH) wurde 1872 als erster vollsynthetischer Kunststoff hergestellt, 1907 patentiert und kam unter dem Handelsnamen Bakelit auf den Markt.

Die Harze werden in der Elektro- und Elektronikindustrie, bei der Oberflächenbeschichtung und Imprägnierung von Papier und Textilien, als Bindemittel in Farben, für technische Fasern, Industrieformen, Sandpapier und Spanplatten, als Klebstoffe und in Kombination mit anderen Kunstharzen eingesetzt [4]. Von einer Sensibilisierung können Beschäftigte betroffen sein, die mit dem nicht ausgehärteten Kunstharz umgehen.

2 Arbeitsmedizinische und experimentelle Daten

Unausgehärtete Phenol-Formaldehyd-Harze sind seit langem als Kontaktallergene bekannt. Seit 1943 ist eine Reihe von Einzelfällen von allergischem Kontaktekzem durch PFH in Klebstoffen, Laminaten, Baustoffen, Bindemittel, Korrekturpapier u.a. beschrieben worden [1, 11, 12, 16, 18, 20]. Weitere Fallberichte sind in Übersichten zusammengefasst [19, 24].

In älteren Untersuchungen an größeren Kollektiven wurden die Testkonzentration und die Identität des getesteten Harzes nicht charakterisiert: Bei der Auswertung von 1377 Fällen mit positiven Läppchenproben nach Berufsgruppen und Noxen fanden sich 23 positive Reaktionen auf "Phenolharz" (nicht näher definiert). Beschäftigte in der Kunstharzindustrie (positive Reaktion bei 16 von 80 Getesteten) waren besonders häufig betroffen, aber auch Schreiner und Möbellackierer (positive Reaktion bei 4 von 38 Getesteten) [21]. Unter 244 Fällen von allergischer Dermatitis waren in einem chemischen Betrieb 14 Fälle durch PFH verursacht [14]. Sensibilisierung gegen PFH fand sich auch bei 2,4% von 4508 Getesteten; entgegen früheren Annahmen, war die Koinzidenz mit einer positiven Reaktion auf Formaldehyd (in 0,1% bzw. 0,6% dieser Fälle) eher selten [15].

Von 238 Exponierten antworteten 218 auf eine Fragebogenaktion und 98 gaben Hauterkrankungen an. Von diesen wurden 89 Exponierte epikutan getestet und 9 von ihnen reagierten auf PFH (Resol) und einer auf Formaldehyd (insgesamt 4,2% der Beschäftigten) [9]. Das in der Standardreihe getestete p-tert-Butylphenol-Formaldehydharz ist kein guter Anzeiger für eine PFH-Sensibilisierung [2, 3, 4, 10]. Von 1990-1993 wurden in Finnland 1567 Fälle von berufsbedingtem allergischen Kontaktekzem registriert, davon wurden 147 (9%) durch Kunstharze verursacht und

von diesen 27 Fälle durch PFH (weitere 12 Fälle durch p-tert-Butylphenol-Formaldehydharz) [17].

Für die allergene Wirkung der PF-Harze ist der Gehalt an niedermolekularen Kondensations- oder Reaktionsprodukten verantwortlich. Aus PF-Harzen wurden mehrere derartige Substanzen isoliert und bei sensibilisierten Patienten getestet (z.B. [4, 7]; Übersicht bei [19]). In Deutschland wurden von 1992-1995 bei 2563 Patienten ein Novolak- und bei 1836 Patienten ein Resol-Harz getestet und in 0,6% (n=14) positive Reaktionen auf das Novolak-Harz und 0,1% (n=1) auf das Resol-Harz festgestellt (keine Angaben zur Exposition und Relevanz) [13]. Außerdem steht ein PF-Harz vom Resol-Typ als 1%ige Zubereitung in Vaseline zur Verfügung. Die einzelnen Testzubereitungen unterscheiden sich offenbar deutlich im Gehalt an oligomeren Allergenen und führen im Epikutantest in sehr unterschiedlichem Ausmaß zu positiven Reaktionen: So fand sich bei der Testung von 435 Patienten mit 2 unterschiedlichen Resolen bei 11 bzw. lediglich einem Getesteten eine positive Reaktion [3].

Bei 45 Probanden wurden 4-12 Pinselungen mit Phenolharz (nicht näher definiert, Konzentration nicht angegeben) auf dem Rücken durchgeführt. Nach 6-30 Tagen zeigten 19 (42%) positive Reaktionen (positiver Epikutantest und "flare-up"). Irritationen traten nicht auf [21].

Im TINA-Test (modifizierter Meerschweinchen-Adjuvans-Test) konnten 5 von 21 Tieren gegen ein PFH mit einem MW von 500 sensibilisiert werden. PFH mit einem MW von 2000 induzierte keine Sensibilisierung. Die i.d. und i.m. Induktionskonzentration betrug 5% (in Aceton), die epikutane Induktionskonzentration 100% und die Auslösekonzentration 10% (in Aceton) [23].

Für eine Reihe von niedermolekularen Reaktionsprodukten konnte im Maximierungstest am Meerschweinchen (GPMT) eine sensibilisierende Wirkung nachgewiesen werden. Durch 2-(Hydroxymethyl)phenol konnten 20 von 24 Tieren und durch 4,4'-Dihydroxy-3-(hydroxymethyl)-diphenylmethan konnten 17 von 24 Tieren sensibilisiert werden ([5, 8] (Übersicht zu weiteren Untersuchungen bei [19])).

3 Bewertung

Die sensibilisierende Wirkung durch Hautkontakt wird durch Fälle von allergischem Kontaktekzem und positiven Epikutantestbefunden bei Exponierten sowie positiven Epikutantestreaktionen in niedriger Prävalenz bei Testungen in verschiedenen Kliniken begründet. Die Ergebnisse von experimentellen Untersuchungen weisen auf ein sensibilisierendes Potential mehrerer der niedermolekularen Phenol-Formaldehyd-Reaktionsprodukte hin, die in unausgehärteten Harzen nachgewiesen wurden. Ausgehärtete Phenol-Formaldehydharze sensibilisieren in der Regel nicht.

4 Literatur

- [1] Brunner, L.: Neuere beruflich bedingte Hauterkrankungen. Berufsdermatosen 10 (1962), 61
- [2] Bruze, M.: Patch testing with a mixture of 2 phenol-formaldehyde resins. Contact Dermatitis 19 (1988), 116-119
- [3] Bruze, M.: Detection of contact allergy to phenol formaldehyde resins. Contact

- [4] Bruze, M.; Zimerson, E.: Contact allergy to 3-methylol phenol, 2,4-dimethylol phenol and 2,6-dimethylol phenol. *Acta Dermatol. Venereol.* 65 (1985), 548-551
- [5] Bruze, M.: Contact sensitizers in resins based on phenol and formaldehyde. *Acta Dermatol. Venereol.* (1985) Suppl. 119, 1-83
- [6] Bruze, M.: Simultaneous reactions to phenol-formaldehyde resins colophony / hydroabietyl alcohol and balsam of Peru / perfume mixture. *Contact Dermatitis* 14 (1986), 119-120
- [7] Bruze, M.; Fregert, S.; Zimerson, E.: Contact allergy to phenol-formaldehyde resins. *Contact Dermatitis* 12 (1985), 81-86
- [8] Bruze, M.: Sensitizing capacity of 4,4-dihydroxy-(hydroxymethyl)-diphenyl methanes in the guinea pig. *Acta Dermatol. Venereol.* 66 (1986), 110-116
- [9] Bruze M.; Almgren, G.: Occupational dermatoses in workers exposed to resins based on phenol and formaldehyde. *Contact Dermatitis* 19 (1988) 272-277
- [10] Fregert, S.: Contact allergy to phenoplastics. *Contact Dermatitis* 7 (1981), 170
- [11] Fregert, S.; Tegner, E.: Allergic contact dermatitis due to phenolic resin in ready products. *Contact Dermatitis Newsletter* 12 (1972), 328
- [12] Gaul, L. E.; Underwood, M.D.: The condensation of phenol and formaldehyde to produce a sensitizer unrelated to the formaldehyde component. *J. Invest. Dermatol.* 12 (1949), 1-3
- [13] Geier, J.: Informationsverbund Dermatologischer Kliniken, Göttingen (pers. Mitteilung)
- [14] Goldmann, P.: Betriebsbedingte Hauterkrankungen in der chemischen Industrie. *Z. Haut. Geschlechtskr.* 35 (1963), 14-30
- [15] Hjorth, N.; Fregert, S.: Sensitivity to formaldehyde and formaldehyde resins. *Contact Dermatitis Newsletter* 2 (1967), 18-19
- [16] Jordan, W. P.; Bourlas, M.: Contact dermatitis from typewriter paper. *Cutis* 15 (1975), 594
- [17] Kanerva, L.; Jolanki, R.; Toikkanen, J.; Tarvainen, K.; Estlander, T.: Statistics on occupational Dermatoses in Finland. In: *Curr. Probl. Derm.* vol. 23, Irritant Dermatitis. Elsner, P.; Maibach, H. I. (eds); Basel: Karger, 1995, 28-40
- [18] Ketel, van W. G.: Plastics and glues. *Contact Dermatitis Newsletter* 16 (1974), 470
- [19] Lessmann, H.: Allergene aus der "MAK- und BAT-Werte-Liste": Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte (niedermolekular). *Dermatologie Beruf Umwelt* 58 (2010), 19-27
- [20] Malten, K. E.; Seutter, E.: Phenolformaldehyde resin in paper. *Contact Dermatitis* 11 (1984), 127-128
- [21] Meneghini, C. L.; Rantuccio, F.; Ghislanconi, G.: Experimentelle ekzematöse Sensibilisierung durch Phenol- und Epoxidharz beim Menschen. *Berufsdermatosen* 11 (1963), 350-355
- [22] Meneghini, C. L.; Rantuccio, F.; Riboldi, A.: Klinisch-allergologische

Beobachtungen bei beruflichen ekzematösen Kontakt-Dermatosen.
Berufsdermatosen 11 (1963), 181-202, 280-293

- [23] Ziegler, V.; Süß, E.: The TINA test. Curr. Probl. Derm. vol. 14, Basel: Karger, 1985, 172-192
- [24] Zimerson, E.; Bruze, M.: Contact allergy to phenol-formaldehyde resins. in: Kanerva, L.; Elsner, P.; Wahlberg, J.E.; Maibach HI (eds) Handbook of Occupational Dermatology, Springer Verlag, Berlin, 2000, 591-596