



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64530

C (45) Patentti myönnetty 18.12.1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³ Int.Cl.³ B 27 K 3/52 // A 01 N 55/08,
47/14

(21) Patentihakemus — Patentansökning	783797
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	11.12.78
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	11.12.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	17.06.79
(44) Nähtäväsplanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.08.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	16.12.77
Englanti-England(GB) 52415/77	

- (71) Borax Holdings Limited, Borax House, Carlisle Place, London SW1P 1HT,
Englanti-England(GB)
- (72) Denis Boocock, Cambridge, Barbara Mary Kimber, London, Englanti-England(GB)
- (74) Leitzinger Oy
- (54) Puunsuojaseos ja menetelmä puun suojaamiseksi - Träskyddsmedelsblandning
och förfarande för att skydda trä

Tämän keksinnön kohteena on seos ja sen käyttö, kun käytön tarkoituksena on estää sinistymistä, pintahometta ja lahoa aiheuttavat sienet infektoimasta vastakaadettua tai -sahattua puutavaraa.

Viime aikoina on kiinnitetty paljon huomiota sellaisten uusien yhdisteiden löytämiseksi, joilla voitaisiin suojata puuraaka-ainetta. Sinistymisen torjunnan suhteen puutuoteteollisuus oli aikaisemmin suuresti riippuvainen klooratuista fenoleista. Kloorattuja fenoleja, kuten pentakloorifenolia pidetään nykyään kuitenkin uhkana valmistajille, käyttäjille ja ympäristölle. Natriumpentakloorifenaattia sisältävien laikkujen torjuntaan tarkoitettuja puunsuoja-aineita on jo vedetty pois markkinoilta eräissä maissa, kuten Ruotsissa.

US-patenttijulkaisuissa 2 186 134 ja 2 392 987 kuvataan molemmissa kloorattuja fenolipohjaisia seoksia ja suomalaisessa

patenttijulkaisussa 52010 kuvataan tiofanaatteja sisältäviä seoksia. Kun jo edellä on mainittu nämä yhdisteet ovat ympäristöllisesti haitallisia joten on kauan etsitty niitä korvaavia myrkyttömiä taloudellisesti edullisempia vaihtoehtoja.

Tähän tarkoitukseen on käytetty eräitä muita yhdisteluokkia, esimerkiksi Captafol'ia, N-(1,1,2,2-tetrakloorietyyli)-3a,4,7,7a-tetrahydroftalimidia, ja Benomyyliä, metyyli N-2-(butyylikarbamoyyli)-2-bentsimidatsoli]karbamaattia. Näitä yhdisteitä on jo jonkin aikaa käytetty maanviljelyksessä ja metsänhoidossa, mutta kummankin yhdisteen haittana on, että ne ovat käytännöllisesti katsoen liukenemattomia veteen. Tämä tarkoittaa sitä, että jotta niitä voitaisiin käytännössä käyttää, ne on pystyttävä pitämään suspensiossa.

Tiedetään, että alkalimetalliboraatti jossain määrin estää sinistymän muodostusta, ja että sillä on fungisidisiä ominaisuuksia. USpatenttijulkaisussa 2 392 987 löytyy tästä mainintoja. On myöskin tunnettua, että ditiokarbamaatteja on aikaisemmin laajasti käytetty erilaisten "tautien" tukahduttamiseen, esimerkiksi brittiläisessä patenttijulkaisussa 1 486 174 mainitaan sienten torjuminen mainituilla karbamaateilla. Kuitenkin vaikka mainitussa brittiläisessä patenttijulkaisussa kuvataan ditiokarbamaattien käyttöä yleensä erilaisten tuho-vaikutusten torjumiseen selluloosapitoisessa aineessa niin aineita käytetään kohteissa, jotka edellyttävät kosteuden länsäoloa. Mitään mainintaa ei löydy siitä, että ditiokarbamaatit olisivat käyttökelpoisia puu raaka-aineiden suoja-aineina tai pintahomeen käsittelyyn tai estämiseen.

Oheisen keksinnön tavoitteena on siten tuoda esiin aine, joka suhteellisen toksittomuutensa lisäksi on myös vesiliukoinen ja joka on tehokas ei ainoastaan sinistymiseen vaan myös homesieniä ja lahoa vastaan.

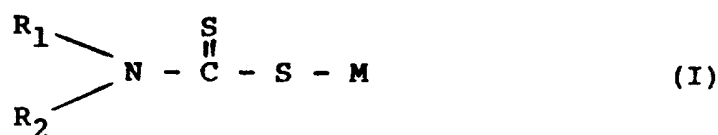
Olemme löytäneet tähän tarkoitukseen seoksen, joka estää tai inhiboi sinistymistä, pintahometta ja lahoa aiheuttavan orga-

nismin infektoimasta puuraaka-aineen, kuten juuri kaadetun tai sahatun puutavaran viherpuun säilytyksen tai kuivattamisen aikana, joka seos sisältää yhtenä aktiivisena ainesosana valinnaisesti substituoitua ditiokarbamaattia.

Kemiallisessa kirjallisuudessa on kuvattu monia ditiokarbamiinihapon suoloja kaupallisina teollisuuden ja maanviljelyksen mikrobiosideina ja nematosideina. Esimerkiksi englantilaiset patenttijulkaisut 1 420 028 ja 1 486 174 kuvaavat ditiokarbamaatteja sisältäviä pestisidiseoksia. Englantilaisen patenttijulkaisun 1 486 174 mukaan pestisidiseos sisältää aktiivista ainetta, joka on ditiokarbamaatin reaktiotuote formaldehydin kanssa. Esimerkki III osoittaa, että seosten tehokkuus on pienempi, kun ditiokarbamaattia ei ole saatettu reagoimaan formaldehydin kanssa. Englantilaisen patenttijulkaisun 1 486 174 mukaisilla seoksilla sanotaan olevan hyvin laajan käyttöalan. Yleisesti ottaen seoksia voidaan käyttää inhiboimaan bakteereiden tai sienten kasvua tai lisääntymistä mikrobiologiselle hajoamiselle alttiissa aineessa kosteuden läsnäollessa, mutta niiden käytöstä puuraaka-aineessa ei ole mitään mainintaa.

Olemme nyttemmin yllättäen löytäneet seoksen, joka tehokkaasti estää tai inhiboi sinistymistä, pintahometta ja lahoa aiheuttavat sienet infektoimasta puuraaka-ainetta, joka seos sisältää aktiivisina ainesosina valinnaisesti substituoitua ditiokarbamaattia ja erästä tiettyä ryhmää alkalista ainetta. Olemme havainneet, että tällä seoksella on synergistinen fungisidinen vaikutus.

Keksinnön mukaiselle seoksella on tunnusomaista se, se sisältää aktiivisina ainesosina alkalimetalliboraattia ja yleiskaavan (I) mukaista ditiokarbamaattia



jossa R_1 ja R_2 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyä tai 1-5 hiiliatomista alkyyliryhmää, ja M on alkalimetalli, ammoniumryhmä tai substituoitu ammoniumryhmä, jossa seoksessa alkalimetalliboraatin ja ditiokarbamaatin paino-osien suhde on 3:1 -1:3, jolloin alkalimetalliboraatti on ilmaistu vedettömänä booraksina.

Oheisen keksinnön mukainen seos on ympäristölle vaarattomampi ja helpommin ja turvallisemmin käsiteltävissä kuin aikaisemmin käytetyt seokset, jotka sisälsivät kloorattuja fenoleja. Keksinnön mukainen seos on vesiliukoinen, ja sen on havaittu tehokkaasti estävän sellaisten sienten kasvua, jotka aiheuttavat kuivaamattomassa puutavarassa löydettävää värjäytymistä ja joita kutsutaan sinistymistä, pintahometta ja puutalahottavina basidiomyseetteinä.

Tarkemmin sanoen olemme havainneet, mistä tässä yhteydessä on esitetty esimerkkejä, että oheisen keksinnön mukainen seos tehokkaasti estää tai ihoi sinistymistä ja lahoa, jota aiheuttavat Cladosporium herbarum, Ceratocystis pilifera, Ceratocystis piceae, Aureobasidium pullulans, Scopularis phlycomyces, Sclerophorna pithyophila ja valkolahottajasientä Phlebia gigantea; homeenkasvua, jota aiheuttavat Trichoderma lignorum, Penicillium spp. (2 lajia), Alternaria sp., Cladosporium sp., Cladosporium sphae sporium, Aspergillus sp.; ja lämmönkestävää homesientä Rhizopus sp., jota esiintyy riisissä.

Seosten on havaittu olevan tehokkaita myös käytännön tilanteissa, joissa samoissa koeolosuhteissa monet erilaiset laikku-, home- ja lahottajasienet olivat voimakkaasti värjänneet käsittelemättömän puutavaran.

Tyypillisiä esimerkkejä alkalimetalliboraateista, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisissa seoksissa, ovat vedetän booraksi, booraksi, booraksipentahydraatti, natriummetaboraatti, natriumpentaboraatti, polybor (tavaramerkki) ja kaliumpentaboraatti.

Tyypillisiä esimerkkejä sopivista, valinnaisesti substituoiduista ditiokarbamaateista ovat natriumdimetyyliiditiokarbamaatti, dime-tyyliammoniumdimetyyliiditiokarbamaatti ja natrium N-etyyliiditiokarbamaatti. Suositeltu ditiokarbamaatti on natriumdimetyyliiditiokarbamaatti.

Keksinnön mukainen seos sisältää edullisesti 0,5 - 2,5 paino-osaa ditiokarbamaattia yhtä paino-osaa kohti alkalimetalliboraattia, joka on ilmaistu vedettömänä booraksina.

Keksinnön mukaisia seoksia laitetaan puutavaran kanssa kosketukseen niin paljon, että se estää sinistymistä, homeita ja puuta lahottavien pasitiomyseettien kasvun. Ne käytetään nestemäiseen kantoaineeseen kuten veteen liuotettuna. Puun käsittelyyn tarkoitettut liuokset sisältävät 0,5 - 5,0 paino/tilavuusprosenttia alkalimetalliboraattia ilmaistuna vedettömänä booraksina. Useimmissa sovellutuksissa liuokset sisältävät 1,0 - 3,0 paino/tilavuusprosenttia ditiokarbamaattia ja 0,5 - 2,0 paino/tilavuusprosenttia vedetön booraksiekvivalenttia. Boraattia voidaan käyttää suurempiakin määriä, mutta tällä ei saavuteta mitään lisäetua sienten kasvun torjunnassa.

Keksinnön mukaiset seokset voidaan valmistaa kuivina formulaatioina tai ne voidaan liuottaa tai dispergoida nestemäiseen kantoaineeseen ja sen jälkeen liuottaa ja/tai laimentaa puun käsittelyyn tarpeelliseen käyttökonsentraatioon.

Kuivaformulaatiot voidaan valmistaa esimerkiksi sekoittamalla keskenään ditiokarbamaatti ja vesivajaa alkalimetalliboraatti, kuten booraksipentahydraatti.

Kuivat formulaatiot voidaan toisessa suoritusmuodossa esivalmistaa sekoittamalla ditiokarbamaattia väkevää vesiliuosta (sisältää noin 40 paino/painoprocenttia ditiokarbamaattia) ja vesivajaata alkalimetalliboraattia, vesivajaata alkalista suolaa ja valinnaisesti neutraalia vesivajaata suolaa, esimerkiksi vedetöntä natrium- tai magnesiumsulfaattia. Ylimääräinen vesi voidaan haihduttaa kuivaamalla kuumalla ilmalla.

Keksinnön erään suoritustavan mukaisesti seos formuloidaan geelinä, jolloin seos sisältää geeliyttämistä aineita, kuten karboksimeetyyliseluloosaa tai sen johdosta, esimerkiksi Staflo'a (tavaramerkki).

Keksinnön mukainen suositeltu geeliseos sisältää natriumdimeetyyli-
tiokarbamaattia, natriummetaboraattia ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Staflo'a
ja vedetöntä natriumsulfiittia.

Alkalisia suoloja voidaan lisätä seosten ainesosina parhaiten sellainen määrä, että puunkäsittelyliuosten pH nousee välille 8 ja 11, parhaiten yli pH-arvon 10. Näillä pH-alueilla liuokset tulevat stabiilimmiksi, sillä olemme havainneet, että pH-arvossa alle 8 voi tapahtua kiteisen aineen saostumista liuoksissa, jotka ovat seisonneet useita päiviä. Sopivia alkalisia suoloja ovat natriumkarbonaatti, trinatriumfosfaatti, etyleenidiamiinitetraetikkahapon tetranatriumsuola ja natriumasettaatti.

Antioksidantteja, esimerkiksi gallushapon estereitä tai vedetöntä natriumsulfiittia tai metabisulfiittia voidaan lisätä seosten ainesosina, koska myös nämä inhiboivat saostumista. Kun antioksidanttia tarvitaan, sitä lisätään välillä 0,01 - 2,0 paino/painoprosenttia seoksesta.

Nestemäiset formulaatit voidaan valmistaa liuottamalla tai dispergoimalla alkalimetalliboraatti tai valinnaaisesti substituoitu di-
tiokarbamaatti nestemäiseen kantoaineeseen, kuten veteen niin, että muodostuu joko väkevä liuos, liete tai tahna, joka myöhemmin laimennetaan tarvittuun käyttökonsentraatioon.

Nestemäisten seosten ainesosina voidaan käyttää alkalisia suoloja, neutraaleja suoloja ja antioksidantteja, kuten kuivissakin formulaatioissa.

Eräissä suoritustavoissa voidaan nestemäisiin formulaatioihin lisätä polyhydroksiyhuistettua boraatin kompleksoimiseksi, jolloin voidaan lisätä liuoksessa stabiilin boraatin konsentraatiota. Tässä sovelluksessa suositeltu polyhydroksiyhdiste on glyseroli.

Keksintöä havainnollistetaan edelleen seuraavien esimerkkien avulla:

Esimerkki 1

Tehtiin seuraavien formulaatioiden mukaiset vesiliuokset:

- A 2 paino/tilavuus-% dimetyyliammoniumdimetyyliditiokarbamaatti, 2 paino/tilavuus-% booraksi.
- B 1 paino/tilavuus-% natriumdimetyyliditiokarbamaatti, 2 paino/tilavuus-% booraksi.
- C 2 paino/tilavuus-% natriumdimetyyliditiokarbamaatti, 2 paino/tilavuus-% booraksi.
- D 2 paino/tilavuus-% dimetyyliammoniumdimetyyliditiokarbamaatti.
- E 2 paino/tilavuus-% natriumdimetyyliditiokarbamaatti.
- F 2 paino/tilavuus-% booraksi.
- G Vesi.

Seuraavien testien avulla määritettiin oheisen keksinnön mukaisten seosten vaikutus sienten kasvuun juuri saaduilla, kuivaamattomilla puunäytteillä.

25 palaa, joiden koko oli noin 30,5 x 10,2 x 2,5 cm ja jotka koostuivat pääasiassa pintapuusta, juuri saadusta, laikuttomasta pohjolanmännystä upotettiin yksitellen 10 sekunniksi kuhunkin testiliuokseen ja annettiin sen jälkeen valua kuivaksi. Kukin näytesarja pinottiin tiiviisti, 5 X 5, ja peitettiin polyetyleenillä. Kahden viikon kuluttua polyetyleenipeite poistettiin. Pinot hajotettiin 6 viikon kuluttua ja arvosteltiin asteikolla 0 - 5, jossa

- 0 = Ei infektoitumista
- 1 = Hyvin vähän
- 2 = Vähän
- 3 = Kohtalaisesti
- 4 = Runsaasti
- 5 = Erittäin runsaasti

Pinot arvosteltiin toisen kerran neljän lisäviikon kuluttua. Arvostelun tulokset on koottu taulukkoon 1.

Näissä testeissä oli kyse sinistymisen, pintahomeen ja lahon estämi-

sestä ankarissa luonnonolosuhteissa. Sinistymistä aiheuttavat homeet ja pintahomeet, joista voitiin varmuudella tunnistaa Penisillium spp, Trichoderma sp. ja Aspergillus niger, infektoivat käsittelemättömät kontrollinäytteet. Myös puuta lahottava basidiomyseetti, Peniophora sp. tunnistettiin.

Taulukko 1

Liuos		Arvostelu									
A	St.	1st	0	0	0	0	0	0	0	0	1
		2nd	0	0	1	0	0	2	2	2	0
	Bas.	1st	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2nd	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B	St.	1st	0	0	0	0	0	0	0	1	0
		2nd	2	2	1	0	0	2	1	1	0
	Bas.	1st	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2nd	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C	St.	1st	0	1	0	0	0	0	0	0	0
		2nd	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Bas.	1st	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2nd	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D	St.	1st	0	0	0	0	1	1	2	4	0
		2nd	2	2	0	0	0	3	3	3	0
	Bas.	1st	1	0	0	0	0	0	2	3	0
		2nd	0	4	3	4	4	0	3	4	4
E	St.	1st	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2nd	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Bas.	1st	0	0	2	2	0	0	0	0	0
		2nd	3	3	3	1	0	0	0	0	0
F	St.	1st	0	0	1	3	3	3	1	1	0
		2nd	0*	0*	0*	0*	0*	4	3	4	2
	Bas.	1st	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2nd	0	0	0	0	0	0	0	0	0
G	St.	1st	4	2	4	5	5	5	5	4	5
		2nd	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Bas.	1st	3	4	3	3	3	3	3	2	2
		2nd	4	4	5	4	0	0	4	3	3

Taulukko 1 (jatk.)

Liuos		Arvostelu										
A	St.	1st	1	1	1	1	0	0	3	0	0	0
		2nd	0	3	0	0	0	2	3	0	0	0
	Bas.	1st	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2nd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B	St.	1st	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0
		2nd	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	Bas.	1st	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2nd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C	St.	1st	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2nd	0	0	0	0	0	1	1	2*	2*	0
	Bas.	1st	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2nd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D	St.	1st	3	0	1	1	0	2	0	1	1	4
		2nd	0	0	3	0	2	1	2	0	3	4
	Bas.	1st	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2nd	4	0	0	1	2	0	0	1	2	0
E	St.	1st	2	3	3	2	0	0	0	0	0	3
		2nd	0	0	0	2	0	0	2	3	0	1
	Bas.	1st	0	1	1	1	1	0	1	1	2	1
		2nd	0	2	1	0	3	3	0	0	2	0
F	St.	1st	1	2	3	2	1	0	4	3	3	3
		2nd	4	0	4	2	3	2	0	0	3	3
	Bas.	1st	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2nd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
G	St.	1st	5	5	5	5	5	4	5	5	5	4
		2nd	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Bas.	1st	2	1	2	2	2	3	3	2	2	0
		2nd	3	0	0	3	3	2	3	0	3	4

Taulukko 1 (jatk.)

Liuos		Arvostelu							Huomautukset
A	St.	1st	0	3	0	1	0	1	Enimmäkseen penicillium lium sp. ei laikkuja
		2nd	0	2	2	0	0	2	
	Bas.	1st	0	0	0	0	0	0	
		2nd	0	0	0	0	0	0	
B	St.	1st	0	0	1	1	0	0	Enimmäkseen hometta vähän sinistäjiä
		2nd	0	0	0	0	0	0	
	Bas.	1st	0	0	0	0	0	0	
		2nd	0	0	0	0	0	0	
C	St.	1st	0	1	1	1	0	0	Home *trichoderma
		2nd	0	0	0	0	0	0	
	Bas.	1st	0	0	0	0	0	0	
		2nd	0	0	0	0	0	0	
D	St.	1st	4	1	1	0	0	0	trichoderma
		2nd	4	3	1	0	0	3	
	Bas.	1st	0	3	3	1	2	0	Basidiomyseettejä rihmas- tona ja ruskeina taskuina
		2nd	0	2	2	0	0	0	
E	St.	1st	2	0	1	2	4	3	
		2nd	0	2	2	3	3	3	
	Bas.	1st	0	0	2	2	0	0	
		2nd	0	0	0	0	0	0	
F	St.	1st	4	2	3	2	0	1	*Enimmäkseen ydinpuuta
		2nd	4	4	3	0	2	0	
	Bas.	1st	0	0	0	0	0	0	
		2nd	0	0	0	0	0	0	
G	St.	1st	5	5	4	5	5	4	
		2nd	5	5	5	5	5	5	
	Bas.	1st	1	1	3	3	3	3	
		2nd	4	4	4	0	3	3	

Huomautuksia taulukkoon 1:

Bast. = Basidiomyseettejä

St. = Sinistäjä ja homesieniä

1st. = 1. arvostelu 6 viikon kuluttua

2nd. = 2. arvostelu 10 viikon kuluttua

Taulukon 1 tulokset osoittavat alkalimetalliboraatin ja ditiokarbamaatin seoksen synergistisen vaikutuksen. Kun käytettiin pelkästään ditiokarbamaatin liuoksia (liuokset D ja E) tulokset osoittavat monissa tapauksissa infektoitumista, joka vaihtelee hyvin vähäisestä erittäin runsaaseen. Kuitenkin, kun käytettiin ditiokarbamaatin seoksia alkalimetalliboraatin kanssa (liuokset A, B ja C) vain muutamissa tapauksissa esiintyi infektoitumista. Basidiomyseetti-infektion erikoistapauksessa tulokset osoittivat, että missään näytteissä ei infektoitumista tapahtunut, edes silloin, kun suoritettiin toinen arvostelu 4 vikkoa ensimmäisen jälkeen.

Seuraavassa on esitetty lisäesimerkkejä sopivista fungisidista seoksista, joilla estetään sinistymistä, homeita ja lahoa kuivaamattomassa puutavarassa. Kaikki komponentit on ilmoitettu paino-osina.

Esimerkki 2

Natriumdimetyyliiditiokarbamaatti (40 p/p-% vedessä)	61,8
Natriummetaboraatti ($\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	37,7
Stafla (tavaramerkki)	1,25
Natriumsulfiitti, vedetön	1,25

Esimerkki 3

Natriummetaboraattioktahydraatti	11,6
Glyseroli	7,7
40 p/p-% natriumdimetyyliiditiokarbamaatti	20,0

Esimerkki 4

Natriummetaboraattioktahydraatti	15,0
40 p/p-% natriumdimetyyliiditiokarbamaatti	37,5
Vesi	50,0

Esimerkki 5

NEOBOR (tavaramerkki) (booraksipentahydraatti)	50,0
Natriumaimetyyliiditiokarbamaattidihydraatti	50,0

Esimerkki 6

Booraksi (hienojakoinen jauhe)	20,0
Natriumaimetyyliiditiokarbamaattidihydraatti	20,0
Vedetön natriumkarbonaatti	10,0
Vesi	8,0

Esimerkki 7

Seuraavat laboratoriokokeet suoritettiin esimerkin 2 mukaisella seoksella sinistymistä, lahoa ja homeenkasvua vastaan mäntypuulla (*Pinus silvestris*, L.).

Kokeet suoritettiin juuri sahatuilla pohjolanmäntykiekoilla (*pinus silvestris* L.). Periaatteessa noudatettiin Swedish Wood Preservation Committee'n raportissa n:o 75 kuvattua menetelmää. Menetelmässä käsitellään kiekot testisienen itiösuspensiolla ja kiekot upotetaan seosten eriväkevyisiin vesiliuoksiin tai vesi-seoksiin. Kokeessa käytettiin vertailuna natriumpentakloorifenaattia.

Siirrostamisen ja kyllästysainekäsittelyn jälkeen kiekot laitettiin kosteuskammioon ympäröivään huoneen lämpötilaan (tavallisesti 20 - 22°C). Kiekot tutkittiin kerran viikossa 3 viikon aikana. Sienten kasvu arvioitiin kullakin kiekolla asteikolla 0 - 2, jossa 2 tarkoittaa sienen kasvua tai värjäytymistä yli koko kiekon. Sen jälkeen lasketaan jokaisesta sarjasta keskimääräinen indeksi. Tämä indeksi on ilmoitettu oheisissa taulukoissa.

Kokeet suoritettiin kolmessa erillisessä osassa.

A. Sinistytminen ja laho. Kiekot siirrostettiin neljän sinistäjäsenen (*Cladosporium herbarum*, *Ceratocystis piliifera*, *Aureobasidium pullulans*, *Scopularia phycomyces*) ja vaikkolahosienen *Phelbia gigantea* seoksella.

B. Homeenkasvu. Kiekot siirrostettiin kuuden homesienen seoksella - Trichoderma lignorum, Penicillium spp. (2 lajia), Alternaria sp., Cladosporium sp., Cladosporium sphaerosporium.

C. Lämmönkestävä home. Kiekot siirrostettiin lämmönkestävällä home-sienellä Rhizopus sp. ja inkuboitiin 4 päivää +40°C:ssa. Kiekot tutkittiin päivittäin.

Saadut tulokset on koottu seuraaviin taulukoihin 2 - 4.

Taulukko 2

Seoksen testaus sinistymistä ja lahoa vastaan.

Käsittely	Väk. %	Sinistymisen ja lahon kehittyminen eri inkubaatioaikojen jälkeen	
		1, viikko Sinistyminen	Laho
Kontrolli	0	2,0	0
Na-Pcp*	1,0	0,3	0
	1,5	0,2	0
	2,0	0	0
	2,5	0	0
Esimerkin 2 seos	2,0	0	0
	4,0	0	0
	8,0	0	0
	12,0	0	0
	15,0	0	0
	20,0	0	0
Kontrolli	0	2	0

Taulukko 2 (jatk.)

Seoksen testaus sinitymistä ja lahoa vastaan.

Sinistymisen ja lanon kehittyminen eri inkubaatioaikojen jälkeen			
2 viikkoa		3 viikkoa	
Sinistyminen	Laho	Sinistyminen	Laho
2,0	1,2	2,0	1,7
0,8	0	0,8	0
0,7	0	0,5	0
0,2	0	0,3	0
0	0	0,5	0
1) 0,8	0	1) 1,0	0
1) 0,3	0	1) 0,2	0
2) 0,2	0	1) 0,2	0
0	0	1) 0	0
0	0	1) 0	0
0	0	1) 0	0
2	1,0	2	1,0

1) Vähäistä homeinfektiota

2) Yksi kiekoista homeiden infektoima

* Natriumpentakloorifenaatti, vertailun vuoksi

Taulukko 3

Seosten testaus homesieniä vastaan.

Käsittely	Väk.	Homesienten kehittyminen eri inkubaatioaikojen jälkeen		
	%	1 viikko	2 viikkoa	3 viikkoa
Kontrolli	0	1,7	2,0	2,0
Na-Pcp*	1,0	0,5	2) 1,0	1,0
	1,5	1) 0	2) 0,7	1,0
	2,0	1) 0	2) 0,2	0,7
	2,5	0	1) 2) 0	0,8
	3,0	0	1) 0,2	1,0
Esimerkin 2 seos	2,0	1,3	1,7	1,5
	4,0	0,7	1,2	1,2
	8,0	1) 0	1) 0,2	0,5
	12,0	0,2	1) 0,2	3) 0,7
	15,0	1) 0	1) 0,2	3) 0,8
	20,0	1) 0	1) 0,2	3) 0,8
Kontrolli	0	2,0	2,0	2,0

1) Niukkaa kasvua kambiaalisella alueella

2) Trichoderma

3) Kasvua, pääasiassa kambiaalisella alueella

* Natriumpentakloorifenaatti, vertailun vuoksi

Taulukko 4

Seoksen testaus Rhizopus sp. vastaan.

Käsittely	Väk.	<u>Rhizopus mycelium</u> -rihmaston kehittyminen eri inkubaatioaikojen jälkeen			
	%	1 päivä	2 päivää	3 päivää	4 päivää
Kontrolli	0	2,0	2,0	2,0	2,0
Na-Pcp*	1,0	0,2	1,2	1,0	1,3
	1,5	0	0,8	1,0	1,2
	2,0	0	0,7	0,8	0,8
	2,5	0	0,5	0,7	0,8
	3,0	0	0	0	0
Esimerkin 2 seos	2,0	0	1) 0,5	1,0	1,3
	4,0	0	2) 0	1) 0,3	0,8
	8,0	0	0	0	0
	12,0	0	0	0	0
	16,0	3) 0	3) 0	3) 0	3) 0
	20,0	3) 0	3) 0	3) 0	3) 0
Kontrolli	0	2,0	2,0	2,0	2,0

1) Kasvua kambiaalisella alueella

2) Niukkaa kasvua kambiaalisella alueella

3) Eräät kiekot värjäntyivät ruskeaksi (ei mikrobeista johtuvaa)

* Natriumpentakloorifenaatti, vertailun vuoksi

Taulukoissa 2 - 4 esitetyt tulokset osoittavat, että keksinnön mukaisen seoksen vaikutus valitulla konsentraatiovälillä oli erittäin hyvä sinistymistä ja Phlebia gigantea'n kehittymistä vastaan. Jälkimmäisen sienen kasvu estyi täydellisesti kaikissa testatuissa konsentraatioissa ja mitään sinistymistä ei kehittynyt yli 8 %.

Keksinnön mukaisella seoksella on myös natriumpentakloorifenaattiin verrattavissa oleva vaikutus homesieniä vastaan. Homesienen kasvu pieneni merkittävästi yli 4 % konsentraatiossa.

Keksinnön mukaisella seoksella oli lisäksi yllättävän hyvä vaikutus lämmönkestävää Rhizopus sp. homeetta vastaan. Tämän sienen on osoitettu kestävän hyvin monia kemikaaleja.

Esimerkki 8

Suomessa suoritettiin kenttäkoe esimerkin 2 seoksella eri konsentraatioissa käyttämällä vertailuna natriumpetankloorifenaattia. Juuri kaaetusta, sahatusta puusta (*Pinus silvestris*) tehdyt laudat käsiteltiin seoksella ja tarkistettiin 8 viikon kuluttua. Tarkastuksessa arvioitiin kukin lauta seuraavalla asteikolla 0 - 4:

Pisteluku

- | | |
|---|---|
| 0 | Puhdas |
| 1 | Muutamia pieniä täpliä |
| 2 | Hieman sinistynyt tai lahonnut |
| 3 | Kohtalaisesti sinistynyt tai lahonnut |
| 4 | Voimakkaasti sinistynyt tai lahonnut (yli puolet laudan pinta-alasta sinistynyt). |

Tarkastuksen tulokset on annettu seuraavassa taulukossa 5. Taulukossa on annettu eriasteisesti vioittuneiden lautojen määrä. Myös sinistäjähhomeiden ja lahon vioittamien lautojen prosentuaalinen määrä on annettu. Keskimääräinen vioittumisindeksi on laskettu testiryhmän yksittäisten lautojen pistelukujen keskiarvona. Vertailuna käytettiin kaupallista natriumpentakloorifenaattia (Na-PCP) säilytysainetta. Kontrollilauuat olivat käsittelemättömiä.

64530

Taulukko 5

Seos	Lautoja (yhteensä) kpl		Puhtaita kpl	Eri asteisesti vioittuneita lautoja, kpl			
				1	2	3	4
Esimerkin 2 seos	4%	100	95	4	1	0	0
	8%	99	94	5	0	0	0
	12%	100	98	2	0	0	0
Na-PCP	1%	100	97	3	0	0	0
	2%	100	0	0	0	0	0
Kontrolli (käsitte- lemätön)		96	22	19	22	6	27

Seos	Vioittumistyyppi, %			Keskimääräinen vioittumisindeksi	
	Sini	Home	Laho		
Esimerkin					
2 seos	4%	20	80	0	0,06
	8%	20	100	0	0,05
	12%	50	50	0	0,02
Na-PCP	1%	100	0	0	0,03
	2%	0	0	0	0
Kontrolli (käsitte- lemätön)		99	55	47	1,97

Esimerkki 9

Englannissa suoritettiin toinen esimerkissä 8 kuvattu kenttäkoe, jossa käytettiin seoksia, jotka sisälsivät eri suhteissa natriumdimetyyliitiokarbamaattia (SDD) ja booraksia. Tuloksia verrattiin natriumpentakloorifenaatin (NaPCP) eri konsentraatioihin. Kokeessa käytettiin seuraavaa arvosteluasteikkoa:

Arvosteluasteikko

- 0 = Ei lainkaan
- 1 = Mitätön
- 2 = Ilmeinen
- 3 = Huomattava
- 4 = Voimkas
- 5 = Erittäin voimakas

Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 6.

Taulukko 6SDD 0,5% + 2% booraksi

Rimattu:	0 0 0 0 1	0 0 0 1 1	2 2 1 0 0
Pinottu tiiviisti:	3 3 3 3 0	2 1 1 1 1	3 3 3 2 1

SDD 1% + 2% booraksi

Rimattu:	0 0 0 0 0	2 2 2 0 0	0 0 0 0 0
Pinottu tiiviisti:	1 1 1 0 0	1 1 0 0 0	1 0 0 0 0

SDD 2% + 2% booraksi

Rimattu:	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0
Pinottu tiiviisti:	2 1 0 0 0	2 0 0 0 0	1 0 0 0 0

Huom. Ei basidiomyseettejä missään käsittelyssä

Kontrollit

Rimattu:	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5
Pinottu tiiviisti:	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5

Huom. + melko paljon basidiomyseettejä kaikissa kontrolleissa

SDD 0,5 + 2% booraksi

Rimattu:	0 0 0 3 1	0 0 0 0 3	0 2 2 1 0
Pinottu tiiviisti:	4 4 4 3 3	1 4 2 4 3	2 4 3 3 1

SDD 1% + 2% booraksi

Rimattu:	2 2 0 0 0	0 0 0 0 0	3 1 0 0 0
Pinottu tiiviisti:	2 1 1 0 0	1 0 0 0 0	1 0 0 0 0

SDD 2% + 2% booraksi

Rimattu:	0 0 0 0 0	1 0 0 0 0	0 0 0 0 0
Pinottu tiiviisti:	1 1 0 0 0	2 2 1 0 0	2 2 0 0 0

Huom. ei basidiomyseettejä missään käsittelyissä

Kontrollit

Rimattu:	4 5 5 5 5	4 4 5 5 5	5 5 5 5 5
Pinottu tiiviisti:	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5

Huom. + melko paljon basidiomyseettejä kaikissa kontrolleissa

Taulukko 6 (jatk.)SDD 0,5% + 2% booraksi

Rimattu:	1 1 1 1 0	1 1 0 0 0	2 2 2 1 0	1 1 0 0 0
Pinottu tiiviisti:	0 0 3 1 3	1 1 1 3 1	4 2 0 3 1	3 4 2 0 1

SDD 1% + 2% booraksi

Rimattu:	2 0 0 0 0	2 2 0 0 0	2 2 0 0 0	1 1 1 0 0
Pinottu tiiviisti:	1 1 0 0 0	1 3 2 3 1	3 3 3 2 1	3 3 2 2 1

SDD 2% + 2% booraksi

Rimattu:	1 1 0 0 0	1 0 0 0 0	0 0 0 0 1	0 0 0 0 0
Pinottu tiiviisti:	2 2 0 0 0	1 0 0 0 0	1 1 0 0 0	0 0 0 0 0

Huom. Ei basidiomyseettejä missään käsittelyissä

Kontrollit

Rimattu:	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5
Pinottu tiiviisti:	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5	5 5 5 5 5

Huom. + melko paljon basidiomyseettejä kaikissa kontrolleissa

NaPCP 0,5%

Rimattu:	1 1 0 0 0	1 1 0 0 0	1 1 1 0 0
Pinottu tiiviisti:	2 2 3 3 3	3 3 2 2 1	2 2 3 3 1

NaPCP 1%

Rimattu:	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0
Pinottu tiiviisti:	1 1 1 0 0	1 1 0 0 0	1 1 1 0 0

NaPCP 2%

Rimattu:	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0
Pinottu tiiviisti:	0 0 0 0 0	1 0 0 0 0	0 0 0 0 0

Taulukko 6 (jatk.)NaPCP 0,5%

Rimattu:	1 1 1 1 1	1 1 1 2 1	1 1 0 0 0
Pinottu tiiviisti:	2 2 2 3 3	2 3 4 3 2	1 4 3 3 2

NaPCP 1%

Rimattu:	0 0 0 0 0	1 1 0 0 0	2 0 0 0 0
Pinottu tiiviisti:	1 1 0 0 0	1 1 2 0 0	2 1 0 0 0

NaPCP 2 %

Rimattu:	0 0 0 0 0	1 1 0 0 0	1 1 1 0 0
Pinottu tiiviisti:	1 1 0 0 0	2 0 0 0 0	3 0 0 0 0

NaPCP 0,5%

Rimattu:	1 1 2 1 1	1 2 2 0 0	2 2 2 2 2	3 2 2 1 0
Pinottu tiiviisti:	3 3 1 3 3	2 3 2 3 3	2 1 3 3 1	2 2 1 1 1

NaPCP 1%

Rimattu:	1 1 1 0 0	2 0 0 0 0	0 0 0 0 0	2 1 1 0 0
Pinottu tiiviisti:	2 2 1 0 0	2 2 1 0 0	2 3 2 0 0	1 1 2 0 0

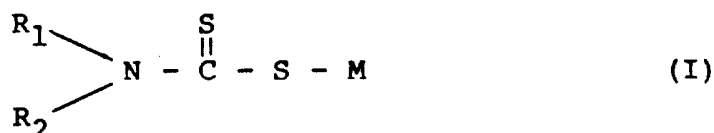
NaPCP 2 %

Rimattu:	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0
Pinottu tiiviisti:	0 0 0 0 0	2 1 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0

Esimerkit 7, 8 ja 9 osoittavat, että oheisen keksinnön mukaista seosta voidaan menestyksellisesti verrata tunnettuun puunsuoja-aineeseen, natriumpetankloorifenaattiin, ja että sillä on se tärkeä etu tähän tunnettuun suoja-aineeseen verrattuna, että tämän keksinnön mukainen seos on paljon vaarattomampi sekä ihmiselle että ympäristölle.

Patenttivaatimukset

1. Puunsuoja-aineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää aktiivisina ainesosina alkalimetalliboraattia ja yleiskaavan (I) mukaista ditiokarbamaattia



jossa R_1 ja R_2 ovat samoja tai erilaisia ja tarkoittavat vetyä tai 1-5 hiiliatomista alkyyliryhmää, ja M on alkalimetalli, ammoniumryhmä tai substituoitu ammoniumryhmä, jossa seoksessa alkalimetalliboraatin ja ditiokarbamaatin paino-osien suhde on 3:1 - 1:3, jolloin alkalimetalliboraatti on ilmaistu vedettömänä booraksina.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puunsuoja-aineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,5 - 2,5 paino-osaa ditiokarbamaattia yhtä paino-osaa kohti alkalimetalliboraattia, joka on ilmaisu vedettömänä booraksina.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen puunsuoja-aineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää antioksidanttia.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen puunsuoja-aineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää alkalista suolaa.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen puunsuoja-aineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää geelilytymisainetta.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen puunsuoja-aineseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää natriumdimetyyliditiokarbamaattia, natriummetaboraattia, vedetöntä natriumsulfiittia ja geelilyttämisaineena karboksimeetyyliselluloosan johdosta.

7. Menetelmä estää tai inhiboida sinistymistä, pintahometta ja lahoa aineuttavat fungit infektoimasta puuraaka-ainetta, t u n n e t t u

siitä, että puuraaka-aine saatetaan kosketukseen puunsuoja-aineseoksen kanssa, joka sisältää aktiivisina ainesosina alkalimetalliboraattia ja yleiskaavan (I) mukaista ditiokarbamaattia



jossa R_1 ja R_2 ovat samanlaisia tai erilaisia ja tarkoittavat vetyä tai 1-5 hiiliatomista alkyyliryhmää, ja M on alkalimetalli, ammoniumryhmä tai substituoitu ammoniumryhmä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä estää tai inhiboida puuraaka-ainetta infektoitumasta, t u n n e t t u siitä, että puuraaka-aine saatetaan kosketukseen jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukaisen seoksen kanssa.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen menetelmä estää tai inhiboida puuraaka-aine infektoitumasta, t u n n e t t u siitä, että seos on liuoksena tai geelinä ja sen pH on välillä 8 ja 11.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 7 - 9 mukainen menetelmä estää tai inhiboida puuraaka-aine infektoitumasta, t u n n e t t u siitä, että seos on liuoksena tai geelinä, joka sisältää 0,5 - 5,0 paino/tilavuus-% ditiokarbamaattia ja 0,25 - 2,5 paino/tilavuus-% alkalimetalliboraattia ilmaistuna vedettömänä booraksina.

Patentkrav

1. Träskyddsmedelsblandning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den som aktiva partiklar innehåller alkalimetallborat och ditiokarbamat med den allmänna formeln (I)



där R_1 och R_2 är likadana eller olika och avser väte eller en alkylgrupp med 1-5 kolatomer, och M är en alkalimetall, en ammoniumgrupp eller en substituerad ammoniumgrupp, i vilken blandning förhållandet mellan alkalimetallboratets och ditiokarbamatets viktandelar är 3:1 - 1:3, varvid alkalimetallboratet angivits som vattenfri borax.

2. Träskyddsmedelsblandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,5 - 2,5 viktdelar ditiokarbamat per en viktdel alkalimetallborat angivet som vattenfri borax.

3. Träskyddsmedelsblandning enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller antioxidant.

4. Träskyddsmedelsblandning enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller alkaliskt salt.

5. Träskyddsmedelsblandning enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller gelbildningsmedel.

6. Träskyddsmedelsblandning enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller natriumdimetylditiokarbamat, natriummetaborat, vattenfri natriumsulfit och som gelbildningsmedel ett derivat av karboximetylcellulosa.

7. Förfarande för att hindra eller inhibera av blånande, ytmögel och röta förorsakande fungi från att infektera träråämne, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller

n e t e c k n a t därav, att träråämnet bringas i beröring med en träskyddsmedelsblandning, som innehåller som aktiva beståndsdelar alkalimetallborat och ditiokarbamat med den allmänna formeln (I)



där R_1 och R_2 är likadana eller olika och avser väte eller en alkylgrupp med 1-5 kolatomer, och M är en alkalimetall, en ammoniumgrupp eller en substituerad ammoniumgrupp.

8. Förfarande för att hindra eller inhibera infektering av träråämne enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att träråämnet bringas i beröring med en blandning enligt något av patentkraven 1 - 6.

9. Förfarande för att hindra eller inhibera infektering av träråämne enligt patentkravet 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att blandningen används som en lösning eller gel och dess pH ligger emellan 8 och 11.

10. Förfarande för att hindra eller inhibera infektering av träråämne enligt något av patentkraven 7-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att blandningen är en lösning eller gel, som innehåller 0,5 - 5,0 vikt/volym-% ditiokarbamat och 0,25 - 2,5 vikt/volym-% alkalimetallborat angivet som vattenfri borax.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 52 010 (A 01 N 9/12).
Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 486 174 (A 01 N 9/12). USA(US) 2 186 134
(134-78.6), 2 392 987 (167-38.7), 3 312 725 (260-429.7).