NORGE
(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 156604

(51) Int. Cl.⁴ C 01 B 33/22, C 03 C 25/00

(21) Patentsøknad nr. 811775
(22) Inngivelsesdag 26.05.81
(24) Løpedag 26.05.81
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 30.11.81
(44) Utlegningsdag 13.07.87

(71)(73) Søker/Patenthaver SOCIETE NATIONALE DE L'AMIANTE,
850 West, Ouellet Boulevard,
Thetford-Mines,
Quebec, Canada G6G 5S5.

(72) Oppfinner JEAN-MARC LALANCETTE,
Sherbrooke,
Quebec,
JACQUES DUNNIGAN,
Sherbrooke,
Quebec,
Canada.

(74) Fullmektig Siv.ing. Rolf Dietrichson,
Onsagers Patentkontor AS, Oslo.

(30) Prioritet begjært 27.05.80, 29.04.81, Canada,
nr 352938, 375388.

(54) Oppfinnelsens benevnelse MODIFISERTE KRYSOTILASBEST-FIBRE OG FREMGANGSMÅTE TIL DERES FREMSTILLING.

(57) Sammendrag

Kjemisk modifiserte krysotilasbest-fibre er framstilt, nærmere bestemt fosfaterte asbestfibre med 0,5-5 vekt-prosent fosfatgrupper og varmebehandlede fosfaterte asbestfibre, begge med et infrarødt spektrum som stort sett ikke oppviser noen absorpsjon i området 954-1080 cm^{-1}. Fremgangsmåten er særpreget ved at krysotilasbest-fiberen bringes i berøring med damper fra en fosforforbindelse valgt fra fosforoksyklorid og fosforpentaklorid i en atmosfære som er inert overfor fosforforbindelsen.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til behandling av krysotilasbest-fibre for å redusere noen av de uønskede virkninger som er forbundet med asbestfibre og de industriprodukter som fremstilles fra slike fibre.

Uttrykket "asbest" henviser til en gruppe naturlig forekommende silikatmineraler som er av industriell betydning pga. sin fibrøse natur. Krysotilasbest, som er den langt viktigste variant, er et hydratisert magnesiumsilikat med den generelle formel $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ som er kjennetegnet ved tilstedeværelsen av magnesiumhydroksidgrupper på overflaten av fibrene.

Der finnes en rekke publikasjoner som omhandler modifisering av overflaten av asbestfibre med henblikk på å modifisere visse fysisk-kjemiske egenskaper av asbestfibre, f.eks. å gi forbedrede filtreringsegenskaper av fibrene, forbedret strekkfasthet, forbedret flammeresistens, impregnering av fibrene for fremstilling av vannavstøtende tekstiler, dispergering av fibrene og reduksjon av fiberavgivelse under håndtering og bruk av de ferdige asbestholdige produkter.

Av spesiell interesse for både produsenter og brukere av asbestfibre har vært det potensielle helseproblem som det å utsette seg for asbest angivelig er forbundet med. The National Safety Council rapporterer at personer som inhalerer store mengder asbeststøv, kan utvikle invalidiserende eller dødelig fibrose i lunger eller brysthinne, også kjent som asbestose, og forskjellige typer ondartede sykdommer i luftveiene ("Asbestos", National Safety Council Newsletter, R&D Section, juni, 1974). Det er også en oppfatning at asbest kan frembringe forskjellige former for kreft, særlig kreft i lungene.

På grunn av den tilsynelatende sykdomsfremkallende egenskap av asbestfibre, har der funnet sted en generell reaksjon blant offentligheten og visse helsemyndigheter angående bruken av produkter som inneholder asbestfibre. Dette har ført til en del forskning for å modifisere asbestfibre på en slik måte at de uønskede biologiske virkninger av asbestfibre i størst mulig grad reduseres.

Forskjellige materialer som virker inn på overflaten

av asbestfibre og reduserer deres hemolytiske aktivitet, er blitt undersøkt. Slike materialer omfatter dinatriumetylendiamintetraeddiksyre (EDTA), enkle fosfater, dinatriumversenat, polyvinylpyridin-N-oksid og aluminium (G.Macnab og J.S. Harrington, Nature 214. pp 522-3, 1967), og visse sure polymerer (R.J.Schnitzer og F.L.Pundsack, Environmental Research 3, pp. 1-14, 1970).

Noen av disse kjente materialer såsom EDTA blir oppløseliggjort i kroppsvæsker og reduserer ikke den langsiktige hemolytiske aktivitet av asbest. Der er derfor et behov for å finne materialer som vil hefte ved asbesten og redusere dens hemolytiske aktivitet. Slike passiverende materialer bør ikke virke ugunstig inn på de nyttige industrielle egenskaper av asbest.

I den senere tid er det også funnet at asbestfibre hvorpå der er avleiret i det minste ett metallmolybdat (US-PS 4 171 405) eller metallwolframat (US-PS 4 168 346), har redusert hemolytisk aktivitet sammenlignet med ubehandlede asbestfibre.

Man må også være klar over at en utvikling av en behandling av asbestfibre for å redusere deres cytotoksiske og hemolytiske aktivitet, må innebære at en viss oppmerksomhet ofres på de kostnader som er involvert, da enhver behandlingsmåte som utvikles, må være slik at prisen på de behandlede asbestfibre ikke er slik at de priser seg ut av markedet. En av ulempene ved de tidligere kjente behandlinger av asbestfibre for å redusere dens hemolytiske aktivitet slik det er beskrevet i US-PS 4 171 405 og 4 168 346, er at slike behandlinger generelt innebærer at prosessen utføres i et vandig medium, med den ulempe at man etter behandlingen må fjerne vannet og vaske og deretter tørke de behandlede asbestfibre, hvilket øker kostnadene av behandlingen i den grad at ingen således behandlede fibre hittil har fått industriell anvendelse pga. de høye omkostninger som er forbundet med deres produksjon. Et annet trekk som bidrar til å øke kostnadene av slike fibre, er den forholdsvis høye pris av molybden- og wolframsalter som må anvendes, noe som vil bidra til en fordobling av kostnadene av de således behandlede asbestfibre.

Det ville følgelig være meget ønskelig å kunne skaffe modifiserte asbestfibre som oppviser redusert hemolytisk og cytotoksisk aktivitet sammen med en prosess som tillater industriell fremstilling av slike nye fibre til en rimelig pris.

Den foreliggende oppfinnelse skaffer således nye, kjemisk modifiserte asbestfibre med 0,5-5 vektprosent fosfatgrupper festet til fibrene.

Oppfinnelsen skaffer også en fremgangsmåte til behandling av asbestfibre ved avleiring av fosfatgrupper på i det minste en del av asbestfibrene. De således behandlede asbestfibre er funnet å oppvise redusert hemolytisk aktivitet som vist ved bruk av røde blodceller, og redusert cytotoksitet som vist ved pulmonar-makrofagforsøk på rotter. Det er videre funnet at de fosfaterte asbestfibre ifølge oppfinnelsen oppviser en uventet høy grad av åpenhet (freeness), hvilket tilsvarende øker avvanningshastigheten av vandige oppslemminger av produkter som inneholder asbestfibre, slik som i fremstillingen av asbestcementprodukter.

De således oppnådde fosfaterte asbestfibre kan forbedres ytterligere ved å underkastes en varmebehandling mellom 300 og 500°C. Det er overraskende at denne varmebehandling reduserer cytotoksiteten av de fosfaterte asbestfibre ifølge oppfinnelsen, da dette er stikk i strid med det som er blitt rapportert når vanlige asbestfibre varmes opp til en temperatur på over ca. 500°C, hvor fibrenes toksisitet øker vesentlig (Havashi, H. Envir. Health Persp., 9: 267-270, 1974).

De fosfaterte asbestfibre ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved fraværet av den karakteristiske topp ved 1021 cm^{-1} som er en av de tre karakteriserende topper for ubehandlede asbestfibre eller fosfaterte asbestfibre fremstilt ved omsetting av et fosfatsalt med asbestfibre i et vandig medium slik det er beskrevet i US-PS 3 535 150, idet begge disse typer fibre oppviser karakteriserende topper ved 1080 cm^{-1}, 1021 cm^{-1} og 954 cm^{-1} når de underkastes infrarødt-analyse. De nye fosfaterte fibre ifølge oppfinnelsen har med andre ord et infrarødt-spektrum som stort sett ikke oppviser noen absorpsjon i området 954-1080 cm^{-1}.

Det er også ønskelig å innlemme de fosfatholdige fibre i industriprodukter, for derved å redusere de helsefarer som

i alminnelighet er forbundet med håndtering av asbestfibre før deres innlemmelse i industriprodukter, og gi slike industriprodukter de sikkerhetsfaktorer som følger med de nye fosfaterte fibre ifølge oppfinnelsen.

Fibrene og fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse er definert i kravene 1 og 2. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan utføres ved normal temperatur og normalt trykk.

Oppfinnelsen vil forstås bedre ved hjelp av tegningen.

Fig. 1 er et skjematisk diagram av de innbyrdes forbundne deler til bruk ved utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Fig. 2 viser det infrarøde spektrum A for asbestfibre som er blitt behandlet med fosforoksyklorid i henhold til den foreliggende oppfinnelse, og det infrarøde spektrum B for asbestfibre som er behandlet med fosforoksyklorid i henhold til den foreliggende oppfinnelse og deretter underkastet varmebehandling.

Fig. 3 viser det infrarøde spektrum C for naturlige og ubehandlede asbestfibre og det infrarøde spektrum D for asbestfibre behandlet med NaH_2PO_4 i et vandig medium.

Uttrykket "asbest" slik det her er brukt, er ment å henvise til krysotilasbest, som er den viktigste av de naturlige forekommende fibrøse silikater og representerer ca. 95% av asbestproduksjonen i verden, og uttrykket "asbestfiber" er ment å angi industrielle fibre av kvalitet 2-7 (Quebec Standard). Stort sett er asbestfibrene de som fås direkte fra separasjonen av asbeststen.

Fosforforbindelsen som velges, er en som med letthet fordamper ved værelsestemperatur, og av alle fosforforbindelser er det bare fosforoksyklorid og fosforpentaklorid som er egnet. I praksis blir damper av fosforforbindelsen skaffet ved at en ikke-reaktiv tørr gass føres gjennom fosforforbindelsen, hvorved tørre damper av fosforforbindelsen innlemmes for omsetting med asbestfibrene.

Mengden av fosforoksykloridgass eller -pentakloridgass som anvendes, varierer med mengden av asbestfibre som skal behandles, og mengden av fosfat som det er ønskelig å feste til asbestfibrene. Med for eksempel 50 g asbestfibre plassert

i reaksjonssylinderen blir en strøm av tørt nitrogen på ca. 2 l/min ført gjennom en beholder med fosforoksyklorid i en periode på 20 min, hvorved 4-8 ml fosforoksyklorid bringes i berøring med asbestfibrene. Dette gir modifiserte asbestfibre med 0,5-1,5 vektprosent fosfatgrupper festet på fibrene. Mengden av fosforforbindelse i dampform som bringes i berøring med asbestfibrene, kan økes eller reduseres ved økning eller reduksjon av temperaturen av fosforforbindelsen som den inerte bærergass passerer gjennom.

I praksis blir reaksjonen utført i en roterende beholder 10 med et innløp 12 og et utløp 14 og blandeblader 36 festet til veggen. Organene som bevirker rotasjon, er ikke vist. Innløpet 12 og utløpet 14 er forbundet med et perforert rør 16 som er lukket på midten ved en vegg 18. En nitrogenbeholder 20 er forsynt med en trykkmåler 22 som er justert slik at den tillater en strøm av nitrogen med det ønskede trykk å strømme gjennom en ledning 24 til en lukket beholder 26 med svovelsyre 26a, hvorved nitrogengassen dehydreres. Den ledes deretter gjennom en ledning 27 til en lukket beholder 28 med en oppløsning av fosforoksyklorid 30. Etter hvert som trykket øker i beholderen 28, blir damper av fosforoksyklorid ført til det sentrale innløp 12 av den roterende beholder 10 gjennom en ledning 32. Fosforoksyklorid-dampene trenger gjennom åpninger 16a i den sentrale ledning 12 og kommer således i berøring med de roterende asbestfibre 34. Eventuelt ureagert fosforoksyklorid vil strømme ut av reaksjonsbeholderen 10 gjennom åpningene i det annet parti av det sentrale rør 16. Om ønskelig kan det ureagerte fosforoksyklorid resirkuleres. Ytterligere forbedrede fosfaterte asbestfibre kan fås ved oppvarming av de fosfaterte fibre til en temperatur på 300-500°C.

Det skal forstås at det viste apparat lett kan modifiseres uten at man avviker den idé som ligger til grunn for utførelse av reaksjonen ifølge oppfinnelsen.

En viktig fordel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er at reaksjonen kan utføres under tørre betingelser i motsetning til fremgangsmåter ifølge tidligere kjent teknikk hvor reaksjonen blir utført i et vandig medium, hvilket krever energi til fjerning av vannet etter at reaksjonen er utført.

De fosfatholdige asbestfibre som fås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, har ikke bare øket åpenhet, men er også funnet å ha reduserte hemolytiske og cytotoksiske virkninger. Fibre behandlet ifølge oppfinnelsen og ubehandlede fibre og fosfaterte asbestfibre fremstilt i et vandig medium slik det er angitt i US-PS 3 535 150 ble underkastet sammenligningsforsøk for bestemmelse av deres hemolytiske og cytotoksiske aktiviteter.

En annen side ved den foreliggende oppfinnelse er at de nye fosfaterte asbestfibre reduserer de farer som normalt er forbundet med håndteringen av asbestfibre før deres innlemmelse i industriprodukter, en fordel som i høy grad gjenspeiles i de industriprodukter som lages fra slike fibre. Blant de spesielle produkter som de modifiserte asbestfibre fremstilt i henhold til den foreliggende oppfinnelse kan innlemmes i til erstatning for ubehandlede asbestfibre, kan nevnes bygningsplater, asbestcementprodukter, f.eks. rør, plater, taksten etc., friksjonsmaterialer såsom bremser, bremseklosser, clutchbelegg, papir-bæremateriale, garn og vevet materiale, pakningsmaterialer, filt til tekning av tak eller til gulvbelegg og isolasjonsmaterialer.

BIOLOGISKE FORSØK

De kjemisk modifiserte asbestfibre ifølge oppfinnelsen, hvis fibrøse struktur var bibeholdt, ble utprøvet for mulige forandringer i sine hemolytiske og cytotoksiske virkninger. Alle sammenligninger ble gjort med prøver av ubehandlede krysotilasbest-fibre og fosfaterte asbestfibre fremstilt i henhold til US-PS 3 535 150, og forsøkene ble utført som følger:

Hemolyse

For hvert forsøk ble helblod skaffet fra den nedre vena cava av to eter-bedøvede voksne Long Island hanrotter (250-300 g kroppsvekt). Helblodet ble deretter straks suspendert i 400 ml "Veronal"-bufferoppløsning (290 ± 5 m0sm) med pH-verdi 7,28. De røde blodlegemer ble vasket 3 ganger, og en 4-volumprosents suspensjon av de røde blodceller (RBC) fra rottene ble fremstilt i "Veronal"-bufferen.

Veidde mengder av asbestprøver ble suspendert i 12,5 ml "Veronal"-buffer ved anvendelse av et "Dounce"-rør. Konsentrasjonene av fiber som ble undersøkt varierte fra 100 til

1000 µg/ml. Suspensjoner av dispergerte fibre ble plassert i 30-ml's "Falcon"-flasker med 12,5 ml av RBC-suspensjonen (sluttkonsentrasjon av RBC:2%). Flaskene ble inkubert ved 37°C i en "Dubnoff" metabolisk ryste-inkubator. Fra hvert forsøks- og sammenligningsrør ble der tatt prøver på 3 ml etter 15, 30 og 60 min inkubasjon. Prøvene ble sentrifugert i 5 min for utfelling av fargeløse røde blodlegemer (ghosts) og intakte RBC. 1 ml ovenpåflytende væske ble fortynnet med 3 ml "Veronal"-buffer, og absorptansen ble bestemt ved 541 nm. Fullstendig hemolyse ble oppnådd ved tilsetning av "Triton" X-100 til en 2-prosents suspensjon av RBC i destillert vann, og bestemt som tidligere beskrevet.

Cytotoksisitet

For å skaffe alveolare makrofager av rotte ble cellene høstet ved bronkoalveolare utskyllinger. Svarthodede (black hooded) Long-Evans hanrotter (250-300 g kroppsvekt) ble drept ved en i.p.overdose av natriumpentobarbital. Etter utførelse av traketomi ble en rekke lungeutskyllinger foretatt in situ ved inndrypping av kalsium- og magnesiumfri balansert Hanks'-saltoppløsning (pH-verdi 7,4 ved 37°C) supplert med glukose (1 g/l).

Frie lungeceller ($\geq 10^7$ celler pr. rotte) ble isolert ved sentrifugering ved lav hastighet og resuspendering i en oppløsning av isotonisk NH_4Cl i 10 min. på is. Dette trinn ble innført for å sikre seg mot eventuell forurensning av RBC. Etter vasking i flere trinn, ble cellene (>95% makrofager) tellet på et hemocytometer, og levedyktigheten (93-97%) ble bestemt ved trypanblått-forsøk (0,4% oppløsning). Med mindre noe annet er angitt, ble alle operasjoner utført ved 4°C og med sterilisert materiale.

Cellene (10^6 celler pr. 2,5 ml medium) ble deretter inkubert ved 37°C i 24 timer i tildekkede små silikoniserte glassbeholdere. Inkubasjonen ble utført i filtrert normal luft, og fuktigheten i inkubasjonskammeret ble holdt på ca. 80%. De alveolare makrofager ble inkubert i sterilt MEM-medium (Hanks'-salter) supplert med 10 mM $CaCl_2$ og 10 mM $MgCl_2$, 2 mM L-glutamin, 4 volumprosent varme-inaktivert serum av kalvefoster og antibiotika (opprinnelig pH-verdi var 6,8 ved 37°C).

Hvert av de fibrøse materialer ble underkastet behandling i en autoklav i 45 min ved 121°C før anvendelse og forsiktig resuspendert i sterilt MEM-medium med en "Dounce" glasshomogenisator. Porsjoner med inntil 250 ug/10^6 celler (10, 40 og 100 µg/ml inkubasjonsmedium) ble valgt ut for undersøkelse.

Etter en inkubasjonsperiode på 24 timer ble de cellefrie inkubasjonsmedia samlet inn og undersøkt for:

- celle-levedyktighet (membranintegritet)
- melkesyredehydrogenase eller LDH (cytoplasmisk lekasje)
- β-N-acetylglukoseaminidase eller β-NAG (lysosomal skade).

Alle spektrofotometriske analyser ble utført med et dobbeltstråle-spektrofotometer.

Det fremgår av tabell I at berøring av røde blodceller (RBC) med ubehandlet krysotil eller NaH_2PO_4-behandlet krysotil fører til en hemolysegrad på henholdsvis 82%, 72% og 57% i forhold til sammenligningsprøven, mens behandling med $POCl_3$-behandlede fibre resulterer i en hemolysegrad på 16% etter berøring i 15 min.

Tabell II viser virkningene på parametre for pulmonar makrofag-respons, som er alminnelig akseptert som tegn på cytotoksisitet, levedyktighet og enzymlekkasje etter utsettelse for mineralfibrene. Det kan ses at på alle behandlingsnivåer viser alle parametre en avgjort reduksjon av de cytotoksiske virkninger som ble forårsaket av $POCl_3$-behandlede fibre, sammenlignet med de som ble forårsaket av ubehandlede eller NaH_2PO_4-behandlede fibre.

Disse data må ses i lys av den iakttagelse at der er god korrelasjon mellom det hemolytiske potensiale, virkningen på makrofager og den fibrogene aktivitet av mineralstøv, innbefattet asbest. (Allison, A.C. el al, 1977 Ann. Rheum Dis. 36, (Suppl.) 8). Videre er det vist (Chamberlain, M. et al., 1978, Br. J. Exp. Path: 59: 183-189) at der er en korrelasjon mellom de cytotoksiske aktiviteter av mineralstøv og deres evne til å forårsake mesotele svulster.

Det er bemerkelsesverdig at passiveringen av biologiske virkninger, som ble observert etter behandling med $POCl_3$-behandlede fibre, henger sammen med forsvinningen av den karak-

teriserende topp ved 1021 cm^{-1} i det infrarøde spektrum. Dette fenomen ble observert av Langer Selikoff et al,(1978) J. Toxicol. Env. Health, 4: 173-188, da krysotil ble underkastet maling i en kulemølle for fremstilling av korte fibre for eksperimentelle formål. De resulterende fibre var langt mindre hemolytiske , og dette falt sammen med en forandring i infrarøde spektraldata ved nøyaktig 1021 cm^{-1}, og fibrene ble i virkeligheten omtalt som ikke lenger å være asbest.

Da to i alt vesentlig forskjellige metoder til modifisering av fiber, dvs. en mekanisk behandling og en kjemisk behandling, begge gav meget redusert biologisk aktivitet i forbindelse med forandringen av toppen ved 1021 cm^{-1} ($\pm$ 2 cm^{-1}),er det derfor åpenbart at den biologiske aktivitet er relatert til et strukturelt trekk i krysotil, hvilket gir absorpsjon ved denne frekvens i det infrarøde område. En hvilken som helst behandling av de krysotile fibre, enten fysisk eller kjemisk, som bevirker en reduksjon eller forsvinning av absorpsjonskarakteristikken i nærheten av 1021cm^{-1} i det infrarøde område, skulle derfor resultere i en vesentlig passivering av cytotoksiske virkninger av således behandlede fibre.

I motsetning til mekanisk behandling, som på samme tid bevirker alvorlig ødeleggelse av den fibrøse struktur av krysotil og reduserer den fysiologiske aktivitet av det resulterende materiale, etterlater behandling med $POCl_3$ den fibrøse struktur stort sett intakt, samtidig som den deaktiverer fiberen.

De følgende eksempler er angitt for å illustrere fremstillingen av den modifiserte asbestfiber.

Ekesmpel 1

50 g asbestfiber (Kvalitet 4T30 Quebec Standard) i form av preparert prøve ble plassert i en trommel laget av en plexiglass-sylinder (30 cm x 12 cm) som var forseglet i begge ender. Inne i sylinderen var der en rekke faste blad slik det er vist på fig.1. Et rør av rustfritt stål var ført inn gjennom begge ender av sylinderen. Gassen ble sluppet ut inne i trommelen gjennom et første sett hull i røret og ført ut gjennom et annet sett hull ved rørets andre ende. Trommelen ble rotert med en hastighet på 33 o/min ved hjelp av en egnet mekanisk

Tabell 1

Virkninger av forskjellige fosfatbehandlinger av asbestfibre på hemolyse av røde blodceller

Behandling (1000 µg/ml)	Hemolyse, % etter 15 min	30 min	60 min
Ingen	2	3	4
Ubehandlet krysotil	82	84	85
Krysotil (5,4 % NaH_2PO_4)*	72	76	78
Krysotil (1,5% NaH_2PO_4) *	57	65	70
$POCl_3$-behandlet krysotil	16	26	38

* Fremstilt ved fremgangsmåte som angitt i US-PS 3 535 150

Tabell 2

Virkninger av forskjellige fosfatbehandlinger av krysotil på pulmonare alveolare makrofager fra rotter

Parametere, 24 timers inkubasjonsperiode	Konsentrasjon av fibre, µg/ml	Ubehandlet	NaH_2PO_4 1,5%*	NaH_2PO_4 5,4%*	$POCl_3$**	$POCl_3$ (500°C)**
		% av sammenligningsprøven (1)				
A) Levedyktighet	10	83	57	72	82	97
	40	57	52	48	81	91
	100	44	42	42	57	72
B) LDH	10	141	240	158	201	111
	40	355	375	383	228	175
	100	550	594	513	416	194
C) β-NAG	10	255	366	305	208	101
	40	915	1081	1223	319	207
	100	1801	2348	2060	1192	407

(1) - I en sammenligningsinkubasjon ble de pulmonare alveolare makrofager inkubert som angitt i beskrivelsen, men uten tilsetning av noe fibrøst materiale til inkubasjonsmediet.

Opprinnelige enheter: A) Prosent levende makrofager etter 24 timers inkubasjon . (F.eks. 88% for sammenligningsprøve).
B) Internasjonale enheter (F.eks. 10,6 mIU for sammenligningsprøve).
C) nmol p-nitrofenoksyd produsert pr. min.(F.eks. 0,2 enheter for sammenligningsprøve)

* Fosfatbehandlinger ifølge US-PS 3 535 150

** Fosfatbehandlinger ifølge oppfinnelsen

156604

innretning.

En regulert strøm av nitrogen (2 l/min) som var tørket ved bobling gjennom en flaske med H_2SO_4, ble ført gjennom en flaske med fosforoksyklorid ($POCl_3$) ved værelsestemperatur. $POCl_3$-dampen ble ført med av nitrogenstrømmen inn i den roterende trommel, hvilket ga en meget sterkt atskilt kontakt mellom $POCl_3$-dampene og fibrene. Behandlingen ble fortsatt inntil ca. 4-8 ml $POCl_3$ var blitt oppbrukt. Fibrene ble deretter spylt med bare nitrogen i noen timer og til slutt fjernet fra trommelen og plassert i fuktighetskammer over natten for hydrolyse av overskytende klorider.

Analyse av PO_4-innholdet av de behandlede fibre (Chemical Analysis Vol. 8 DF Boltz ed, method D, p.38, 1958) viste at 0,5-1,5 vektprosent PO_4 var blitt festet til fibrene.

Eksempel 2

De fosfaterte fibre i eksempel 1 ble delt i to porsjoner. En porsjon ble varmet opp i en ovn ved 325°C i en periode på én time, hvoretter alle fibrene i ovnen hadde en temperatur på 325°C.

Separate infrarødt-analyser ble utført med ubehandlede asbestfibre, asbestfibre fosfatert ved fremgangsmåten ifølge US-PS 3 535 150 og asbestfibre fremstilt som angitt i eksempel 1 og 2 i den foreliggende beskrivelse.

Tilstedeværelse eller fravær av relevante topper er angitt i tabell 3.

Det kan ses at de fosfaterte asbestfibre ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved fraværet av den karakteristiske topp ved 1021 cm^{-1}, hvilken topp kan observeres for ubehandlede asbestfibre og asbestfibre som er blitt fosfatert i et vandig medium.

Tabell 3

Fiber	I.R. karakteriserende topper, cm^{-1}			i.r.-spektrum
	1080	1021	954	
1. Ubehandlede asbestfibre	ja	ja	ja	Fig. 3C
2. Fosfaterte asbestfibre (våtprosess, GB-PS 1 143 842)	ja	ja	ja	Fig. 3D
3. Fibre ifølge eksempel 1	ja	nei	ja	Fig. 2A
4. Behandlede fibre ifølge eksempel 2	ja	nei	ja	Fig. 2B

P a t e n t k r a v:

1. Fosfaterte og eventuelt varmebehandlede asbestfibre, k a r a k t e r i s e r t v e d at de inneholder 0,5-5 vektprosent av fosfatgrupper og ikke oppviser den topp ved 1021 cm^{-1} målt ved infrarød analyse som er karakteristisk for ubehandlede asbestfibre og asbestfibre fosfatert i et vandig medium, slik det er vist ved spektrum B resp. A på fig. 2 for henholdsvis varmebehandlede og ikke varmebehandlede fibre.

2. Fremgangsmåte til fremstilling av modifiserte krysotil-asbest-fibre inneholdende 0,5-5 vektprosent fosfatgrupper, k a r a k t e r i s e r t v e d at krysotilasbest-fibre under tørre betingelser og agitasjon bringes i berøring med damper fra en fosforforbindelse valgt fra fosforoksyklorid og fosforpentaklorid i en atmosfære som er inert overfor fosforforbindelsen, hvorved en del av asbestfibrenes hydroksylgrupper omsettes til fosfatgrupper i en mengde på 0,5-5 vektprosent regnet på fibrene.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at der som kilde for fosforforbindelsen anvendes fosforoksyklorid.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at de fosfaterte asbestfibre oppvarmes til en temperatur på 300-500°C.

156604

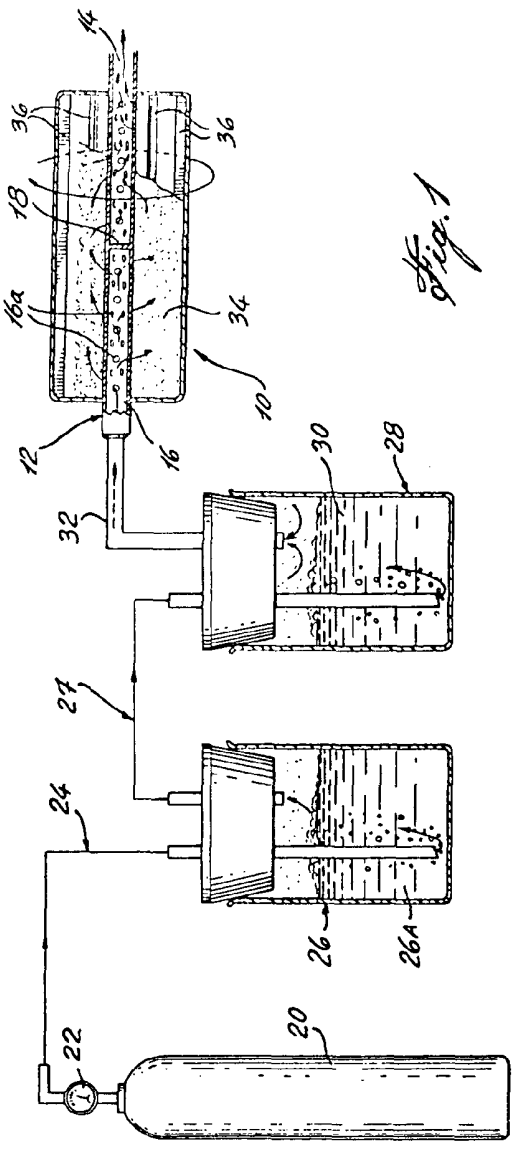


Fig. 1

Fig. 2

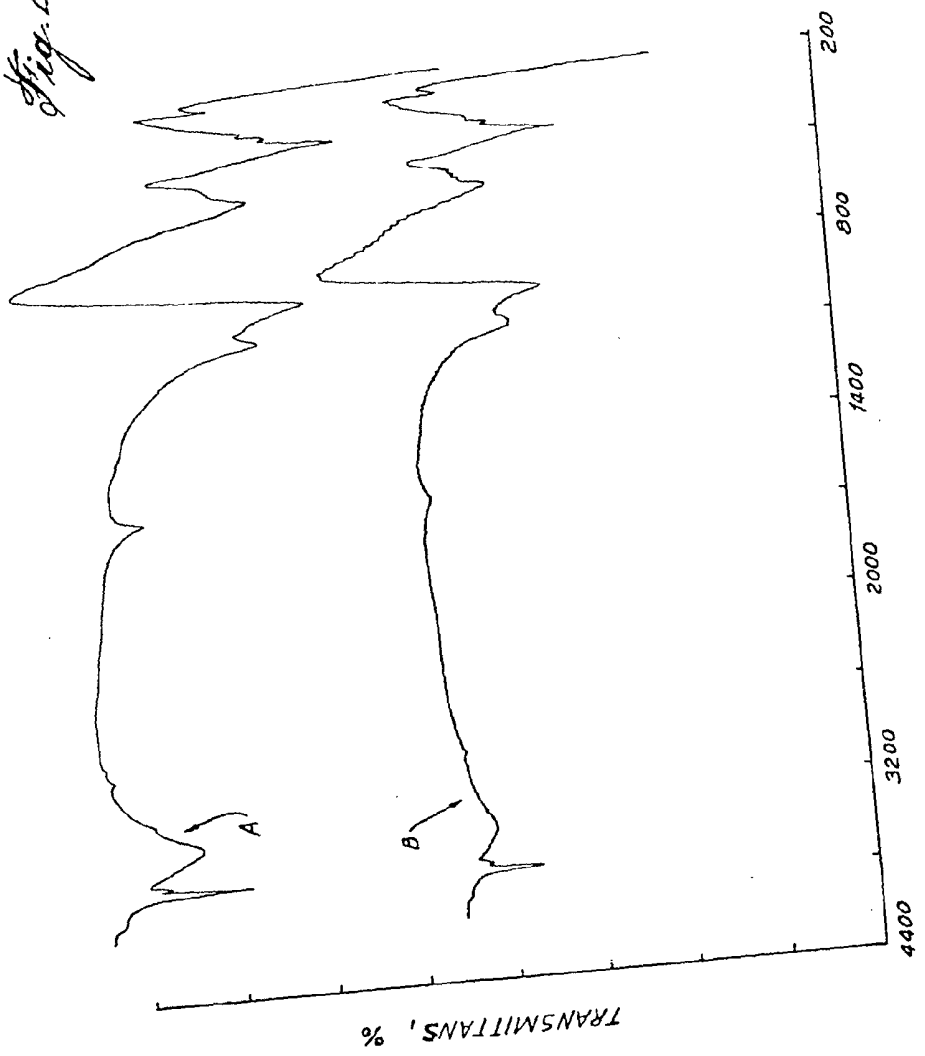


Fig. 3

