



Agents de vulcanisation et conservateurs de la batterie standard : nouvelles sources d'allergène

Vulcanisation agents and preservatives in the standard series: New sources

M. Vigan

Département de dermatologie, CHU de Besançon, 1, place Saint-Jacques, 25030 Besançon cedex, France

Résumé

L'allergie de contact aux conservateurs et agent de vulcanisation de la batterie standard évolue : les modes d'utilisation changent en fonction des marchés et de la législation.

© 2011 Publié par Elsevier Masson SAS.

Mots clés : Allergie ; Eczéma de contact ; Vulcanisation ; Conservateurs ; Formaldéhyde ; Cléoquinol ; Thiuram mix ; Mercaptobenzothiazole ; Méthylglutaronitrile ; Parabens

Abstract

Allergy due to preservatives and vulcanisation agents in the standard series changes according to the marketing and the different regulations.

© 2011 Published by Elsevier Masson SAS.

Keywords: Allergy; Allergic contact dermatitis; Vulcanisation; Preservatives; Formaldehyde; Cléoquinol; Thiuram mix; Mercaptobenzothiazole; Methylidibromoglutaronitril; Parabens

La batterie standard ICDRG ([Tableau 1](#)) est un groupe d'allergènes utilisés pour les tests épicutanés qui testé dans une population atteinte d'eczéma de contact donne de 37 à 73 % selon les auteurs [1] de tests positifs. Il s'agit d'un outil qui contient les allergènes les plus fréquemment impliqués dans l'eczéma de contact, et est utilisé en routine pour pallier les trous de l'interrogatoire, inévitables compte tenu du mécanisme immunologique de l'eczéma de contact, et des différents modes possibles de contact. Lorsqu'un test à un allergène donne une réaction positive, il faut déterminer la pertinence du test positif ; c'est-à-dire qu'il faut faire un lien entre le test positif et l'histoire clinique du patient. Pour rechercher la pertinence il faut connaître les « sources » possibles de l'allergène, c'est-à-dire connaître les éléments de l'environnement qui peuvent fournir l'allergène au patient et donc déclencher les jours qui suivent le contact, la réaction d'allergie de contact retardée. Lorsqu'un allergène a un test positif chez un patient, il est

nécessaire d'expliquer au patient les bases des connaissances du mécanisme de l'allergie de contact et de lui donner la liste des sources de son allergène, pour qu'il puisse dans un premier temps, avec l'aide du dermato-allergologue, établir la pertinence de son test positif et dans un deuxième temps pratiquer l'éviction de son allergène, ou reprendre sa réflexion sur le contact responsable en cas de reprise évolutive de sa pathologie. Les sources possibles pour un allergène évoluent en fonction de l'utilisation de cet allergène et nécessitent d'être constamment mises à jour. Un des outils le plus performants pour connaître les sources d'un allergène est le site en ligne cdeskpro [2]. La fréquence des tests positifs avec un allergène varie aussi et cela en fonction de son utilisation : les allergènes de la batterie standard sont régulièrement réévalués, certains disparaissent de la batterie standard car ils ne sont plus « rentables », c'est-à-dire qu'ils ne donnent pas assez de tests positifs quand ils sont testés en routine chez des patients atteints d'eczéma de contact pour continuer chez tous. La fréquence minimum semble être de 1 %, bien que cela puisse être nuancé par des notions de pertinence.

Adresse e-mail : mvigan@chu-besancon.fr.

Tableau 1
Les allergènes de la batterie standard en 2010.

Bichromate de potassium	0,5 vas
4p-Phénylène diamine free base	1 % vas
<i>Thiuram mix</i>	1 % vas
Sulfate de néomycine	20 % vas
Chlorure de cobalt	1 % vas
Sulfate de nickel	5 % vas
Clioquinol	5 % vas
Colophonium (INCI)	20 % vas
Parabens mix	16 % vas
IPPD	0,1 % vas
Lanolin alcool (INCI)	30 % vas
Résine époxy	1 % vas
Myroxylon Pereirae (INCI)	25 vas
<i>Mercapto mix</i>	2 % vas
Résine 4-ter-butylphénol formaldéhyde	1 % vas
<i>Mercaptobenzothiazole</i>	2 % vas
Formaldéhyde	1 % eau
Fragrance mix	8 % vas
Lactone sesquiterpénique mix	0,1 vas
Quaternium 15	1 % vas
Primine	0,01 % vas
MIE/CMIE	0,01 % vas
Budésonide	0,01 vas
Pivalate de tixocortol	0,1 % vas
Méthylidibromoglutaronitrile	0,5 vas

En gras : les conservateurs ; en italique : les agents de vulcanisation.

Les agents de vulcanisation du caoutchouc et les conservateurs font plus du tiers de la batterie standard (Tableau 1), certains sont en batterie standard depuis le début, d'autres ont été intégrés plus récemment par exemple le méthylidibromoglutaronitrile. Le Cl méthyl isothiazolinone (CMIE)/méthyl isothiazolinone a actuellement tellement d'importance qu'il fera l'objet d'un exposé séparé. Nous allons voir pour les autres les sources possibles, connaissance indispensable pour déterminer la pertinence du test positif et pratiquer l'éviction.

1. Agent de vulcanisation

On distingue les caoutchoucs naturels provenant de *Hevea Brasiliensis* et les caoutchoucs synthétiques issus de l'industrie pétrochimique. Le caoutchouc naturel peut être concentré liquide par centrifugation, c'est alors le latex naturel qui sert à faire gants, doigts, etc. ou être coagulé solide, pauvre en protéines et utilisé pour faire pneus, chaussures, etc. L'allergie IgE médiée au latex concerne le caoutchouc naturel concentré, elle est de manifestation immédiate et n'a aucun point commun avec l'allergie retardée aux agents de vulcanisation. Pour donner au caoutchouc des propriétés élastiques, améliorer sa résistance mécanique et éviter sa dégradation, on fait subir une vulcanisation et on ajoute des antioxydants (dérivés de la PPD, des phénols, etc.). Les caoutchoucs synthétiques n'ont pas de protéine de latex, mais ils sont susceptibles d'être vulcanisés comme le caoutchouc naturel. Seuls les agents de vulcanisation sont concernés par cet exposé. La vulcanisation consiste à former un réseau tridimensionnel par des ponts sulfures entre les molécules de caoutchouc (cis isoprène) en incorporant du soufre par un procédé thermique. Pour accélérer le processus,

des accélérateurs de vulcanisation sont utilisés : les thiurams, les dithiocarbamates, les benzothiazoles, les guanidines et les thiourées. Les deux premiers sont des accélérateurs rapides, les derniers des accélérateurs lents et les benzothiazoles sont des accélérateurs moyens. Dans la batterie standard on trouve en tant qu'agent de vulcanisation : le thiuram mix, le mercapto-benzothiazole et le mercapto mix [3]. Les guanidines et les thiourées doivent être rajoutés aux tests par la batterie standard en cas de suspicion d'allergie au caoutchouc.

1.1. Le thiuram mix

Il s'agit d'un mélange de plusieurs substances : monosulfure de tétraméthylthiurame (TMTM), disulfure de tétraméthylthiurame (TMTD), disulfure de tétraéthylthiurame (TETD) et disulfure de dipentaméthyléthiurame (DPMTD). Les sources essentielles de la vie courante sont les objets en caoutchouc : bottes, souliers, gants, doigts, ceintures, masques, bonnets de bain, genouillères, élastiques pour bas et linge de corps, préservatifs, ballons jouets, tuyaux, paillassons de douche, rubans adhésifs, stéthoscopes, sondes, éponges, rubans élastiques, anneaux d'étanchéité. Au niveau professionnel la source peut être le câblage électrique, l'industrie automobile (pneus, joints, isolation de câblage), la production de vélos (selles, pneus, manettes), les insecticides, les fongicides, les germicides, l'industrie (huiles techniques, produits de conservation du bois, de peintures, antioxydants de plastiques), la médecine (topique anti-gale, Ascabiol[®], fongicide, traitement de l'alcoolisme [TETD, Espéral[®], Antabuse[®]], dialyseurs, bouchons de flacons et produits antiseptiques ex Nobecutane[®]), et la médecine vétérinaire. Les thiurams sont apparentés aux carbamates avec lesquelles ils peuvent donner des réactions croisées, les carbamates sont suspectés de se dégrader en thiuram [4] ; les carbamates sont aussi des utilisés comme additifs de caoutchouc et pesticides (Maneb, Zineb) qui ont pu être utilisés en agriculture.

Bien que le taux de positivité des thiurams semble diminuer pour certains [5], le taux de positivité du thiuram mix reste élevé et sa place en batterie standard est justifiée. En revanche, en cas de suspicion d'allergie au caoutchouc, une batterie caoutchouc doit absolument être associée à la batterie standard [6] et si une allergie aux gants est suspectée des batteries complémentaires sont à faire en plus car les allergènes des gants ne se limitent pas au caoutchouc.

1.2. Les benzothiazoles : le mercapto mix et le mercaptobenzothiazole

Le mercapto-mix est composé du mercaptobenzothiazole, N-cyclohexyl-benzothiazyl sulfénamide, de morpholinylmercaptobenzothiazole et de la dibenzothiazyle disulfure. Les agents de cette famille sont utilisés comme accélérateur de vulcanisation et en prévention du vieillissement du caoutchouc, leurs sources essentielles sont donc les objets en caoutchouc : pneus, élastiques, sparadraps, prothèses, câbles électriques, bottes et chaussures en caoutchouc, gants, même des gants en nitrile (caoutchouc synthétique), masques de plongée. On peut

les trouver aussi dans des produits anti-rouille, comme moyen de détection de différents métaux lourds, dans les huiles de coupe [7], peintures, colles et graisses en tant qu'inhibiteur de corrosion, dans des fongicides et bactéricides, dans certains antigels, dans des émulsions de films photographiques, dans des colles néoprènes utilisées dans les chaussures par exemple. À noter que la réaction peut croiser avec d'autres dérivés benzothiazoliques (ex., la mercaptobenzothiazole thiocyanilique utilisé comme conservateur du cuir).

2. Les conservateurs

Un agent conservateur est une substance ou un produit chimique naturel ou synthétique ajouté aux produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques, ou aux peintures, aux bois, ou aux échantillons biologiques, etc. pour en prévenir la décomposition due à une prolifération microbienne ou à des modifications chimiques indésirables. Les produits aqueux nécessitent des agents conservateurs alors que les produits lipophiles nécessitent surtout l'utilisation d'agent antioxydants pour éviter au produit de rancir. Le conservateur idéal doit être incolore, inodore, hydrosoluble, non toxique, non allergène, efficace sur un large éventail de bactéries à des pH très différents [8]. Il ne semble pas avoir été trouvé ; pour les cosmétiques, les conservateurs sont les principales causes d'allergie de contact avec les substances parfumantes et les colorants des teintures capillaires permanentes. Une voie de sécurisation de l'emploi des conservateurs pourrait être de n'utiliser que la quantité efficace et suffisante pour conserver [9]. Dans la batterie standard on peut considérer comme conservateurs les parabènes, la formaldéhyde, le méthyl glutaronitrile/phénoxyéthanol, le quaternium 15, le clioquinol et le méthyl isothiazolinone/Cl méthyl isothiazolinone. Les isothiazolinones seront l'objet de l'exposé de A. Goossens.

2.1. Le clioquinol

Il fait partie de la batterie standard car il semble plus utilisé dans le Nord de l'Europe qu'en France où il est rarement utilisé et où il donne un taux de réponse extrêmement bas.

La consultation du Vidal en ligne permet de le repérer dans le True Test[®] et l'Alkocortenbioform[®]. Les autres spécialités à usage humain l'ont en effet retiré de leurs mélanges corticoïdes, antiseptiques ou antibiotiques.

Ses autres sources sont certains topiques médicamenteux à usage vétérinaire.

2.2. Les parabens

En batterie standard on teste les parabènes mix, constitués de parahydroxybenzoate de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle. Les sources de parabens sont faciles à repérer pour les produits cosmétiques (parabens de la liste « Ingrédients » des emballages). À la suite de plusieurs articles divulgués dans le grand public sur un possible risque lié à leur utilisation [10], ils semblent moins utilisés dans les produits cosmétiques. Ils sont aussi faciles à repérer pour les médicaments en consultant

la liste « composition » ou le Vidal. Dans la nourriture (préparations de poisson [marinades, poisson cuit et frit], mayonnaises, sauces assaisonnées, pâtes de poisson, moutarde, sauces de salades, massepain, glace à base d'eau, confiture, jus de fruits et de légumes, biscuits, friandises, cidre), on peut les repérer par les codes E214 jusqu'à E219 ; pour les jouets (pâte à modeler par exemple) il faut écrire au fabricant. Les termes esters d'acide parahydroxybenzoïque, « Nipagin » et « Nipasol », sont synonymes de parabens.

2.3. Le quaternium 15

Est un libérateur de formaldéhyde, utilisé comme agent conservateur bactéricide et fongicide. Les sources sont certains médicaments à application locale, certains produits cosmétiques comme des produits de soin, capillaires, de maquillage, des shampoings, mascaras, certains produits de nettoyage ménager, certaines colles, certains liquides utilisés dans le façonnage des métaux, certains emballage d'aliments, des cartouches des photocopieuses. Les sources de quaternium 15 sont difficiles à trouver, car il existe beaucoup de quaternium avec des numéros différents, et aussi car il a de nombreux synonymes : DOWICIL 200, -100 et -75, CoSept 200, Preventol D1,1-(3-chloroallyl)-3,5,7-triara-1-azonia-admantane chlorure. . .

Lorsqu'il s'accompagne d'un test positif au formaldéhyde ses sources se confondent avec celui-ci [11].

2.3.1. Le formaldéhyde

C'est un gaz, raison pour laquelle il est commercialisé dans une solution aqueuse, stabilisée au méthanol. Il donne 2-3 % de tests positifs en batterie standard en Europe [12]. Il est surtout utilisé comme produit de conservation. Il est ubiquitaire dans l'environnement car il est relargué par la fumée du bois, du charbon, du tabac, du gaz naturel et du kérosène qui brûlent. On le trouve aussi dans le café instantané, la morue, le caviar, le sirop d'érable, le shiitaké et le jambon fumé. C'est un irritant et un carcinogène des voies aériennes supérieures. Il peut être formé par dégradation de l'aspartam et peut occasionner des migraines. Il tue la plupart des bactéries, et il est utilisé pour les prélèvements histologiques et dans les fluides d'embaumement. Dans les produits finis il y a plusieurs type de sources possibles : formaldéhyde utilisé comme ingrédient actif, formaldéhyde relargué de donneurs de formaldéhyde, surtout si la synthèse du donneur s'est faite en excès de formaldéhyde, formaldéhyde utilisé pour conserver le matériel natif utilisé pour faire le produit fini, formaldéhyde utilisé pour stériliser les contenants ou le lieu de stockage des ingrédients du produit fini, formaldéhyde issu de l'emballage du produits fini (résine contenant du formaldéhyde recouvrant l'intérieur des tubes de produits cosmétiques ou médicamenteux par exemple), formaldéhyde formé in situ par dégradation d'un composant non formaldéhyde du produits fini. Ses sources classiques sont : désinfectants pour hôpitaux et laboratoires, stérilisation d'instruments et d'appareils de dialyse, fixatif et conservateur pour préparations histologiques et anatomiques, désinfectant ou conservateur dans divers produits cosmétiques ; pour les

produits cosmétiques la concentration de formaldéhyde maximum utilisée est de 0,2 % sauf pour les produits d'hygiène buccale où il est utilisé à moins de 0,1 % [13] ; s'il est à plus de 0,05 % (500 ppm) la mention « contient du formaldéhyde » doit être notée sur le produit, mais dans un certain nombre de cas le seuil d'éllicitation du patient est plus bas, d'où la nécessité de connaître les noms du formaldéhyde mais aussi des différents libérateurs de formaldéhyde ; il s'agit de shampoings, mousses de bain, déodorants, dentifrices, vernis à ongles, savons, crèmes, tissus de toilette humides, mascara ; une source nouvellement rapportée : le lissage brésilien dont les éléments sont vendus sur internet et échappent à la réglementation européenne surexposant les techniciens qui le pratique [14]. À noter le formaldéhyde est exclu des sprays. Le formaldéhyde sert aussi de désinfectant ou conservateur dans les produits pharmaceutiques, tels onguents, poudres, comprimés, vaccins, antibiotiques intraveineux, gargarismes, déodorants, de fongicides en odontologie (pâte d'obturation) ; cette utilisation a été responsable d'allergie type anaphylaxie, le dosage des IgE formaldéhyde est au catalogue phadia [15]. En milieu professionnel il peut être un conservateur technique dans les colles, les huiles de coupe et les liquides de travail du métal, dans les préparations chimiques pour la photographie (fixateurs), dans l'industrie de la peinture, du caoutchouc, de la fourrure et du cuir, dans les produits d'apprêtage et dans les conservateurs pour textiles et confection ; on peut aussi le trouver dans les pesticides, vermifuges et désinfectants de semences, pendant l'incinération de matériel organique tel les carburants, le tabac, le charbon de bois, dans le papier (journaux, magazines, papier renforcé, papier photographique). Le formaldéhyde est un produit de base pour la production de matières plastiques et de résines artificielles, surtout en combinaison avec l'urée, le phénol, les poly acétates ou la mélamine. Les résines servent d'agglomérant pour panneaux de particules en bois, traitements de surfaces, mousses isolantes et plâtres. On peut aussi le trouver dans les produits pour pressing et l'industrie de farine pour poissons. Le formaldéhyde a été classé carcinogène pour les voies aériennes supérieures et son utilisation pourrait tendre à diminuer, par exemple il est remplacé comme antiseptiques dans les hôpitaux par les ammoniums quaternaires (chlorure de didécyl ammonium par exemple). La pollution de l'intérieur des maisons par le formaldéhyde est repérable par des kits en vente sur internet (Formaldéhyde Test Kit, Dräger Bio-Check Formaldéhyde par exemple) (Fig. 1) et dans les objets par le test à l'acide chromotropique ; ces tests ne peuvent servir que de dépistage car il y a de nombreuses interférences avec d'autres aldéhydes et la certitude de présence de formaldéhyde ne peut être apportée que par des recherches sophistiquées et onéreuses [16]. En cas de présence de formaldéhyde dans un domicile (relargué par exemple par un plancher en bois aggloméré) il est recommandé d'installer des plantes vertes et de ventiler régulièrement.

Les patients sensibilisés au formaldéhyde peuvent réagir aux libérateurs de formaldéhyde.

Ceux-ci peuvent être des conservateurs des cosmétiques tels que l'imidazolidinylurée, le diazolidinylurée, le quaternium-15,



Fig. 1. Test positif au formaldéhyde chez un bébé atteint d'un eczéma des zones découvertes. Dräger Bio Check F positif dans l'air de sa chambre et sur les éléments du plancher isolés. Le relargage de formol par le plancher en aggloméré de bois et le plancher flottant de sa chambre a été par la suite prouvée par dosage en HPLC. La dermatose s'est amendée en changeant un enfant de chambre.

le 2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol, le 5-bromo-5-nitro-6,1,3-dioxane, le DMDM-hydantoïne, sodium hydroxyméthylglycinate [17,18], repérables sur la liste « Ingrédients » des cosmétiques, composition des lessiviels, ou sur les fiches de sécurité des produits utilisés en outils de travail. À noter que ceux-ci ont aussi un rôle conservateur et réactif par leur structure moléculaire non libératrice de formol [13] et que la réactivité croisée n'est pas constante.

On trouve aussi des libérateurs de formaldéhyde dans des vêtements, particulièrement ceux qui sont en fibre naturelle car ils servent à éviter ou réduire le froissage du linge (polyoxyméthylène urée, polyoxyméthylène mélamine, diméthylol dihydroxyéthylène urée, diméthylol propylène urée, tétraméthylol acétylène urée (fixapret non NF [non formaldéhyde] et Kaurit) ; à noter que les garnitures pour bébés et enfants en Europe devraient contenir moins de 20–30 ppm de formaldéhyde, et moins de 100 ppm pour les vêtements directement en contact avec la peau et moins de 400 ppm pour les autres et que ces taux diminuent de manière considérable après lavage [19].

Il y a aussi des libérateurs de formol industriels (Bioban[®], 3(Nhydroxyéthyl)hexahydrotriazine ou Grotan BK[®], benzylhemiformal, 1,6-dihydroxy-2,5-dioxahexane, diméthylol urée, méthénamine, méthylal, N,N'-méthylènebis(5méthylloxazolidine), 4,4'-méthylènedimorpholine, N-méthylolchloracétamide, N-méthyloléthanolamine, polyoxyméthylène urée, sodium hydroxyméthylglycinate, tétraméthylol acétylène diurée,

tris(hydroxyméthyl)-nitrométhane, tris(N-hydroxyéthyl) hexahydroxytriazine à rechercher sur les fiches de sécurité et les éventuelles listes composition des emballage, bien que celles-ci soient souvent incomplètes [7,20].

On ne sait pas si un test positif au formaldéhyde doit entraîner l'éviction de tous les libérateurs de formol. Il semble plus pragmatique de ne faire l'éviction que des libérateurs ayant donné un test positif [12]. Lorsque le seuil d'élicitation est haut pour un patient, il peut utiliser des produits à faible teneur en formaldéhyde sans problème, mais s'il en utilise plusieurs les taux peuvent s'accumuler et déclencher une réaction. À l'inverse les patients très allergiques peuvent avoir beaucoup de difficultés à faire l'éviction.

Il peut y avoir des allergies croisées formaldéhyde/glutaraldéhyde.

2.3.2. Le méthyl dibromo glutaronitrile

Méthyl dibromo glutaronitrile est utilisé comme bactéricide et fongicide. Il n'a jamais été utilisé dans les médicaments et les filtres solaires, et son utilisation dans les cosmétiques en Europe a été interdite en 2008. Ses sources possibles restent donc des produits cosmétiques underground (ne respectant pas la réglementation européenne), et aussi les liquides de l'industrie métallurgique (liquides de refroidissement) [7], les colorants, des peintures et des adhésifs (à base de l'eau), les conservateurs pour le bois, les produits d'entretien industriels et ménagers, les solutions pour développement photographique, les désinfectants de semences, l'industrie du papier. Pour le repérer il faut connaître ses synonymes ou les noms de marques sous lequel on peut le trouver : dibromodicyanobutane, Euxyl K400[®] mélange qui contient 20 % de méthyl dibromo glutaronitrile et 80 % de phénoxyéthanol, Tektamer 38. À noter : depuis son interdiction le taux de sensibilisation diminue considérablement, sa présence en batterie standard pourrait être discutée [21].

3. Pour conclure

L'utilisation des allergènes agents de vulcanisation et surtout conservateurs de la batterie standard évolue en fonction des modes de vie et aussi des réglementations européennes, les sources de ces allergènes évoluent en parallèle.

Conflit d'intérêt

L'auteur n'a pas de conflit d'intérêt.

Références

- [1] Castelain M. Ajouts du GERDA et True Test[®]. In: Progrès en dermatologie allergologie. Tome XII. Paris: John Libbey Eurotext; 2007. p. 289–301.
- [2] Drieghe J, Goossens A. On-line internet facilities for contact allergy software: cdesk/pro. *Contact Dermatitis* 2002;47:243.
- [3] Crepy MN. Dermatoses professionnelles au caoutchouc. Documents pour le médecin du travail n° 109 1^{er} trimestre; 2007.
- [4] Chipinda I, Hettick JM, Simoyi RH, Siegel PD. Zinc diethyldithiocarbamate allergenicity: potential haptenation mechanisms. *Contact Dermatitis* 2008;59:79–89.
- [5] Bhargava K, White IR, White JML. Thiuram patch test positivity 1980–2006: incidence is now falling. *Contact Dermatitis* 2009;60:222–3.
- [6] Rose RF, Lyons P, Horne H, Wilkinson SM. A review of the materials and allergens in protective gloves. *Contact Dermatitis* 2009;61:129–37.
- [7] Géraud C, Géraud L, Jover H, Tripodi D. In: Pathologies professionnelles liées aux fluides de refroidissement. Tome XVI. Strasbourg: John Libbey Eurotext; 2010. p. 29–50.
- [8] Giménez-Arnau A. In: Les biocides : anges ou démons ? De l'activité antimicrobienne aux effets indésirables. Tome XVI. Strasbourg: John Libbey Eurotext; 2010. p. 101–22.
- [9] Lundov MD, Moeby L, Zachariae C, Johansen JD. Contamination versus preservation of cosmetics: a review on legislation, usage, infections, and contact allergy. *Contact Dermatitis* 2009;60:70–8.
- [10] Sasseville D. The parabens controversies for dummies. *Contact Dermatitis* 2010;63(Suppl. 1):30–1.
- [11] De Groot A, Blok J, Coenraads PJ. Relationship between formaldehyde and quaternium-15 contact allergy. Influence of strength of patch test reactions. *Contact Dermatitis* 2010;63:187–91.
- [12] De Groot A, Flyvholm MA, Lensen G, Menne T, Coenraads PJ. Formaldehyde releasers: relationship to formaldehyde contact allergy. Contact allergy to formaldehyde and inventory of formaldehyde-releasers. *Contact Dermatitis* 2009;61:63–85.
- [13] Kireche M, Gimenez-Arnau E, Lepoittevin JP. Preservatives in cosmetics: reactivity of allergenic formaldehyde-releasers toward aminoacids through breakdown products other than formaldehyde. *Contact Dermatitis* 2010;63:192–202.
- [14] Votre santé, question beauté : un lissage pas si naturel. 60 millions de consommateurs. 2010;455:67.
- [15] Kunisada M, Adachi A, Asano H, Horikawa T. Anaphylaxis due to formaldehyde released from root-canal disinfectant. *Contact Dermatitis* 2002;47:215–8.
- [16] Le Coz JC. Allergie de contact au formaldéhyde. *Ann Dermatol Vénereol* 2002;129:68–9.
- [17] Emeis D, De Groot AC, Brinkmann J. Determination of formaldehyde-releaser patch test preparations. *Contact Dermatitis* 2010;63:57–62.
- [18] Avenel Audran M. In: Quoi de neuf en dermatologie allergologie en 2010 ? Tome XVI. Strasbourg: John Libbey Eurotext; 2010. p. 355–72.
- [19] De Groot A, Le Coz JC, Lensen G, Flyvholm MA, Maibach H, Coenraads PJ. Formaldehyde-releasers: relationship to formaldehyde contact allergy. Formaldehyde releasers in clothes: durable press chemical finishes. Part 1. *Contact Dermatitis* 2010;62:259–71.
- [20] Henriks-Eckerman ML, Suuronen K, Jolanki R. Analysis of allergens in metalworking fluids. *Contact Dermatitis* 2008;59:261–7.
- [21] Johansen J, Veien N, Avnstorp C, Kaaber K, Andersen KE, Paulsen E, Sommerlund M, Thormann J, et al. Decreasing trends in methyl dibromo glutaronitrile contact allergy: following regulatory intervention. *Contact Dermatitis* 2008;59:48–51.