



N° 888.929

Classif. Internat.: D o 2 G

Mis en lecture le: 23 -11- 1981

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 22 mai 1981 à 14 h. 15**au Service de la Propriété industrielle;***ARRÊTE :****Article 1.** — Il est délivré à la Sté dite : SOCIETE NATIONALE DE

L'AMIANTE,

850 West, Ouellet Boulevard, Thetford-Mines, Québec
(Canada)

repr. par le Cabinet Bede à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Nouvelles fibres d'amiante phosphatées,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées au Canada le 27 mai 1980, n° 352.938 et le 29 avril 1981, n° 375.388 au nom de J.-M. Lalancette et J. Dunnigan dont elle est l'ayant cause.

T.40-D

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 23 novembre 1981

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

SONAM 14-BE

La Société dite: SOCIETE NATIONALE DE L'AMIANTE
Thetford-Mines, Québec
(Canada)

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-
"Nouvelles fibres d'amiante phosphatées"
-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:
C.I.: Demandes de brevets canadien no 352.938 déposée
le 27 mai 1980 et no 375.388 déposée le 29 avril
1981 aux noms de Jean-Marc LALANCETTE et Jacques
DUNNIGAN dont la demanderesse est l'ayant droit.

La présente invention concerne un procédé de traitement des fibres d'amiante chrysotile pour réduire certains des effets indésirables de ces fibres, et des produits industriels fabriqués à partir de celles-ci.

5 Le terme "amiante" désigne un groupe de minéraux silicatés naturels industriellement importants en raison de leur nature fibreuse. L'amiante chrysotile, de loin la variété la plus importante, est un silicate de magnésium hydraté répondant à la formule générale
10 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ qui est caractérisé par la présence de groupes hydroxyde de magnésium sur la surface externe des fibres.

Il existe de nombreuses publications traitant de la modification superficielle des fibres d'amiante
15 en vue de modifier certaines propriétés physico-chimiques des fibres d'amiante, par exemple de leur conférer de meilleures caractéristiques de filtration, une résistance à la traction supérieure, une meilleure résistance à la flamme et une meilleure imperméabilité pour la
20 fabrication de tissus hydrophobes et pour réduire l'émission de fibres au cours de la manipulation et de l'utilisation des produits finis contenant de l'amiante.

Le problème sanitaire potentiel que pose, prétend-on, l'exposition à l'amiante, revêt un intérêt particulier pour les producteurs et les utilisateurs de fibres d'amiante. Le National Safety Council a indiqué que des personnes inhalant de grandes quantités de poussière d'amiante pouvaient contracter une fibrose pulmonaire et pleurale invalidante ou fatale, également connue sous le nom d'asbestose, et divers types d'affections malignes du système respiratoire ("Asbestos", National Safety Council Newsletter, Section R. et D., juin 1974). On pense également que l'amiante peut provoquer diverses formes de carcinogénèse, en particulier
35 le carcinome du poumon.

En raison de la pathogénicité apparente des fibres d'amiante, on a assisté à une réaction générale du public et de certaines autorités sanitaires à l'égard de l'utilisation de produits contenant des fibres d'amiante. Ceci a conduit à certaines recherches en vue de modifier les fibres d'amiante de façon à réduire autant que possible leurs effets biologiques indésirables.

On a examiné diverses matières qui donnent lieu à des interactions avec la surface des fibres d'amiante et réduisent leur activité hémolytique. Ces matières comprennent l'éthylènediamine tétracétate de sodium (EDTA), des phosphates simples, le versénate disodique, le N-oxyde de polyvinylpyridine et l'aluminium (G. Macnab et J.S. Harrington, Nature 214, 522-3 (1967) et certains polymères acides (R.J. Schnitzer et F.L. Pundsack, Environmental Research, 3, 1-14 (1970).

Certaines de ces matières connues, telles que l'EDTA, sont solubilisées dans les fluides corporels et ne réduisent pas l'activité hémolytique à long terme de l'amiante. Il existe donc un besoin de matières adhérant à l'amiante et réduisant son activité hémolytique. Ces matières passivantes ne doivent pas affecter les propriétés commerciales utiles de l'amiante.

Plus récemment, on a trouvé également que des fibres d'amiante sur lesquelles on a déposé au moins un molybdate métallique (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.171.405) ou un tungstate métallique (4.168.347), ont une activité hémolytique réduite par rapport aux fibres d'amiante non traitées.

Il est à noter aussi que dans la conception d'un traitement des fibres d'amiante pour réduire leur activité cytotoxique et hémolytique, une certaine attention doit être portée au coût correspondant, car pour tout traitement ainsi mis au point, le coût du traitement ne doit pas être tel qu'il élimine du marché la fibre d'amiante traitée. Un des inconvénients des traitements

de la fibre d'amiante de la technique antérieure en vue de réduire son activité hémolytique, tels que ceux décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4.171.405 et 4.168.346, est que ces traitements impliquent généralement une opération en milieu aqueux, avec cet inconvénient qu'après le traitement, l'eau doit être éliminée, 5 les fibres d'amiante traitée doivent être lavées puis séchées, ce qui augmente le coût du traitement à un point tel qu'aucune fibre d'amiante ainsi traitée n'a encore été commercialisée à cause du coût de production 10 élevé de celles-ci. Un autre facteur qui augmente le coût de ces fibres est le prix relativement élevé des sels de molybdène et de tungstène qui doivent être utilisés et qui contribuent à doubler le prix des fibres 15 d'amiante ainsi traitées.

En conséquence, il paraît très souhaitable de fournir une fibre d'amiante modifiée possédant des activités hémolytique et cytotoxique réduites ainsi qu'un procédé de production de ces nouvelles fibres à 20 un coût raisonnable.

La présente invention fournit ainsi une nouvelle fibre d'amiante modifiée chimiquement, contenant de 0,5 à 5 % en poids de groupes phosphate qui sont fixés à celle-ci.

La présente invention fournit aussi un 25 procédé de traitement des fibres d'amiante par dépôt de groupes phosphate sur au moins une partie des fibres. On a trouvé que les fibres d'amiante ainsi traitées possédaient une activité hémolytique réduite comme cela a été mis en évidence sur des hématies, et une 30 cytotoxicité, à l'essai sur le macrophage pulmonaire du rat, également réduite. On a trouvé en outre que les fibres d'amiante phosphatées de l'invention possèdent un degré d'ouverture étonnamment élevé qui augmente de 35 manière concomitante la vitesse de drainage des bouillies aqueuses de produits contenant des fibres

d'amiante, utilisées par exemple dans la fabrication de produits d'amiante-ciment.

On peut améliorer encore la fibre d'amiante phosphatée ainsi obtenue en la soumettant à un traitement thermique entre 300 et 500°C. Fait surprenant, ce traitement thermique diminue la cytotoxicité de la fibre d'amiante phosphatée de l'invention, contrairement à ce qui a été indiqué à propos du chauffage de fibres d'amiante ordinaires à une température à partir de 500°C environ, qui augmente notablement la toxicité des fibres (Hayashi, H. Envir. Health Persp. 9 : 267-270, 1974).

Les nouvelles fibres d'amiante phosphatées de l'invention sont caractérisées par l'absence du pic caractéristique à 1021 cm^{-1} , qui est un des trois pics caractéristiques des fibres d'amiante non traitées ou des fibres d'amiante phosphatées préparées par réaction d'un phosphate avec des fibres d'amiante en milieu aqueux comme il est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.535.150, qui possèdent toutes des pics caractéristiques à 1080 cm^{-1} , 1021 cm^{-1} et 954 cm^{-1} en spectrographie infra-rouge. En d'autres termes, les nouvelles fibres phosphatées de l'invention ont un spectre infrarouge qui ne présente pratiquement pas d'absorption dans l'intervalle de 954 à 1080 cm^{-1} .

La présente invention concerne également l'incorporation des fibres d'amiante phosphatées dans des produits industriels, ce qui réduit les dangers pour la santé de la manipulation des fibres d'amiante avant leur incorporation à des produits industriels, conférant ainsi à ces produits industriels la sécurité intrinsèque des nouvelles fibres phosphatées de l'invention.

Conformément à l'invention, on dépose sur les fibres d'amiante de 0,5 à 5 t en poids de groupes phosphate.

Plus précisément, le procédé de l'invention consiste à mettre en contact des fibres d'amiante, sous

agitation, avec des vapeurs sèches circulant d'un composé du phosphore choisi parmi l'oxychlorure de phosphore et le pentachlorure de phosphore dans une atmosphère inerte, ne réagissant pas avec les vapeurs
5 de composé du phosphore de sorte qu'une partie des groupes hydroxyle terminaux fixés aux atomes de magnésium sont transformés en groupes phosphate, la proportion de ces groupes phosphate étant de 0,5 à 5 % en poids par rapport aux fibres traitées. Le procédé de
10 l'invention s'effectue à la température ambiante et sous la pression normale.

La présente invention sera mieux comprise en se référant aux dessins annexés :

- la fig. 1 est un schéma du montage utilisé dans la pratique de l'invention ;
- sur la fig. 2, A est le spectre infrarouge de fibres d'amiante traitées par l'oxychlorure de phosphore conformément à l'invention, et B est le spectre infrarouge de fibres d'amiante traitées par l'oxychlorure de phosphore conformément à l'invention, puis soumises à un traitement thermique, et
- sur la fig. 3, C est le spectre infra-rouge de fibres d'amiante naturelles et non traitées, et D est le spectre infrarouge de fibres d'amiante traitées par NaH_2PO_4 en milieu aqueux.

Le terme "amiante" désigne ici l'amiante chrysotile qui est le plus important des silicates fibreux naturels et représente environ 95 % de la production mondiale d'amiante, et l'expression "fibres d'amiante" s'applique à des fibres commerciales des qualités 2 à 7 (Norme du Québec). Les fibres d'amiante sont essentiellement celles obtenues directement par séparation à partir des serpentines.

Le composé du phosphore choisi est un composé
35 qui se vaporise aisément à la température ambiante.

Parmi tous les composés du phosphore, seuls conviennent l'oxychlorure de phosphore et le pentachlorure de phosphore. En pratique, les vapeurs de composés du phosphore sont obtenues en faisant passer un gaz sec non réactif à travers le composé du phosphore, de sorte que les vapeurs sèches de composé du phosphore sont ainsi entraînées pour réagir avec les fibres d'amianté.

La quantité d'oxychlorure ou de pentachlorure de phosphore gazeux utilisée varie avec la quantité de fibres d'amianté à traiter et avec la quantité de phosphate que l'on désire fixer sur les fibres d'amianté. Par exemple, pour 50 g de fibres d'amianté placées dans un cylindre réactionnel, on fait passer un courant d'azote sec sous un débit d'environ 2 l/min ; à travers un flacon d'oxychlorure de phosphore de sorte que de 4 à 8 ml d'oxychlorure de phosphore sont ainsi mis en contact avec les fibres d'amianté, ce qui donne une fibre d'amianté modifiée sur laquelle sont fixés de 0,5 à 1,5 % en poids de groupes phosphate. La quantité de composé du phosphore sous forme de vapeur venant au contact de la fibre d'amianté peut être augmentée ou réduite en élevant ou en abaissant la température du composé du phosphore à travers lequel passe le gaz inert porteur.

Dans la pratique, on effectue la réaction dans un récipient tournant 10 ayant un orifice d'entrée 12 et un orifice de sortie 14 et des lames de mélange 36 fixées sur la paroi. Le système de mise en rotation n'est pas représenté. L'orifice d'entrée 12 et l'orifice de sortie 14 sont reliés à un tube perforé 16 qui est fermé en son centre par la paroi 18. Une bouteille d'azote 20 munie d'un manomètre 22 envoie un courant d'azote sous la pression désirée à travers le tube 24 vers un récipient fermé 26 d'acide sulfurique 26A qui déshydrate l'azote, après quoi le courant d'azote est envoyé par un tube 27

dans un récipient fermé 26 contenant une solution d'oxychlorure de phosphore 30. Au fur et à mesure que la pression s'accumule dans le récipient tournant 28, des vapeurs d'oxychlorure de phosphore sont envoyées 5 vers l'orifice d'entrée central 12 du récipient tournant 10 par le tube 32. Les vapeurs d'oxychlorure de phosphore diffusent à travers les ouvertures 16a du tube central 12, venant ainsi en contact avec les fibres d'amiante en rotation 34, et l'oxychlorure de phosphore 10 n'ayant pas réagi éventuellement présent s'écoule hors du récipient réactionnel 10 à travers l'ouverture de la seconde partie du tube central 16. Si on le désire, on peut recycler l'oxychlorure de phosphore n'ayant 15 pas réagi. On peut obtenir une fibre d'amiante encore améliorée en chauffant les fibres phosphatées à une température de 300 à 500°C.

Il est clair que l'on peut aisément modifier l'appareil représenté sans s'écarte de la conception de l'exécution de la réaction de l'invention.

20 L'avantage principal du procédé de l'invention est que la réaction est effectuée à sec, contrairement aux modes opératoires de l'art antérieur dans lesquels la réaction était effectuée en milieu aqueux, exigeant ainsi de l'énergie pour l'élimination de l'eau lorsque 25 la réaction est terminée.

Les fibres d'amiante contenant du phosphate obtenues par le procédé de l'invention ont non seulement 30 un degré d'ouverture amélioré, mais encore des effets hémolytiques et cytotoxiques réduits. Les fibres traitées conformément à l'invention ont été soumises à des essais comparatifs, en même temps que des fibres non traitées et des fibres d'amiante phosphatées préparées en milieu aqueux conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.535.150, pour déterminer leurs activités hémolyti- 35 que et cytotoxique.

Un autre aspect de l'invention est que les nouvelles fibres d'amiante phosphatées réduisent les dangers que présente normalement la manipulation des fibres d'amiante avant leur incorporation dans des produits industriels, par conséquent, cet avantage se retrouvera à un degré élevé dans les produits industriels fabriqués à partir de celles-ci.

Parmi les produits auxquels les fibres d'amiante modifiées préparées conformément à l'invention peuvent être incorporées en remplacement de fibres d'amiante non traitées, on citera des panneaux de revêtement, des produits d'amiante-ciment tels que tuyaux, plaques, ardoises etc., des matériaux de friction tels que freins, garnitures de freins, garnitures d'embrayage, renforts de papier, fils et tissus, joints, feutres pour toiture ou pour revêtements de sol, matériaux d'isolation etc.

ESSAIS BIOLOGIQUES.

Les fibres d'amiante phosphatées chimiquement modifiées de l'invention, ayant conservé leur structure fibreuse, ont été soumises à des essais en vue de déterminer les altérations éventuelles de leurs effets hémolytiques et cytotoxiques. Toutes les comparaisons ont été faites avec les échantillons de fibres d'amiante chrysotile non traitées, de fibres d'amiante phosphatées préparées conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.535.150, et les essais ont été effectués de la manière suivante :

HEMOLYSE.

Pour chaque expérience, on a prélevé du sang entier par la veine cave inférieure de deux rats Long Island mâles adultes anesthésiés à l'éther (poids corporel 250-300 g). Le sang entier a été mis aussitôt en suspension dans 400 ml de solution tampon au véronal (290 ± 5 mosm), à pH 7,28. Les hématies ont été lavées 3 fois et une suspension à 4 % en volume des hématies du rat (H) a été préparée dans le tampon au véronal.

Des quantités passées d'échantillons d'amiante ont été mises en suspension dans 12,5 ml de tampon véronal en utilisant un tube Dounce. Les concentrations des fibres étudiées variaient de 100 à 1000 µg/ml. Des suspensions de fibres dispersées ont été placées dans des flacons Falcon de 30 ml avec 12,5 ml de la suspension de H (concentration finale en H : 2%). Les flacons ont été mis à incuber à 37°C dans un incubateur métabolique à agitation Dubnoff. Dans chacun des tubes à essai et dans le témoin, on a prélevé des échantillons de 3 ml au bout de 15, 30 et 60 minutes d'incubation. Les échantillons ont été centrifugés pendant 5 minutes pour précipiter les fantômes et les H intactes. On a dilué 1 ml de liquide surnageant avec 3 ml de tampon véronal et on a déterminé l'absorbance à 541 nm. L'hémolyse complète a été obtenue par addition de Triton X-100 à une suspension à 2% de H dans de l'eau distillée, elle a été déterminée comme il a été décrit précédemment.

20 CYTOTOXICITE.

Pour l'obtention de macrophages alvéolaires de rat, les cellules ont été récoltées par lavage bronchoalvéolaire. Des rats mâles Long Evans à capuchon noir (poids corporel 250 à 300 g) ont été sacrifiés par une dose mortelle i.p. de pentobarbital sodique. Après trachéotomie, des lavages du poumon en série ont été effectués *in situ* par instillation de solution saline équilibrée de Hank exempte de calcium et de magnésium (pH 7,4 à 37°C) supplémentée en glucose (1g/l).

Des cellules pulmonaires libres ($\geq 10^7$ cellules/rat) ont été isolées par centrifugation à faible vitesse et remises en suspension dans une solution de NH_4Cl isotonique pendant 10 minutes sur de la glace. Cette opération a été introduite pour exclure toute contamination par des H. Après des lavages en série, on a

compté les cellules ($> 95\%$ de macrophages) avec un hémocytomètre et on a estimé la viabilité (93-47 %) par l'essai au bleu trypan (solution à 0,4 %). Sauf indications contraires, toutes les opérations ont été effectuées à 4°C et avec une matière stérilisée.

Les cellules (10^6 cellules/2,5 ml de milieu) ont ensuite été mises à incuber à 37°C pendant 24 heures dans des flacons de verre siliconé couverts. L'incubation a été effectuée dans de l'air normal filtré et l'humidité de la chambre d'incubation a été maintenue aux environs de 80 %. Les macrophages alvéolaires ont été mis à incuber dans du milieu stérile MEM (sel de Hank) supplémenté avec CaCl_2 10 mM et MgCl_2 10 mM, de la L-glutamine 2 mM, 4 % (V/V) de sérum de foetus de veau inactivé par la chaleur et des antibiotiques (pH initial : 6,8 à 37°C).

Chacune des matières fibreuses a été autoclavée pendant 45 min à 121°C avant l'emploi et elle a été doucement remise en suspension dans du milieu MEM stérile avec un homogénéiseur en verre de Dounce. Des parties aliquotes jusqu'à $250 \mu/10^6$ cellules (10, 40 et 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de milieu d'incubation) ont été choisies pour la détermination.

Après une durée d'incubation de 24 h, on a recueilli les milieux d'incubation exempts de cellules et on les a soumis aux déterminations suivantes :

- viabilité des cellules (intégrité de la membrane),
- déshydrogénase lactique, ou DHL (fuite cytoplasmique),
- B-N-acétylglucosaminidase, ou B-NAG (lésion lysosomique).

Toutes les analyses spectrophotométriques ont été faites sur un spectrophotomètre à double faisceau. Le tableau I montre que le contact des hématies

avec du chrysotile non traité ou traité par NaH_2PO_4 conduit à des degrés d'hémolyse de 62 %, 72 % et 57 % respectivement par comparaison avec le témoin, tandis que le contact avec des fibres traitées par POCl_3 , donne
5 un degré d'hémolyse de 16 % après 15 minutes de contact.

De son côté, le tableau II montre les effets sur les paramètres de la réaction des macrophages pulmonaires, qui sont largement reconnus comme indices de cytotoxicité : viabilité et fuite d'enzyme après 10 exposition aux fibres minérales. On voit qu'à tous les niveaux de traitement, tous les paramètres montrant que les effets cytotoxiques produits par les fibres traitées par POCl_3 , sont très inférieurs à ceux des fibres non traitées ou traitées par NaH_2PO_4 .

15 Ces résultats doivent être examinés en tenant compte de l'observation selon laquelle il existe une bonne corrélation entre le potentiel hémolytique, l'effet sur le macrophage et l'activité fibrogène des poussières minérales, y compris l'amiante (Allison, 20 A.C. et al, 1977, Ann. Rheum. Dis. 36 (suppl.) 8). En outre, on a montré (Chamberlain, M. et al, 1978, Br. J. Exp. Path. 59 : 183 - 189), qu'il existait une corrélation entre les activités cytotoxiques des poussières minérales et leur capacité de provoquer des tumeurs 25 mésothéliales.

Il est à noter que la passivation des effets biologiques, observée après traitement par des fibres traitées par POCl_3 , est liée à la disparition du pic IR caractéristique à 1021 cm^{-1} . Ce phénomène a été observé par Langer, Ballhoff et al (1978) J. Toxicol. Env. Health, 4 : 173-188, qui ont soumis du chrysotile à un chauffage dans un fourneau à boule pour produire des fibres traitées à des fins expérimentales. Les fibres traitées étaient également moins libératrices,

et ceci coïncidait avec une altération des données spectrales IR, précisément à 1021 cm^{-1} ; ces fibres étaient en fait décrites comme n'étant plus de l'amiante.

Par conséquent, étant donné que deux procédés de modification des fibres fondamentalement différents, à savoir un traitement mécanique et un traitement chimique, ont conduit tous deux à une forte réduction de l'activité biologique associée à l'altération du pic à 1021 cm^{-1} ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$), il est évident que l'activité biologique est liée à une caractéristique structurale du chrysotile, donnant une absorption IR à cette fréquence. Par conséquent, tout traitement de la fibre de chrysotile, qu'il soit physique ou chimique, entraînant une diminution ou une disparition de la caractéristique d'absorption aux environs de 1021 cm^{-1} dans l'infrarouge, doit entraîner une passivation importante des effets cytotoxiques de cette fibre traitée.

Contrairement au traitement mécanique, qui provoque en même temps une grave destruction de la structure fibreuse du chrysotile et diminue l'activité physiologique de la matière obtenue, le traitement par POCl_3 , tout en désactivant la fibre, laisse sa structure fibreuse pratiquement intacte.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de la préparation de la fibre d'amiante modifiée.

EXEMPLE 1.

On place dans un tambour culbuteur constitué d'un cylindre de plexiglass (30 cm x 12 cm) fermé hermétiquement aux deux extrémités, 50 g de fibres d'amiante (quartz 4730 norme du Québec). A l'intérieur du cylindre sont disposées un certain nombre de lames fixes comme il est indiqué à la fig. 1. Un tube d'acier inoxydable traverse les deux extrémités du cylindre. À travers une première partie de trou dans le tube, les vaporiseurs qui se débloquent à l'intérieur du tambour

et sortent par une autre série de trous à l'autre extrémité du tube. On fait tourner le tambour à la vitesse de 66 tours/min par n'importe quel dispositif mécanique approprié.

- 5 On fait passer un courant réglé (2l/min) d'azote séché par barbottage dans un flacon de H_2SO_4 , à travers un flacon d'oxychlorure de phosphore ($POCl_3$) à la température ambiante. Les vapeurs de $POCl_3$ sont entraînées par le courant d'azote dans le tambour tournant, réalisant ainsi un contact très étroit des vapeurs de $POCl_3$ avec les fibres. On poursuit le traitement jusqu'à ce que 4 à 8 ml de $POCl_3$ aient été utilisés. Puis on purge les fibres avec de l'azote seulement pendant quelques heures. Enfin, on les retire du tambour et on les place dans une chambre à humidité pour hydrolyser les chlorures en excès.

10 La détermination de la teneur en PO_4 des fibres traitées (Chemical Analysis Vol. 8, D.F. Boltz ed., méthode D, p. 38, 1958), montre qu'il s'est fixé sur les fibres 1,5 % en poids de PO_4 .

EXEMPLE 2.

15 On divise en deux lots les fibres phosphatées de l'exemple 1. On chauffe un des lots dans une étuve à 325°C pendant 1 heure, après quoi toutes les fibres présentes dans l'étuve sont à 325°C.

20 On effectue des analyses infrarouges séparées sur des fibres d'amiante non traitées, des fibres d'amiante phosphatées conformément au mode opératoire du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.535.150, et 30 des fibres d'amiante préparées conformément aux exemples 1 et 2 du présent mémoire.

25 La présence ou l'absence de pics correspondants est indiquée dans le tableau 3.

30 On notera que les fibres phosphatées de l'invention sont caractérisées par l'absence du pic caractéristique à 1021 cm^{-1} qui est observé avec les fibres

d'amiante non traitées et avec les fibres qui ont été
phosphatées en milieu aqueux.

SR 1535 CA MDT

TABLEAU 1

TRAITEMENTS (1000 µg/ml)	HEMOLYSE EN POURCENTAGE AU BOUT DE		
	15 min	30 min	60 min
Aucun	2	3	4
Chrysotile non traité	82	84	85
Chrysotile (NaH ₂ PO ₄ 5,4 g) *	72	75	78
Chrysotile (NaH ₂ PO ₄ 1,5 g) *	57	65	70
Chrysotile traité par POCl ₃	16	25	38

* Préparé suivant le mode opératoire du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.535.150.

TABLEAU 2

EFFETS DE DIVERS TRAITEMENTS AU PHOSPHATE DU CHYRSOTILE SUR
LES MACROPHAGES DES ALVEOLES DE POUMONS DE RATS.

Paramètres durée d'incubation 24 h	Concentra- tion en fibres µg/ml	non traité				NaH ₂ PO ₄ 1,5% *	NaH ₂ PO ₄ 5,4% * POCl ₃ **	POCl ₃ (500°C) **
		NaH ₂ PO ₄ 1,5% *	NaH ₂ PO ₄ 5,4% * POCl ₃ **	% du témoin (1)	NaH ₂ PO ₄ 5,4% * POCl ₃ (500°C) **			
A) VIABILITE	10	83	57	72	82	97	1.1.1	1.1.1
	40	57	52	48	81	91		
	100	44	42	42	57	72		
B) DHL	10	141	240	158	201	228	1.1.1	1.1.1
	40	355	375	383	416	416		
	100	550	594	513	416	416		
C) B-VAG	10	255	366	305	288	319	1.1.1	1.1.1
	40	915	1081	1223	207	207		
	100	1801	2348	2060	1192	407		

1- Dans une incubation témoin, les macrophages d'alvéoles pulmonaires ont été mis à incuber comme il est décrit dans le texte, mais sans addition d'aucune matière fibreuse au milieu d'incubation.

UNITES INITIALES : A) Pourcentage de macrophages vivants au bout de 24 h d'incubation (ex. : 88 % pour le témoin)

B) Unités Internationales (ex. : 10,6 mlU pour le témoin)

C) nmoles de p-nitrophénopyde produites/min (ex. : 0,2 unités pour le témoin)

* traitements au phosphate selon le brevet des E.U.A. n° 3,535,150

** traitements au phosphate selon l'invention.

TABLEAU 3

Fibre	Pics caractéristiques I.R. en cm ⁻¹			Spectre I.R.
	1080	1021	954	
1- fibres d'amiante non traitées	oui	oui	oui	fig. 3C
2- fibres d'amiante phosphatées (procédé au mouillé, brevet britannique 1,143,842)	oui	oui	oui	fig. 3D
3- fibres de l'exemple 1	oui	non	oui	fig. 2A
4- fibres traitées de l'exemple 2	oui	non	oui	fig. 2B

REVENDICATIONS

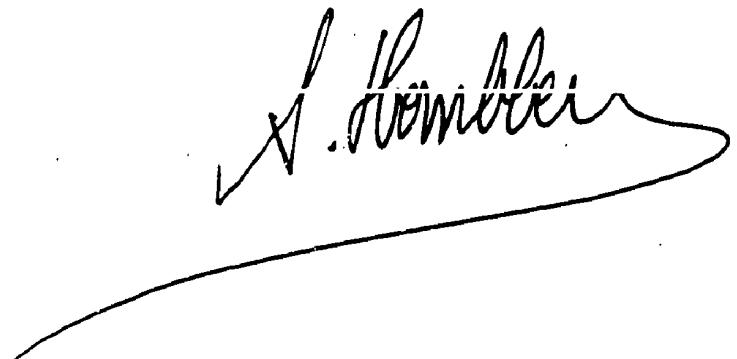
1. Procédé de préparation d'une fibre d'amiante chrysotile modifiée contenant de 0,5 à 5 % en poids de groupes phosphate, caractérisé en ce qu'on met en contact des fibres d'amiante chrysotile, à sec et sous agitation, avec des vapeurs d'un composé de phosphore choisi parmi l'oxychlorure de phosphore et le pentachlorure de phosphore dans une atmosphère inerte vis-à-vis du composé du phosphore, ce qui transforme une partie des groupes hydroxyle de la fibre d'amiante en groupes phosphate, la quantité de ces groupes phosphate étant de 0,5 à 5 % en poids de la fibre.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la source de composé du phosphore est un oxychlorure de phosphore.
- 15 3. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on chauffe les fibres d'amiante phosphatées à une température de 300 à 500°C.
- 20 4. Fibres d'amiante auxquelles sont liées des groupes phosphate à raison de 0,2 à 5 % en poids par rapport au poids des fibres sèches, ces fibres d'amiante phosphatées étant caractérisées par l'absence du pic caractéristique à 1021 cm^{-1} obtenu par analyse infrarouge, visible sur le spectre A (fig. 2), de fibres d'amiante non traitées et sur celui de fibres d'amiante phosphatées obtenues en phosphatant des fibres d'amiante en milieu aqueux.
- 25 5. Fibres d'amiante traitées par la chaleur, dont une partie des groupes hydroxyle est remplacée par environ 0,2 à environ 5,0 % de groupes phosphate par rapport au poids des fibres d'amiante sèches, ces fibres d'amiante phosphatées traitées par la chaleur étant caractérisées par l'absence du pic caractéristique à 1021 cm^{-1} dans l'analyse infrarouge, comme le

montre le spectre B (fig. 2) de fibres d'amiante non traitées et de fibres d'amiante phosphatées obtenues en phosphatant des fibres d'amiante en milieu aqueux.

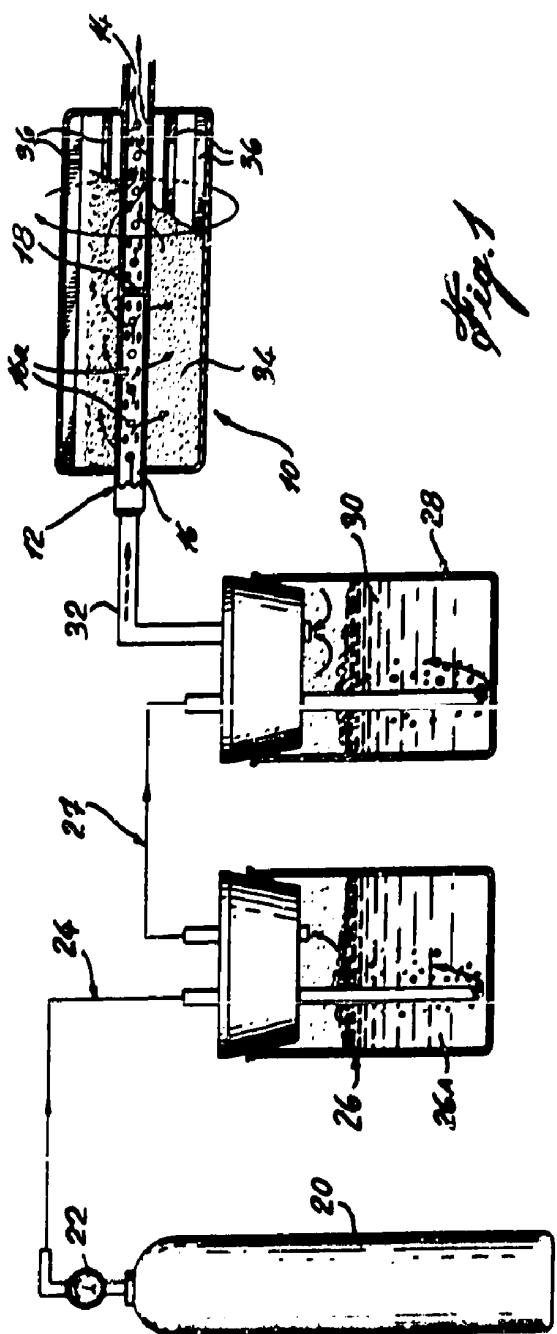
6. Fibre d'amiante phosphatée contenant de 0,5 à 5 % en poids de groupes phosphate, cette fibre phosphatée étant caractérisée comme dans la fig. 2A.

7. Fibre d'amiante phosphatée contenant de 0,5 à 5 % en poids de groupes phosphate, cette fibre phosphatée ayant été traitée à une température de 300 à 10 600°C et étant caractérisée comme dans la fig. 2B.

Bruxelles, le 22 mai 1981
 P.Pon. Societe Nationale de l'Amiante
 P.Pon. CABINET BEDE, R. van Schoonbeek



SOCIETE NATIONALE DE L'AMIANTE



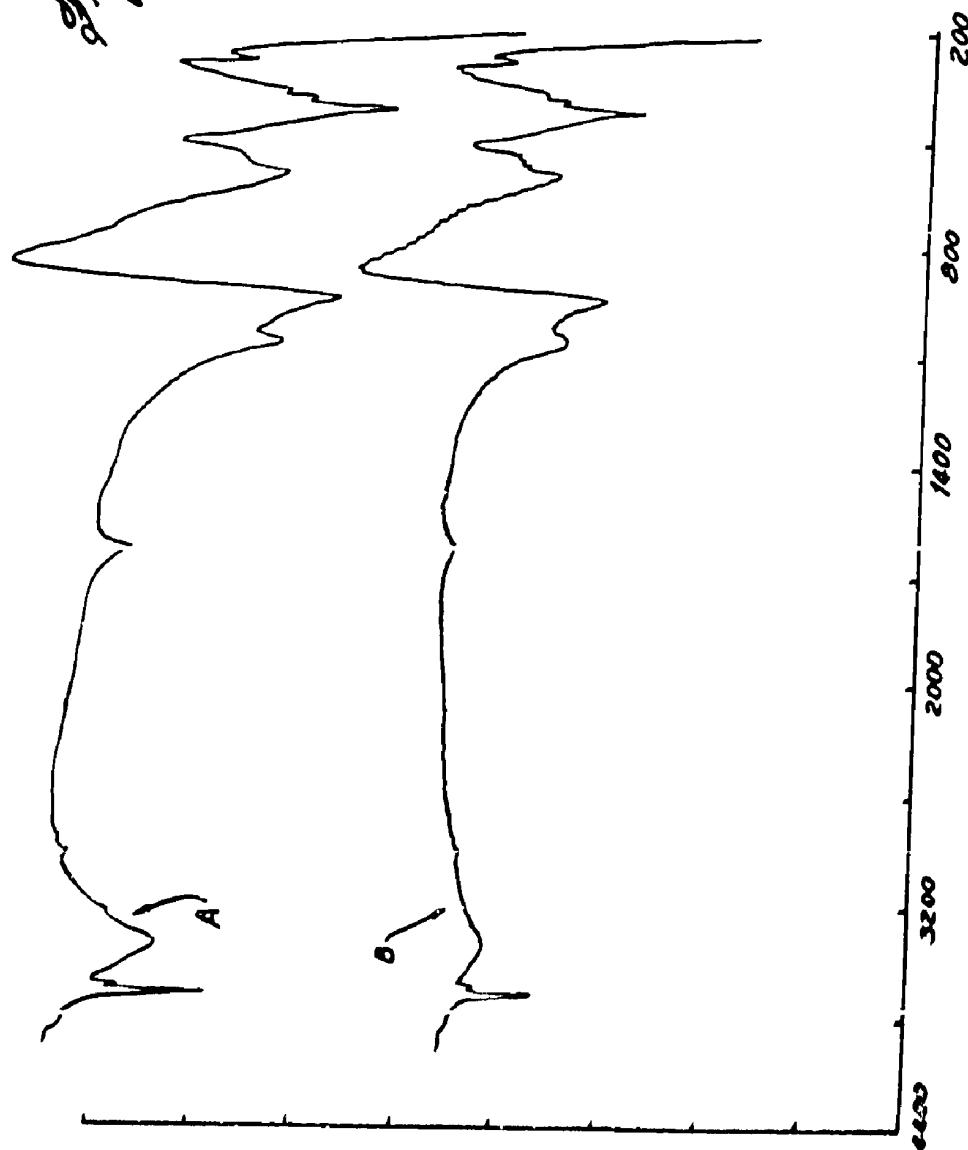
Bruxelles, le 22 mai 1981
P.Pon. Société Nationale de l'Amiante
P.Pon. CABINET BEDE, R. van Schoonbeek

J. Hamblee

800000

SOCIÉTÉ ET RECHERCHE DE L'AMIANTE

fig. 2



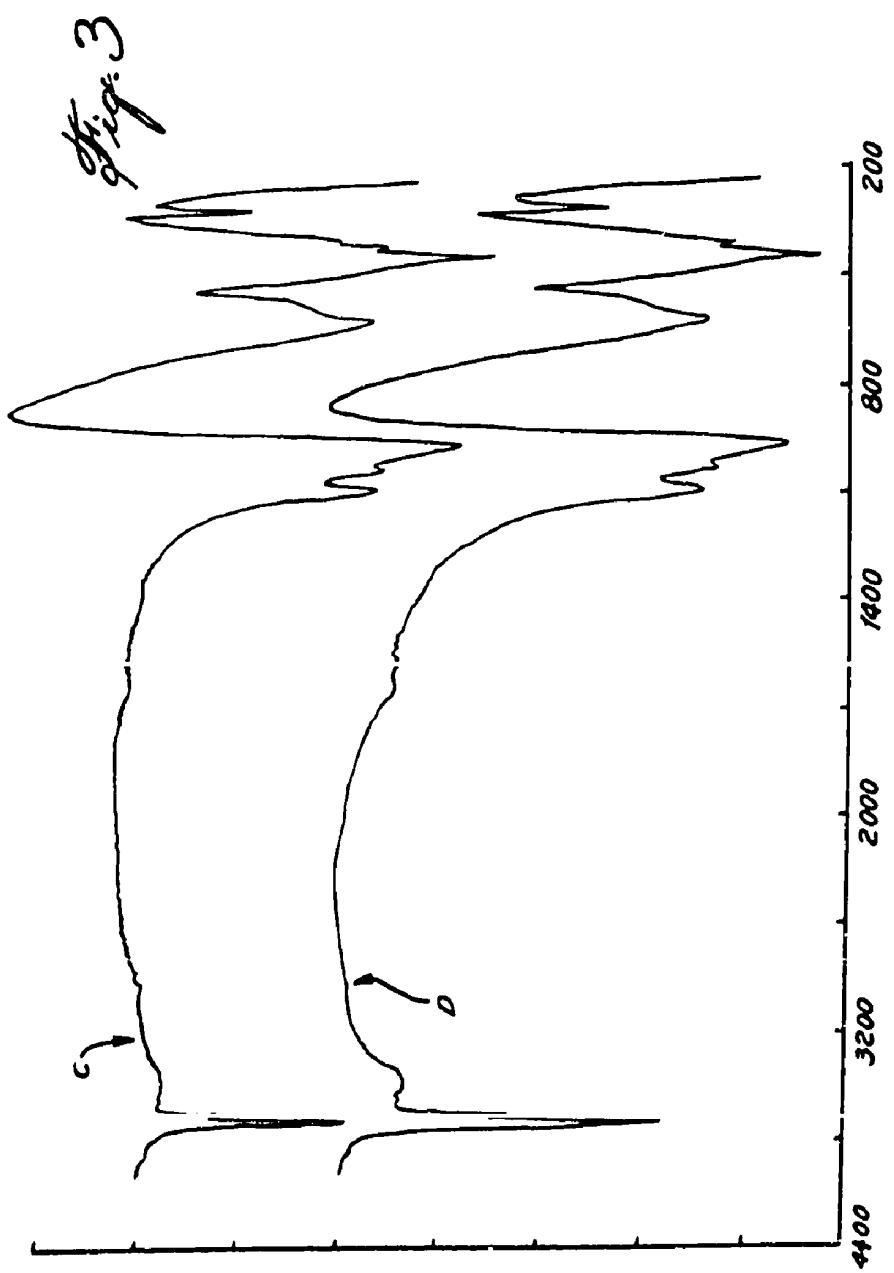
% TRANSMISSION

Bruxelles, le 22 mai 1981
P.Pon. Société Nationale de l'Amianté
P.Pon. CABINET BEDE, R. van Schoonbeek

J. Lemire

0000000

SOCIETE NATIONALE DE L'AMIANTE



% TRANSMITTANCE

Bruxelles, le 22 mai 1981
P.Pon. SOCIETE NATIONALE DE L'AMIANTE
P.Pon. CABINET BEDE, R. van Schoonbeek

J. Henrion