



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0088751
 (43) 공개일자 2013년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A01N 33/12 (2006.01) *A01N 43/653* (2006.01)
B27K 3/52 (2006.01) *A01P 3/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7032705
 (22) 출원일자(국제) 2011년06월21일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년12월14일
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2011/000930
 (87) 국제공개번호 WO 2011/161404
 국제공개일자 2011년12월29일
 (30) 우선권주장
 1010439.6 2010년06월21일 영국(GB)

(71) 출원인
아치 팀버 프로텍션 리미티드
 영국 더블유에프10 2제이티 웨스트 요크셔 캐슬포드 웰돈 로드
 (72) 발명자
마르스, 크레이그, 앤드류
 영국 에그버러 디엔14 0엘비 켈링톤 레인 50
캔트렐, 다비드, 그리인돈
 영국 노스요크셔 와이오10 3엔제이 요크 오스발드 워 트란비 애비뉴 52
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인무한

전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 발명의 명칭 **구리-내성이 있는 균류를 처리하는데 유용한 목재 보존 제형**

(57) 요약

본 발명은, 구리-내성이 있는 균류(copper-tolerant fungi)에 의해 부패로부터 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질을 보호하는 방법, 및 동일한 환경(in the same)에 사용하기 위한 목재 보존 제형(wood preservative formulations)을 제공한다. 상기 목재 보존 제형은 살생물성 금속 화합물, 1,2,4-트리아졸 및 디데실 4차 암모늄 양이온을 포함한다. 디데실디메틸 4급 암모늄 화합물(Didecyldimethyl quaternary ammonium compounds)은 특히 바람직하다.

(72) 발명자

휴즈, 케빈

영국 웨스트 요크셔 더블유에프8 2유피 폰테프랙
트 채츠워스 애비뉴 48

휴즈, 앤드류, 스튜어트

영국 웨스트 요크셔 폰테프랙트 캐번디시 애비뉴
18

특허청구의 범위

청구항 1

살생물성 금속 화합물(biocidal metal compound), 1,2,4-트리아졸 화합물 및 디데실 4급 암모늄 양이온(didecyl quaternary ammonium cation)을 포함하는 염에 적용하는 것을 포함하는, 구리-내성이 있는 균류(copper-tolerant fungi)에 의한 부패로부터 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질(cellulosic material)을 보호하기 위한 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질은, 세르풀라 히만티오이데스(*Serpula himantioides*), 안트로디아 속(*Antrodia spp.*), 글로에오피럼 아비에티눔(*Gloeophyllum abietinum*), 글로에오피럼 세피아리움(*Gloeophyllum sepiarium*), 파실루스 파누오데스(*Paxillus panuodes*), 스테레움 히르수툼(*Stereum hirsutum*) 및 포미토프시스 파룰스트리스(*Fomitopsis palustris*)에 의한 부패로부터 보호되는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질은 세르풀라 히만티오이데스 및 안트로디아 속에 의한 부패로부터 보호되는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질은 세르풀라 히만티오이데스에 의한 부패로부터 보호되는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질은 안트로디아 발리란티(*Antrodia vaillantii*), 안트로디아 시누오사(*Antrodia sinuosa*) 또는 안트로디아 라디쿨로사(*Antrodia radiculosa*)에 의한 부패로부터 보호되는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 살생물성 금속 화합물, 1,2,4-트리아졸 및 디데실디메틸 암모늄 양이온을 포함하는 염은 동일한 제형(the same formulation)에 있는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

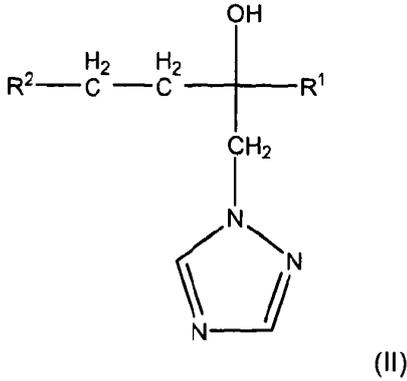
디데실디메틸 암모늄 양이온을 포함하는 염은 살생물성 금속 화합물 및 1,2,4-트리아졸 화합물로부터 각기 목재-포함하는 생성물(wood-containing product)에 적용되는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

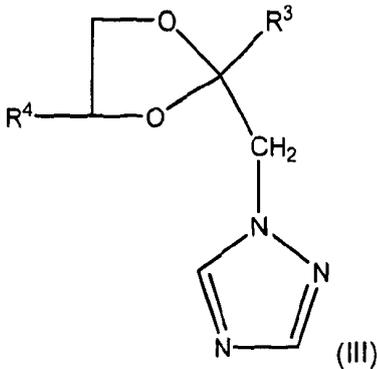
상기 1,2,4-트리아졸은,

화학식 (II)의 화합물:



이 식에서, R¹ 은 가지형 또는 선형 C₁₋₅ 알킬기(branched or straight chain C₁₋₅ alkyl group)를 나타내고, R² 는, 할로젠 원자, C₁₋₃ 알킬, C₁₋₃ 알콕시, 페닐 또는 니트로기로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 치환기에 의해 임의적으로 (optionally) 치환된 페닐기를 나타냄;

화학식 (III)의 화합물:



이 식에서, R³ 은 상기 R²에 나타낸 바와 같고, R⁴ 는 수소 원자 또는 가지형 또는 선형 C₁₋₅ 알킬기를 나타냄;

로부터 선택되거나,

또는 트리아디메폰(triadimefon), 트리아디메놀(triadimenol), 트리아즈부틸(triazbutil), 사이프로코나졸(cyproconazole), 디페노코나졸(difenoconazole), 플루킨코나졸(flusilazole), 플루실라졸(flusilazole), 유니코나졸(uniconazole), 디니코나졸(diniconazole), 비터타놀(bitertanol), 헥사코나졸(hexaconazole), 플루트리아폴(flutriafol), 에폭시코나졸(epoxyconazole), 테트라코나졸(tetraconazole), 펜코나졸(penconazole), 이프코나졸(ipconazole), 프로티오코나졸(prothioconazole), 메토코나졸(metoconazole) 및 이의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된, 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

1,2,4-트리아졸은, 트리아디메폰, 트리아디메놀, 트리아즈부틸, 프로피코나졸(propiconazole), 사이프로코나

졸, 디페노코나졸, 플루퀸코나졸, 테브코나졸(tebuconazole), 플루실라졸, 유니코나졸, 디니코나졸, 비터타놀, 헥사코나졸, 아자코나졸(azaconazole), 플루트리아폴, 에폭시코나졸, 테트라코나졸, 펜코나졸, 이프코나졸, 프로티오코나졸, 메트코나졸(metcoazole) 및 이의 혼합물로부터 선택된, 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

1,2,4-트리아졸은 프로피코나졸, 테브코나졸 및 이의 혼합물로부터 선택된, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 살생물성 금속 화합물은 살생물성 구리 화합물, 살생물성 아연 화합물(biocidal zinc compound) 또는 이의 혼합물인, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 살생물성 금속 화합물은 살생물성 구리 화합물인, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 살생물성 구리 화합물은 구리(II)를 포함하는, 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 살생물성 구리 화합물은, 염기성 탄산구리(basic copper carbonate), 구리(II) 아세테이트[copper(II) acetate], 구리(II) 설페이트 펜타하이드레이트[copper(II) sulphate pentahydrate], 구리(II) 히드록사이드[copper(II) hydroxide], 산화(II) 구리[copper(II) oxide], 산화(I) 구리, 구리-HDO, 및 구리 피리티온(copper pyriithione)으로부터 선택된, 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 살생물성 구리 화합물은 염기성 탄산구리인, 방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 살생물성 금속 화합물은 살생물성 아연 화합물인, 방법.

청구항 17

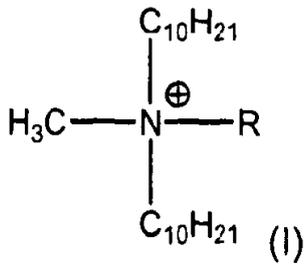
제16항에 있어서,

상기 살생물성 아연 화합물은, 산화 아연, 탄산 아연, 붕산 아연(zinc borate) 및 아연 피리티온(zinc pyriithione)으로부터 선택된, 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 디데실 4급 암모늄 양이온(didecyl quaternary ammonium cation)은 화학식 (I)의 화합물로 나타내는, 방법:



이 식에서, R 은 메틸 또는 $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{H}$ 를 나타내고, m 은 1 내지 20, 일반적으로 1 내지 8, 바람직하게 1 내지 5 및 보다 바람직하게 3 내지 5 의 정수인, 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

디데실 4급 암모늄 양이온을 포함하는 상기 염은, 제18항에 나타낸 바와 같은 화학식 (I)의 화합물의 프로피오네이트 염(propionate salt)이고, 이 식에서 R은 $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{H}$ 를 나타내고, m 은 1 내지 5의 정수의 범위인, 방법.

청구항 20

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 디데실 4급 암모늄 양이온은 디데실디메틸 암모늄 양이온(didecyl dimethyl ammonium cation)인, 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

디데실디메틸 암모늄 양이온을 포함하는 상기 염은 디데실디메틸 암모늄 클로라이드(didecyl dimethyl ammonium chloride) 또는 디데실디메틸 암모늄 카르보네이트/비카르보네이트(didecyl dimethyl ammonium carbonate/bicarbonate)인, 방법.

청구항 22

제20항에 있어서,

디데실디메틸 암모늄 양이온을 포함하는 상기 염은, 디데실디메틸 암모늄 카르보네이트, 디데실디메틸 암모늄

비카르보네이트 및 이의 혼합물, 바람직하게 디데실디메틸암모늄 카르보네이트(didecyldimethylammonium carbonate)인, 방법.

청구항 23

구리-내성이 있는 균류에 대하여, 살생물성 금속 화합물 및 1,2,4-트리아졸을 포함하는 목재 보존 제형(wood preservative formulation)의 효능을 향상시키도록 디데실 4급 암모늄 양이온을 포함하는 염의 용도.

청구항 24

제23항에 있어서,
상기 디데실 4급 암모늄 양이온은 디데실디메틸 암모늄 양이온인, 용도.

청구항 25

제23항에 있어서,
상기 디데실 4급 암모늄 양이온은 제18항에 나타낸 바와 같은 화학식 (I)의 화합물이고, 이 식에서 R은 $(CH_2CH_2O)_mH$ 를 나타내고, m 은 1 내지 5 의 정수의 범위인, 용도.

청구항 26

제23항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 살생물성 금속 화합물은 살생물성 구리 화합물 또는 살생물성 아연 화합물, 바람직하게 살생물성 구리 화합물인, 용도.

청구항 27

살생물성 금속 화합물, 1,2,4-트리아졸, 및 R이 $(CH_2CH_2O)_mH$ 를 나타내고, m 은 1 내지 5의 정수의 범위인 제18항에 나타낸 바와 같은 화학식(I)의 화합물의 프로프리오네이트 염(propionate salt)을 포함하는 목재 보존 제형(wood preservative formulation).

청구항 28

살생물성 금속 화합물, 1,2,4-트리아졸 및 디데실메틸 암모늄 카르보네이트/비카르보네이트를 포함하는 목재 보존 제형으로서, 상기 제형은 어떠한 암모니아 또는 알카놀아민(alkanolamine)을 포함하지 않는, 목재 보존 제형.

청구항 29

살생물성 금속 화합물, 1,2,4-트리아졸, 디데실디메틸 암모늄 양이온을 포함하는 염, 및 이소티아졸론을 포함하는 목재 보존 제형.

청구항 30

제29항의 목재 보존 제형으로서, 디데실디메틸 암모늄 양이온을 포함하는 상기 염은 디데실디메틸 암모늄 카르

보네이트/비카르보네이트인, 목재 보존 제형.

청구항 31

제27항 내지 제30항 중 어느 한 항에 따른 목재 보존 제형으로서, 상기 살생물성 금속 화합물은 제11항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 나타난 것과 같은, 목재 보존 제형.

청구항 32

제27항 내지 제31항 중 어느 한 항에 따른 목재 보존 제형으로서, 상기 1,2,4-트리아졸은 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 나타난 것과 같은, 목재 보존 제형.

청구항 33

제27항 내지 제31항 중 어느 한 항에 따른 목재 보존 제형으로서, 상기 1,2,4-트리아졸은 디페노코나졸, 트리아디메폰, 메트코나졸, 사이프로코나졸, 프로피코나졸 및 티브코나졸로부터 선택된, 목재 보존 제형.

청구항 34

제27항 내지 제31항 중 어느 한 항에 따른 목재 보존 제형으로서, 상기 1,2,4-트리아졸은 사이프로코나졸인, 목재 보존 제형.

청구항 35

제27항 내지 제34항 중 어느 한 항에 나타난 바와 같은 제형이 스며든 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질.

청구항 36

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 목재 및 그 밖의 셀룰로오스 물질(wood and other cellulosic materials)의 부패(decay)를 야기하는 *세르풀라 히만티오이데스(Serpula himantioides)*, *안트로디아 속(Antrodia spp.)* 및 *포미토프시스 파룰스트리스(Fomitopsis palustris)*의 능력을 제한하기 위해, *세르풀라 히만티오이데스(Serpula himantioides)*, *안트로디아 속(Antrodia spp.)* 및 *포미토프시스 파룰스트리스(Fomitopsis palustris)*와 같은 자연적으로 발생하는 구리-내성이 있는 균류(naturally occurring copper-tolerant fungi)를 처리하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가적으로, 이러한 균류(these fungi)를 처리하는데 특히 효과적인 것으로 발견된 제형(formulations)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 살생물성 구리 화합물(Biocidal copper compounds)은 오랜 세월 동안 목재 보존제(wood preservatives)로서 사용되어 왔다. 구리는 수성 시스템(aqueous systems)에서의 좋지 못한 용해도(poor solubility)를 갖는 것으로 알려져 있고, 목재 보존제로서 적용되는 경우에 살생물성 구리가 실제로 목재에 전달되는 것을 보장하기 위해 개발된 많은 방법론(methodologies)이 있다. 이러한 제형의 첫 번째 발생(first generation)은, 예를 들어 보

르도액(Bordeaux mixture), 황산 구리 등과 같은 가용성 구리 염(soluble copper salts)을 이용한다. 그러나, 이러한 타입의 시스템은 높은 리칭 비율(leaching rates)을 가질 수 있다(즉, 상기 유효한 구리 이온은 적용 후에 유실된다). 이는 수로(waterways)에서의 오염 물질(pollutant)로서 잠재적으로 작용하는 살생물성 이온을 발생시킬 뿐만 아니라 증가된 비용을 유도하기 때문에, 리칭(Leaching)은 바람직하지 않다. 리칭(leaching)을 완화시키기 위해, 구리 염은 크롬화된-구리-비산염(chromated-copper-arsenate, CCA)과 같은 크롬(chromium)과 같은 고정액(fixing agent)와 함께 처리될 수 있다. 보다 최근에, 크롬 및 비산염과 함께 구리의 사용은 크롬/비산염의 유독성 때문에 많은 나라에서 금지되고 있다.

[0003] CCA에 대한 대안은, 4급 암모늄 화합물 또는 살생물성 아졸(biocidal azoles)과 같은 그 밖의 살생물성 성분(other biocidal ingredients)과 함께 처리된 염기성 탄산 구리(basic copper carbonate)를 포함한다. WO 제 93/02557호에 보고된 바와 같이, 몇몇의 이러한 제형은 구리 및 아졸(azole) 사이에 시너지 효과(synergy)를 나타내고, 따라서 목재 보존제로서 발견된 광범위한 사용을 갖는다. 구리-아졸 혼합물을 포함하는 상업적으로 입수가능한 보존제(Commercially available preservatives)는 Arch Timber Protection, Ltd로부터 입수가능한 Tanalith E를 포함한다.

[0004] 보다 최근에, 살생물성 구리는 목재 제품(wood products)에 나노입자의 현탁액(suspension of nanoparticles)으로서 적용되는, 수산화 구리 또는 탄산 구리와 같은 미분화된 구리 염(micronised copper salts)로서 처리된다. 미분화된 입자가 시간 외에(over time) 서서히 용해됨으로써, 이러한 형태에 상기 구리 염을 적용하는 것은 상기 목재 제품에 상기 살생물성 구리의 안정된 전달(steady delivery)을 가능하게 한다.

[0005] 그 밖의 타입의 살생물성 금속 이온은 또한 아연과 같은 목재를 처리하는데 사용될 수 있다. 구리로서 이의 사용에 아마도 광범위하지 않을지라도(Although perhaps not as widespread in its use as copper), 살생물성 금속 이온으로서 아연을 포함하는 상업적으로 입수가능한 약간의 목재 보존제가 있다. 예를 들어, 아연 나프탈레이트(zinc naphthenate)는 목재 보존제에서 "오버 더 카운터(over the counter)" 브러시(brush)로서 상업적으로 입수가능하다. 상업적인 규모(commercial scale)에서, 암모니아성 구리 아연 비산염(ammoniacal copper zinc arsenate, ACZA)은 오랜 세월 동안 사용되어 왔다. ACZA로 보호된 목재는 상표명 Chemonite 하에 입수가능하다. 아연은 [크롬 및 주석(tin)과 같은 그 밖의 살생물성 금속 이온과 비교하여 적어도] 상대적으로 비-독성으로서 몇몇 측면에서 유리하고, 종종 무색의 복합체(colourless complexes)를 형성한다.

[0006] 구리-유기성 목재 보존제는 전 세계를 통해 그라운드 콘택트 보존제(ground contact preservative)로서 성공적으로 사용되고 있다. 그러나, 출원인은, 특정 특별한 환경에서 이러한 제형에 저항력 있는 것으로 증명된 몇몇 균류가 있음을 인지하였다. 이러한 균류에 의해 초래되는 문제가 흔하지 않을지라도, 이들은 특정 환경에서의 문제가 많을 수 있다. 이러한 균류의 하나는 *세르풀라 히만티오이테스*이다.

[0007] *세르풀라 히만티오이테스*는 이는 낙엽수(deciduous trees)로부터의 나무에서 드물게 발생할지라도, 야외에서의 보통 침엽수림(coniferous wood)에서 일반적으로 발견된다. *세르풀라 히만티오이테스*는 온난건조한 기후(warm dry climates)에서 발생하고, 예를 들어, 포르투갈, 스페인 및 남부 프랑스와 같은 포도가 성장하는 지역(grape growing regions)에서 특히 문제가 될 수 있음이 발견되었다. 만약 표준 구리-기초 보존 시스템(standard copper-based preservative systems)이 예를 들어 이러한 영역에서 포도덩굴 나무(grapevines)를 지지하는데 사용된 스테이크(stakes)을 처리하는데 사용된다면, 처리된 목재는 *세르풀라 히만티오이테스*에 의해 여전히 부패되기 쉬울 수도 있다.

[0008] 표준 구리-기초 처리(standard copper-based treatments)에 대해 저항하는 것을 입증하는 그 밖의 타입의 균류는 *안트로디아 발라란티(Antrrodia vaillantii)*, *안트로디아 시누오사(Antrrodia sinuosa)* 및 *안트로디아 라디쿨로사(Antrrodia radiculosa)*와 같은 *안트로디아 속(Antrrodia spp.)*이다. *A. 발라란티*는 독일 또는 오스트리아와 같은 온대 기후(temperate climates)에서 발생하는 것으로 발견되고 있다. 예를 들어, 구리-크롬산염 기초

목재 보존 제형(copper-chromate based wood preservative formulations)로 처리된 전신주(telegraph pole)는 *안트리디아 발리란티*에 의해 부패되기 쉬운 것으로 발견되고 있다. 하나의 이론은, 유효한 살생물제(biocide)로서 역할하는 이를 방지하도록 구리와 상호작용하는, 이러한 균류가 초과량의 옥살산을 생산하는, *안트리디아 발리란티*의 저항을 설명하도록 제안된다. 인-그라운드 피스의 목재(in-ground piece of wood)가 *안트리디아 발리란티*에 한 번 감염되면, 교체된 목재(replacement wood)가 *안트리디아 발리란티* 균류에 의해 또한 부패되기 쉽기 때문에, 새로운 조각의 목재로 대체하는 것은 단순할 수 없음을, 연구는 또한 보여준다.

[0009] 이러한 균류에 의한 부패에 대하여 목재를 보호하는 효과적인 방법을 개발하기 위한 필요는 남아 있다. 디데실 4차 암모늄 화합물을 살생물성 금속-포함하는 제형[구리/아졸 제형(copper/azole formulation)과 같은]에 첨가함으로써, 상기 제형이 *세르플라 히만티오이테스* 및 *안트로디아 속과* 같은 구리-내성이 있는 균류에 의한 부패에 대하여 보호를 제공함을, 본 발명자는 발견하였다. 이러한 4차 암모늄 화합물이 이러한 중에 대하여 제한된 보호(limited protection)를 제공하는 것은 매우 놀라운 일이다. 따라서, 놀라운 상승 효과는 상기 디데실 4차 암모늄 화합물 및 주요한 목재 보존 성분(primary wood preservative components) 사이에 관찰된다.

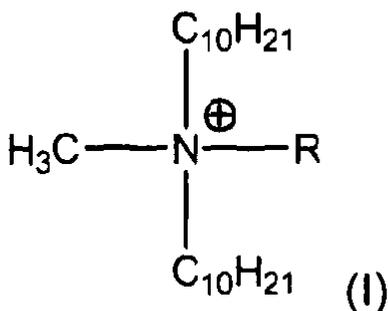
발명의 내용

[0010] 따라서, 하나의 측면에서, 본 발명은, 살생물성 금속 화합물, 1,2,4-트리아졸 화합물 및 디데실 4차 암모늄 양이온을 포함하는 염에 적용하는 것을 포함하는, 구리-내성이 있는 균류에 의한 부패로부터 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질을 보호하기 위한 방법을 제공한다. 바람직하게, 세 가지 성분은 단일 제형(single formulation)으로 적용되지만, 병용 처리(combination treatment)를 제공하는, 즉, 세 가지 유효한 성분은 목재 또는 그 밖의 기질(substrate)에 동시에 존재하는(present) 방식으로 적용된다면 이들은 필요하지 않다.

[0011] 본 발명은, 살생물성 금속 화합물, 1,2,4-트리아졸 화합물 및 디데실디메틸 암모늄 카르보네이트/비카르보네이트, 바람직하게 디데실디메틸 암모늄 카르보네이트를 포함하는, 목재 보존 제형을 또한 제공한다. 이러한 제형에서, 전체로서(as a whole) 상기 제형에서 카르보네이트의 양이 디데실디메틸암모늄 양이온의 양의 적어도 50%인 것이 바람직하다.

[0012] 본 발명은, 살생물성 금속 화합물, 1,2,4-트리아졸, 디데실디메틸 암모늄 양이온(didecyldimethyl ammonium cation)을 포함하는 염, 및 이소티아졸론(isothiazolone)을 포함하는 목재 보존 제형을 또한 제공한다. 이러한 제형에서, 디데실디메틸 암모늄 양이온을 포함하는 상기 염은 바람직하게 디데실디메틸 암모늄 카르보네이트/비카르보네이트(didecyldimethyl ammonium carbonate/bicarbonate)이다.

[0013] 본 발명은, 살생물성 금속 화합물, 1,2,3-트리아졸 화합물 및 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 목재 보존 제형을 또한 제공한다:



[0014]

- [0015] 이 식에서, R 은 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ 을 나타내고, m 은 1 내지 20, 일반적으로 1 내지 8, 바람직하게 1 내지 5, 및 보다 바람직하게 3 내지 5의 정수이다. 이러한 조성물에서, 화학식 (I)의 화합물에 대한 바람직한 반대이온(the preferred counterion)은, 가장 바람직한 프로피오네이트를 갖는, 락테이트(lactate)($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-$) 또는 프로피오네이트(propionate)($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$)이다.
- [0016] 바람직한 살생물성 금속 화합물은, 살생물성 구리 화합물, 살생물성 아연 화합물 및 이의 혼합물로부터 선택된 것이다. 살생물성 구리 화합물은 가장 바람직하다.
- [0017] "부패"(By "decay")는, 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질의 구조적인 온전함(structural integrity) 및 질량(mass)의 감소를 유도하는 과정을 의미한다. 따라서, 본 발명의 방법은, 구리-내성이 있는 균류에 기인하는 질량 및 구조적인 온전함의 감소에 대항하는 목재 및 그 밖의 셀룰로오스 물질에 대한 긴 시간 보호(long term protection)를 제공하는 것을 추구한다. 부패로부터 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질의 보호는, 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질의 구조적인 온전함에서의 감소 또는 질량에서의 현저한 감소를 유도하지 않는, 그 밖의 형태의 표면의 곰팡이 증식(superficial mould growth) 및 표면 스테이닝(surface staining)에 대항하는 보호로부터 분명하다. 따라서, 본 발명의 방법은, 구리-포함하는 목재 보존 조성물과 함께 가끔 발생할 수도 있는 변색 변색(sapstaining) 또는 그 밖의 표면 스테이닝(surface staining) 때문에 발생하는 문제를 예방하거나 또는 경감시키는 것을 의도적으로 겨냥하지 않는다. 대신에, 본 발명의 방법은, 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 종(cellulosic species)의 구조적인 부패(structural decay)를 일으키는 특정한 문제가 있는 균류(certain problematic fungi)에 대항하여 구리-포함하는 목재 보존제(copper-containing wood preservatives)의 효능을 증진시키는 것을 추구한다.
- [0018] "구리-내성이 있는 균류(copper-tolerant fungi)"는 구리-기초 목재 보존 제형(copper-based wood preservative formulations)에 내성이 있는 균류를 의미한다. 구리-내성이 있는 균류는, EN113 에 따라 테스트된 경우, 그 밖의 살생물제(biocides)가 없을 때에, 1.5 kg/m^3 구리로 로딩된(loaded), 스코트 파인 섹우드(Scots pine sapwood)[*파이너스 실베스트리스(Pinus sylvestris)*]에서의 3 % 중량 초과 손실(more than 3% weight loss)을 유도한다. 바람직하게, 구리-내성이 있는 균류는, EN113에 따라 테스트된 경우에, 어떠한 다른 살생물제가 없을 때에, 1 kg/m^3 구리 및 0.04 kg/m^3 테부코나졸(tebuconazole)로 로딩된(loaded), 스코트 파인 섹우드(Scots pine sapwood)[*파이너스 실베스트리스(Pinus sylvestris)*]에서의 3 % 중량 초과 손실(more than 3% weight loss)을 유도한다. 본 발명에 따른 치료를 위한 바람직한 구리-내성이 있는 균류는 *세르풀라 히만티오이데스(Serpula himantioides)*, *안트로디아 발리란티(Antrodia vaillantii)*, *안트로디아 시누오사(Antrodia sinuosa)* 및 *안트로디아 라디쿨로사(Antrodia radiculosa)*와 같은 *안트로디아 속(Antrodia spp.)*, *글로에오피illum 아비에티눔(Gloeophyllum abietinum)*, *글로에오피illum 세피아리움(Gloeophyllum sepiarium)*, *파실루스 파누오데스(Paxillus panuodes)*, *스테레움 히르수툼(Stereum hirsutum)* 및 *포미토프시스 파룰스트리스(Fomitopsis palustris)*를 포함한다.
- [0019] 본 발명에 따른 치료를 위한 특히 바람직한 구리-내성이 있는 균류는, *세르풀라 히만티오이데스(Serpula himantioides)*, *안트로디아 발리란티(Antrodia vaillantii)*, *안트로디아 시누오사(Antrodia sinuosa)* 및 *안트로디아 라디쿨로사(Antrodia radiculosa)*와 같은 *안트로디아 속(Antrodia spp.)*, *글로에오피illum 아비에티눔(Gloeophyllum abietinum)*, 및 *스테레움 히르수툼(Stereum hirsutum)*을 포함한다. 구리-민감한 종(copper-sensitive species)을 포함하는 그 밖의 종은, 본 발명의 방법으로 동시에 처리될 수도 있지만, 환경적인 상황(environmental circumstances) 및/또는 사이트 히스토리(site history)는 일반적으로, 본원에 상기에 언급한 바와 같은, 구리-내성이 있는 종에 의해 초래되는 부패의 문제 또는 잠재적인 문제를 나타내는 것에 관한 것과 같을 수 있을 것이다.

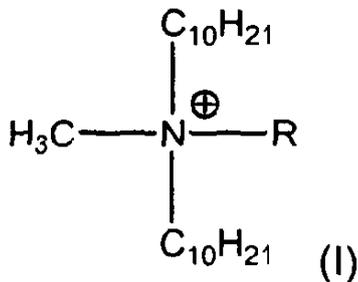
[0020] 본원에 사용된 바와 같은, "보호(Protection)" 및 "처리(treatment)" 둘 다는 광범위한 용어이고, 이의 박멸(eradication)을 포함하는 존재하는 개체군(populations)의 성장의 저해 뿐만 아니라, 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질에서의 균류의 개체군의 세대(establishment)에서의 감소 또는 이의 예방(prevention)을 포함한다.

[0021] 바람직하게, 본 발명은, *세르풀라 히만티오이데스*, *안트로디아* 속 및 *포미토프스 파룰스트리스*에 의한 부패, 바람직하게 *세르풀라 히만티오이데스* 및 *안트로디아* 속에 의한 부패, 보다 바람직하게 *세르풀라 히만티오이데스*, *안트로디아 발리란티*, *안트로디아 시누오사* 또는 *안트로디아 라디콜로사*에 의한 부패로부터 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질을 보호하기 위한 방법을 제공한다. 가장 바람직하게, 본 발명은 *세르풀라 히만티오이데스*에 의한 부패로부터 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질을 보호하기 위한 방법을 제공한다.

[0022] "디데실 4급 암모늄 양이온(didecyl quaternary ammonium cation)"은, 4급 질소에서의 4 개 치환기 중의 2 개가 n-데실 기(n-decyl groups)인 4급 암모늄 양이온(quaternary ammonium cation)을 의미한다.

[0023] 본 발명의 방법에서 사용을 위한 바람직한 디데실 4급 암모늄 양이온은, 4급 질소(quaternary nitrogen)에서의 메틸기 및 두 개의 n-데실기(two n-decyl groups)를 갖는, 디데실메틸 4급 암모늄 양이온을 포함한다.

[0024] 특히, 바람직한 디데실 4급 암모늄 양이온은 화학식 (I)의 화합물에 의해 나타낸다:



[0025]

[0026] 이 식에서, R 은 메틸 또는 $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m\text{H}$ 을 나타내고, m 은 1 내지 20, 일반적으로 1 내지 8, 바람직하게 1 내지 5 및 보다 바람직하게 3 내지 5의 정수이다.

[0027] 바람직하게, 상기 디데실 4급 암모늄 양이온은 디데실디메틸 암모늄 양이온(didecyl dimethyl ammonium cation)이다.

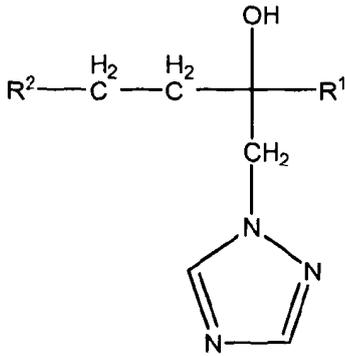
[0028] 본 발명의 방법에서, 상기 디데실 4급 암모늄 양이온(DQA 양이온)은 어떠한 적절한 디데실 4급 암모늄 염(any suitable didecyl quaternary ammonium salt)에서 유래될 수도 있다. 적절한 반대이온(counterion)은 염화물(chloride), 탄산염(carbonate), 중탄산염(bicarbonate), 메틸술페이트(methylsulphate), 포름산염(formate), 아세트산염(acetate), 락테이트(lactate), 프로피오네이트(propionate) 등을 포함한다.

[0029] 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 특히 바람직한 DQA 양이온은 디데실디메틸 암모늄(didecyl dimethyl ammonium, DDA) 양이온이다. DDA 양이온에 대한 바람직한 반대이온(counterions)은 염화물(chloride), 탄산염 및 중탄산염으로부터 선택된 것이다. 가장 바람직한 것은 탄산염, 중탄산염 및 이의 혼합물이고, 가장 바람직하게 탄산염이다(Most preferred are carbonate, bicarbonate and mixtures thereof, with carbonate being the most preferred).

[0030] 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 또 다른 특히 바람직한 DQA 염은, N,N-디데실-N-메틸-폴리(옥시에틸) 암모늄 프로피오네이트(Bardap-26) 또는 N,N-디데실-N-메틸-폴리(옥시에틸) 암모늄 락테이트(lactate)이고, 특히 바람직하게 Bardap-26이다. Bardap-26 은, R 이 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ 을 나타내고, m 은 1 내지 5의 정수인 상기에 나타낸 바와 같은 화학식 (I)의 화합물의 혼합물과 일치한다. 다시 말해서, Bardap-26는, R 이 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ 을 나타내고, m 은 1 내지 5의 정수인 상기에 나타낸 바와 같은 화학식 (I)의 화합물과 일치한다.

[0031] 1,2,4-트리아졸 화합물은, 인접해있지 않는 위치(non-adjacent positions)에서 두 개의 탄소 원자 및 세 개의 질소 원자로 구성된 5-원자 이불포화된 고리(five-membered diunsaturated ring)를 포함한다.

[0032] 바람직한 트리아졸 화합물은 화학식 (II)의 화합물로부터 선택된 트리아졸 화합물을 포함한다:

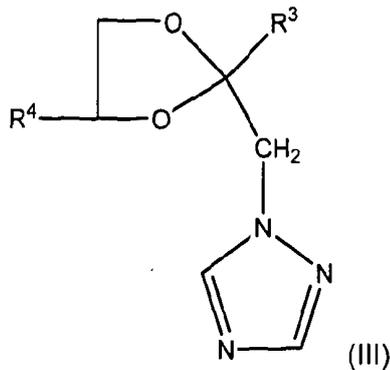


(II)

[0033]

[0034] 이 식에서, R¹ 은 가지형 또는 선형 C₁₋₅ 알킬기(branched or straight chain C₁₋₅ alkyl group)(예를 들어, t-부틸)를 나타내고, R²는, 할로젠[예를 들어, 염소(chlorine), 플루오린(fluorine) 또는 브롬(bromine)] 원자 또는 C₁₋₃ 알킬(예를 들어, 메틸), C₁₋₃ 알콕시(예를 들어, 메톡시), 페닐 또는 니트로기로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 치환기로 선택적으로 치환된 페닐기를 나타낸다.

[0035] 선택적으로, 상기 트리아졸 화합물은 화학식 (III)의 화합물로부터 유리하게 선택된 것이다:



[0036]

[0037] 이 식에서, R³ 는 상기 R² 에 나타낸 바와 같고, R⁴는 수소 원자 또는 가지형 또는 선형 C₁₋₅ 알킬기(예를 들어,

n-프로필)를 나타낸다.

[0038] 특히 바람직한 트리아졸은, 트리아디메폰(triadimefon), 트리아디메놀(triadimenol), 트리아즈부틸(triazbutil), 프로피코나졸(propiconazole), 사이프로코나졸(cyproconazole), 디페노코나졸(difenoconazole), 플루퀸코나졸(flusilazole), 테부코나졸(tebuconazole), 플루실라졸(flusilazole), 유니코나졸(uniconazole), 디니코나졸(diniconazole), 비터타놀(bitertanol), 헥사코나졸(hexaconazole), 아자코나졸(azaconazole), 플루트리아폴(flutriafol), 에폭시코나졸(epoxyconazole), 테트라코나졸(tetraconazole), 펜코나졸(penconazole), 이프코나졸(ipconazole), 프로티오코나졸(prothioconazole), 메토코나졸(metoconazole)[메타코나졸(metaconazole)로서 때때로 언급됨] 및 이의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

[0039] 보다 바람직한 트리아졸은, 가장 바람직한 것인 프로피코나졸 및 테부코나졸의 혼합물과 함께(with mixtures of propiconazole and tebuconazole being the most preferred), 프로피코나졸, 아자코나졸, 헥사코나졸, 테부코나졸, 사이프로코나졸, 트리아디메폰, 이프코나졸, 프로티오코나졸, 메토코나졸 및 이의 혼합물, 바람직하게 프로티오코나졸, 테부코나졸, 사이프로코나졸 및 이의 혼합물, 보다 바람직하게 프로피코나졸(propiconazole), 테부코나졸(tebuconazole) 및 이의 혼합물이다. 가장 바람직한 실시형태에서, 프로피코나졸 및 테부코나졸은, 중량으로(by weight) 1 : 10 내지 10 : 1, 바람직하게 1 : 5 내지 5 : 1 의 프로피코나졸 : 테부코나졸의 비율로 혼합물에 사용된다.

[0040] 몇몇 실시형태에서, Bardap-26 등과 같은 N,N-디테실-N-메틸-폴리(옥시에틸)암모늄 양이온 등과 같이 결합하여 특히 사용된 경우에, 특히 바람직한 트리아졸은, 디페노코나졸, 트리아디메폰, 메트코나졸, 사이프로코나졸, 프로피코나졸 및 테부코나졸로부터 선택된 것이다. 바람직한 1,2,4-트리아졸은 사이프로코나졸, 프로피코나졸 및 테부코나졸로부터 선택된 것이고, 가장 바람직하게 1,2,3-트리아졸인 사이프로코나졸이다(with cyproconazole being the most preferred 1,2,4-triazole). 살생물성 금속 화합물[살생물성 구리 화합물(biocidal copper compound)과 같은]은, 금속 이온이 용액에 유리되거나(metal ions are free in solution) 또는 복합체의 부분을 형성할 수도 있는 형태로 존재할 수도 있다. 유사하게, 1,2,4-트리아졸 화합물은 용액에 유리될 수도 있거나 또는 염 또는 복합체의 형태로 존재할 수도 있다. 예를 들어, 1,2,4-트리아졸 화합물은 살생물성 금속 이온(살생물성 구리 이온과 같은)과 함께 복합체의 형태로 존재할 수도 있다.

[0041] 바람직한 실시형태에서, 상기 살생물성 금속 이온은 살생물성 구리 이온이다. 상기 살생물성 구리는, 탄산염, 중탄산염, 황산염, 질산염, 염화물(chloride), 수산화물(hydroxide), 붕산염, 불소(fluoride) 또는 산화물(oxide)과 같은, 무기 구리 염(inorganic copper salts)의 형태로 제형 내에 유리하게 포함될 수도 있다. 그 대신에, 상기 구리는, 포름산염(formate) 또는 아세트산염과 같은 단순한 유기 염(simple organic salt)의 형태, 또는 N-니트로소-N-시클로헥실-히드록실아민-구리(구리-HDO) 또는 구리 피리티온(비스(2-피리딜티오)구리 1,1'-디옥사이드(dioxide), CAS 번호 제14915-37-8호)과 같은 복합체와 같은 형태일 수도 있다.

[0042] 바람직하게, 상기 살생물성 구리 이온은 구리 (II) 이온이다. 구리 (II)의 바람직한 형태는, 가장 바람직한 것인 염기성 탄산구리와 함께, 염기성 탄산구리(basic copper carbonate)(CuCO₃.Cu(OH)₂), 구리 (II) 아세테이트 [copper (II) acetate], 구리 (II) 히드록사이드[copper (II) hydroxide], 산화 (II) 구리[copper (II) oxide], 구리 (II) 설페이트 펜타하이드레이트[copper (II) sulphate pentahydrate]를 포함한다. 사용될 수 있는 바람직한 구리 (I) 화합물은 산화 (I) 구리[copper (I) oxide] 및 구리-HDO 이다.

[0043] 특히 바람직한 살생물성 구리 화합물은, 염기성 탄산구리, 구리 (II) 아세테이트, 구리 (II) 설페이트 펜타하이드레이트, 구리 (II) 히드록사이드, 산화 (II) 구리 및 구리-HDO 로부터 선택된 것이다.

[0044] 몇몇 바람직한 실시형태에서, 상기 살생물성 금속 이온은 살생물성 아연 이온일 수도 있다. 상기 살생물성 아

연은, 탄산염, 중탄산염, 수산화물, 붕산염(borate), 산화물(oxide) 또는 인산염과 같은, 무기 아연 염(inorganic zinc salts)의 형태로 제형 내에 유리하게 포함될 수도 있다. 선택적으로, 상기 아연은, 포름산염 또는 아세트산염과 같은, 단순한 유기 염과 같은 유기 아연 화합물의 형태, 또는 N-니트로소(nitroso)-N-시클로헥실-히드록실아민-아연(아연-HDO), 아연 나프테네이트(zinc naphthenate) 또는 아연 피리티온(zinc pyriithione)[비스(2-프리딜티오(pyridylthio))아연 1,1-디옥사이드(dioxide)-CAS 번호 제13463-41-7호]과 같은 복합체일 수도 있다.

[0045] 바람직한 아연 화합물은, 가장 바람직한 것인 산화 아연, 탄산 아연 및 붕산 아연(zinc borate)과 함께, 산화 아연, 탄산 아연, 붕산 아연 및 아연 피리티온(zinc pyriithione)을 포함한다.

[0046] 살생물성 금속 화합물은, 미분화된 입자(micronised particles)와 같은 분산된 입자(dispersed particles)의 형태일 수도 있다. 이러한 분산된(예를 들어, 미분화된) 입자에서, 바람직하게 95 중량%의 상기 금속 염은 1 μm 이하의 입자 크기를 갖고(preferably 95% by weight of the metal salt has a particle size below 1 μm), 보다 바람직하게 99 중량%의 금속 염은 1 μm 이하의 입자 크기를 갖는다. 보다 바람직하게, 95 중량%의 금속 염은 0.5 μm 이하의 입자 크기를 갖고, 보다 바람직하게 99 중량%의 금속 염은 0.5 μm 이하의 입자 크기를 갖는다. 입자 크기는 약 0.2 μm 에 이르기까지 스톡스 법칙 세틀링(Stokes law settling)[원심분리(centrifugation)에 의해 도움이 될 수도 있는], 및 보다 작은 입자 크기(smaller particle sizes)에서 도플러 빛 산란(Doppler light scattering)에 의해 또는 동적인 빛(X-ray) 산란[dynamic light (X-ray) scattering]에 의해 측정될 수도 있다.

[0047] 분산된 입자는, 침전법(precipitation methods) 또는 밀링(milling)에 의한 것과 같은, 수많은 방법에 의해 형성될 수도 있다. 바람직하게, 상기 분산된(또는 미분화된) 입자는, 예를 들어 1000 rpm 으로 0.5 nm의 직경을 갖는 부분적으로 안정된 지르코니아 비드(partially stabilised zirconia)와 함께, 예를 들어, 회전하는 모래 그라인더(rotary sand grinder)에서의 습식 분쇄(wet milling)에 의해, 습식 분쇄에 의해 형성된다.

[0048] 대안으로서, 상기 금속은, 가용성 금속 이온(solubilised metal ion)과 같은 본 발명의 제형에 포함될 수도 있다. 구리 및 아연과 같은 가용성 금속 이온에 대한 적절한 방법은, 예를 들어 WO 제93/02557호로부터 본 분야에서 알려져 있다. 구리 또는 아연 이온에 대한 적절한 착화제(complexing agent)는, 예를 들어 트리폴리인산(tripolyphosphoric acid)과 같은 폴리인산(polyphosphoric acids); 암모니아; 구리 또는 아연 양이온과 함께 복합될 수 있는 알카놀아민(alkanolamines) 및 수용성 아민; 글리신, 글루탐산, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 히드록시에틸디아민 삼초산(hydroxyethylidiamine triacetic acid), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid) 및 N-디히드록시 에틸글리신(N-dihydroxy ethylglycine)과 같은 아미노카르복시산(aminocarboxylic acids); 폴리아크릴산과 같은 금속성 양이온과 복합될 수 있는 기(groups)를 포함하는 중합 화합물(polymeric compounds); 타르타르산(tartaric acid), 시트르산(citric acid), 말산(malic acid), 젖산(lactic acid), 히드록시부티르산(hydroxybutyric acid), 글리콜산(glycollic acid), 글루콘산(gluconic acid) 및 글루코헵톤산(glucoheptonic acid)과 같은 히드록시카르복실산(hydroxycarboxylic acids); 옥탄산(octanoic acid), 데칸산(decanoic acid), 및 네오데칸산(neodecanoic acid)[버사트산(versatic acid)]과 같은 긴사슬 또는 "지방" 카르복실산(long chain or "fatty" carboxylic acids)[살생물성 금속 이온이 아연인 경우 이러한 것은 특히 유용하다]; 및 니트릴로트리메틸렌 포스폰산(nitrilotrimethylene phosphonic acid), 에틸렌디아민테트라(메틸렌 포스폰산)[ethylenediaminetetra (methylene phosphonic acid)] 및 히드록시에틸리덴 디포스폰산(hydroxyethylidene diphosphonic acid)과 같은 포스폰산을 포함한다. 착화제가 사실상 산성(acidic)인 경우에, 이들은 유리산(free acids) 또는 이들의 알칼리금속(their alkali metal) 또는 암모늄 염(ammonium salts)으로서 이용될 수도 있다. 이러한 착화제는 서로와 결합하여 또는 단독으로 사용될 수도 있다. 바람직한 착화제는, 모노에탄올아민(monoethanolamine), 디에탄올아민(diethanolamine), 트리에탄올아민(triethanolamine), 모노프로판올아민(monopropanolamine), 디프로판올아민(dipropanolamine) 및 트리프로판올아민(tripropanolamine)과 같은, 알카놀아민(alkanolamines)으로부터 선택된 것이다. 에탄올아민은 특히 바람직한 것인 모노에탄올아민과 함께, 바람직하다.

- [0049] 본 발명의 몇몇 실시형태에서, 이는, 암모니아 또는 알카놀아민(alkanolamine)[즉, 히드록실(OH) 및 아미노(NH₂, NHR, NR₂) 작용기 둘 다를 갖는 알칸(alkane)]이 없는 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 이는 특히 분산된(또는 미분화된) 화합물이 사용된 경우이다.
- [0050] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 방법으로 사용된 제형(및 본 발명의 제형)은 이소티아졸론(isothiazolone)을 추가적으로 포함한다. 바람직한 이소티아졸론, 메틸이소티아졸-3-온(MIT), 5-클로로-2-메틸-4-이소티아졸린-3-온(CMIT), 4,5-디클로로-2-n-옥틸-4-이소티아졸린-3-온(DCOIT), 옥틸이소티아졸-3-온(OIT), 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온(BIT), N-메틸-1,2-벤즈이소티아졸-3-온(MBIT) 및 N-(n-부틸)-1,2-벤즈이소티아졸-3-온(BBIT)을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 바람직한 이소티아졸론, 가장 바람직한 OIT와 함께, CMIT, OIT, BIT 및 BBIT이다. 적합하게, 본 발명의 방법에 사용된 제형은, 살생물성 금속(구리와 같은) 염 및 DQA 염의 수용액에 1,2,4-트리아졸 화합물의 유화된 제형(emulsified formulation)을 첨가함으로써 제조될 수 있다. 선택적으로, 제형은 유기성 용매(organic solvents) 만을 사용하여 제조될 수 있다. 이러한 제형을 제조하기 위해, 카르복실산[데칸산 또는 옥탄산(decanoic or octanoic acid)과 같은]의 살생물성 금속(구리와 같은) 염은 제조되고, 농축물(concentrate)을 형성하기 위해 적합한 유기 용매에 용해시켰다. 그리고 난 다음에 1,2,4-트리아졸 화합물 및 DQA 염을, 화이트 스피릿(white spirit), 석유 증류액(petroleum distillate), 등유(kerosene), 디젤유(diesel oils), 나프타(naphthas), 글리콜 에테르(glycol ethers), 벤질 알코올(benzyl alcohol), 2-페녹시 에탄올(phenoxy ethanol), 메틸 카비톨(methyl carbitol), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 벤질 벤조에이트(benzyl benzoate), 에틸 락테이트(ethyl lactate) 및 2-에틸 헥실 락테이트(ethyl hexyl lactate)와 같은 방향족 또는 지방족 탄화수소 용매(aromatic or aliphatic hydrocarbon solvent)일 수도 있는, 적절한 용매로 상기 농축물에 직접적으로 첨가할 수 있다.
- [0051] 몇몇의 경우에, 투여 전에 짝게 둘 또는 세까지도 분리된 농축 제형(two or even three separate concentrated formulations)으로부터 제형을 제조하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 제형은, 예를 들어, DQA 염을 포함하는 조성물과 함께 살생물성 금속(구리와 같은) 염 및 1,2,4-트리아졸을 포함하는 조성물을 혼합한 다음에, 기질(substrate)에 적용하기 전에 결과적으로 생성된 혼합물(the resultant mixture)을 희석시킴으로써 제조될 수도 있다. 바람직하게, 본 발명의 제형은, 1,2,4-트리아졸 및 살생물성 금속(구리와 같은) 염을 포함하는 목재 보존 제형과 함께 DQA 염을 포함하는 제형을 혼합함으로써 제형화될 수도 있다.
- [0052] 바람직하게, 본 발명의 제형에서 살생물성 금속(구리와 같은) 이온 대 1,2,3-트리아졸의 중량 비율(weight ratio)은 1 : 1 내지 250 : 1이고, 보다 바람직하게 2.5 : 1 내지 100 : 1 이고; 보다 더 바람직하게 10 : 1 내지 50 : 1 이다. 살생물성 금속(구리와 같은) 이온 대 DQA(DDA 카보네이트)의 중량 비율은 바람직하게 0.01 : 1 내지 100 : 1의 범위에서 바람직하고; 0.05 : 1 내지 50 : 1의 범위에서 보다 바람직하다.
- [0053] 편리하게, 본 발명의 제형은 액체 제형(liquid formulation)으로서 적용된다. 이들은, 미분화된 살생물성 입자를 포함하는 고체 임플란트(solid implant), 페이스트(paste) 또는 분산액(dispersion)으로서 또한 적용될 수도 있다. 바람직하게, 상기 제형은, 액체제형, 예를 들어 고체, 미립자 형태(particulate form)에서 어떠한 살생물제를 포함하지 않는 가용화된 액체 액적(solubilised liquid droplets)으로 구성된 에멀전의 형태로서 적용될 수도 있다. 바람직하게, 상기 에멀전은 마이크로-에멀전(micro-emulsion)의 형태로 있다. 에멀전 제조의 본 분야에서의 숙련자는 적합한 용매 및 유화제(emulsifying agents)의 사용에 의해 본 발명에 따라 에멀전을 제조하는 방법을 알고 있다.
- [0054] 이러한 제형의 적용은, 하나 또는 그 이상의 딥(dipping), 델루지(deluging), 스프레이(spraying), 브러쉬(brushing), 또는 그 밖의 표면 코팅 수단에 의해, 또는 주입 공법(impregnation methods), 예를 들어, 상기 목재 또는 그 밖의 물질의 바디(body) 내로 고 압력 또는 이중 진공 침투(double vacuum impregnation), 본 분야의 숙련자에게 널리 알려진 모든 기술에 의할 수도 있다. 압력 하에서 침투(Impregnation)는, 상기 기질이

이의 라이프(life) 동안에 젖게되도록 제조된 목재 또는 목재 조성 물질, 예를 들어, 창틀을 위한 목재, 마룻장(decking)과 같은 노출된 환경에서 상기 지면에 사용된 제재(timber) 및 신선한 물 또는 염수 환경(salt water environments) 또는 지면 접촉(ground contact)에 사용되는 제재(timber) 인 경우, 특히 유리하다.

[0055] 상기 제형은, 목재에서의 살생물성 금속(구리와 같은) 유지의 레벨은 바람직하게 10 kg/m³, 보다 바람직하게 1 내지 5 kg/m³이 되도록, 목재(또는 그 밖의 셀룰로오스 물질)에 바람직하게 적용된다. 이와 마찬가지로, 목재의 입방 미터 당 디데실 4급 암모늄 카르보네이트의 킬로그램으로서 표현된, 본 발명의 방법에서 상기 목재에서 유지된 디데실 4급 암모늄 양이온의 양은, 적어도 0.1 kg/m³, 바람직하게 적어도 0.5 kg/m³, 예를 들어 0.5 내지 10 kg/m³, 보다 바람직하게 0.5 내지 5 kg/m³이다.

[0056] 본원에 기재된 바와 같이 본 발명에 따른 방법 또는 제형과 함께 처리된 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질 생산물은, 본 발명의 추가적인 양상(aspects)을 포함한다. 게다가, 본 발명에 따른 제형으로 주입된 또는 포함하는 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질은 본 발명의 추가적인 양상을 포함한다.

[0057] 본 발명의 제형과 함께 처리로부터 이익을 얻을 수 있는 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질의 타입은, 용재(sawn timber), 통나무(logs), 글루램(glulam), 합판(plywood), 단판 적층재(laminated veneer lumber), 배향성 스트랜드보드(oriented strandboard), 중질 섬유판(medium density fibreboard), 섬유판(fibreboard), 하드보드(hardboard) 및 파티클 보드(particle board)와 같은 목재 기초 조성 생산물(wood based composite products), 코튼(cotton), 헤센(hessian), 로프(ropes) 및 밧줄(cordage)를 포함한다. 용재, 통나무, 글루램(glulam), 합판, 단판 적층재, 배향성 스트랜드보드, 중질 섬유판, 섬유판, 하드보드 및 파티클 보드와 같은 목재 기초 조성 생산물이 바람직하고, 용재, 통나무 및 합판이 특히 바람직하고, 용재 및 통나무가 가장 바람직하다.

[0058] 본 발명의 방법으로 처리된 제재(timber)의 특히 바람직한 타입은, 나무로 된 전신주(wooden telegraph poles), 나무로 된 받침대(wooden stakes), 나무로 된 울타리 기둥(wooden fence pole) 및 나무 울타리(wooden fencing)를 포함한다.

[0059] 본 발명은,

[0060] 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질에서 성장하는 것으로부터, *세르풀라 히만티오이데스*, *안트로디아 속*, *글로에오킬럼 아비에티눔*, *글로에오킬럼 세피아리움*, *파실루스 파누오데스*, *스테레움 히르수툼* 및 *포미토프시스 파룰스트리스*(바람직하게, *세르풀라 히만티오이데스*, *안트로디아 속*, *글로에오킬럼 아비에티눔*, *글로에오킬럼 세피아리움*, *파실루스 파누오데스* 및 *스테레움 히르수툼*)와 같은 구리-내성이 있는 균류를 예방하는 방법을 또한 제공하고, 상기 방법은 상기 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질에 살생물성 금속(구리와 같은) 화합물, 1,2,4-트리아졸 화합물 및 디데실 4급 암모늄 양이온을 포함하는 염을 적용하는 것을 포함한다.

[0061] 본 발명은, 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질에서 성장으로부터 *세르풀라 히만티오이데스*를 예방하기 위한 방법을 또한 제공하고, 상기 방법은 상기 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질에 살생물성 금속(구리와 같은) 화합물, 1,2,4-트리아졸 화합물 및 디데실 4급 암모늄 양이온을 적용하는 것을 포함한다.

[0062] 본 발명은, 또한 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질에서의 성장으로부터 *안트로디아 발리란티*, *안트로디아 시누오사* 또는 *안트로디아 라디쿨로사*와 같은 *안트로디아 속*을 예방하는 방법을 제공하고, 상기 방법은, 상기 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질에 살생물성 금속(구리와 같은) 화합물, 1,2,4-트리아졸 화합물 및 디데실 4차 암모늄 양이온을 포함하는 염을 적용하는 것을 포함한다.

- [0063] 본 발명은, *세르풀라 히만티오이데스*, *안트로디아* 속, *글로에오피럼 아비에티눔*, *글로에오피럼 세피아리움*, *파실루스 파누오데스*, *스테레움 히르수툼* 및 *포미토프시스 파룰스트리스*(바람직하게 *세르풀라 히만티오이데스*, *안트로디아* 속, *글로에오피럼 아비에티눔*, *글로에오피럼 세피아리움*, *파실루스 파누오데스* 및 *스테레움 히르수툼*)와 같은 구리-내성 균류에 대항하는 살생물성 금속(구리와 같은) 화합물 및 1,2,4-트리아졸을 포함하는 목재 보존 제형의 효능을 향상시키도록, 디테실 4급 암모늄 양이온을 포함하는 염의 사용을 또한 제공한다.
- [0064] 본 발명은, *세르풀라 히만티오이데스* 및/또는 *안트로디아 발리란티*, *안트로디아 시누오사* 또는 *안트로디아 라디콜로사*와 같은 *안트로디아* 속에 대항하는, 살생물성 금속(구리와 같은) 화합물 및 1,2,4-트리아졸을 포함하는 목재 보존 제형의 효능을 향상시키도록 디테실 4급 암모늄 양이온을 포함하는 염의 용도를 또한 제공한다.
- [0065] 본 발명의 방법은, 구리-내성이 있는 균류(예를 들어, *안트로디아 발리란티*와 같은 *안트로디아* 속)의 포자(spores)가 존재하는 장소(locus)에 처리된 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질을 배치시키는 추가적인 단계를 바람직하게 포함한다. 즉, 본 발명의 방법은, 상기 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질에 상기 살생물성 성분을 적용하는 단계 후에 차후의 단계, 구리-내성 균류(예를 들어, *안트로디아 발리란티*와 같은 *안트로디아* 속)의 성장의 히스토리를 갖는 위치 또는 이러한 균류의 포자가 존재할 수도 있는 위치하는 땅에 처리된 목재 또는 그 밖의 셀룰로오스 물질을 위치하거나 또는 두는 단계로서 바람직하게 포함한다.
- [0066] 본 발명은 하기의 제한되지 않는 예와 관련하여 추가적일 수 있을 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0067] 실시예
- [0068] 실시예 1
- [0069] EN 113 프로토콜에 따라, 소나무 변재(pine sapwood)(*파이너스 실베스트리스 Pinus sylvestris*)의 샘플(부피 50 x 25 x 15 mm)을 오븐 건조시키고, 이들의 질량(mass)을 정확하게 기록하였다. 그런 다음에, EN 113에 따라, 목재 보존 제형의 완전한 침투를 확실하게 하기 위해, 진공압력순환(vacuum pressure cycle)을 사용하여, 상기 블록(block)을 다양한 목재 보존 제형으로 스며들게 하고(impregnated), 상기 액체(fluid)의 흡수시킨 다음에 실온에서의 건조시킴을 알아내기 위해 다시 측정하였다. 건조시킨 후에, 상기 블록을 EN84 프로토콜에 따라 침출된 물이다.
- [0070] 부패 시험은 *세르풀라 히만티오이데스(Serpula himantoides)* 계통(strain)인 ATCC 64894를 이용하여 행하였다. 도입된 과정은 다음과 같다 : 배양 용기(culture vessel)로서 Magenta® GA-7가 사용되었다. 0.05 % 질산칼슘 (CaNO₃)으로 수정된 2 % MEA의 130 cm³로 각각 병을 채우고 오토클레이브시켰다. 병을 교체화시킨 후에, Laminar flow 후드에서 0.1 % CaHPO₄ 로 수정된 2 % MEA의 20 cm³ 을 각 병의 고체 배양액(solid agar) 위에 첨가하였다. 균류의 접종원을 첨가한 후에, 병을 인큐베이터(25℃, 75% RH)에 넣었다. 배양액 표면을 균류의 균사체가 덮었을 때, 처리된 목재 블록(wood blocks)의 2개를 각 병에 넣었다. 각 처리 당 5번 반복하였다. 샘플을 16 주 노출시킨 후에 수집하고 중량 손실(weight loss)을 계산하였다.
- [0071] 목재에 스며든 다양한 제형은 다음과 같다 :

구리 용액	% 유효 성분	중량 퍼센트
기초 탄산 구리(Basis copper carbonate)	46	19.57
모노에탄올아민	90	33.64
물		46.79

[0072]

아졸 용액	% 유효 성분	중량 퍼센트
터브코나졸	93	10.75
에톡시레이티드 코코 아민 계면활성제 (Ethxylated coco amine surfactant)	100	89.25

[0073]

혼합된 아졸 용액	% 유효 성분	중량 퍼센트
프로피코나졸	50	10.00
터브코나졸	93	5.38
에톡시레이티드 코코 아민 계면활성제	100	84.62

[0074]

상기 표에 나타난 바와 같이, 아졸 조성물 둘 다가 약 10 중량% 아졸을 포함하면서, 구리 조성물은 약 9 중량% 구리를 포함한다. 디데실디메틸 암모늄 카르보네이트(didecylidimethylammonium carbonate, DDAcarbonate)가 50 중량%의 용액으로서 DQA 양이온이 목재에 적용되었다. 16주의 노출 후에 평균 중량 손실(average weight loss)과 각 샘플의 유효성분의 실제 보유량을 하기의 표에 나타내었다 :

생산물	Cu 보유 (Retention) (kg/m ³)	DDA카르보네이트 보유(kg/m ³)	16 주의 노출 (exposure)
			평균 중량 손실(%)
Cu:터브코나졸, 25:1	1.03		15.43(3.14)
	2.64		11.89(1.87)
	3.33		5.33(3.49)
	4.25		8.14(1.63)
Cu:터브코나졸/프로피코나졸, 25:1	0.92		16.30(3.65)
	2.29		9.92(1.86)
	3.04		8.17(2.40)
	4.03		2.86(1.90)
Cu:터브코나졸, 25:1 + DDA카르보네이트	2.6	1.9	0.28(0.30)
Cu:터브코나졸, 25:1 + DDA카르보네이트	2.6	3.79	0.10(0.21)
Cu:터브코나졸/프로피코나졸, 25:1 + DDA카르보네이트	2.62	1.91	0.04(0.08)
Cu:터브코나졸/프로피코나졸, 25:1 + DDA카르보네이트	2.64	3.86	0.06(0.11)
CCA	15.76 as CCA		3.05(0.33)

[0075]

[0076] 표에서의 데이터는, 높은 구리 보유 레벨(high copper retention levels)일지라도 구리/아졸 혼합물로 처리된 목재가 *세르풀라 히만티오이데스(Serpula himantioides)*에 의한 부패에 민감하다는 것을 명확하게 보여준다. 하지만, DDA 카르보네이트(didecyldimethylammonium carbonate)가 조합된 구리/아졸의 사용은 이 균류에 의한 부패에 대한 목재의 저항성을 매우 개선시켰다.

[0077] 실시예 2

[0078] 실시예 1과 비슷한 절차를 이용하여, 목재 블록을 목재 보존 제형으로 스며들게 하고, 상기 서술한 부패 실험을 사용하여 다양한 구리-내성 계통(copper-tolerant strains)에 노출시켰다. 목재 샘플을 13주간 노출시켰다.

[0079] 13주의 노출 후에 평균 중량 손실과 각 샘플의 유효성분의 실제 보유량을 하기의 표에 기재하였다 :

생산물	Cu 보유 (Retention) (kg/m ³)	DDA카르보네이트 보유 (kg/m ³)	13주의 노출		
			평균 중량 손실 %		
			<i>안트로디아</i> <i>시누오사</i>	<i>안트로디아</i> <i>발리란티</i>	<i>포미토프시스</i> <i>파룰스트리스</i>
Cu:teb./prop. 25:1	1.5	0	24.07	14.87	13.94
Cu:teb./prop. 25:1 + DDA카르보네이트	1.5	1	8.25	5.50	6.04

[0080]

[0081] 표에서의 데이터는, 구리/아졸 혼합물에 DDA 카르보네이트를 첨가하는 것이 구리-내성이 있는 균류에 대항하여 보호를 매우 개선시킴을 보여준다.

[0082] 실시예 3

[0083] 실시예 1과 비슷한 절차를 이용하여, 목재 블록에 다양한 목재 보존 제형으로 스며들게 하고, 상기 서술한 부패 실험을 사용하여 *세르풀라 히만티오이데스(Serpula himantioides)*에 노출시켰다. 상기 목재 샘플을 16주간 노출시켰다.

[0084] 16주의 노출 후에, 처리하지 않은 것과 비교하여 평균 중량 손실과 각 샘플의 유효성분의 실제 보유량을 하기 표에 기재하였다 :

생산물	Cu 보유 (Retention) (kg/m ³)	DDA카르보네이트 보유(kg/m ³)	16 주의 노출 (exposure)
			처리되지 않은 중량 손실(Average weight loss)의 평균 중량 손실 %
처리되지 않음	0	0	100
DDA카르보네이트	0	0.25	84
Cu:teb./prop. 25:1 + DDA카르보네이트	1	0.25	50
Cu:teb./prop. 25:1 + DDA카르보네이트	1.5	0.25	48
Cu:teb./prop. 25:1 + DDA카르보네이트	2	0.25	22
처리되지 않음	0	0	100
DDA카르보네이트	0	0.5	67
Cu:teb./prop. 25:1 + DDA카르보네이트	1	0.5	9
Cu:teb./prop. 25:1 + DDA카르보네이트	1.5	0.5	10
Cu:teb./prop. 25:1 + DDA카르보네이트	2	0.5	0

[0085]

생산물	Cu 보유 (Retention) (kg/m ³)	DDA카르보네이트 보유 (kg/m ³)	16 주의 노출 (exposure)
			처리되지 않은 중량 손실의 평균 중량 손실 %
처리되지 않음	0	0	100
DDA카르보네이트	0	0.5	67
Cu:teb. 25:1 + DDA카르보네이트	1	0.5	12
Cu:teb. 25:1 + DDA카르보네이트	1.5	0.5	6
Cu:teb. 25:1 + DDA카르보네이트	2	0.5	0
처리되지 않음	0	0	100
DDA카르보네이트	0	0.5	67
Cu:prop. 25:1 + DDA카르보네이트	1	0.5	26
Cu:prop. 25:1 + DDA카르보네이트	1.5	0.5	12
Cu:prop. 25:1 + DDA카르보네이트	2	0.5	11

[0086]

[0087] 비록 DDA 카르보네이트(DDA Carbonate)가 단독으로 사용되었을 때, 비교적 이 균류에 대하여 상대적으로 적은 보호를 제공할지라도, 모든 실험에서 DDA 카르보네이트 및 구리/아졸 제형의 혼합은 *세르풀라 히만티오이데스* (*Serpula himantioides*)에 대하여 뛰어난 보호를 제공한다.

[0088] 실시예 4

[0089] 실시예 1과 비슷한 절차를 이용하여, 20×20×19 mm 크기의 목재 블록에 다양한 목재 보존 제형으로 스며들게 하고, 상기 기재된 부패 실험을 사용하여 *안트로디아 시누오사* (*Antrodia sinuosa*)에 노출시켰다. 상기 목재 샘플을 6주간 노출시켰다.

[0090] 6주의 노출 후에, 처리하지 않은 것과 비교하여 평균 중량 손실과 각 샘플에서의 유효성분의 실제 보유량을 하기의 표에 기재하였다 :

제형	Kg/m ³ 구리	Cu:아졸 비율	Kg/m ³ Bardap 26	Kg/m ³ DDAC	중량 손실 % 처리되지 않은 중량 손실 (Weight loss % Untreated weight loss)
처리되지 않음	0	0	0	0	100
Cu & 디페노코나졸	1.5	25:1	0	0	93
			0	1	0
Cu & 메트코나졸	1.5	50:1	0	0	85
			0	1	0
Cu & 사이프로코나졸	1.5	50:1	0	0	54
		50:1	1	0	0
		50:1	0	1	0

[0091]

[0092] 표에서의 데이터는, 본 발명의 모든 조합이 *안트로디아 시누오사*(*Antrodia sinuosa*)에 대항하여 효과적임을 나타낸다.