



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

217679
(11) (B1)

(22) Prihlášené 14 05 80
(21) (PV 3335-80)

(40) Zverejnené 30 04 82

(45) Vydané 16 07 84

(51) Int. Cl.³
B 27 K 3/28
B 27 K 3/30

(75)

Autor vynálezu

MIŠIGA STANISLAV RNDr., KOŠÍK MARTIN doc. ing. CSc., REISER
VLADIMÍR ing. CSc., STRAKOVÁ DANIELA ing., BRATISLAVA,
UHLÁR JÁN, ing., ŠALA

(54) Prostriedok s fungicídnym účinkom

Účelom vynálezu je vyriešiť bezfarebnú fungicídnu a protiplesňovú ochranu materiálov, predovšetkým dreva a iných celulózo- vých materiálov.

Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že prostriedok je tvorený vodným roztokom anorganickéj zlúčeniny obsahujúcej antimón a fluór.

Vynález sa dá využiť hlavne pri ochrane dreva a iných materiálov, ako i pri múzejníctve a ochrane pamiatok.

Vynález rieši prostriedok s fungicídnym účinkom určený na ochranu lignocelulózových a niektorých iných materiálov proti nežiadúcemu pôsobeniu húb a plesní.

V súčasnej dobe je známy značný počet anorganických a organických látok, vyznačujúcich sa biocídnymi účinkami. Bežne sa uvádzajú tieto prvky, ktorých zlúčeniny sa vyznačujú určitou fungitoxicitou, klesajúcou v poradí:

$\text{Ag} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Fe}$.

Doposiaľ sa tvrdilo, že z prvkov zaradených podľa Mendelejevovho periodického zákona do V. skupiny, len arzén má určitý biocídny účinok. Do rovnakej skupiny patrí antimón, ale o jeho biocídnych vlastnostiach sa v literatúre nenachádzajú žiadne údaje. Doposiaľ používané prostriedky v biocídnej ochrane majú mnohé nedostatky. Väčšinou nie je ochrana dostatočne účinná a trvalá. Niektoré prostriedky zhoršujú pevnostné vlastnosti chránených materiálov, iné spôsobujú nežiadúce sfarbenie a zápach chránených materiálov. V iných prípadoch je účinná látka málo rozpustná a obtiažne sa pri ochrane aplikuje (impregnuje) a niektoré zložky ochranných prostriedkov sú zasa príliš toxické pre ľudí a zvieratá a nevyhovujú tiež z ekologického hľadiska.

Uvedené nedostatky odstraňuje prostriedok s fungicídnym účinkom podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že je tvorený vodným roztokom anorganického zlúčeniny obsahujúcej antimón a fluór.

Výhodou fungicídneho prostriedku, ktorého hlavnou zložkou je pentafluórantimonitan amónny, je vysoká účinnosť proti hubám a plesniam a malá toxicita pre ľudí a zvieratá, ďalej bezfarebnosť úpravy, ktorá tiež nespôsobuje nežiadúci zápach chránených materiálov. Účinná látka je rozpustná vo vode a dobre penetruje a difunduje drevom a inými lignocelulózovými materiálmi. Ochrana dreva je trvalá a nie je spojená s poklesom mechanických vlastností chránených materiálov, ak sa zabezpečí pH ochranného prostriedku rovné 7 až 8. Kombináciou $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ s niektorými zlúčeninami Cr^{VII} a As sa účinnosť môže zvýšiť, ale súčasne sa zvyšuje hazard toxického pôsobenia na ľudí a zvieratá. Ďalšou výhodou prostriedku podľa vynálezu je tá skutočnosť, že zvyšuje odolnosť proti ohňu.

Hlavnou zložkou prostriedku s fungicídnym a protiplesňovým účinkom sú anorganické zlúčeniny, obsahujúce antimón a fluór vo svojej molekule, napr. v podobe pentafluórantimonitanu amónneho $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$. Pentafluórantimonitan amónny je možné pripraviť známym postupom zo surovín obsahujúcich Sb_2O_3 rozpustením v nadbytku fluórovodíka a prídavkom uhličitanu amónneho, pričom sa upraví pH roztoku do neutrálnej oblasti. Takýto roztok je samotný vhodný pre použitie v biocídnej ochrane materiálov alebo sa účinnok zlúčenín obsahujúcich Sb a F v molekule $((\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5, \text{SbF}_3)$ kombinuje s ďalšími zlúčeninami, ktorých použitie vo fungicídnej ochrane je známe. Výhodné kombinácie sa dosahujú použitím najmä týchto vodorozpustných zlúčenín: NaF , NH_4BF_4 , Na_3CrF_6 , NaCr_2O_7 , NaHAsO_4 . Ako fixačnú zložku je v niektorých prípadoch výhodné použiť vodorozpustný derivát celulózy (napr. HEC) v koncentrácii 0,1 až 1,0 %.

Priklad 1

Fungicídny test s použitím tzv. otrávenej agarovej pôdy.

Otrávená agarová pôda sa získa premiešaním 13,5 ml 3 % sladového agaru a 1,5 ml 0,1, 0,01 resp. 0,001 % vodného roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$. Na pripravený samotný agar a otrávený agar sa očkovali dopestované drevo-kazné huby *Corolius versikolor* a *Coniophora puteana*. Skalpelom sa získalo inokulum $0,5 \times 0,5$ mm a očkovačou ihlou sa preložilo na agar uložený v Petriho miske. Rast mycélia prebiehal pri $25 \pm 2^\circ\text{C}$ a relatívnej vlhkosti = 96 % po dobu 3 dní. Nárast mycélia sa meral každý deň až po rozrastenie po okraj Petriho misky. Fungicídny účinok sa hodnotil podľa vzťahu:

$$\text{BÜ} = \frac{x_k - x_p}{x_k} \cdot 100$$

kde BÜ – biocídny účinok, znamená širší pojem a zahrňuje fungicídny, protiplesňový i insekticídny účinok

x_k – staticky vyčíslený priemer mycélia kontroly

x_p – štatistický priemer mycélia testovanej vzorky

Podobným spôsobom sa hodnotil účinok SbF_3 a ZnCl_2 ako u známeho fungicídu.

Mikroorganizmus		Coniophora puteana BÜ (%)			Corolius versikolor BÜ (%)		
koncentrácia		$(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$	SbF_3	ZnCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$	SbF_3	ZnCl_2
	1,0 %	100	100	100	100	100	100
	0,1 %	96	100	40	100	100	73
	0,01 %	47	38	5	14	56	6
	0,001 %	4	1	—	1	4	—

Priklad 2

Skušobné telieska z dreva borovice *Pinus Silvestris* L. o rozmeroch $5 \times 10 \times 50$ mm sa

impregnovali 0,1, 0,01 a 0,001 % vodným roztokom $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$. Po vysušení na vzduchu sa telieska (5 ks) vkladali do Kolleho baniek do

3 % sladového agaru, ktorý bol predom očko-
vaný a prestúpený hubovitými kultúrami Co-
niophora puteana a Merulius lacrimans. (Rov-
nako sa vkladali do Kolleho baniek neimpreg-
nované telieska.) Po 30 dňoch expozície sa
telieska očistili od mycélia húb, nechali voľne
schnúť a zistil sa úbytok hmotnosti:

$$B\bar{U} = \frac{\bar{U}H_k - \bar{U}H_s}{\bar{U}H_k} \cdot 100 \%$$

$\bar{U}H_k$ – úbytok hmotnosti kontrolných teliesok
 $\bar{U}H_s$ – úbytok hmotnosti impregnovaných te-
liesok

Mikroorganizmy	Coniophora puteana				Merulius lacrimans			
koncent. (%)	1,0	0,5	0,1	0,05	1,0	0,5	0,1	0,05
biologická účinnosť (%)	98,1	95,5	71,1	0,00	90,1	90,8	90,1	27,7
retencia (kg/m ³)	4,29	2,13	0,43	0,21	3,58	1,78	0,35	0,17
úbytok hmotnosti (%)	0,31	0,69	4,47	24,18	0,91	0,48	0,95	6,67

Príklad 3

Skúšobné telieska impregnované roztokmi
(NH₄)₂SbF₅ sa použili tiež pre laboratórny test
na plesne. Použila sa tzv. ženevská zmes sus-
penzie plesňovitých kultúr a expozícia 15 dní.
Prerastanie plesní sa kontrolovalo vizuálne
(podľa ČSN 49 0605).

Koncentrácia (NH₄)₂SbF₅ hodnotenie
1,0 odolná
0,5 čiastočne odolná
0,1 neodolná

Prostriedok s fungicídnym účinkom, podľa
vynálezu je predovšetkým určený pre ochra-
nu dreva v oblasti historických pamiatok, mú-
zejníctva, ale tiež pre ochranu na mnohých
iných miestach národného hospodárstva, napr.
protiplesňový prostriedok na omietky.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Prostriedok s fungicídnym účinkom, vyzna-
čujúci sa tým, že je tvorený vodným roz-
tokom anorganickej zlúčeniny obsahujúcej
antimón a fluór.
2. Prostriedok s fungicídnym účinkom podľa
bodu 1, vyznačujúci sa tým, že je tvorený
vodným roztokom z pentafluórantimonitanu

amónneho, ktorého koncentrácia vo vodnom
roztoku činí 0,001 až 5 % hmotnostných.

3. Prostriedok s fungicídnym účinkom, podľa
bodu 1, vyznačujúci sa tým, že je tvorený
vodným roztokom fluoridu antimonitého
o koncentrácii 0,01 až 10 % hmotnostných.