

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) FI 870832 A7

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **870832**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B27K 3/50
B27K 3/52**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **26.02.1987**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.02.1987**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **28.08.1987**

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

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

27.02.1986 SE 8600888

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Häger, Bror Olof, Forsetevägen 5 S-182 63 Djursholm, Sverige, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Häger, Bror, Sweden, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Puun konservointiaine.

Konserveringsmedel för trä.

suojausaine
Puun/konservointiaine

Esillä oleva keksintö kohdistuu puun ja muiden FI-hake-
tuksessa 67806 *kuulutus-*
muksessa 802722 kuvattujen kuitumateriaalien *suojaus*
konservointi-
aineiden edelleenkehittämiseen.

Jo huomattavasti kauemmin kuin vuosisata sitten on kuparisulfaatin ja sinkkikloridin vesiliuoksia käytetty puun-suoja-aineina. Suolat ovat antaneet hyvän suojan. Niissä on kuitenkin ollut tiettyjä haittoja. Kuparisulfaatti syövyttää rautaa hetkellisesti, ja tästä syystä sitä ei voida käyttää tavallisissa painekyllästyslaitteissa, sitä paitsi sillä on tietyissä erityistapauksissa heikko suojausvaikutus. Sinkkikloridi vaikuttaa myös syövyttävästi vaikkakin eri tavalla, lisäksi sen suojausvaikutus ei ole kovinkaan korkea. Tällaisista syistä nämä aineet on korvattu toisilla suoloilla, joissa on usein mukana kupari- ja sinkkiyhdisteitä ratkaisevina perusaineina.

Suolat ovat antaneet hyvän suojan liukenevuudestaan huolimatta. Tämä perustunee siihen, että vaikuttavat aineosat, kupari ja sinkki, osaksi kiinnittyvät puuhun. Selvyyden saamiseksi on tehty tiettyjä liuotuskokeita. Mäntypilkepuupölkkyjä, joiden tilavuus on 15 cm³, täysso-
lukyllästettiin kuparisulfaatin ja vastaavasti sinkkikloridin erilaisilla vahvoilla liuoksilla. Kuivauksen jälkeen pölkkyjä liuotettiin juoksevassa vedessä 30 päivää, minkä jälkeen määriteltiin kuparin tai sinkin jäljellä oleva määrä. Tulokset olivat seuraavat:

Kuparisulfaatti- tai
sinkkikloridiliuoksen
Cu:n tai ⁿZn prosentti-
pitoisuudet

Liuotuksen jälkeen jäljellä
olevan Cu:n tai Zn:n määrä pro-
senttilukuina Cu:n ja Zn:n al-
kuperäisestä määrästä.

	Cu	Zn
-----	-----	-----
0,1	58	45
0,2	49	33
0,3	42	27
0,4	36	24
0,5	32	19
0,7	27	14
1,0	21	10
1,2	19	9

Taulukon metallipitoisuus 0,1 (0,2, 0,3 jne) vastaa 0,393 prosenttia $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ (= 0,1 prosenttia Cu) tai, kun kyseessä on sinkki, 0,208 prosenttia ZnCl_2 (= 0,1 prosenttia Zn) jne.

Jos nämä sulfaatit ja kloridit korvataan kupari- tai sinkkiasetaatilla saavutetaan parantunut kiinnitys. Alhaisilla pitoisuuksilla kiinnitys on lähes täydellistä, vaikkakin se on koko ajan hieman parempi kuparin kuin sinkin suhteen. Kupariasetaattiliuoksissa, jotka sisältävät 0,3 prosenttia kuparia tai enemmän, kiinnittyy tavallisesti kaksi kertaa niin paljon kuparia kuin kuparisulfaatissa. Sen jälkeen kun on kyllästetty asetaattiliuoksella, joka sisältää 0,3 prosenttia kuparia, 85 prosenttia kupari^{sta} kiinnittyy lyhyessä ajassa, jos liuos sisältää 0,6 prosenttia kuparia, kiinnittyy 64 prosenttia, ja 1,0 prosentin liuoksella saavutetaan 48 prosentin kiinnitys. Käytettäessä sinkkiasetaattia sinkkikloridin asemesta saavutetaan sinkin osalta vastaava, huomattavasti parantunut kiinnitys.

Kuten edellä käy ilmi, sinkkiyhdisteet eivät kiinnity yhtä suuressa määrin kuin kupariyhdisteet. Sinkin osalta saavutetaan alhaisilla pitoisuuksilla arvot, jotka ovat lähellä kuparilla saavutettavia tuloksia. Muussa tapauksessa sinkkiyhdisteet kiinnittyvät yleensä vain puolet niin hyvin kuin kupariyhdisteet.

Lisäksi on mielenkiintoista havaita, että se sinkkimäärä, joka voi kiinnittyä puuhun, on lähellä vakiota suurella alueella. Edellä olevista sinkkikloridin liuotustuloksista käy ilmi, että puussa liuotuksen jälkeen jäljellä oleva sinkkimäärä kasvaa tuodun sinkkikloridin määrän kasvaessa sinkkipitoisuuksiin 0,3 - 0,4 prosenttia. Tämän jälkeen kiinnitysaste vähenee pitoisuuden kasvaessa suurin piirtein siinä määrin kuin pitoisuus kasvaa. Alueella liuotuksen jälkeen jäljellä olevan sinkin määrä on käytännöllisesti katsoen vakio ja vähäisesti riippuvainen tuodusta määrästä. Jos liuos sisältää 0,3 prosenttia sinkkiä, siitä kiinnittyy 27 prosenttia edellä olevan taulukon mukaisesti. Liuotuksen jälkeen jäljellä olevan sinkin määrän suhteelliseksi määräksi voidaan antaa luku 0,081 ($27\% \text{ } 0,3\text{:sta} = 0,081$). Jos kyllästysliuoksen sinkkipitoisuus nelinkertaistuu - lisääntyy 400 prosentilla - 0,3:sta 1,2 prosenttiin, puussa jäljellä oleva, suojaava sinkkimäärä lisääntyy vain 0,081:stä 0,108:aan - toisin sanoen 33 prosenttia. Jos sinkkipitoisuus kolminkertaistuu - lisääntyy 300 prosentilla - 0,4:stä 1,2 prosenttiin, kiinnittyneen sinkin määrä kasvaa ainoastaan 0,096:sta 0,108:aan - toisin sanoen 12 prosenttia. Tästä seuraa, että on tuskin aiheellista käyttää sinkkikloridiliuoksia, jotka sisältävät yli (0,3 -) 0,4 prosenttia sinkkiä. Sinkin kiinnitys lisääntyy huomattavasti, jos kloridin asemesta käytetään asetaattia, mutta toisaalta sinkkiasetaatin kiinnitys vähenee jonkin verran, kun sitä käytetään - mikä on myös tarkoitus - yhdessä korkeiden kupariasetaattipitoisuuksien kanssa.

Edellä mainitut ainemäärät puumäärää kohti on annettu täyssolukyllästyksellä puuhun viedyn liuoksen pitoisuuksina. Kokeissa täyssolukyllästyksen käyttö on yleistä ja tarkoituksenmukaista, koska sillä saadaan aineen tasainen jakautuminen puuhun, mitä tuskin saadaan aikaan käytettäessä vahvempia liuoksia ja menetelmiä, joilla puuhun vietään pienempiä liuosmääriä.

Tässä kuvattujen aineiden kiinnityksellä on läheinen yhteys siihen määrään ainetta, joka on viety puun painomäärää kohti. Alhaiset ainepitoisuudet kiinnittyvät paremmin kuin korkeat. Tämä on etu päinvastaiseen tapaukseen verrattuna, joka on tavallinen joillekin negatiivisille suojaradikaaleille.

Jos tiettyihin puun osiin viettäisiin niin korkeita pitoisuuksia, että osa aineesta jää kiinnittymättä, voidaan ylimääräinen osa diffuusioida ja kiinnittää puuhun, joka kyllästyksessä on saanut alhaisemman pitoisuuden. Tämä käytäntö on yleinen, sillä käytännössä ulko-osat saavat kyllästyksessä aina korkeammat pitoisuudet kuin sisäosat. Aineen ominaisuudet edistävät aineen siirtämistä enemmän ainetta saaneista puun osista niihin osiin, jotka ovat saaneet pienempiä määriä ja ovat yleensä alttiimpia syöpymiselle. Tällä tavalla saavutetaan ^{suojaus} ~~konservointi~~ aineen tasaisempi jakautuminen ja puun tehokkaampi suoja.

Lisäksi on sopivaa, että asetaatilla ajan mittaan on taipumus hajaantua puuhun, mistä seuraa etikkahapon haihtuminen ja entisestäänkin parantunut kiinnitys.

Kuparисуolat antavat ainutlaatuisen lahoamissuojan. Valittavasti on olemassa yksittäisiä, kuparille vastustuskykyisiä sieniä, jotka voivat aiheuttaa puun nopean hajoamisen ja aiheuttaa arvaamattomia ja vakavia vahinkoja. Nämä ovat hyvin tunnetut olosuhteet, jotka käyvät ilmi

sienikokeista, kenttätutkimuksista ja käytännön kokemuksesta.

Richardsonin Wood Preservation -tutkimuksessa, sivulla 133, todetaan "The main problem with all copper preservatives has been that some fungi are resistant to them...". Yksityiskohtaisempia tietoja näistä kysymyksistä on esimerkiksi tutkimuksissa "Wood Preservation during the last 50 years" sekä "Holzkonserverung".

Kuten aikaisemmin on todettu, sinkillä on alhaisempi suojateho kuin kuparilla. On vaikea antaa suhdelukua, sillä se vaihtelee käytettyjen käsitteiden mukaan. Yleisesti pystytään kuitenkin toteamaan, että kuparin suojavaikutus on ainakin neljä kertaa suurempi kuin sinkin. Sinkin suojavaikutus on monipuolisempi. Niissä erityistapauksissa, joissa pelkästään kuparilla on heikko vaikutus, sinkki yhdessä kuparin kanssa antaa erinomaisen täydentävän suojan, jolla on myös synerginen vaikutus. Kun otetaan huomioon sinkkiyhdisteiden alhaisempi yleisvaikutus ja alhaisempi kiinnitysaste, niitä on syytä käyttää vain rajoitetussa määrin kuparin vaikutuksen täydentämiseksi.

Laboratoriotutkimuksista - "agar"-kokeista ja vastaavista - käy ilmi, että aineen vaikutus kuparille vastustuskykyisiä sieniä kohtaan näyttää olevan riittävä, mikäli sinkkiasetaatti muodostaa 10 - 15 prosenttia aineen kokonaisasetattipitoisuudesta. Näissä tutkimuksissa ei ole esiintynyt liotusta. Jos otetaan huomioon liotus ja se, että se on suurempi sinkkiasetaatille kuin kupariasetaatilla, sinkkipitoisuutta on nostettava tämän lisäksi - 25 prosenttia on sopiva - ei ole mitään syytä nostaa sitä yli 50 - 55 prosentin. Kenttätutkimukset ovat vahvistaneet tämän, ja jäljempänä selvitetään yksi laaja tutkimus.

Siitä käy ilmi, että parhaan tuloksen saavuttamiseksi kupariasetaattipitoisuuden on oltava korkea ja sinkki-asettaattipitoisuutta on rajoitettava. Tarkkoja raja-arvoja ei anneta. Kupariasetaattipitoisuuden on oltava 60 - 90 prosenttia metalliasetaatin kokonaispitoisuudesta. Kupariasetaattipitoisuus ei saa ylittää 90 prosenttia, sillä tässä tapauksessa sinkkiyhdisteen vaikutus on aivan liian alhainen.

Aikaisemmat kupari- ja sinkkisuoloja sisältävät aineet ovat perustuneet suuressa määrin sinkkiin ja pienemmässä määrin kupariin. USA:ssa on hyvin tunnettu aine, chromated copperized zinc chloride, jossa vaikuttavat aineet sinkkikloridi ja kuparikloridi esiintyvät summitaisessa suhteessa 10 suhde 1:een. Viitatussa patentissa annetaan myös sinkki- ja kuparisuolojen sekoituksia, jolloin vastaavasti edellytetään, että sinkkisuolaa esiintyy suuremmassa määrin. Annetussa esimerkissä sinkkisuola esiintyy viisi kertaa korkeampana pitoisuutena kuin kuparisuola.

Lisäksi aine voi sisältää boorihappoa (H_3BO_3). Se voi jouduttaa asetaatin jakaantumista ja edistää metaliradikaalien kiinnitystä. Lisäksi boorihappo auttaa suojaamaan puuta homeita ja sinistymistä vastaan kuivauksen aikana kyllästyksen jälkeen. Vaikka boorilla on korkea suojausvaikutus, ei ole syytä käyttää korkeampia pitoisuuksia, kuten aikaisemmin on usein tehty. Boorihappo ei kiinnity tehokkaasti. Alussa se liukenee nopeasti mutta sen jälkeen aina vain hitaammin. Lisäksi boorihapon korkea pitoisuus voi pienentää metalliradikaalien liukenemisresistenssiä. Boorihappopitoisuus on rajoitettava 5 - 10 prosenttiin metalliasetaatin painosta.

Kuvatun asetaattiaineen ratkaiseva etu on se, että raudan korroosiota pystytään valvomaan. Mitä puhtaampia kemikaalit ovat ja mitä alhaisempi klooripitoisuus on jne, sitä pienempi on korroosiovaikutus. Vähentynyt korroosio säävutetaan myös, jos liuokset eivät ole liian happamia. Tätä voidaan säädellä pienehköillä määrillä ammoniakkia tai ammoniumsuoloja, alkaleja tai alkalisuoloja. Natriumnitriitin yhden tai muutaman sadasosaprocentin määrän lisääminen liuokseen on jo tehokasta. Alkali- tai ammoniumasetatin muutaman sadasosaprocentin lisäämisellä on myös hyvä teho. Nämä lisäykset voidaan yleisesti rajoittaa korkeintaan 0,1 prosenttiin liuoksen painosta.

Ennen kuin ratkaiseva kenttätutkimus kuvataan, on korostettava, että kupariasetaattia on kokeiltu useiden vuosien ajan. Puulle on saatu hyvä keskimääräinen kestävyys, mutta on tavattu yksittäisiä lahoamisvaurioita, joita ei ole pystytty hyväksymään. Sitä, että kupariaine vaikuttaa tällä tavalla, on aikaisemmin käsitelty hyvin tunnettuna asiana.

Toistakin seikkaa on käsiteltävä. Kahdeksanvuotisessa kenttätutkimuksessa kolmella eri kentällä kokeiltiin kolmea erilaista kuparia sisältävää ainetta (liuosta), yksi liuos sisälsi 0,3 prosenttia kuparia ainoana suoja-aineenä, toinen sisälsi 0,3 prosenttia kuparia ja 0,15 prosenttia boorihappoa, kolmas sisälsi 0,3 prosenttia kuparia ja 0,30 prosenttia boorihappoa. Kolmen aineen keskimääräiset lahoamisindeksit (termi lahoamisindeksi selitetään jäljempänä) kolmella kentällä olivat 25,7, 25,8 ja 28,3. Tämän perusteella on ilmeistä, että boorihapolla - liuotuksesta riippuen - ei ole ollut todellista vaikutusta.

Kuvattua ainetta on tutkittu laajoilla kenttätutkimuksilla. Yksi niistä on erityisen mielenkiintoinen. Se käyn-

nistettiin 1981 ja suoritettiin puolueettomalla alueella standardisoitujen normien mukaisesti.

Aineen koostumus on:

Kupariasetaatti, $\text{CuAc}_2 \cdot \text{aq}$	73 painoprosenttia
Sinkkiasetaatti, $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{aq}$	23
Boorihappo, H_3BO_3	4

Liuoksilla, jotka sisälsivät 0,7, 0,9, 1,3, 1,8 ja 2,6 prosenttia tätä ainetta, täyssolukyllästettiin mäntypilkepuupölkkyjä, joiden mitat tiedettiin tarkasti. Kullakin pitoisuudella kyllästettiin 20 pölkkyä, jotka varastointin/kuivauksen jälkeen kaivettiin puolelta pituudeltaan maahan. Vertailukohteeksi otettiin pölkkyjä, jotka oli kyllästetty 1,8 prosentilla ainetta K33, joka perustuu kupari-, kromi- ja arsenikkiyhdisteisiin (katso ruotsalaista patenttia 139.177). Ainetta K33 käytettiin noin 60 maassa, ja sitä pidettiin tehokkaimpana saatavilla olevana aineena. Tietenkin sijoitettiin myös käsittelemättömiä (kyllästämättömiä) pölkkyjä vertailukohteeksi. Vuosittain kaikki pölkyt tarkastettiin, ja niihin syntyneen lahoamisen aste rekisteröitiin. Tämän jälkeen jokaiselle sarjalle laskettiin lahoamistilan keskiarvo, joka annettiin lahoamisindeksinä. Jos sarjan yhdessäkään pölkkyssä ei ole yhtään vauriota, sarjan lahoamisindeksi on 0, jos sarjan kaikki pölkyt ovat täysin lahonneita maanrajassa, lahoamisindeksi on 100.

Kokeet suoritettiin kahdella koekentällä, yksi - Simlångdalenissa - äärimmäisellä lahoamisintensiteetillä, ja toinen - Tästrupissa Tanskassa - tavallisemmissa olosuhteissa.

5 vuoden kuluttua tapahtuneessa tarkastuksessa tässä kuvatusalla aineella - jota kutsutaan CZB:ksi - kyllästetyillä pölkkyyillä oli seuraavat lahoamisindeksit.

Aine	Liuoksen pitoisuus	Lahoamisindeksi	
		Simlångdalen	Tåstrup
----	-----	-----	-----
CZB	0,7	39	8
	0,9	34	5
	1,3	13	0
	1,8	3	0
	2,6	0	0
K33	1,8	6	5
Käsitlemättömät			
pölkyt		100	100

Käsitlemättömien pölkköjen kestävyys oli 1 vuosi Simlångdalenissa, 2,9 vuotta Tåstrupissa.

Taulukosta käy ilmi, että Simlångdalenissa CZB:n 1,3 - 1,8 prosentin pitoisuus antoi saman suojan kuin 1,8 prosentin K33. Tåstrupissa 0,9 prosentin CZB antoi saman suojan kuin 1,8 prosentin K33. CZB-suolalla on siis huomattavasti parempi teho kuin K33:lla.

Sen osoittamiseksi, että aineen aineosilla ja niiden osuuksilla on ratkaiseva merkitys aineen teholle, voidaan sen lisäksi, mitä edellä on sanottu kuparista, sinkistä ja boorista, ottaa vertailtavaksi esimerkiksi aine, jota kutsutaan ZB:ksi ja joka sisältää sinkkiasetaattia ja pienemmän määrän boorihappoa. Sille tehdään samat kokeet kuin aineella CZB. Seuraavat tulokset saatiin 5 vuoden kuluttua tehdyssä tarkastuksessa.

Aine	Liuoksen pitoisuus	Lahoamisindeksi	
		Simlångdalen	Tåstrup
-----	-----	-----	-----
ZB	1,1	89	90
	1,6	79	95
	2,2	78	73
	3,1	36	53
	4,4	19	45

Aineen CZB suojausvaikutus on siis parempi kuin ZB:n. Taulukot osoittavat, että Simlångdalenissa 0,7 - 0,9 prosentin CZB antaa saman suojan kuin 3,1 prosentin ZB, ja Tåstrupissa 0,7 prosentin CZB antaa huomattavasti paremman suojan kuin 4,4 prosentin ZB. Tästä käy ilmi, että CZB:llä on moninkertaisesti suurempi vaikutus kuin ZB:llä. Tämä täsmää aikaisempiin tietoihin siitä, että sinkillä on neljä kertaa alhaisempi vaikutus kuin kuparilla ja että tämä vaikutus vähenee entisestäänkin liuotamalla.

Saavutettu tulos on ainutlaatuinen. K33 kehitettiin lähes 40 vuotta sitten, ja sen jälkeen se on ollut voittamaton. Nyt yksi aine - CZB - on osoittanut pitkäaikaisissa kenttätutkimuksissa suurempaa tehoa, joten sitä voidaan käyttää alhaisempina pitoisuuksina. Tämän lisäksi on vieläkin tärkeämpi ympäristökysymys, aine ei sisällä kromia eikä arsenikkia kuten K33. Jo kauan on yritetty kehittää tällainen aine, mutta tähän saakka kromittomilla ja arsenikittomilla aineilla on ollut alhaisempi teho ratkaisevissa kenttätutkimuksissa ja käytännössä.

Ainetta käytetään vesiliuoksissa tavallisesti niinä pitoisuuksina, jotka on annettu edellä tutkimuksiin viitaten, eli 1 - 2 prosenttia. Tässä tarkoitetaan ruotsalaisen männyn tavallista täyssolukyllästystä, jossa puuhun viedään yleensä 300 litraa liuosta kuutiometriä kohti.

Puun kyllästämiseksi, joka on tarkoitettu käytettäväksi esimerkiksi merivedessä, jossa esiintyy laivamaskia, käytetään yleensä 3 - 4 prosentin liuosta. Lowry-menetelmässä puuhun lisätään tavallisesti puolet siitä liuosmäärästä, jota sovelletaan täyssolukyllästyksessä. Tällöin liuoksen väkevyys saa nousta 2 - 4 prosenttiin, jotta puu saa tarkoitetun määrän ainetta.

Patenttivaatimukset

1. Kupari- ja sinkkiasetaattia sisältävä aine puun suojaamiseksi, **tunnettu** siitä, että kupariasetaatin pitoisuus on 60-90 prosenttia kupari- ja sinkkiasetaatin yhteismäärästä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että kupariasetaatin pitoisuus on edullisesti noin 75 prosenttia.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen aine, **tunnettu** siitä, että se sisältää alkali- ja/tai ammoniumnitriitiä.

Patenttkrav

1. Medel för konservering av trä innehållande koppar- och zinkacetat, **kännetecknat** av att halten kopparacetat uppgår till 60-90 procent av sammanlagd mängd koppar- och zink-acetat.
2. Medel enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att halten kopparacetat företrädesvis uppgår till omkring 75 procent.
3. Medel enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknat** av att alkali- och/eller ammoniumnitrit ingår i medlet.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI K 67806 (B27K 3/52)

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

JP H 8077507 (B27K 3/52)

Chemical Abstracts tiivistelmä vol. 93 (1980),
1699445

Albin Vahuri

Allekirjoitus