

アクリル系、エポキシ系接着剤による皮膚障害

かぶれ、かゆみはどうしておきるのか？
どうしたら防げるのか？

はじめに

今日、様々な種類の接着剤が市販されています。これらは、記載されている取扱の注意事項を守って使用している限り安全なものといえます。

しかし、これらの構成物質はそのほとんどが化学品であり、使用法を間違ったり、十分に注意事項を守っていても場合によっては体に害を及ぼすことがあります。

そこで今回は工業界で広く使用されている接着剤の中でも、特にそういった事例の多いアクリル系接着剤とエポキシ系接着剤のかぶれについて、その原因と対策についてまとめてみました。

接着剤を使用される上での参考にしていただければ幸いです。

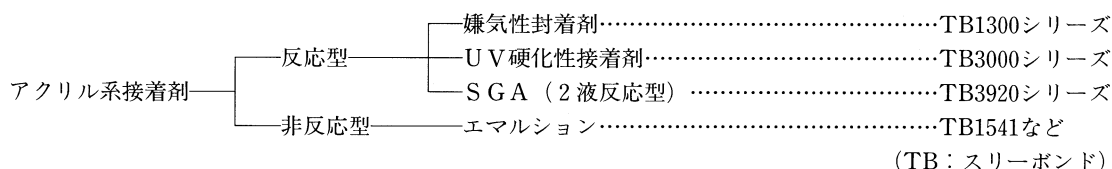
目 次

はじめに.....	1
1. 接着剤の組成と皮膚障害.....	2
2. 皮膚障害の評価.....	4
3. かぶれの具体的事例.....	6
4. 処置と保護.....	7
おわりに.....	8

1. 接着剤の組成と皮膚障害

1-1 アクリル系接着剤

アクリル系の接着剤は、大別すると次のようになる。



これらの中でかぶれの問題が起きるのは、ほとんど反応型のものである。これらは反応性（メタ）アクリルモノマー、オリゴマーを主成分とし、重合開始剤や添加剤を含むものである。

この反応性のオリゴマーやモノマーの中には皮膚や粘膜に対する強い刺激性をもつものがあり、高濃度で短時間または低濃度で長時間接触すると皮膚に炎症を生じることがあるため、作業現場においてしばしば問題とされることがある。

<症状>

一般的にかぶれといわれる皮膚障害には、接着剤が付着したことにより化学的な刺激を受けて起こるもの（皮膚一次刺激性）と、皮膚感作性（アレルギー性、第2章参照）のものがある。その症状は個人の体質や化合物の性質、暴露時間によって異なるが、軽傷の場合には、**紅斑の形成**（赤い斑点ができる）、**丘疹**（ぶつぶつができる）**腫脹**（赤く腫れる）、かゆみなどがある。重傷になると水疱ができ、皮膚面が湿潤する（ただれる）といった症状に発展する。これらの症状は強いかゆみを伴うことが多く、掻き壊しによってさらに悪化してしまうこともある。

また、一度接触アレルギーを獲得した人の場合は非常に敏感で、接着剤が付着した部位のみではなく、付着していない部分にも皮膚炎が広がる可能性がある。これを全身接触型皮膚炎という。感作された皮膚は、通常の接触では皮膚炎の起こり得ないような微量の樹脂や硬化した樹脂にさえ反応するようになり、この症状は長く続く。

<かぶれの傾向>

皮膚刺激性に関していえば、一般に化学物質が皮膚に触れた場合、分子量の小さいものの方が皮膚浸透性が高く、皮膚への影響が大きいとされている。

アクリル系接着剤の場合は、作業性を良くするために反応性希釈剤として用いられている低分子量のアクリルモノマーがかぶれの主な原因となっているが、これらの

アクリルモノマーも、分子量が小さく、極性のあるものの方が皮膚刺激性が大きいとされている。

逆に、モノマーが既に重合していて反応基をもたないアクリルポリマーやアクリルエマルジョン、また反応基を持っていても分子量の大きいアクリルオリゴマーなどの皮膚刺激性は小さいと考えてよい。

表1 モノマーの分子量と皮膚一次刺激性（P I I）

モノマー名	分子量	P I I
テトラヒドロフルフリルアクリレート	156	8.0
1,3-ブタンジオールジアクリレート	198	8.0
ネオペンチルグリコールジアクリレート	212	8.0
1,6-ヘキサジオールジアクリレート	226	5.5
トリメチロールプロパントリアクリレート	296	4.6
ノニルフェノキシエチルアクリレート	318	4.2
ビスフェノールAジメチレンジエチルグリコールジアクリレート	452	0.8
ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート	482	0.8
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	578	0.8

P I Iについては2章を参照

また、同じ骨格のアクリレートとメタクリレートを比較すると、メタクリレートの方が極端に皮膚刺激性が少なく、安全性が高いとされている。歯科用、医療用材料にメタクリレートが使用されるのもこのためである。

表2 アクリレートとメタクリレートのP I Iの比較

(メタ) アクリレートの種類 アルコール残基	P I I	
	アクリレート	メタクリレート
1,3-ブタンジオール	8.0	0
1,6-ヘキサジオール	5.5	0.5
ネオペンチルグリコール	8.0	0
テトラヒドロフルフリルアルコール	8.0	1.3
ベンゾイルオキシエチルアルコール	3.3	1.4
ノニルフェノキシエチルアルコール	4.2	1.0
ジエチレンジエチルグリコール	8.0	0.5

皮膚感作性による皮膚障害は皮膚一次刺激性の場合と異なるためかぶれの傾向はつかみにくい。刺激性が低いモノマーだからといって皮膚障害がでないというわけではない。これは個人の体質による差が大きく、アレルギーの原因物質（アレルゲン）に対して陽性であるか否かによって異なる。

接着剤の使用によって皮膚に起こった炎症が化学的な刺激によるものなのか、感作によるアレルギー性のかを判断するのは必ずしも容易ではない。樹脂を扱う作業をしたことではじめてアレルギー体質に気づく場合もある。

化合物の P I I 値のデータによらず、アクリルモノマー、オリゴマーの取扱いには十分な注意が必要である。

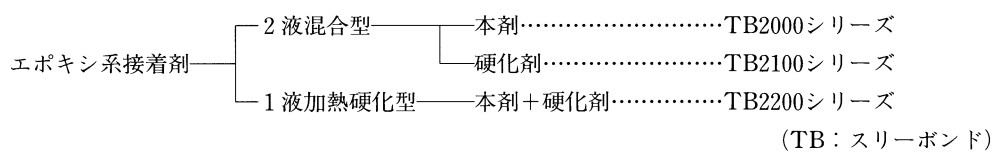
<皮膚刺激性の改良>

現在はアクリル系接着剤の P I I をより小さくする開発努力が盛んになされている。方法としては

- 1) P I I 値の小さなモノマーを原料として選定する。
- 2) 原料モノマーをアクリレートからメタクリレートに置き換える。
- 3) エチレンオキシド、プロピレンオキシドを 1 ~ 2 モル付加して分子量を大きくしたモノマーを用いる。などである。

1 - 2 エポキシ系接着剤

エポキシ系接着剤は基本的に本剤と硬化剤との組み合わせよりなる。



<症状>

症状はアクリル系と同じく紅斑、腫脹、水疱などである。また、エポキシ系接着剤も感作性を有する。感作によって起こるアレルギー性の皮膚炎は非常にかゆみが強い。

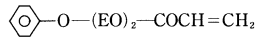
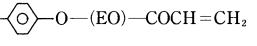
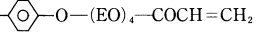
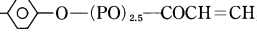
<かぶれの傾向>

エポキシ系接着剤は本剤と硬化剤がともに皮膚障害の原因となる。

本剤

本剤のエポキシ樹脂には低分子量のエポキシ化合物が反応性希釈剤として用いられており、これが皮膚刺激性

表3 EO, PO変性による P I I の改良

分子式	P I I
	0.7
C_9H_{19} - 	2.0
C_9H_{19} - 	1.1
C_9H_{19} - 	0.6

しかしながら、アクリレートとメタクリレートとでは主骨格が同じであってもその反応性やポリマー物性に大きな違いがあり、P I I を低くするために単にアクリレートからメタクリレートに置き換えるだけでは最終的な性能が全く異なるものになってしまう。エチレンオキシドなどによる変性の場合も同様である。

モノマーの種類を変更するという事は、最終的な必要特性や規格に合わせて初めから配合検討をやり直すということになり、容易なことではない。

表4 エポキシモノマーの S P I

モノマー名	S P I 分類
フェニルグリシジルエーテル	4
ブチルグリシジルエーテル	4

S P I については 2 章を参照

や感作性をもたらす。アクリル系と同様に低分子量のものほど刺激性が高いとされている。

硬化剤

一般にアミンや有機酸等が使用されているが、化学的活性の強いものが多く刺激性も大きい。

・アミン系：第1、第2アミンは、第3アミンよりも刺激性が強く、脂肪族アミンの方が芳香族アミンよりも刺激性が強いとされている。

液状のアミンは短時間の皮膚接触によっても炎症を起こすのに対し固形のポリアミンや芳香族アミンのように高分子のものはより長く、ひどい暴露のあったときに同様の症状を呈する。アミン類の感作性は物質の差によるものが多いが、ポリアミド系は一般に刺激が小さいとされている。

表5 各種アミンのSPI

アミンの種類	SPI分類
ジエチレントリアミン	4.5
トリエチレンテトラミン	4.5
ジエチルアミノプロピルアミン	4.5
キシリレンジアミン	4.5
m-フェニレンジアミン	2
ポリエチレンポリアミン変性物	
エチレンオキシド変性	2
エポキシ樹脂付加物	—
ジシアンジアミド	—

・酸無水物：これらのなかにも刺激性の高いものが多い。無水フタル酸や無水マレイン酸も感作作用をもつ。

表6 各種酸無水物のSPI

酸無水物の種類	SPI分類
ドデセニル無水コハク酸	3
テトラヒドロ無水フタル酸	2
ヘキサヒドロ無水フタル酸	2
メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸	2
無水フタル酸	—

エポキシ樹脂の感作性についてはアクリル樹脂同様大きな問題であり、その選定や取り扱いについては前述したように十分な注意が必要である。

直接接触する作業でなくても同じ部屋で作業をしていると感作されることもある。

エポキシ樹脂に感作されると、硬化したエポキシ樹脂の中にわずかに残っている未反応成分にも敏感に反応して皮膚炎を起こしたりすることもある。

2. 皮膚障害の評価

<皮膚刺激性の表示>

化学品の皮膚障害の度合を表すには一般にPII、SPIといった指数が用いられる。これらは一次皮膚刺激性を示すもので、薬品が皮膚に付着した場合に受ける皮膚障害の指標となる。

PII (Primary Irritation Index)

これらは化学品の皮膚障害の度合を示すものとして広く用いられている。PIIはドレーズ法により測定される。測定値は0～8の範囲で表示され、値が小さいほど刺激性は低い。

ドレーズ法によるPIIの値には誤差が大きく、特に皮膚刺激性の高いものほどバラツキが大きい傾向を示すため、測定値を問題にするより、どのクラスにはいる物質であるかを認識して使用するようにした方がよい。

一般に国内では、PIIを2以下(微)、2～5(中)、6～8(激)の3段階に分けることが多い。

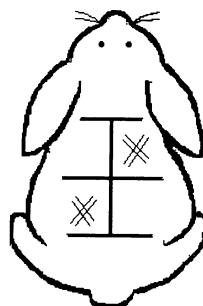
表7 PII評価表

PII	順位
0	刺激性なし
0超 2以下	やや刺激性あり
2超 5以下	中程度の刺激性
5超 6以下	中～高度の刺激性
6超	高度の刺激性

PIIの測定法(EPAガイドライン)

体重2.0～4.0kgの健康な6匹の白ウサギの背中^のの腰部の毛を刈り、1×1インチの非擦過皮膚2ヶ所と、外科用メスで小さい切り込みを入れた擦過皮膚2ヶ所とする。サンプル0.5mlを塗布したパットを左右に2ヶ所貼る。観察は24, 72時間後に行い、紅斑、浮腫の発生状況の判定基準に基づいて0～4に点数化する。各ウサギの平均値を求めて、サンプルのPIIとする。

ウサギへの塗布状態と判定基準



- (1) 紅斑^かと痂皮形成
- ・紅斑なし……………0
 - ・非常に軽度な紅斑……………1
 - ・はっきりした紅斑……………2
 - ・中度の紅斑……………3
 - ・重度の紅斑……………4
- (2) 浮腫形成
- ・浮腫なし……………0
 - ・非常に軽度な浮腫……………1
 - ・軽度の浮腫……………2
 - ・中程度の浮腫……………3
 - ・重度の浮腫……………4

表8 P I I の測定例と算出法

ウサギ 雌雄別	紅斑E 浮腫O	24時間		72時間		平均
		無傷	有傷	無傷	有傷	
1 ♀	E	1	1	1	1	1.5
	O	1	1	0	0	
2 ♂	E	1	1	1	1	1.5
	O	1	1	0	0	
3 ♀	E	1	1	1	1	1.75
	O	1	1	1	0	
4 ♂	E	1	1	1	0	1
	O	1	0	0	0	
5 ♂	E	1	1	1	0	0.75
	O	0	0	0	0	
6 ♂	E	2	2	2	2	3.25
	O	2	1	1	1	

上のような結果を得た場合のP I I値は、
 $(1.5 + 1.5 + 1.75 + 1 + 0.75 + 3.25) / 6 = 1.63$
 となる。

*この他、塗布面積を1.5×1.5インチ、適用時間を4,24,48時間として評価する方法もある。(Federal Register法)

S P I

これは米国プラスチック工業会(The Society of The Plastics Industry)のエポキシフォーミュレータ部会がエポキシ樹脂の皮膚への影響度合を6段階に等級化したものである。

表9 S P I評価表

等級	程度
クラス1	実質的に刺激性なし
クラス2	弱い刺激性あり
クラス3	中程度に刺激性あり
クラス4	強度の感作性
クラス5	強度の刺激性あり
クラス6	動物に痙攣起の疑いあり

S P Iがエポキシ樹脂の評価に用いられるのに対して、P I Iは化学品一般に広く用いられるが、両者の使い分けははっきりしているわけではなく、エポキシ樹脂の皮膚刺激性をP I Iで評価した文献も多くみられる。

市販のエポキシ樹脂はS P Iによる表示がされているものが多いが、皮膚刺激性と皮膚感作性とを一緒に評価しているのは適当でないとする意見もあり、最近ではS P I表示を用いない方向にある。

<皮膚感作性>

感作とは化学物質の刺激に対して生体が敏感な状態になることをいう。接着剤の使用に際しても、アクリルモ

ノマーやエポキシ樹脂が接触や蒸気吸引の形で体内に入り込み、体がアレルギーを起こしやすくなることがある。

一度感作されると、微量の樹脂や蒸気に体が敏感に反応して、かぶれなどの皮膚症状となってあらわれる。これは一時的な皮膚刺激によるものではないので、感作される傾向は必ずしもP I I値とは一致せず、測定法も異なる。また個人の体質による差も大きいので、その予想はむずかしい。

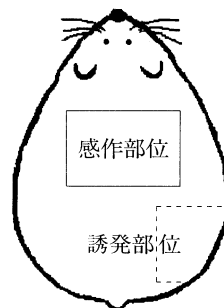
過敏症試験

化学物質を繰り返して使用した場合、皮膚が感作されてアレルギー反応を起こすか否かを調べる試験である。方法や実験動物の種類は様々であるが、以下にその一種類を示す。

Maximization Test

この方法はサンプルをモルモットに皮下注射および閉塞貼布の2段階の感作処置を行い、その後誘発を行う方法である。本法は検出力に優れ、再現性もよく、実験期間も短いなど操作が比較的簡単であるとされている。

以下にその方法の概略をしめす。



- 評点 肉眼的に異常なし…………… 0
- 軽度またはまばらな紅斑… 1
- 中程度の紅斑…………… 2
- 強度の紅斑および浮腫………… 3

体重300g~500gの健康なモルモットの肩甲骨上の毛を4×6cm刈毛、剃毛し、そこを感作部位としてサンプル0.1mlを皮下注射する。一週間後再び剃毛してサンプルを塗布したる紙を不浸透性絆創膏で48時間閉塞貼布する。腹部5×5cm刈毛、剃毛し、そこを誘発部位とする。感作部位への塗布2週間後、サンプルを塗布したる紙を不浸透性絆創膏で24時間閉塞貼布する。

貼布除去後24,48時間後に紅斑、浮腫について判定する。

この方法では、感作した動物に対する陽性動物の割合および陽性反応の強さを考慮に入れて総合的に評価を行うことが好ましい。

動物実験の結果が必ずしも人間にあてはまるわけではないのでMaximization Testに似た方法で実際に人間に対してパッチテストを行うこともある。

しかしながら人間に対する試験の場合は、測定サンプ

ルの経皮毒性や刺激性等を調べ、医者の指導のもとで慎重におこなわなければならない。

<毒性試験の動向>

これまで説明した測定方法はすべて動物実験によるものである。しかしながら最近では動物愛護の見地から動

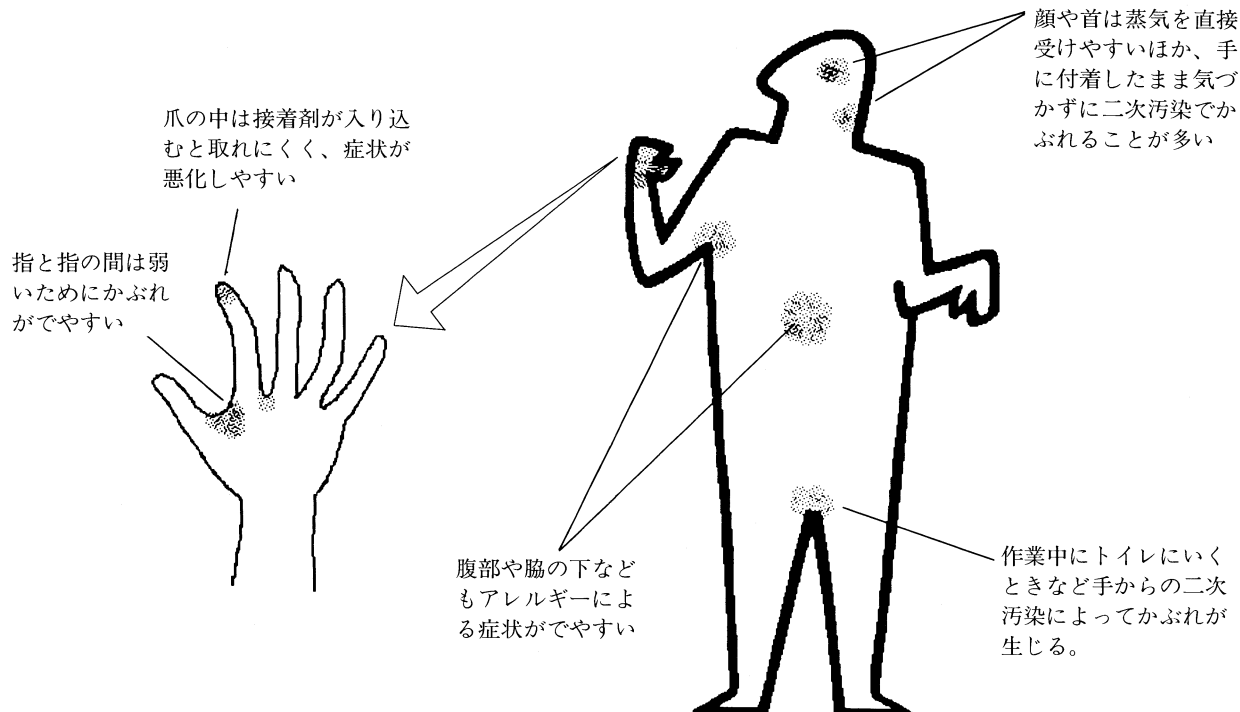
物実験に対する反対も多く、動物を用いないで生体への影響を測定する方法も盛んに研究されている。

皮膚一次刺激性や眼刺激性については人工蛋白を使用する測定システムが上市されており、薬品、化粧品、工業品の分野において積極的に検討されている。

3. かぶれの具体的事例



<かぶれやすい場所>



4. 処置と保護

<付着時の処置>

接着剤が皮膚に付いたときは多量の水と中性石鹸で良く洗う。溶剤の使用は、接着剤の皮膚への浸透を助け、悪化させる恐れがあるので避ける。かゆみ等の症状がでてから1～2日たっても軽快しない場合は専門医の診断を受けること。

衣類に関してはひどい汚染の場合は廃棄する。また通常の作業服も家庭では洗わず専門業者に委託する。

<保護>

作業におけるかぶれを防ぐには、第一に接着剤との接触を避けることである。そのためには物理的な手段としての人体の保護および環境の整備が必要である。

保護具の使用

保護手袋 : 薬品が浸透せず、侵されない耐溶剤性の材質のを選び、こまめに取り替える。

保護クリーム : 手袋との併用が効果的であるが、暴露が極めて少ないときには保護クリームのみでの使用で良い場合もある。クリームを用いた場合でも作業後はすぐ手を洗うこと。

保護衣 : 作業服は長袖が好ましい。必要に応じて前掛けや腕カバーを利用する。

作業環境の整備

換気 : 蒸気による空気の汚染を防ぐためにも、

清掃

装置の密閉、全体排気、局所排気などの工学的な措置をとり、換気を良くする。

: 作業場所は換気を良くしてできるだけ清潔に保つとともに、接着剤が触れた場所や衣類は常に洗浄する。接着剤は一般的な有機溶剤で拭き取りが可能であるが、特にケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン等）によく溶解する。

使い捨ての手袋やウエスはもったいないようでも多めに用意し、利用する。

自動化

: 接着剤に触れる機会を極力減らすためにも、設備の自動化を進めるべきである。

<作業員への配慮>

作業に従事するものがアレルギーを起こすかどうかを前もって予知する信頼できる方法はない。被害を広げないためには、作業員の過去のアレルギーに関する既往歴などに充分配慮し、症状が見られたらすぐに作業からはずすことが賢明といえる。

また、作業員は仕事を安全に進めるための知識を知らされているべきであり、教育と訓練は継続的に行われるべきである。作業所には具体的な注意事項を掲示したり予防規則を作って周知徹底することが大切である。

おわりに

以上、アクリル系・エポキシ系接着剤が原因となっておこる皮膚障害について、その一般的な傾向や予防対策について述べさせていただきました。

現在、化学工業界においては接着剤に限らず次々と新商品、新用途が開発され、作業現場へと導入され続けています。

このような状況のなかで私ども接着剤メーカーにあつては、作業者の皆様に健康障害あるいは公害問題を発生させないためにも、常に使用原料の有害性調査を行い、その予防対策を明かにする義務があると考えております。また、作業現場の皆様におきましても製品に関する知識を充分にもって使用していただきますようお願いいたします。

幸い近年は、化学物質の毒性あるいは産業環境の衛生問題に関する情報は著しく増加しております。私ども開発する側の努力と、消費者の皆様のご配慮によりまして、優れた性能を持つ接着剤が適切な取り扱いによって、健康障害がなく、広く使いこなされることを切望するものであります。

<参考文献>

- 「エポキシ樹脂」 垣内 宏 昭晃堂 (1985)
- 「紫外線硬化システム」 加藤 清視
総合技術センター (1990)
- 「エポキシ樹脂—硬化剤正しい取扱の手引き」
エポキシ樹脂技術協会 (1991)
- 「毒性ハンドブック」 白須 泰彦 吐山 豊秋
フジテクノシステム (1980)
- 「UV・EB硬化技術」 井本 稔
総合技術センター (1982)

株式会社スリーボンド 研究所
UV・嫌気タスクチーム

