

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 870272 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **870272**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B27K 3/52
A01N 59/20**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **29.08.1985**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.01.1987**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.01.1987**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **29.08.1985 PCT/US1985/001640**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

22.05.1985 US 736783

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Osmose Wood Preserving, Inc., 980 Ellicott Street, Buffalo New York, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Leach, Robert M., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Ziobro, Richard J., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Seos ja menetelmä puun ja muiden selluloosapohjaisten tuotteiden suoja amiseksi.

Blandning och förfarande för skydd av trä och andra på cellulosa baserade produkter.

Seos ja menetelmä puun ja muiden selluloosapohjaisten tuotteiden suojaamiseksi

Tämä keksintö koskee seosta ja menetelmää puun ja muiden selluloosapohjaisten materiaalien, kuten paperin, lastulevyn, tekstiilien, köysien jne. suojaamiseksi hajottavia organismeja vastaan, jotka aiheuttavat mätänemistä ja lahoamista, nimittäin sieniä ja hyönteisiä vastaan. Tarkemmin sanoen tämä keksintö koskee organometallista suoja-aineseosta, jolla on hyönteisiä ja sieniä tappavia ominaisuuksia, tiettyjen määritettyjen dikarboksylihappojen tai mono-, di- tai trikarboksyylihydroksihappojen metalliammoniumkompleksiyhdisteen vesiliuoksen muodossa.

Metalliyhdisteet ovat pitkään olleet tunnettuja sieniä tappavista ominaisuuksistaan. Kuparisulfaattia suositeltiin käytettäväksi puunsuojaukseen jo vuonna 1767 ja Margary patentoi sen tähän tarkoitukseen Englannissa vuonna 1937. Käyttöön otostaan alkaen 1800-luvun alusta kuparisulfaatti on näytellyt huomattavaa osaa puunsuojausteollisuudessa. Kuparisulfaatin käytöllä puunsuoja-aineena on kuitenkin kaksi päähaittaa. Ensinnäkin kuparisulfaatti ei kiinnity pysyvästi puuhun ja on tämän vuoksi altis uuttumiselle. Toiseksi kupari yksin ei ole tehokas suoja-aine kaikkia puuta tuhoavia organismien muotoja vastaan.

1940-luvun alussa kehiteltiin vesisekoitteisten suoja-aineiden uusi sukupolvi, jolla oli erinomainen uuttumisen vastustuskyky. Nämä uudet suoja-ainesysteemit perustuivat kupariin ynnä kromin ja/tai arseenin lisäykseen. Nämä suoja-ainesysteemit tunnetaan kromipitoisena kupariarsenaattina (CCA) tai ammoniakkipitoisena kupariarsenaattina (ACA). Nämä systeemit ovat tehokkaita suoja-aineita ja ne ovat vallitsevia vesisekoitteisia systeemejä, joita käytetään nykyään puunsuojausteollisuudessa.

Metallisuolojen ja orgaanisten happojen käyttö puunsuoja-aineina on tunnettu 1900-luvun alusta lähtien. 1940-luvun puolivälin kreosoottipulan aikana nafteenisten happojen seoksia, jotka olivat peräisin maaöljyn sivutuotteista, yhdistettiin metallisuoloihin yhdisteiden sarjan muodostamiseksi puunsuojausta varten. Eräs näistä yhdisteistä oli kuparisulfaatti. Kuparinaftenaatti muodostettiin kuparisuolojen reaktiolla orgaanisten happojen ryhmän kanssa, joka tunnetaan syklopentaanikarboksyylimahapon nimellä. Kuparinaftenaatti on öljysekoitteinen suoja-ainesysteemi ja vaikka se on tehokas suoja-aine, sillä on voimakas haju ja johtuen sen vahamaisesta luonteesta tällä suoja-aineella käsiteltyä puuta on vaikea maalata.

Muita sieniä tappavia vesisekoitteisia suoja-ainesysteemejä, jotka perustuvat metallisuoloihin ja rasvahappoihin, on kehitetty sen jälkeen. US-patentissa 4 061 500 kuvataan puunsuoja-ainetta, joka on tehokas sinistymistä vastaan ja joka sisältää 6-11 hiiliatomin rasvahappoa, boorihappoa ja alkaliyhdistettä stökiömetrisen ylimäärän rasvahappoihin verrattuna. Kuparisuolojen liittämistä suoraketjuisiin rasvahappoihin ja 6-12 hiiliatomia molekyylissä sisältäviin rasva-alkoholeihin kuvataan US-patentissa 4 001 400. Siinä on kuparia, sinkkiä, nikeliä, kadmiumia ja kobolttia yhdistetään ammoniakkipitoiseen rasvahapposuolaan vesisekoitteisen suoja-ainesysteemin aikaansaamiseksi, jonka väitetään olevan tehokas sieni-itiöitä ja sinistymistä vastaan.

Menetelmää homogeenisen nestemäisen seoksen valmistamiseksi, joka sisältää yhden tai useamman 1-4 hiiliatomia sisältävän monokarboksyylimahapon kuprammoniumkompleksia, kuvataan US-patentissa 4 175 090. Näitä erikoisseoksia käytetään sieniä tappavina aineina puun maalauspinnojen ja kankaiden käsitteilyyn ja myös leväkasvun estoon. US-patentissa 4 220 661 kuvataan suoja-aineseosta, joka on hyödyllinen itiöiden, bakteerien ja sienten kasvun estämiseen, joka seos koostuu sellai-

sen kompleksien suolan vesiliuoksesta, jonka ovat muodostaneet ioni, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat NH_4^+ ja ryhmän I tai II metallin ionit, ja yksi tai useampia karboksyylihappo, joka on valittu 2-8 hiiliatomia sisältävistä tyydytetyistä ja tyydyttämättömistä alifaattisista monokarboksyylihapoista.

US-patentissa 4 193 993 selostetaan menetelmää sieniiä tappavan suoja-aineen vesiliuoksen valmistamiseksi, joka koostuu suojaavan metallin, 6-20 hiiliatomia sisältävän haaraketjuisen karboksyylihapon tai dipenteenimonokarboksyylihapon tai dipenteeni-dikarboksyylihapon ja ammoniakin ja/tai ammoniumyhdisteen muodostamasta yhdisteestä. Samoin USpatentissa 4 380 561 kuvataan suoja-ainesysteemiä, joka koostuu 6-20 hiiliatomia sisältävistä haaraketjuisista alifaattisista karboksyylihapoista tai niiden alkali- tai ammoniumsuoloista. Tämä seos on erityisen sopiva puun lyhytaikaiseen suojaukseen sinistymää ja itiösieniä vastaan, muttei hyönteisten vaikutusta vastaan.

Jo pitkään on ollut toivottavaa valmistaa puutuotteita, jotka ovat yleisesti esteettisesti hyväksyttäviä ja kuitenkin suojattu puuta tuhoavilta vaikutuksilta. Suojattu puu on toivottua kodeissa ja sitä käytetään ulkolaudoitus-, aitaus- ja kaiteaineteollisuudessa. Valitettavasti monet yllä kuvatuista rasvahapposuoja-aineliuoksista ovat tehokkaita vain sienien ja bakteerien vaikutusta vastaan ja suojaavat vain vähän puuta hyönteisten ja erityisesti termiittien vaikutukselta. Näin ollen nyt on havaittu, että vaihtamalla aikaisemmin käytettyjen suoja-aineseosten orgaaninen happoaineosa normaalista rasvahaposta dikarboksyylihapoksi tai mono-, di- tai trikarboksyylihydroksihapoksi, saatu suoja-aine on tehokas sekä sienien että hyönteisten vaikutusta vastaan.

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan seos, joka sopii käytettäväksi puunsuoja-aineena ja joka kykenee estämään

sienien lahottamisen ja/tai hyönteisten aiheuttaman puun tai muiden selluloosapohjaisten materiaalien hajoamisen.

Muuna tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan puunsuoja-aineseos, jolla on sieniä ja hyönteisiä tappavia ominaisuuksia ja joka on erityisen tehokas sellaisia hyönteisiä, kuten termiittejä vastaan.

Vielä muuna tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä puun ja muiden selluloosapohjaisten materiaalien käsittelemiseksi, jossa menetelmässä saatetaan nämä materiaalit kosketukseen tämän keksinnön vesiliuoksen kanssa.

Jotta määrätty kemikaalisysteemi olisi tehokas pitkäaikainen puunsuoja-aine, sen on täytettävä seuraavat kriteerit:

- 1) ainakin yhden komponenteista on oltava tehokas biosidi puun hajoamista aiheuttavia organismeja, kuten bakteereja, sieniä ja hyönteisiä vastaan,
- 2) suoja-ainekomponenttien on kyettävä helposti läpäisemään puuta,
- 3) komponenttien on kiinnityttävä pysyvästi puuhun.

On myös toivottavaa, että raaka-aineet ovat helposti saatavissa ja, ettei niiden hinta ole esteenä kaupalliselle käytölle. On toivottavaa, että suoja-aine on veteen perustuva systeemi, koska vettä on helposti saatavissa ja se on halpa laimennin. Saatujen käsiteltyjen puutuotteiden tulee olla myös helposti maalattavissa, eivätkä ne saa aiheuttaa potentiaalista palovaaraa, kuten jotkut öljysekoitteiset systeemit.

Näin ollen tämä keksintö kohdistuu vesipitoiseen suoja-aineseokseen, jolla käsitellään selluloosapohjaisia tuotteita, kuten puuta näiden tuotteiden hajoamisen estämiseksi, jota aiheuttavat tunnetut lahoamista aiheuttavat organismit ja hyönteiset, joka seos sisältää:

- a) suojaavan määrän suojaavan metallin tai metalliyhdisteen tai niiden seosten seosta, joka metalli on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kupari, koboltti, kadmium, nikkeli ja sinkki;
- b) samoin suojaavan määrän orgaanista happoa, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 2-10 hiiliatomia sisältävät alifaattiset dikarboksyylihapot, 2-6 hiiliatomia sisältävät alifaattiset mono-, di- tai trikarboksyylihydroksihapot ja näiden happojen ja/tai niiden suolojen seos; ja
- c) ammoniakkia ja/tai ammoniumyhdistettä, kuten ammoniumkarbonaattia, ammoniumhydroksidia, ammoniumbikarbonaattia, ammoniumsulfaattia tai niiden seoksia, riittävän määrän yllä olevan kohdan (a) seoksen liuottamiseksi ja yllä olevan kohdan (b) orgaanisen hapon neutraloimiseksi.

Kun selluloosaa tai selluloosan sivutuotteita, kuten puuta käsitellään yllä mainitulla vesipitoisella suoja-aineseoksella esim. kastamalla, liuottamalla, ruiskuttamalla, sivelemällä, kyllästämällä jne., käsitelty materiaali tulee tehokkaasti suojatuksi sekä sienten että hyönteisten vaikutusta vastaan.

Tässä systeemissä käytettäväksi sopivia suoja-ainemateriaaleja ovat kupari, koboltti, kadmium, nikkeli tai sinkki. Kupari on edullisin metalli ja sitä voidaan lisätä systeemiin suolana, kuten kuparioksidina, kuparikarbonaattina, kuparisulfaattina, kuparihydroksidina tai kuparimetallina edellyttäen, että sopivaa hapetusainetta, kuten ilmaa, vetyperoksidia tai typpiä on läsnä. Kun käytetään kobolttia, kadmiumia, nikkeliä tai sinkkiä, niitä voidaan lisätä systeemiin metalliyhdisteenä tai metallisuolana, kuten metallioksidina, metallihydroksidina, metallikarbonaattina jne. tai itse metallina edellyttäen, että sopivaa hapetusainetta on läsnä. Nämä metalliyhdisteet ovat normaalisti liukenemattomia veteen ja voidaan tehdä liukeneviksi ammoniakkin ja/tai ammoniakkia sisältävien yhdisteiden läsnäollessa.

Määrättyyn alustaan levitetyn käsittelyliuoksen määrä ja väkevyys riippuvat monista tekijöistä, kuten alustan luonteesta (puulaji), sen loppukäytöstä, sen maantieteellisestä sijainnista, levitysmenetelmästä ja estettävän vaikutuksen luonteesta. Suoja-ainetta levitetään tavallisesti alustalle riittävä määrä halutun suojaavan loppupisteen tuottamiseksi ja näin ollen todelliset määrät voivat vaihdella suuresti. Yleensä tehokas suojaava käsittelyliuos sisältää n. 0,1-15 % suojaavaa metallisuolaa riippuen valitun suolan vahvuudesta. Yleisemmin tämä alue vaihtelee välillä 0,5 - n. 10 % lasketuna suojaavan metallisuolan pitoisuudesta. Valmistettaessa näitä liuoksia levitettäväksi alustalle väkevoity varastoliuos valmistetaan ensin tai saadaan kaupallisena valmisteena ja laimennetaan tämän jälkeen lopulliseksi käyttöliuokseksi, jolla on haluttu väkevyys.

Haluttu suoja-aineen jäämätaso riippuu niinikään useista tekijöistä, kuten levitysmenetelmästä, maantieteellisestä sijainnista, puulajista jne. Yleensä on kuitenkin suositeltavaa, että jäämä pidetään välillä n. 1,60-112,14 kg suoja-ainesuoloina m^3 kohti puuta (kg/m^3). Edullisesti tämä alue on välillä n. 1,60-80,10 kg/m^3 ja edullisemmin välillä n. 40,01-40,05 kg/m^3 .

Orgaanisen hapon suhde tässä prosessissa käytettyyn suojaainemetalliyhdisteeseen riippuu yleensä yksinkertaisesta stökiometriasta, ts. on yksi ekvivalentti metallia yhtä ekvivalenttia kohti happoa. On edullista käyttää riittävää määrää reagoimaan stökiometrisesti dikarboksyylihapon tai mono-, di- tai trikarboksyylihapon kanssa. Kuitenkin riippuen halutusta suojaavasta vaikutuksesta, orgaanisen hapon ja metallin määrää voidaan vaihdella niin, että orgaanisen hapon ja metallin välinen moolisuhde on välillä n. 0,1-4,0 edullisimman moolisuhteen ollessa välillä n. 0,2-1,5.

Esimerkkejä tässä suoja-ainesysteemissä käytettäväksi sopivista alifaattisista dikarboksyylihapoista ovat oksaalihappo, malonihappo, meripihkahappo, glutaarihappo, adipiinihappo, pimeliinihappo, korkkihappo, atselaiinihappo ja sebasiinihappo. Alifaattiset dikarboksyylihapot, jotka sisältävät 2-10 hiiliatomia molekyyliä kohti, ovat edullisia liukoisuusseikkoihin perustuen. Vielä edullisempia happoja ovat ne, jotka sisältävät 2-4 hiiliatomia molekyyliä kohti. Haaraketjuisten dikarboksyylihappojen ei katsota olevan sopivia käytettäväksi tämän prosessin toteutuksessa, koska on esitetty teoria, että tällaisilla yhdisteillä ei ole riittävästi liikkuvuutta, jotta se sallisi hyvän tunkeutuvuuden puuhun. On havaittu, että vain suojaketjuisilla dikarboksyylihapoilla yhdistettynä metallisuoja-aineisiin on sekä sieniä että hyönteisiä tappavia ominaisuuksia.

Esimerkkejä sopivista mono-, di- tai trikarboksyylihydroksiapoista ovat glykolihappo, maitohappo, alfa-hydroksibutyryihappo, glyseriinihappo, omenahappo, viinihappo, mesoviinihappo ja sitruunahappo. On edullista käyttää alifaattista mono-, di- tai trikarboksyylihydroksiappoa, joka sisältää 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti.

Kahden tai useamman orgaanisen hapon ja/tai näiden happojen suolojen yhdistelmiä voidaan käyttää toteutettaessa tätä keksintöä ja on hyväksyttävää käyttää mitä tahansa kaupallisesti saatavaa tuotetta. Näiden happojen isomeerien seokset ovat myös käyttökelpoisia tämän keksinnön suojapiirin puitteissa.

Ammoniakin ja/tai ammoniakin ja hiilidioksidin läsnäolo tässä systeemissä on välttämätöntä tarkoituksessa tehdä metalliyhdisteet liukoisiksi ja/tai neutraloida orgaaninen happo. Ammoniakki voidaan lisätä systeemiin ammoniakkina tai ammoniumsuolana, kuten ammoniumhydroksidina, ammoniumkarbonaattina, ammoniumbikarbonaattina ja/tai jonakin tällaisen suolan ja ammoniakin yhdistelmänä. On toivottavaa, että ammoniumhydrok-

sidia ($30 \% \text{NH}_3$) on vähintään 1,75 kertaa kuparin painomäärä metallina ilmoitettuna ja että ammoniumyhdisteitä, kuten ammoniumkarbonaattia ja/tai ammoniumbikarbonaattia, mikäli niitä vaaditaan, on vähintään 0,50 kertaa kuparin painomäärä metallina ilmoitettuna. Nämä suhteet voivat vaihdella, mutta ammoniakkia on oltava läsnä tarpeeksi metallin kompleksoimiseksi täysin ja orgaanisen hapon neutraloimiseksi täydellisesti niin, että orgaaninen happo tehdään riittävän liukoiseksi. Lisäksi on toivottava, että systeemissä oleva ammoniakkimäärä on suurempi kuin mitä vaaditaan metallin kompleksoimiseen ja hapon neutralointiin suoja-aineen konsentraatin ja käsittelyliuoksen stabiilisuuden varmistamiseksi. Liuoksen pH-arvon tulee edullisesti olla välillä n. 9-12 ja edullisemmin välillä 10,5-11,5. Alle n. 9,0 olevilla pH-arvoilla suoja-ainekonsentraatti ja käsittelyliuos voivat muuttua epästabiileiksi ja saostua liuoksesta varastoinnin aikana tai käsittelyprosessin aikana.

Suoja-aine voidaan valmistaa sekoittamalla ensin orgaaninen happo veteen ja antamalla liukenemisen tapahtua siinä määrin kuin se on mahdollista hapon luontaisen liukoisuuden perusteella. Metallia tai metalliyhdiste lisätään sitten tähän liuokseen ja sen annetaan reagoida. Reaktio voi kestää muutamia minuutteja tai useita tunteja riippuen orgaanisen hapon reaktiivisuudesta. Ammoniakki- ja/tai ammoniumyhdisteet lisätään sitten sen tuotteen liuottamiseksi, joka saadaan metallin ja orgaanisen hapon välisestä reaktiosta.

On myös luvallista sekoittaa ensin suojaava metalliyhdiste ammoniakin ja/tai ammoniumyhdisteen vesiliuokseen. Orgaaninen happo voidaan sitten lisätä liuokseen milloin tahansa ennen käsittelyä. Vaihtoehtoisesti ammoniakki ja/tai ammoniumyhdisteet voidaan aluksi lisätä orgaaniseen happoon. Tämän jälkeen tämä liuos sekoitetaan suojaavaan metalliin.

Muuna vaihtoehtona on myös mahdollista sekoittaa suojaava metalli (tai metalliyhdisteet), orgaaninen happo ja ammoniakki ja/tai ammoniumyhdisteet yhtenä toimenpiteenä. Vielä muu vaihtoehtoinen valmistusmenetelmä sallisi ammoniumkarbonaatin ja/tai ammoniumbikarbonaatin korvaamisen hiilidioksilla missä tahansa yllä kuvatuista valmistusmenettelyistä. Kuitenkin jokin minimimäärä ammoniakkia vaadittaisiin edelleen vaaditun liukoisuuden takaamiseksi.

Suoja-aineliuos voidaan muodostaa laajalla lämpötila-alueella, vaikka edullinen lämpötila on välillä n. $15-30^{\circ}\text{C}$. Rajoittavia tekijöitä sopivan lämpötilan valinnassa ovat suoja-aineen jähmettymispiste ja haihtumisesta johtuva ammoniakkihäviö korkeissa lämpötiloissa. Tätä ammoniakkihäviötä voidaan säätää pitämällä systeemiä sopivassa paineessa.

Käsittelyliuos voidaan levittää puuhun kastamalla, liuottamalla, ruiskuttamalla, sivelemällä tai millä tahansa muulla hyvin tunnetulla tavalla. Alipaine- ja/tai painetekniikkaa voidaan myös käyttää puun kyllästämiseen tämän keksinnön mukaisesti mukaan luettuna sekä "tyhjän solun" prosessi että "täyden solun" prosessi, jotka ovat alaan perehtyneiden hyvin tuntemia.

"Täyden solun" tai Bethell-prosessia käytetään ratapölkkyjen ja laivapuutavaran kreosoottikyllästyksessä ja se on normaali menetelmä, minkä tahansa puutavaralajin käsittelyssä vesisekoitteisilla suoja-aineilla ja sitä voidaan käyttää tämän keksinnön käsittelyliuoksen yhteydessä. Se on ollut jatkuvas-
sa käytössä vuodesta 1838 ja siinä saatetaan puutavara ensin sylinterissä jopa 94,8 kPa:n alipaineeseen 1/2-1 tunniksi ja täytetään sen jälkeen sylinteri käsittelyliuoksella ja kohdistetaan siihen 1241,4-1379,0 kPa:n paine, kunnes vaadittu määrä käsittelyliuosta on imeytetty puutavaraan. Sylinteri tyhjennetään sitten käsittelyliuoksesta ja käsitelty puutavara saatetaan valinnaisesti lyhyeen loppualipaineeseen puuta-

varan pinnan puhdistamiseksi. On tavallista lämmittää käsittelyliuosta koko käsittelyn ajan esim. 65-93^oC:n lämpötilaan, koska tunkeuminen on parempaa kuumassa. Kuten kaikissa paineprosesseissa, painejakso on selvästi tärkein tekijä, joka vaikuttaa kyllästyksen määrään ja syvyyteen. Käytännön paineen suuruus ja kesto aika hallitsevat käsittelyliuoksen absorboitumista puuhun. Painejakson alkuvaiheissa puuhun tapahtuva absorboituminen on melko epätasaista, mutta sen jälkeen se vähitellen hidastuu, kunnes absorboituminen on liian hidasta, jotta sitä olisi helppo havaita. Kun tämä piste on saavutettu, puutavaraa sanotaan käsitellyn hylkimiseen saakka. Absorptionopeus vaihtelee suuresti eri lajeilla ja sellaiset puulajit kuin pyökki tai Korsikan mänty kyllästyvät muutamassa minuutissa, kun taas muut, kuten Douglas-kuusi, lehtikuusi tai tammen sydänpuu eivät tule täysin läpäistyiksi edes usean päivän aikana paineen alaisena.

"Tyhjän solun" käsittely, jossa käytetään alussa ilmanpainetta, tunnetaan myös Rueping-prosessina ja se on standardimenetelmä puhelinpylväiden kreosoottikäsittelyssä. Sitä käytetään myös katupölkyille, aitoihin ja rakennuspuutavaralle ja sitä voidaan käyttää tämän keksinnön käsittelyliuoksen yhteydessä. Käsittelyohjelmien tavoitteena on saada aikaan minkä tahansa läsnä olevan pintapuun täydellinen läpäisy. Rueping-käsittely pantiin alulle noin vuonna 1912 ja se eroaa täyden kammion menetelmästä siinä, että puutavara saatetaan aluksi paineilman alaiseksi alipaineen sijasta. Sylinteri täytetään sitten käsittelyliuoksella samalla, kun ylläpidetään tätä painetta ja painetta nostetaan hydraulisella pumpulla, kunnes haluttu määrä käsittelyliuosta on imeytetty puutavaraan. Tämän jälkeen paine vapautetaan ja puun sisään puristetun ilman annetaan poistua ja näin tehtäessä se ajaa pois ylimääräisen nesteen jättäen solun seinämät käsittelyliuoksen peittämiksi. Tämä käsittelymenetelmä sallii puutavaran syvän kyllästyksen ilman voimakasta absorboitumista. Puussa alunperin olevan ilman puristus toimii ottaen talteen pienen määrän imeytettyä

käsittelyliuosta, kun paine vapautetaan. Pitkää loppualipainetta käytetään myös auttamaan tässä.

Ennen puutavaran kyllästämisä millään puunkäsittelyliuoksella, on olennaista ilmakeivata sitä ensin, kunnes ainakin kaikki vapaa vesi on poistettu solutiloista. Tämä ilmakeivausvaihe edustaa n. 25-30 %:n kosteuspitoisuutta vaihdellen hieman eri lajeilla. Tähän on kaksi erittäin hyvää syytä: ensinnäkään ei ole mahdollista ruiskuttaa toista nestettä puuhun, joka sisältää paljon vettä ja toiseksi halkeamat, joita kehittyy puutavaran myöhemmän kuivauksen tuloksena, paljastaisivat lähes varmasti käsittelemätöntä puuta. On myös toivottavaa suorittaa kaikki puutavaran katkaisu, työstö ja poraus jo ennen käsittelyn suorittamista, koska kaikki nämä toimenpiteet, jos ne suoritetaan käsittelyn jälkeen, paljastaisivat käsittelemätöntä puuta. Kun näitä toimenpiteitä ei voida tehdä ennen kuin käsittelyn jälkeen, kaikelle paljastuneelle käsittelemättömälle puulle on annettava runsas käsittelyliuoksen leviäminen ja käsiteltävä reiät edullisesti paineistetulla pultinreikäkäsittelyaineella.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tarkemmin tätä keksintöä.

Esimerkki 1

Valmistettiin suoja-aineliuos liuottamalla 87 g sitruunahappoa 500 g:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 100 g emäksistä kuparikarbonaattia ja sen annettiin reagoida, kunnes CO_2 :n kehittyminen oli mennyt loppuun. Tämän reaktion päätyttyä 446 g 30 %:sta ammoniumhydroksidia lisättiin tuotteen tekemiseksi liukoiseksi. Tuloksena olevan liuoksen pH oli 12,6 ja se laimennettiin 1,5 %:n väkevyyteen ja sitä käytettiin eteläisen keltamännyn keppien (3,2 x 38,1 x 254,0 mm) käsittelyyn tyhjän solun prosessilla, jossa puu saatettiin alttiiksi käsittelyliuokselle ja systeemi paineistettiin 30 minuutiksi 758,5 kPa:n paineeseen. Saadut kepit ilmakeivattiin ja niiden havaittiin vastustavan sienien ja hyönteisten vaikutusta.

Esimerkki 2

Valmistettiin suoja-aineliuos liuottamalla 114 g oksaalihippoa 500 g:aan vettä. Oksaalihippon liuotuksen jälkeen lisättiin 100 g emäksistä kuparikarbonaattia. Liuos kuumennettiin sitten 49^oC:een kuparikarbonaatin täydellisen reaktion varmistamiseksi oksaalihippon kanssa. Reaktion päätyttyä lisättiin 446 g 30 %:sta ammoniumhydroksidia tuotteen tekemiseksi liukoiseksi. Saadun liuoksen pH oli 11,8 ja se laimennettiin sitten 2 %:seksi käyttöliuokseksi ja sitä käytettiin eteläisen keltamännyn keppien (3,2 x 38,1 x 25,4 mm) käsittelyyn käyttäen täyden solun prosessia, jossa puu asetettiin aluksi 101,6 kPa:n alipaineeseen 30 minuutiksi, minkä jälkeen lisättiin käsittelyliuosta. Systemi paineistettiin sitten 30 minuutiksi 758,5 kPa:n paineeseen. Saadut kepit ilmakeivattiin ja niiden havaittiin vastustavan sienien ja hyönteisten vaikutusta.

Esimerkki 3

Valmistettiin suoja-aineliuos liuottamalla 45 g viinihappoa 150 g:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 38 g Cu(OH)₂, minkä jälkeen lisättiin 37 g ammoniumkarbonaattia ja 75 g 30 %:sta ammoniumhydroksidia. Liuoksen pH oli 11,5 ja se laimennettiin sitten 1 1/2 %:n väkevyyteen ja sitä käytettiin eteläisen keltamännyn keppien käsittelyyn täyden solun prosessilla. Käsitellyn puun havaittiin vastustavan sienien ja hyönteisten vaikutusta.

Esimerkki 4

Seokseen, jossa oli 150 g vettä ja 150 g 30 %:sta ammoniumhydroksidia, lisättiin 30 g emäksistä kuparikarbonaattia. Liuosta sekoitettiin, kunnes kuparikarbonaatti liukeni, jolloin lisättiin 44 g adipiinihappoa ja sekoitettiin, kunnes se liukeni. Saadun liuoksen pH oli 11,1 ja se laimennettiin 2,0 %:n väkevyyteen ja sitä käytettiin eteläisen keltamännyn keppi-

pien käsittelyyn täyden solun prosessilla. Saadut kepit ilma-kuivattiin ja niiden havaittiin vastustavan hajoamista ja hyönteisten vaikutusta.

Esimerkki 5

Valmistettiin liuos lisäämällä 61 g kuparimetallia 150 g:aan vettä, joka sisälsi 100 g 30 %:sta ammoniumhydroksidia ja 70 g ammoniumbikarbonaattia. Seosta sekoitettiin ja ilmastettiin, kunnes kaikki kuparimetalli liukeni. Valmistettiin toinen liuos lisäämällä 31 g malonihappoa 100 g:aan vettä. Toinen liuos sekoitettiin ensimmäiseen ja saatu tuote laimennettiin vedellä 2,5 %:iin. Tämän liuoksen pH oli 11,2 ja sitä käytettiin eteläisen keltamännyn keppien käsittelyyn täyden solun prosessilla. Kepit ilmakeivattiin sitten ja niiden havaittiin vastustavan hajoamista ja hyönteisten vaikutusta.

Esimerkki 6

500 g:aan vettä, joka sisälsi 450 g 30 %:sta ammoniumhydroksidia, lisättiin 132 g emäksistä kuparikarbonaattia. Kuparikarbonaatin liuettua lisättiin 59 g sitruunahappoa liuokseen. Tuotetta sekoitettiin, kunnes saatiin kirkas liuos. Tämän liuoksen pH oli 11,2 ja se laimennettiin vedellä 1,5 %:n väkyyteen ja sitä käytettiin Douglas-kuusikeppien käsittelyyn täyden solun prosessilla. Kepit uunikuivattiin sitten ja niiden havaittiin vastustavan hajoamista ja hyönteisten vaikutusta.

Esimerkki 7

Valmistettiin liuos liuottamalla 75 g oksaalihappoa 250 g:aan vettä. Tähän liuokseen lisättiin 75 g sinkkikarbonaattia. Tämän seoksen annettiin reagoida, kunnes CO_2 :n kehittyminen oli päättynyt. Reaktion päätyttyä lisättiin 200 g 30 %:sta ammoniumhydroksidia tuotteen tekemiseksi liukoiseksi. Tämän liuoksen pH oli 12,1 ja se laimennettiin sitten 2,0 %:iin ja sitä käytettiin eteläisen kultamännyn keppien käsittelyyn tyhjän solun prosessilla. Saadut kepit ilmakeivattiin ja niiden havaittiin vastustavan sienien ja hyönteisten vaikutusta.

Esimerkki 8

Valmistettiin suoja-aineliuos liuottamalla 54 g natriumoksa-laattia 150 g:aan vettä. Toinen liuos valmistettiin lisää-mällä 100 g kuparisulfaattipentahydraattia 150 g:aan vettä, joka sisälsi 42 g 30 %:sta ammoniumhydroksidia ja 29 g ammo-niumbikarbonaattia. Molemmat liuokset sekoitettiin yhteen ja saadun tuotteen pH oli 10,8 ja se laimennettiin vedellä 1,5 %:n väkevyyteen. Tätä liuosta käytettiin eteläisen keltamän-nyn käsittelyyn täyden solun prosessilla. Saadut kepit ilma-kuivattiin sitten ja niiden havaittiin vastustavan hajoamista ja hyönteisten vaikutusta.

Esimerkki 9

Valmistetaan suoja-aineliuos liuottamalla 696 g sitruunahap-poa 1000 g:aan vettä. Tähän liuokseen lisätään 100 g emäksis-tä kuparikarbonaattia ja sen annetaan reagoida, kunnes CO_2 :n kehittyminen on päättynyt. Tämän reaktion päätyttyä 900 g 30 %:sta ammoniumhydroksidia lisätään tuotteen tekemi-seksi liukoiseksi. Saatu liuos, jonka pH on 11,5, laimenne-taan 0,2 %:n väkevyyteen ja sitä käytetään eteläisen kelta-männyn keppien käsittelyyn täyden solun prosessilla. Saadut kepit ilmakuivataan, niihin jäänyt suoja-ainesuolan määrä on $1,60 \text{ kg/m}^3$ ja ne vastustavat sienien ja hyönteisten vaiku-tusta.

Esimerkki 10

Valmistetaan suoja-aineliuos liuottamalla 11,4 g oksaalihap-poa 500 g:aan vettä. Oksaalihapon liuettua 100 g emäksistä kuparikarbonaattia lisätään liuokseen. Liuos lämmitetään sit-ten 50°C :een kuparikarbonaatin täydellisen reaktion varmis-tamiseksi oksaalihapon kanssa. Reaktion päätyttyä lisätään 446 g 30 %:sta ammoniumhydroksidia tuotteen tekemiseksi liu-koiseksi. Saatu liuos, jonka pH on 10,9, laimennetaan sitten 6 %:seksi käyttöliuokseksi ja sitä käytetään Douglas-kuusen

keppien käsittelyyn käyttäen täyden solun prosessia. Saadut kepit ilmakeivataan, niihin jäänyt suoja-aineen määrä on $19,2 \text{ kg/m}^3$ ja ne vastustavat sienien ja hyönteisten vaikutusta.

Esimerkki 11

Valmistetaan suoja-aineliuos liuottamalla 135 g viinihappoa 500 g:aan vettä. Tähän liuokseen lisätään 38 g kuparihydroksidia, minkä jälkeen lisätään 50 g ammoniumkarbonaattia ja 100 g 30 %:sta ammoniumhydroksidia. Saatu liuos, jonka pH on 11,1, laimennetaan sitten 0,7 %:n väkevyyteen vedellä ja käytetään eteläisen keltamännyn keppien käsittelyyn täyden solun prosessilla. Saatuihin keppeihin jäänyt suoja-aineen määrä on $4,0 \text{ kg/m}^3$ ja ne vastustavat sienien ja hyönteisten vaikutusta.

Esimerkki 12

Valmistetaan suoja-aineliuos liuottamalla 40 g sitruunahappoa 100 g:aan vettä. Tähän liuokseen lisätään 100 g emäksistä kuparikarbonaattia ja sen annetaan reagoida, kunnes CO_2 :n kehittyminen on päättynyt. Tämän reaktion päätyttyä 450 g 30 %:sta ammoniumhydroksidia lisätään tuotteen tekemiseksi liukoiseksi. Saatu liuos, jonka pH on 11,6, laimennetaan 15 %:n väkevyyteen ja sitä käytetään eteläisen keltamännyn keppien käsittelyyn täyden solun prosessilla. Saadut kepit ilmakeivataan, ne sisältävät 112 kg/m^3 suoja-ainesuolaa ja ne vastustavat sienien ja hyönteisten vaikutusta.

Esimerkki 13

Hyötykeppien testitulokset

Eteläisen keltamännyn pintapuukeppejä (38,1 x 3,2 x 254,0 mm) kyllästettiin useilla suoja-aineliuoksilla käyttäen täyden solun prosessia. Koekepit suojattiin kuparinaftenaatilla, kuparisitraatilla ja kuparioksalaatilla kolmella eri jäämätasolla (pitoisuudella) mitattuna yksiköissä kilogrammaa kuutiometriä kohti (kg/m^3). Kymmentä keppiä käsiteltiin kullakin suoja-aineella jokaisella jäämääravolla, mikä merkitsi yh-

teensä 90 käsiteltyä keppiä. Kymmentä käsitlemätöntä keppiä käytettiin tarkistuksena. Koealue sijoitettiin Floridan ympäristöön, joka aikaansai kiihdytetyt olosuhteet. Keppejä poistettiin maasta 12 kuukauden välein suorituskyvyn määrittämiseksi. Jopa pienemmillä jäämäärvoilla tämän keksinnön mukainen suoja-ainesysteemi suoriutui melko hyvin 36 kuukauden altistusajan.

Hajoamisen ja hyönteisten vaikutuksen arviointiin käytetty luokittelusysteemi on seuraava: 10 - pilaantumaton, 9 - lievä vaikutus, 7 - kohtalainen vaikutus, 4 - voimakas vaikutus, 0 - epäonnistuminen.

Kuten taulukossa I esitetyistä koetuloksista voidaan nähdä, kuparisitraatti ja kuparioksalaatti suoriutuivat hyvin 36 kuukauden altistuksesta samoin kuin kuparinaftenaatti, joka on hyvin tunnettu öljysekoitteinen suoja-aine. Käsitlemättömillä tarkistusnäytteillä esiintyi kohtalaisesta voimakkaaseen vaikutus 12 kuukauden altistuksen jälkeen ja termiittien vaikutuksesta johtuva täydellinen hajoaminen 24 kuukauden altistuksen jälkeen.

Lisäksi erilaisia tunnettuja lisäaineita voidaan yhdistää tämän keksinnön mukaisesti kokoonpantuihin suoja-aineseoksiin vaikuttamatta oleellisesti tämän keksinnön suojauskykyyn. Esimerkiksi muita suoja-aineyhdisteitä, kuten arseenia sisältäviä voidaan lisätä tähän seokseen. Värjäysaineita, vahoja, hartseja, vesiliuoksia, erilaisia emulsioita ja muita aineosia voidaan lisätä kyseiseen seokseen, kun tällaiset lisäominaisuudet ovat toivottavia.

Suuri valikoima puulajeja voidaan suojata tämän keksinnön mukaisesti lehti- ja/tai havupuut mukaanluettuna. Monia muita selluloosapohjaisten materiaalien tyyppejä, kuten paperia, lastulevyä, tekstiilejä, köyttä ja muita tällaisia hyvin tunnettuja selluloosasivutuotteita voidaan myös käsitellä tällä suoja-aineseoksella edellyttäen, että materiaali kykenee kes-
tämään käsittelyprosessin.

Lisäksi tämän keksinnön mukaisesti valmistettuja vesiliuoksia voidaan myös käyttää elävien kasvien ja siementen käsittelyyn sienien ja/tai hyönteisten aiheuttaman tuhon estämiseksi. Tässä tarkoituksessa käsittelyliuos levitettäisiin todennäköisemmin ruiskuttamalla, mutta nämä liuokset voidaan levittää millä tahansa menetelmällä, jota yleisesti käytetään tunnettujen hyönteismyrkkujen levittämiseen kasveihin tai maanviljelyssatoihin.

On täysin ymmärrettävää, että edellä olevien esimerkkien on tarkoitettu olevan pelkästään kuvaavia eikä niiden ole katsottava tai tulkittava olevan tätä keksintöä rajoittavia lukuunottamatta sitä, mitä liitteenä olevissa patenttivaatimuksissa on esitetty ja määritelty.

Patenttivaatimukset

1. Vesipitoinen suoja-aineseos selluloosapohjaisten tuotteiden käsittelemiseksi puu mukaanluettuna näiden tuotteiden suojaamiseksi hyönteisten vaikutukselta sienien vaikutuksen lisäksi, **tunnettu** siitä, että se sisältää:

a) suojaavan metallin tai metalliyhdisteen tai niiden seoksen kokoonpanoa, joka metalli on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kupari, koboltti, kadmium, nikkeli ja sinkki, suojaavan määrän;

b) suojaavan määrän orgaanista happoa, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat suoraketjuiset alifaattiset dikarboksyylihapot, jotka sisältävät 2-10 hiiliatomia molekyyliä kohti, alifaattiset monokarboksyylihydroksihapot, jotka sisältävät 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti, alifaattiset dikarboksyylihydroksihapot, jotka sisältävät 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti, alifaattiset trikarboksyylihydroksihapot, jotka sisältävät 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti, sanottujen orgaanisten happojen ja/tai sanottujen orgaanisten happojen suolojen seos; ja

c) ammoniakkia sisältävää yhdistettä, joka kykenee aikaansaamaan riittävästi ammoniakkia sanotun seoksen kohdassa (a) yllä tekemiseksi liukoiseksi ja kohdassa (b) yllä esitetyn orgaanisen hapon neutraloimiseksi, jolloin orgaanisen hapon ja metallin välinen moolisuhde on välillä n. 0,1-4,0 riippuen halutusta suojaavasta vaikutuksesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo on alifaattinen dikarboksyylihappo, joka sisältää 2-4 hiiliatomia molekyyliä kohti.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo on alifaattinen monokarboksyylihydroksihappo, joka sisältää 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti.

4. Patenttivaatimuksen 1 seos, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo on alifaattinen dikarboksyylihydroksihappo, joka sisältää 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo on alifaattinen trikarboksyylihydroksihappo, joka sisältää 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo on oksaalihappo.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo on sitruunahappo.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että ammoniakkia sisältävä yhdiste on ammoniakki.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että ammoniakkia sisältävä yhdiste on ammoniumsuola.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että ammoniakkia sisältävä yhdiste on valittu ryhmästä, johon kuuluvat ammoniakki, ammoniumkarbonaatti, ammoniumbikarbonaatti ja ammoniumsulfaatti.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että ammoniakkiyhdiste on ammoniakin ja ammoniumsuolan seos.
12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että ammoniumyhdiste on ammoniakin ja ammoniumsuolan seos, joka suola on valittu ryhmästä, johon kuuluvat ammoniumkarbonaatti ja ammoniumbikarbonaatti.
13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että suojaava metalli on kupari.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että sanottu suoja-aineseos sisältää painoprosenteissa seuraavia aineosia: sitruunahappoa n. 11,0, kuparia n. 7,0, ammoniakkia n. 16,3, hiilidioksidia n. 2,5 ja vettä jopa n. 63,2.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että sanottu suoja-aineseos sisältää painoprosenteissa seuraavia aineosia: oksaalihappoa n. 13,9, kuparia n. 6,7, ammoniakkia n. 15,8, hiilidioksidia n. 2,4 ja vettä jopa n. 61,2.

16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että sanottu hapon ja metallin välinen moolisuhde on välillä 0,2-1,5.

17. Menetelmä selluloosapohjaisten tuotteiden käsittelemiseksi puu mukaanluettuna näiden tuotteiden suojaamiseksi hyönteisten vaikutukselta sienien vaikutuksen lisäksi, **tunnettu** siitä, että ko. menetelmässä saatetaan sanotut tuotteet kosketukseen suoja-aineen vesiliuoksen kanssa, joka sisältää

a) suojaavan metallin tai metalliyhdisteen tai niiden seoksen kokoonpanoa, joka metalli on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kupari, koboltti, kadmium, nikkeli ja sinkki, suojaavan määrän;

b) suojaavan määrän orgaanista happoa, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat suoraketjuiset alifaattiset dikarboksylihapot, jotka sisältävät 2-10 hiiliatomia molekyyliä kohti, alifaattiset monokarboksylihydroksihapot, jotka sisältävät 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti, alifaattiset dikarboksylihydroksihapot, jotka sisältävät 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti, alifaattiset trikarboksylihydroksihapot, jotka sisältävät 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti, sanottujen orgaanisten happojen ja/tai sanottujen orgaanisten happojen suolojen seos; ja

c) ammoniakkia sisältävää yhdistettä, joka kykenee aikaansaamaan riittävästi ammoniakkia sanotun seoksen kohdassa (a) yl-

lä tekemiseksi liukoiseksi ja kohdassa (b) yllä esitetyn orgaanisen hapon neutraloimiseksi, jolloin orgaanisen hapon ja metallin välinen moolisuhde on välillä n. 0,1-4,0 riippuen halutusta suojaavasta vaikutuksesta.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo on alifaattinen dikarboksyylihappo, joka sisältää 2-4 hiiliatomia molekyyliä kohti.

19. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo on alifaattinen monokarboksyylihydroksihappo, joka sisältää 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti.

20. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo on alifaattinen dikarboksyylihydroksihappo, joka sisältää 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti.

21. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo on alifaattinen trikarboksyylihydroksihappo, joka sisältää 2-6 hiiliatomia molekyyliä kohti.

22. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo on oksaalihappo.

23. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että orgaaninen happo on sitruunahappo.

24. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ammoniakkia sisältävä yhdiste on ammoniakki.

25. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ammoniakkia sisältävä yhdiste on ammoniumsuola.

26. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ammoniakkia sisältävä yhdiste on valittu ryhmästä, johon kuuluvat ammoniakki, ammoniumkarbonaatti, ammoniumbikarbonaatti ja ammoniumsulfaatti.

27. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ammoniakkiyhdiste on ammoniakin ja ammoniumsuolan seos.

28. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ammoniumyhdiste on ammoniakin ja ammoniumsuolan seos, joka suola on valittu ryhmästä, johon kuuluvat ammoniumkarbonaatti ja ammoniumbikarbonaatti.

29. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että suojaava metalli on kupari.

30. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sanotulla vesiliuoksella on painoprosenteissa seuraava koostumus: sitruunahappoa n. 11,0 %, kuparia n. 7,0 %, ammoniakkia n. 16,3 %, hiilidioksidia n. 2,5 % ja vettä jopa n. 63,2 %.

31. Patenttivaatimuksen 30 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sanottu liuos laimennetaan edelleen lopulliseksi käsittelyliuokseksi, jossa kuparinitraatin väkevyys on välillä n. 0,1-15 painoprosenttia.

32. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sanotulla vesiliuoksella on painoprosenteissa seuraava koostumus: oksaalihappoa n. 13,9 %, kuparia n. 6,7 %, ammoniakkia n. 15,8 %, hiilidioksia n. 2,4 % ja vettä jopa n. 61,2 %.

33. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sanottu vesiliuos laimennetaan edelleen lopulliseksi käsittelyliuokseksi, jossa kuparioksalaatin väkevyys on välillä n. 0,1-5 painoprosenttia.

34. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sanottu hapon ja metallin välinen moolisuhde on välillä 0,2-1,5.