



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

250243
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
B 27 K 3/52

(22) Přihlášeno 12 12 84
(21) [PV 9684-84]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 12 83
(564121) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 14 08 86

(45) Vydáno 15 05 88

(72)

Autor vynálezu

VAN DYCK PAUL CONSTANT MARTIN, BRECHT,
LIGTVOET THEO FRANS MARIA CORNELIUS, VLIMMEREN,
VAN LEEMPUT LEO JAN JOZEF, WAKKERZEEL-HAACHT (Belgie)

(73)

Majitel patentu

JANSSEN PHARMACEUTICA N. V., BEERSE (Belgie)

(54) Kapalina vodou ředitelná pro konzervaci dřeva

1

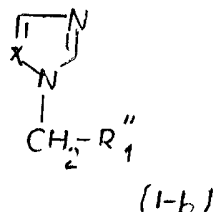
2

Je popsána kapalina vodou ředitelná pro konzervaci dřeva, která obsahuje

i) 10 % až 80 % hmot./hmot. rozpouštědla ze skupiny zahrnující 2-butoxyethanol a ester kyseliny 2-hydroxyoctové,

ii) 20 % až 80 % hmot./hmot. solubilizátoru ze skupiny zahrnující adiční produkty 1 až 60 molů ethylenoxidu s 1 molem fenolu, jenž je dále substituovaný alespoň jedním C₁—C₁₅-alkylem, a adiční produkty 1 až 60 molů ethylenoxidu s 1 molem ricinového oleje, a

iii) jako účinnou složku 0,01 % až 10 % hmot./hmot. alespoň jednoho azolu obecného vzorce I-b



kde

X značí dusík nebo CH-skupinu.

Vynález se týká kapaliny, ředitelné vodou, určené pro konzervaci dřeva.

Pro potřebu chránit dřevo před rozkladem mikroorganismy byly popsány některé sloučeniny s antimikrobiálními vlastnostmi, použitelné jako prostředky pro konzervaci dřeva.

Jako dřevo jsou například uvažovány produkty jako stavební dříví, užitkové dříví, například řezivo, železniční pražce telefonní sloupy, ploty, dřevěné obložení, proutěné pletivo, překližka, tenké řezivo, dřevotřískové desky, odřezky, truhlářské dřevo, mosty nebo produkty ze dřeva, kterých se obecně používá při stavbě domů.

Dřevem, které je konzervováno před vznikem skvrn a rozkladem, se míní dřevo chráněné před plesnivěním, hnilobou, ztrátou jeho užitečných mechanických vlastností, například pevnosti v lomu, odolnosti proti úderu a pevnosti ve stříhu nebo snížení jeho optických nebo dalších užitečných vlastností, jako je například výskyt zápachu, zbarvení, tvorba skvrn a počátečního stadia hnití dřeva vyvolaných následujícími mikroorganismy: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophomapi typhilla*, *Verticillium*, *Alternaria*, *Rhizopus*, *Mucor*, *Paecilomyces*, *Sacharomyces*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Stachybotrys atra*, *Myrothecium verrucaria*, *Oospora lactis* a další houby, které zbarvují a rozkládají dřevo. Zvláštní důraz by měl být kladen na dobrou účinnost proti plsním a houbám vyvolávajícím zbarvení, například *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Trichoderma viride*, *Alternaria alternata*, rozkladné a dřevo změkčující houby, například *Chaetomium globosum*, *Trichophyton mentagrophytes*, *Coriolus versicolor*, *Coiphora cerebella*, *Poria monticola*, *Merulius (Serpula) lacrymans* a *Lenzites trabea* ak vasínky, například *Candida albicans* a druhy *Sacharomyces*.

Aby bylo dřevo chráněno před rozkladem, působí se na ně přípravky obsahujícími jedno nebo více činidel konzervujících dřevo. Takové ošetření se provádí různými způsoby, například zpracováním dřeva v uzavřených tlakových nebo vakuových systémech, v termických nebo smáčecích systémech a pod. nebo působením na vnější strukturu dřeva, například pomocí kartáčování, máčení, nastříkání nebo napouštění dřeva přípravkem obsahujícím konzervační činidlo dřeva.

I když anorganické sloučeniny byly používány jako konzervační činidla dřeva, výhodnými činidly jsou organické sloučeniny, například azoly popisované v evropském patentovém spise č. 38 109.

V důsledku organického charakteru mají tyto sloučeniny spíše lipofilní vlastnosti, z čehož pramení dobrá rozpustnost v organických prostředích a často neadekvátní rozpustnost ve vodných prostředích. Tato organická činidla se proto inkorpují do or-

ganických přípravků k aplikaci na dřevo.

Tyto organické přípravky však mají některé méně výhodné vlastnosti, jako je například jejich cena a nepříznivé vlivy na okolí a na bezpečnost a zdraví obsluhujícího personálu. Bylo proto vyvinuto mnoho organických kapalin, které tvoří emulze nebo disperze s vodnými prostředími, například organické kapaliny popsané v patentovém spisu USA 4 357 163. Je však známo, že tyto emulze nebo disperze vzniklé smícháním organických kapalin s vodným prostředím závisí na množství faktorů, například na změně teploty hodnoty pH a/nebo tvrdosti použité vody, přítomnosti nečistot ve dřevě a pod., čehož výsledkem je často nevyhovující fyzikální stabilita.

Kromě toho v důsledku poněkud neměnné koncentrace aktivní látky v přípravku k zajištění kontinuálního procesu v uzavřených tlakových nebo vakuových systémech nebo při tepelné nebo máčecí technice, ovlivňuje nestejný příjem suspenze nebo disperze dřevem negativně použitelnost takových suspenzí nebo disperzí u takových postupů. Nedostatek stejnoměrného příjmu způsobuje snižování nebo zvyšování koncentrace aktivní látky ve zbylém přípravku, což může vést k zředění přípravku, případně srážení látky konzervující dřevo.

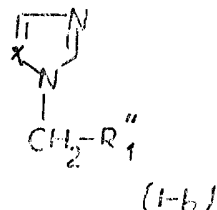
Vynález se týká organických kapalin určených pro konzervaci dřeva, které jsou ředitelné vodou a převážně vodnými prostředími.

Vynálezem je tedy kapalina vodou ředitelná pro konzervaci dřeva, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje

i) 10 % hmot./hmot. až 80 % hmot./hmot. rozpouštědla, vybraného ze skupiny zahrnující 2-butoxyethanol a ester kyseliny 2-hydroxyoctové,

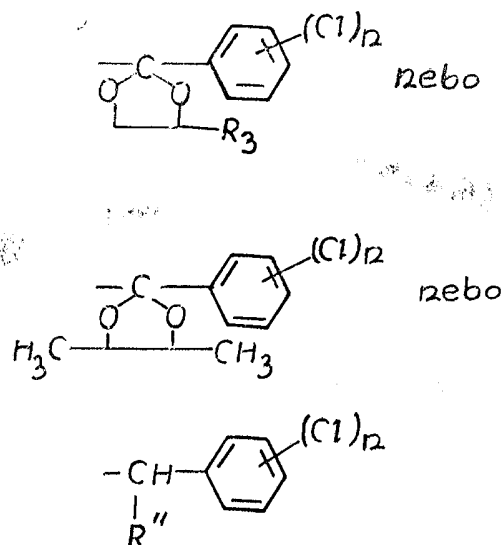
ii) 20 % hmot./hmot. až 80 % hmot./hmot. solubilizátoru, vybraného ze skupiny zahrnující adiční produkty 1 až 60 molů ethylenoxidu s 1 molem fenolu, jenž je dále substituovaný alespoň jedním C_1-C_{15} -alkylem, a adiční produkty 1 až 60 molů ethylenoxidu s 1 molem ricinového oleje, a

iii) 0,01 % hmot./hmot. až 10 % hmot./hmot. alespoň jednoho azolu obecného vzorce I-b



ve kterém

X značí dusík nebo CH-skupinu a R_1 znamená radikál obecného vzorce



kde

R'' značí C₁—C₄-alkyl, C₃—C₄-alkenyloxy-skupinu,

R₃ značí vodík nebo C₁—C₃-alkyl a n značí číslo 1 nebo 2.

Kapalina podle vynálezu s výhodou jako azol obsahuje 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol.

Kapalina podle vynálezu s výhodou jako solubilizátor obsahuje sloučeninu vybranou ze skupiny zahrnující

i) adiční produkt 1 až 60 molů ethylenoxidu s 1 molem nonylfenolu nebo oktylfenolu, a

ii) adiční produkt 1 až 60 molů ethylenoxidu s 1 molem ricinového oleje.

Kapalina podle vynálezu má s výhodou toto složení:

i) 10 % až 80 % hmot./hmot. 2-butoxyethanolu,

ii) 0,1 % až 10 % hmot./hmot. 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolu nebo jeho adiční soli s kyselinou, a

iii) směs adičních produktů nonylfenolů s ethylenoxidem, připravených reakcí v průměru 8 molů ethylenoxidu s 1 molem nonylfenolu, do celkového obsahu 100 % hmot./hmot.

Jiné výhodné složení kapaliny podle vynálezu je

i) 10 % až 80 % hmot./hmot. butylesteru kyseliny 2-hydroxyoctové,

ii) 0,1 % až 10 % hmot./hmot. 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazolu nebo jeho adiční soli s kyselinou, a

iii) směs adičních produktů ricinového oleje s ethylenoxidem, do celkového obsahu 100 % hmot./hmot.

Výhodné složení kapaliny podle vynálezu může také jako další složku obsahovat antimikrobiální činidlo a/nebo insekticid, vy-

brané ze skupiny zahrnující zejména 3,5-dichlorfenol, 2,5-dichlorfenol, 3,5-dibromfenol, 2,5-dibromfenol, 2,5-(resp. 3,5)-dichlor-4-bromfenol, 3,4,5-trichlorfenol, 2-hydroxy-3,2',4'-trichlordifenylether, fenylfenol, 4-chlor-2-fenylfenol, 4-chlor-2-benzylfenol, dichlorofen, hexachlorofen, formaldehyd, glutaraldehyd, salicylaldehyd, fenoxylethanol, antimikrobiální účinné karboxylové kyseliny a jejich deriváty, tributylcín, jodoform, jodoniové sloučeniny, dodecylamin nebo 1,10-di(n-heptyl)-1,10-diaminodekan, benzyl-dimethyldodecylamoniumchlorid, dimethyldodecylamonium-chlorid, benzyl-di-[2-hydroxyethyl]dodecylamoniumchlorid, sulfoniové a fosfoniové sloučeniny, 2-merkaptopyridin-N-oxid a jeho sodnou a zinečnatou sůl, 3-merkaptopyridazin-2-oxid, 2-merkaptochinoxalin-1-oxid, 2-merkaptochinoxalin-di-N-oxid, jakož i symetrické disulfidy uvedených merkaptosloučenin, tribrom nebo trichlorkarbanilid, dichlortrifluormethyldifenylmočovinu, tribromsalicylanilid, 2-brom-2-nitro-1,3-dihydroxypropan, dichlorbenzoxazolon, chlorhexidin, isothia- a benzisothiazolonové deriváty, nikotin, rotanon, pyrethrum, lindan, chlordan, endosulfan, karbaryl, aldikarb, methiokarb, propoxur, produkty pocházející z mikroorganismu *Bacillus thuringiensis*, permethrin, allethrin, cypermethrin a halothrin.

Uvedené kapaliny konzervující dřevo mají výhodu spočívající v tom, že smícháním těchto kapalin s převážně vodnými prostředím vzniká téměř okamžitě homogenní roztok. Dále mají tyto roztoky mimořádně vysokou fyzikální stabilitu, a to nejen při teplotě místnosti, tj. při teplotách mezi 15 °C a 35 °C, ale i za zvýšených teplot. Dokonce i po několika krystalizačních cyklech vodného roztoku při teplotě nižší 0 °C a následujícím skladování při teplotě místnosti není negativně ovlivněna jejich fyzikální stabilita.

Homogenní roztoky spojují také dobré vlhčení povrchu dřeva spolu s vysokým stupněm průniku uvedeného roztoku do dřeva, což vede k nečekaně vysokému přijímání roztoku dřevem a následně k žádoucí konzervaci ošetřeného dřeva.

Kromě toho jsou v důsledku stejnoměrného příjmu vodného roztoku kapalin konzervujících dřevo získané vodné roztoky zvláště vhodné při pracovních postupech, u kterých je třeba umožnit kontinuální proces, například při impregnaci nebo máčení.

Kromě výše citovaných výhod mají předmětné přípravky i tu výhodu, že se jimi dosahuje stejné ochrany ošetřovaného dřeva při nižším množství aktivní složky přijímané dřevem, použije-li se vodných roztoků, než když se použije směsí založených na rozpouštědlech.

Kromě toho roztoky vzniklé z kapalin pro konzervaci dřeva a podle vynálezu spojují výše uvedené výhody s těmi, které jsou charakteristické pro převážně vodná prostředí, jako taková, například poměrně vysoký bod vzplanutí, sníženou toxicitu vyplývající z příznivých vlivů na okolí a zdraví a bezpečnost personálu, nepřítomnost dráždění apod.

Výhodnými kapalinami podle vynálezu jsou ty, které obsahují 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, genericky označovaný názvem azakonzol, nebo jeho vhodné adiční soli s kyselinami.

Protože je žádoucí, aby kapaliny pro konzervaci dřeva tvořily homogenní roztoky s převážně vodným prostředím, musí solubilizátor dostatečně solubilizovat účinnou složku a rozpouštědlo kapaliny ve vodném prostředí a nesmějí negativně ovlivňovat rozpustnost účinné složky v rozpouštědle.

Výhodnými solubilizátory, jak již výše bylo uvedeno, jsou tedy:

i) adiční produkty 1 až 60 molů ethylenoxidu s 1 molem fenolu, který je dále substituován nejméně jednou C_1 — C_{15} -alkylovou skupinou; a

ii) adiční produkty 1 až 60 mol ethylenoxidu s 1 molem ricinového oleje.

Nejvýhodnějšími solubilizátory jsou zvláště:

i) adiční produkty 1 až 60 mol ethylenoxidu s 1 molem nonylfenolu nebo oktylfenolu; a

ii) adiční produkty 1 až 60 molů ethylenoxidu s 1 molem ricinového oleje.

Organická rozpouštědla nebo kapaliny musí splňovat požadavky dostatečné solubilizace účinné složky, a kombinovány se solubilizátorem být homogenně mísitelné s převážně vodným prostředím.

Výhodnými rozpouštědly, jak již výše uvedeno, jsou 2-butoxyethanol nebo butylester kyseliny 2-hydroxyoctové.

V přípravcích podle vynálezu lze azolů obecného vzorce I používat také v kombina-

ci s jinými látkami, majícími použitelnou aktivitu, například biocidními látkami, například antimikrobiálními činidly, insekticidy apod.

Jako antibakteriální činidla, kterých lze užít v kombinaci s azoly obecného vzorce I, lze uvažovat produkty následujících tříd:

Deriváty fenolů, například 3,5-dichlorfenol, 2,5-dichlorfenol, 3,5-dibromfenol, 2,5-dibromfenol, 2,5- (případně 3,5)-dichlor-4-bromfenol, 3,4,5-trichlorfenol, chlorované hydroxydifenylethery například 2-hydroxy-3,2',4'-trichlordifenylether, fenylfenol, 4-chlor-2-fenylfenol, 4-chlor-2-benzylfenol, dichlorofen, hexachlorofen, aldehydy, například formaldehyd, glutaraldehyd, salicylaldehyd; alkoholy například fenoxylethanol; antimikrobiálně účinné karboxylové kyseliny a jejich deriváty; organokovové sloučeniny, například sloučeniny tributylcínu; sloučeniny jódu, například jodofory, jodiové sloučeniny; mono-, do- a polyaminy, například dodecylamin nebo 1,10-di(n-heptyl)-1,10-diaminodekan; kvartérní amoniové sloučeniny, například benzyl-dimethyldodecylamonium chlorid, dimethyldodecylamonium chlorid, benzyl-di(2-hydroxyethyl)dodecylamoniumchlorid; sulfoniové a fosfoniové sloučeniny; merkaptoderiváty stejně jako jejich soli s alkalickými kovy, kovy alkalických zemin a těžkých kovů například 2-merkaptopyridin-N-oxidu a jeho sodná a zinečnatá sůl, 3-merkaptopyridazin-2-oxid, 2-merkaptochinoxalin-1-oxid, 2-merkaptochinoxalin-di-N-oxid stejně jako symetrické disulfidy uvedených merkaptosloučenin; močoviny například tribrom- nebo trichlorkarbanilid, dichlor-trifluormethyl-difenyločovina; tribromsalicylanilid; 2-brom-2-nitro-1,3-dihydroxypropan; dichlorbenzoxazolon; chlorhexidin; isothia- a deriváty benzisothiazolonu.

Insekticidy, kterých lze používat v kombinaci s azoly obecného vzorce I mohou zahrnovat: insekticidy přirozeného původu, například nikotin, rotenon, pyretrum apod.; chlorované uhlovodíky, například lindan, chlordan, endosulfan apod.; organofosforečné sloučeniny, například diazinon, parathion, dichlorovos, dimethoát apod.; karbamáty, například karbaryl, aldikarb, methiokarb, propoxur apod.; biologické insekticidy, například produkty pocházející z *Bacillus thuringiensis*; syntetické pyrethroidy, například permethrin, allethrin, cypermethrin, halothrin apod.

Dále mohou přípravky podle vynálezu obsahovat rovněž přísady, které mohou zlepšovat jejich použitelnost, chemickou a/nebo fyzikální stabilitu a podobné vlastnosti přísad jsou přirozené a syntetické pryskyřice, například pryskyřice ze dřeva, alkydové pryskyřice, polyurethanové pryskyřice apod., vysychavé oleje, například lněný olej, oiticíkový olej, rybí tuk apod., sika-tivy, například naftenoáty apod., stabilizá-

tory, například absorbéry ultrafialového záření, antioxidační činidla apod., pigmenty, vosky o vysoké teplotě měknutí apod.

Účelem následujících příkladů je vynález toliko ilustrovat, nikoliv omezovat. Pokud není udáno jinak, jsou všechny díly vyjádřeny jako hmotnostní.

V následujících příkladech je Cemulson NP 8 obchodní název směsi adičních produktů nonylfenolu s ethylenoxidem, připravených reakcí průměrně 8 molů ethylenoxidu s 1 molem nonylfenolu a Sophorhor B je obchodní název směsi adičních produktů ricinového oleje s ethylenoxidem. Oktylfenol 8,5 představuje směs adičních produktů oktylfenolů s ethylenoxidem, připravených reakcí průměrně 8,5 molů ethylenoxidu s 1 molem oktylfenolu.

A. Příprava organických koncentrátů

Příklad 1

Přípravek 1:

3,3 % hmot./hmot. azakonazolu
1,8 % hmot./hmot. lindanu
50 % hmot./hmot. 2-butoxyethanolu; a
Cemulsol NP 8 ad 100 %.

Příprava:

3,3 díly azakonazolu a 1,8 dílů lindanu byly přidány po částech k 50 dílům 2-butoxyethanolu při teplotě 50 °C. Po dokonalé solubilizaci byla směs ochlazená na teplotu 25 stupňů Celsia a přidáno 44,9 dílů Cemulsolu NP 8.

Příklad 2

Způsobem popsaným v příkladu 1 byly připraveny následující přípravky:

Přípravek 2:

5 % hmot./hmot. azakonazolu
50 % hmot./hmot. 2-butoxyethanolu; a
Cemulsol NP 8 ad 100 %.

Přípravek 3:

1,8 % hmot. azakonazolu
3 % hmot./hmot. lindanu
56 % hmot./hmot. Sorophoru B a
butylester kyseliny 2-hydroxyoctové ad
100 ml.

Přípravek 4:

5,0 % hmot./hmot. azakonazolu
10 % hmot. permethrinu
20 % butylesteru kyseliny 2-hydroxyoctové; a
63,8 % hmot./hmot. Sorophoru B.

Přípravek 5:

5,0 % hmot./hmot. azakonazolu
10 % hmot./hmot. karbodulfanu
20 % butylesteru kyseliny 2-hydroxyoctové
a
63,8 % hmot./hmot. Cemulsolu NP 8.

Přípravek 6:

5,0 % hmot./hmot. azakonazolu
56 hmot./hmot. Sorophoru B
butylester kyseliny 2-hydroxyoctové ad 100
mililitrů.

Přípravek 7:

5,7 % hmot./hmot. azakonazolu
48,0 % hmot./hmot. butylesteru kyseliny 2-
-hydroxyoctové
44,3 % hmot./hmot. Soprophoru B a
2 % hmot./hmot. kalafuny.

Přípravek 8:

5,7 % hmot./hmot. azakonazolu
48,0 % hmot./hmot. butylesteru kyseliny
2-hydroxyoctové a
44,3 % hmot./hmot. Soprophoru B a
2 % hmot./hmot. ropné pryskyřice.

Přípravek 9:

5,7 % hmot./hmot. azakonazolu
48,0 % butylesteru kyseliny 2-hydroxy-
octové:
44,3 % hmot./hmot. Soprophoru a
2 % hmot./hmot. alkydové pryskyřice
50 W.

Přípravek 10:

5,7 % hmot./hmot. azakonazolu
45,0 % hmot./hmot. butylesteru kyseliny
2-hydroxyoctové a m
44,3 % hmot./hmot. Sorophoru B a
5,0 % hmot./hmot. alkydové pryskyřice
50W.

Přípravek 11

5,7 % hmot./hmot. azakonazolu
40,0 % hmot./hmot. butylesteru kyseliny
2-hydroxyoctové:
44,3 % hmot./hmot. Sorophoru B a
10,0 % hmot./hmot. alkydové pryskyřice
50W.

Přípravek 12:

5,0 % hmot./hmot. azakonazolu
1,2 % hmot./hmot. kyseliny octové
40,0 % hmot./hmot. butylesteru kyseliny
2-hydroxyoctové a

8,8 % hmot./hmot. alkydové pryskyřice 50W.

Přípravek 13:

5 % hmot./hmot. etakonazolu {1-[(2-/2,4-dichlorfenyl/-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-methyl]-1H-1,2,4-triazolu}
50 % hmot./hmot. butoxyethanolu a
45 % hmot./hmot. Cemulsolu NP 8.

Přípravek 14:

10 % hmot./hmot. etakonazolu
20 % hmot./hmot. oktylfenolu 8,5,
2 % hmot./hmot. kyseliny octové,
10 % hmot./hmot. Polysolvanu O a
58 % hmot./hmot. Cemulsolu NP 8.

Přípravek 15:

5 % hmot./hmot. etakonazolu
56 % hmot./hmot. Soprofhoru B a
39 % hmot./hmot. Polysolvanu O.

Přípravek 16:

5,0 % hmot./hmot. propikonazolu {1-[(2-/2,4-dichlorfenyl/-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl)methyl]-1H-1,2,4-triazolu}
40,7 % butylesteru kyseliny 2-hydroxyl-octové kyseliny,
44,3 % hmot./hmot. Soprofhoru B a
10 % hmot./hmot. alkydové pryskyřice 50W.

B. Fyzikální stabilita přípravků

Příklad 3

100 dílů přípravků I bylo skladováno během 24 hodin při teplotě 20 °C a potom během doby 24 hodin při teplotě -7,5 °C. Uvedený skladovací cykl byl opakován po dobu 14 dní.

Ačkoliv část přípravků krystalovala během skladování při teplotě -7,5 °C, směs byla vždy homogenní při skladování při teplotě 20 °C, aniž by se srážely nějaké krystaly.

Příklad 4

Podle způsobu popsaného v příkladu III byly přípravky 1 až 16 skladovány po dobu 14 dní při teplotě 20 °C a při teplotě -7,5 °C.

Směsi byly dokonale homogenní při skladování při teplotě 20 °C, aniž by se vylučovaly nějaké krystaly.

Příklad 5

Vodné roztoky připravené ředěním přípravků uvedených výše pod číslem 1 až 16 destilovanou vodou na konečnou koncentraci 100 až 10.000 ppm aktivní složky byly

skladovány po dobu 24 hodin při teplotě 20 °C a potom 24 hodin při teplotě -7,5 °C. Skladovací cyklus byl opakován po dobu 14 dní.

Ačkoliv většina vodných roztoků krystalovala nebo se stala heterogenní během skladování při teplotě -7,5 °C, roztoky homogenizovaly, nebo byly snadno homogenizovatelné během doby skladování při teplotě 20 °C.

C. Příjem dřevem

Příklad 6

Dřevo

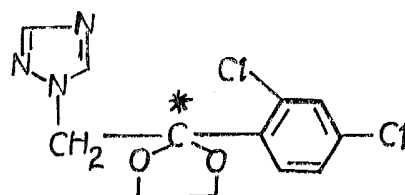
Špalky bukového dřeva o rozměrech 2 centimetry × 2 cm byly skladovány, pokud to bylo nezbytné, v exsikátorech obsahujících nasycené roztoky dvojchromanu sodného, čímž byla zajištěna 52% vlhkost při teplotě místnosti.

Aktivní složka přípravků

Konzervační látky typu organických rozpouštědel obsahovala 10 g azakonazolu v litru roztoku sestávajícího z lakového benzínu, plastifikačních ko-solventů (pomoc. rozpouštědel) a pryskyřic. Konzervační činidla rozpustná ve vodě byla připravena, jak je popsáno výše.

Izotopem značená aktivní složka

Azakonazol, specificky ¹⁴C-značený na 2-ethylovém uhlíku,



vykazoval specifickou aktivitu 2,2 $\mu\text{Ci/mg}$ ($= 8214 \text{ s}^{-1}/\text{mg}$). Byly připraveny zásobní roztoky obsahující 2,5 mg ¹⁴C-azakonazolu ve 25 ml destilované vody nebo byly připraveny roztoky obsahující 1,25 mg ¹⁴C-azakonazolu ve 20 ml lakového benzínu.

Pracovní roztoky

Ačkoliv byly vybrány pracovní roztoky o stejné koncentraci 3 g azakonazolu na litr pro srovnání typů konzervačních činidel, přípravky s aktivními složkami byly ředěny příslušnými roztoky. V téže době byla použita radioaktivně značená složka s cílem usnadnit analytické hodnocení. Složení pra-

covních roztoků obsahujících azakonazol je udáno v tabulce 1. Slepé pracovní rozto-

ky byly připraveny ze slepých přípravků za použití stejných zředovacích poměrů.

Tabulka

Složení konzervačního roztoku, obsahujícího azakonazol jako aktivní složku, použitých k namáčení a impregnaci bukových dřevěných špalků. Počáteční koncentrace aktivní složky 3 000 ppm. Teplota místnosti.

	kapalina	zásobní roztok A	zásobní roztok B	H ₂ O ad	lakový benzín ad	xylen ad
Přípravek 2	15 g	12,5 ml	—	250 ml	—	—
Přípravek 6	15 g	12,5 ml	—	250 ml	—	—
Olejový I	75 ml	—	25 ml	—	250 ml	—
Olejový II	75 ml	—	25 ml	—	—	250 ml
Olejový III	75 ml	—	25 ml	—	—	250 ml

Zásobní roztok A: 100 μ g ¹⁴C-azakonazolu/ml destilované vody

Zásobní roztok B: 50 μ g ¹⁴C-azakonazolu/ml lakového benzínu

Přípravek olejový — I, a olejový — II:

10 g azakonazolu
50 g kalafuny
50 g dibutylftalátu
100 ml Polysolvanu O
lakový benzín ad 1 000 ml.

Přípravek olejový III:

10 g azakonazolu
50 g dibutylftalátu
100 ml Polysolvanu O
lakový benzín ad 1 000 ml

Postupy

A. Máčení

Špalky dřeva, udržované za podmínek vlhkosti, byly jednotlivě umístěny v předem zvážených a označených 50 ml skleněných nádobách a jejich hmotnost byla zaznamenána. Pět špalků bylo sušeno po dobu 24 hodin při teplotě 120 °C k docílení obsahu 52% relativní vlhkosti. Byly opatřeny tři krychle pro jednotlivé kombinace konzervačního činidla — doba: pro každou kombinaci konzervačního činidla — doba byla zahrnuta i jedna krychle pro slepý pokus. Špalky byly odstraněny z nádob, zatímco do každé nádoby bylo přidáno 15 ml zvoleného pracovního roztoku.

Byla zaznamenána počáteční hmotnost pracovního roztoku. Špalky byly ponořeny do roztoků a udržovány zcela ponořené pod koncem Pasteurovy pipety, upevněné svorkou.

Nádoby obsahující pracovní roztok typu organického rozpouštědla byly pokryty rafinovaným filmem, aby byly sníženy ztráty odpařováním. Po zvolených dobách styku, tj. po 1 hodině, 4 hodinách nebo 24 hodinách byly špalky vyňaty z roztoku a upevněny

ve svorkách, aby okapaly. Po 15 až 30 minutách byl tento stupeň považován za skončený. Byla zaznamenána konečná hmotnost pracovního roztoku. Po dvouhodinovém sušení na vzduchu byly konzervované špalky umístěny do předem zvážených a označených nádob a přeneseny do exsikátoru s 52% relativní vlhkostí ke skladování. Exsikátor byl pravidelně větrán, aby se odstranila těkavá rozpouštědla.

Analýza vzorků

Pracovní roztoky

Hladina radioaktivity pracovních roztoků před a po máčení byla hodnocena kapalinovým scintilačním počítačem (LSC). Alikvótní množství po roztoku 1 ml byla dokonale mísitelná s 10 ml Insta-Gelem II (Packard) scintilátorovým koktejlem. Bylo použito Packard Tri-Carb 4530 mikroprocesorově kontrolovaného kapalného scintilačního spektrometru registrující automaticky zhášecí a luminiscenční korekce a převádějící cpm (impulsy za minutu) na dpm (desintegrace za minutu).

Dřevěné špalky

Pět následných 5 mm zón bylo naznačeno na povrchu špalků paralelně k vláknům dřeva. Špalky byly upevněny svorkou na pracovní lavici a rašplováním byla odstraněna 2 mm zóna. Hobliny byly shromážděny na plastické fólii umístěnou na pracovní lavici. Čtyřnásobné 50-mg alikvótní díly po 2mm sekcích byly odváženy do spalovací kuželky (Packard) a spáleny ve vzorkovém byl zachycován v Carbo-Sorbu II (Packard) a byla hodnocena radioaktivita v Permafluoru V (Packard) se vybavením popsaným vpředu.

Výpočty

Množství aktivní složky vnesené z pracovního roztoku do dřeva bylo vypočteno na základě radioaktivní hmotové rovnováhy

$$W_i \cdot v \cdot \text{dpm}_i = W_f \cdot v \cdot \text{dpm}_f + \text{dpm}_t \quad (1)$$

kde

W_i odpovídá počáteční hmotnosti [g] pracovního roztoku W_f hmotnosti [g] pracovního roztoku po máčení, dpm_i a dpm_f jsou hladiny radioaktivity [dpm/ml] v těchto

stupních, v je specifický objem [ml/g] pracovního roztoku a dpm_t je celkové množství radioaktivity přenesené z roztoku během máčení. Za použití vztahu mezi hladinami radioaktivity počátečního pracovního roztoku, dpm [dpm/ml] a koncentrace jeho aktivní složky, C_i [$\mu\text{g/ml}$], byl získán celkový přenos aktivní složky z rovnice

$$X = \text{dpm}_t \cdot C_i \cdot \frac{1}{\text{dpm}_i} \quad (2)$$

Náplň aktivní složky se vyjádří na jednotku hmotnosti ekvivalentu suchého dřeva W_b [g] a kombinací rovnic (1) a (2):

$$X/W_b = (W_i \cdot \text{dpm}_i - W_f \cdot \text{dpm}_f) \cdot v \cdot c_i \cdot \frac{1}{\text{dpm}_i} \cdot \frac{1}{W_b} \quad (v \mu\text{g/g}) \quad (3)$$

Tabulka 2

Množství azakonazolu ($x \pm 1$ S. D.), vyjádřené v mg na kg ekvivalentu horkem sušeného dřeva, přenesené na bukové špaliky během máčení pro různé časové intervaly do tří různých přípravků s aktivními slož-

kami. Tato množství byla vypočtena z hmotové bilance azakonazolu v konzervačních roztocích před a po máčení. Počet replik = 3. Počáteční koncentrace konzervačního roztoku: 3 g a. i./litr. Teplota místnosti.

	t = 1 hodina	t = 4 hodiny	t = 24 hodin
rozp. ve vodě			
Přípravek 2	0,608 ($\pm 0,008$)	1,019 ($\pm 0,039$)	1,858 ($\pm 0,297$)
Přípravek 6	0,924 ($\pm 0,162$)	0,952 ($\pm 0,119$)	1,810 ($\pm 0,376$)
org. rozpouštědlo			
olejový I	0,530 ($\pm 0,085$)	0,835 ($\pm 0,012$)	1,643 ($\pm 0,018$)
olejový II	0,212 ($\pm 0,042$)	0,279 ($\pm 0,069$)	0,510 ($\pm 0,076$)

Tabulka 3

Množství azakonazolu a. i. přípravku ($x \pm 1$ S. D.), vyjádřené v ml na gram ekvivalentu horkem sušeného dřeva, přenesené na bukové špaliky během namáčení pro různé časové intervaly do tří různých

přípravků s aktivními složkami. Počet replik = 3. Počáteční koncentrace konzervačního roztoku: 3 g a. i./litr. Teplota místnosti.

	t = 1 hodina	t = 4 hodiny	t = 24 hodin
rozp. ve vodě			
Přípravek 2	0,164 ($\pm 0,023$)	0,280 ($\pm 0,023$)	0,588 ($\pm 0,051$)
Přípravek 6	0,207 ($\pm 0,067$)	0,278 ($\pm 0,040$)	0,471 ($\pm 0,063$)
Org. rozpouštědlo			
Olejový I	0,110 ($\pm 0,016$)	0,157 ($\pm 0,021$)	0,229 ($\pm 0,003$)
Olejový II	0,102 ($\pm 0,021$)	0,130 ($\pm 0,024$)	0,232 ($\pm 0,027$)

Tabulka 4

Určená koncentrace azakonazolu ($x \pm 1$ S. D.), vyjádřená v mg/ml impregnačního roztoku, v roztoku přeneseného na bukové špalky během máčení po různé časové intervaly do tří různých přípravků s ak-

tivními složkami. Počet replik = 3. Počáteční koncentrace konzervačního roztoku: 3 g a. i./litr.

Teplota místnosti.

	t = 1 hodina	t = 4 hodiny	t = 24 hodin
rozp. ve vodě			
Přípravek 2	3,737 ($\pm 0,468$)	3,755 ($\pm 0,223$)	3,145 ($\pm 0,236$)
Přípravek 6	4,654 ($\pm 0,710$)	3,463 ($\pm 0,077$)	3,944 ($\pm 1,061$)
Org. rozpouštědlo			
Olejevý I	4,826 ($\pm 0,080$)	5,389 ($\pm 0,688$)	7,161 ($\pm 0,387$)
Olejevý II	2,039 ($\pm 0,254$)	2,118 ($\pm 0,171$)	2,189 ($\pm 0,079$)

Tabulka 5

Množství azakonazolu jako a. i. detegovaného v různých hloubkách penetrace do bukových špalků máčených po dobu 1 hodiny do tří různých přípravků s aktivní složkou.

Kumulativní koncentrace v celém špalku. Počáteční koncentrace konzervačního roztoku: 3 g a. i./litr. Teplota místnosti.

	0—2 mm	penetrace hloubka			8—10 mm	celý špalek
	a)	a)	a)	a)	a)	b)
Přípravek 2	1,687	0,313	0,307	0,302	0,249	0,608
Olejevý I	1,384	0,338	0,197	0,190	0,191	0,572

a) koncentrace v mg azakonazolu jako a. i. na gram dřeva při 52% relativní vlhkosti

b) koncentrace v mg azakonazolu jako a. i. na gram ekvivalentu horkem sušeného dřeva.

B. Impregnační postup

Sušené vzorky dřeva byly rozděleny do 5 sérií 15 borovicových špalků, jedna série pro každý typ přípravku. Zvolená skupina byla shromážděna v nádobě zatížené závažím a umístěné ve vakuovém exsikátoru. Tlak byl snížen na 1,333 Pa vakuovým čerpadlem Leybold Heraeus S8A. Po uplynutí doby 15 minut bylo do exsikátoru přidáno 200 ml zvoleného konzervačního činidla trubičkou vedoucí k nádobě. Bylo zabráněno nadměrnému pění. Když byly špalky pokryty, vakuum bylo zrušeno. Nádoba byla odstraněna z exsikátoru a ponechána po dobu dvou hodin, aby se dokončila impregnace. Potom byly špalky vyňaty z konzervačního roztoku, nechaly se okapat po dobu 1 minuty a byly zváženy (hmotnost po zpracování: W_b).

Špalky byly sušeny na vzduchu při teplotě místnosti při umělé ventilaci v digestoři po dobu 4 hodin. K analýze bylo vybráno pět špalků, zatímco zbývající byly uskladněny při teplotě 25 °C ve tmě k fixaci: pět špalků bylo uskladněno po dobu 2 týdnů, pět po dobu 7 týdnů. Uvedený způsob zpracování byl použit u každého z 10 druhů kombinací přípravků pro konzervování dřeva.

Stanovení aktivní složky

Vzorek dřeva

Koncentrace aktivní složky v dřevěných špalcích bezprostředně po ošetření byla hodnocena pomocí stanovení radioaktivity. Špalky byly umístěny ve svorkách a symetrická polovina byla odstraněna rašplováním. Hobliny byly shromážděny na plastické fólii a důkladně homogenizovány.

Čtyřnásobky 50 mg — alikvotního dílu byly odváženy do spalovacích kuželíků (Packard) a spáleny v Packardově oxigenátoru vzorků 306B. Vzniklý $^{14}\text{CO}_2$ byl zachycován v Carbo-Sorbu II (Packard) (7 ml) a radioaktivita hodnocena jako je uvedeno v předu v Permafluoru V (Packard) (12 ml).

Alternativně byly dřevěné hobliny extrahovány rozpouštědlem, a to dichlormethanem hobliny ze špalků zpracovaných olejovými přípravky, a methanolem hobliny ze špalků zpracovaných vodou ředitelnými přípravky, za použití poměru rozpouštědla k pevné hmotě 20 : 1 (obj. : hmotnost).

Pro následné extrakce byly prováděny postřiky po dobu 24 hodin. Extrakty byly spojeny, upraveny na známý objem a stanoveny pomocí radioizotopu, jak je popsáno v pře-

du, za použití Insta-Gelu II (Packard) jako scintilačního koktejlu přidaného přímo k mililitrovým alikvotním podílům methanolových extraktů nebo ke zbytku po odpaření rozpouštědla z mililitrových alikvotních podílů dichlormethanových extraktů.

Vypočtená koncentrace azakonazolu ve dřevě, L_w (g a. i./kg dřeva) byla získána následujícím způsobem:

$$L_w = u \cdot C_o \cdot \frac{1}{d_o} \cdot \frac{1}{W_o} \quad (1)$$

kde

U znamená příjem pracovního roztoku (v gramech na zkoušený špalek dřeva), C_o a. i. koncentraci v pracovním roztoku (v g

na liter), d_o znamená hustotu tohoto roztoku (v kg na liter) a W_o je hmotnost zkoušeného špalku (v g). Alternativně lze azokonazolovou náplň vyjádřit na objemové bázi (kg a. i./m³ dřeva):

$$L_v = U \cdot C_o \cdot \frac{1}{d_o} \cdot \frac{1}{V} \quad (2)$$

kde

V znamená objem dřevěných špalků (6 cm³).

Stanovená koncentrace azakonazolu ve dřevě bezprostředně po zpracování byla získána měřením hladin radioaktivity.

T a b u l k a 6

Hmotnost zkoušeného špalku, příjem přípravku s azakonazolem během impregnace a koncentrace aktivní složky [a. i.] vyjádřená v g na kg dřeva nebo v kg na m³ dřeva; vypočteno z příjmu nebo stanoveno radiotestem ($\bar{x} \pm 1$ s. D.). Stanovené koncentrace azakonazolu se podrobuji Duncanovu testu.

Druh dřeva	Přípravek	Hmotnost špalků po sušení záhřevem W ₀ (g)	Příjem zkoušeného roztoku U (g/špalek)	Vypočtená koncentrace azakonazolu		Stanovené koncentrace azakonazolu	
				g a. i./kg	kg a. i./m ³	g a. i./kg	kg a. i./m ³
Borovice	Olejový II	3,00 ($\pm 0,14$)	2,51 ($\pm 0,18$)	2,92 ($\pm 0,29$)	1,46 ($\pm 0,10$)	2,93 ($\pm 0,23$)	1,48 ($\pm 0,14$)
	Olejový III	3,03 ($\pm 0,11$)	2,54 ($\pm 0,20$)	2,98 ($\pm 0,27$)	1,50 ($\pm 0,12$)	2,97 ($\pm 0,34$)	1,49 ($\pm 0,17$)
	Přípravek 6	3,03 ($\pm 0,12$)	4,13 ($\pm 0,20$)	4,10 ($\pm 0,24$)	2,06 ($\pm 0,10$)	4,21 ($\pm 0,17$)	2,13 ($\pm 0,08$)
	Přípravek 9	3,04 ($\pm 0,14$)	4,13 ($\pm 0,25$)	4,09 ($\pm 0,37$)	2,06 ($\pm 0,12$)	4,23 ($\pm 0,53$)	2,19 ($\pm 0,21$)
	Přípravek 17	3,05 ($\pm 0,12$)	4,19 ($\pm 0,23$)	4,12 ($\pm 0,26$)	2,09 ($\pm 0,12$)	4,31 ($\pm 0,30$)	2,22 ($\pm 0,13$)
Buk	Olejový II	3,43 ($\pm 0,15$)	1,84 ($\pm 0,18$)	1,87 ($\pm 0,20$)	1,07 ($\pm 0,10$)	1,84 ($\pm 0,22$): B	1,04 ($\pm 0,10$)
	Olejový III	3,54 ($\pm 0,16$)	2,01 ($\pm 0,21$)	2,01 ($\pm 0,23$)	1,19 ($\pm 0,12$)	1,80 ($\pm 0,25$): B	1,04 ($\pm 0,12$)
	Přípravek 6	3,42 ($\pm 0,09$)	3,43 ($\pm 0,36$)	3,01 ($\pm 0,31$)	1,71 ($\pm 0,18$)	3,10 ($\pm 0,38$): A	1,76 ($\pm 0,22$)
	Přípravek 9	3,49 ($\pm 0,10$)	3,45 ($\pm 0,56$)	3,01 ($\pm 0,52$)	1,72 ($\pm 0,28$)	3,05 ($\pm 0,62$): A	1,77 ($\pm 0,32$)
	Přípravek 17	3,49 ($\pm 0,08$)	3,50 ($\pm 0,30$)	3,00 ($\pm 0,22$)	1,75 ($\pm 0,15$)	3,21 ($\pm 0,30$): A	1,85 ($\pm 0,20$)

Účinnost

Příklad VII

I. Pokusný způsob

I. 1. Materiály

a) Zkoušená houba:

Coriolus versicolor 863 A nebo *Coniophora puteana* byly pěstovány na maltózovém agaru v Petriho miskách při teplotě 25 °C, průměru 120 mm. Při zkoušení byly použity 20 dní staré kultury.

b) Hodnocené dřevo:

Jako zkoušený materiál byly používány dřevěné špalky (5 × 2 × 0,6 cm) (bukové nebo borovicové).

c) Roztoky použité pro zkoušení:

Roztoky ke zkoušení byly připraveny rozpouštěním požadovaného množství příslušného přípravku v destilované vodě nebo v xy-lenu.

I. 2. Metody

a) Konzervace dřevěných špalků

Zkoušené špalky byly sušeny v pícce po dobu 18 hodin při teplotě 100 až 110 °C, ochlazeny v exsikátoru a zváženy (tj. počáteční hmotnost sušiny).

Zkoušené špalky byly naváženy do Petriho misky a umístěny ve vakuovém exsikátoru. Tlak byl snížen na 40 hPa vodní vývěvou, špalky byly impregnovány konzervačním roztokem nebo slepým roztokem trubičkou vedoucí k Petriho misce.

Když byly špalky dobře pokryty, bylo zrušeno vakuum, Petriho miska vyňata z exsikátoru a ponechána po dobu čtyř hodin, aby se špalky nasýtily a sterilizovaly. Kontrolní špalíky byly zpracovány podob-

$$\frac{\text{počáteční hmotnost sušiny} - \text{konečná hmotnost sušiny}}{\text{počáteční hmotnost sušiny}} \cdot 100$$

a množství zkoušené sloučeniny absorbované na m³ dřeva se vypočte z následujícího vzorce:

$$\left(\frac{\text{hmotnost po zpracování}}{\text{počáteční hmotnost sušiny}} - \frac{\text{počáteční hmotnost sušiny}}{\text{počáteční hmotnost sušiny}} \right) \cdot \frac{C_{\text{sol}}}{d_{\text{sol}}}$$

kde

C_{sol} znamená koncentraci konzervační látky ve zkoušeném roztoku a d_{sol} znamená hustotu zkoušeného roztoku.

Protože je nereálné určit přesné množství

ným způsobem impregnací dřevěných špalků slepým roztokem.

Špalky byly tamponovány sterilním filtračním papírem a zváženy za sterilních podmínek (tj. hmotnost po zpracování). Bylo vypočteno množství konzervačního prostředku přijatého špalky (tj. množství konzervačního prostředku ve dřevě).

b) Očkování špalků

Po sušení po dobu šesti dní v laminárním proudu vzduchu byly špalky přeneseny do inokulu v Petriho miskách a vystaveny ataku *Coriolus versicolor* nebo *Coniophora puteana* umístěním dvou špalků, a to jednoho ošetřeného konzervačním roztokem a jednoho špalku kontrolního na rámu z nerezové oceli v Petriho misce.

Byly vybírány dvojice špalků o stejném rozmezí hmotností.

c) Trvání zkoušky

Zkoušené špalky byly vystaveny ataku hub po dobu 8 týdnů při teplotě 25 °C.

Petriho misky byly společně umístěny v plastickém sáčku, aby bylo zabráněno vysychání.

d) Zkoušení dřevěných špalků po expozici ataku hub

Špalky byly zbaveny ulpělého mycelia, sušeny v pícce po dobu 18 hodin při teplotě 100 až 110 °C, ponechány ochladit v exsikátoru a zváženy (tj. konečná hmotnost v suchém stavu).

II. Výsledky

Tabulka 7 ilustruje prahy toxicity pro vodné roztoky a pro směsi na bázi olejů. Prah toxicity, jak je ho zde užíváno, značí množství azolu na m³ dřeva ochraňující dřevo před rozkladem v takovém množství, že dochází k 3 procentům ztráty hmotnosti.

Procentová hodnota ztráty hmotnosti se vypočte ze vzorce:

ví azolu/m³ chránícího dřevo před hnitím v takovém množství, aby došlo ke ztrátě přesně tří hmot. procent, ilustruje tabulka 7 rozpětí, ve kterém je toto přesné množství zahrnuto. Uvedené rozpětí je limitováno nižším množství, t. j. nejvyšší zkouše-

né množství, kde dochází ke ztrátě více než tři procent, a vyšší množství, tj. nejnižší

zkoušené množství, kde dochází ke ztrátě méně než tři procent.

Tabulka 7:

Práh toxicity

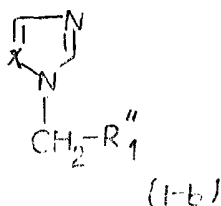
	Ředěno	Coriola versicolor kg azakonazolu/m ³	Coniophora puteana kg azakonazolu/m ³
Přípravek 2	vodou	0,031—0,057	0,537—0,823
Přípravek 6	vodou	0,033—0,061	0,547—0,742
Olejový I	xylemem	0,069—0,143	0,940—1,222

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kapalina vodou ředitelná pro konzervaci dřeva, vyznačující se tím, že obsahuje
i) 10 % hmot./hmot. až 80 % hmot./hmot. rozpouštědla, vybraného ze skupiny zahrnující 2-butoxyethanol a ester kyseliny 2-hydroxyoctové,

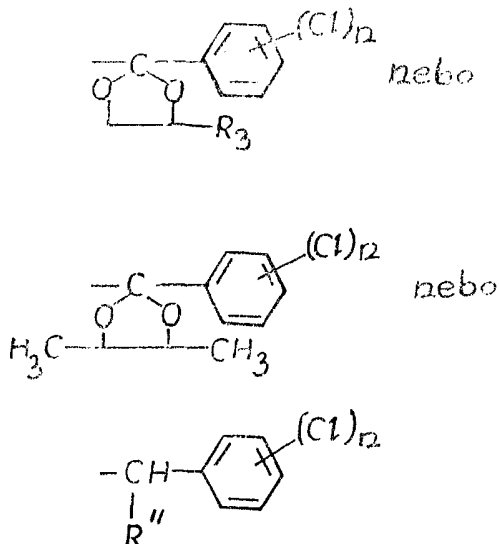
ii) 20 % hmot./hmot. až 80 % hmot./hmot. solubilizátoru, vybraného ze skupiny zahrnující adiční produkty 1 až 60 molů ethylenoxidu s 1 molem fenolu, jenž je dále substituovaný alespoň jedním C₁—C₁₅-alkylem, a adiční produkty 1 až 60 molů ethylenoxidu s 1 molem ricinového oleje,

iii) 0,01 % hmot./hmot. až 10 % hmot./hmot. alespoň jednoho azolu obecného vzorce I—b



ve kterém

X značí dusík nebo CH-skupinu a
R₁'' je radikál obecného vzorce



kde

R'' značí C₁—C₄-alkyl, C₃—C₄-alkenyloxy-skupinu,

R₃ značí vodík nebo C₁—C₃-alkyl a

n značí číslo 1 nebo 2.

2. Kapalina podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako azol obsahuje 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol.

3. Kapalina podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že jako solubilizátor obsahuje sloučeninu vybranou ze skupiny zahrnující

i) adiční produkt 1 až 60 molů ethylenoxidu s 1 molem nonylfenolu nebo oktyl-fenolu, a

ii) adiční produkt 1 až 60 molů ethylenoxidu s 1 molem ricinového oleje.

4. Kapalina podle některého z předešlých bodů vyznačující se tím, že obsahuje

i) 10 % až 80 % hmot./hmot. 2-butoxyethanolu,

ii) 0,1 % až 10 % hmot./hmot. 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolu nebo jeho adiční soli s kyselinou, a

iii) směs adičních produktů nonylfenolů s ethylenoxidem, připravených reakcí v průměru 8 molů ethylenoxidu s 1 molem nonylfenolu, do celkového obsahu 100 % hmot./hmot.

5. Kapalina podle některého z bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že obsahuje

i) 10 % až 80 % hmot./hmot. 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolu nebo jeho adiční soli s kyselinou, a

ii) 0,1 % až 10 % hmot./hmot. 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolu nebo jeho adiční soli s kyselinou, a

iii) směs adičních produktů ricinového oleje s ethylenoxidem, do celkového obsahu 100 % hmot./hmot.

6. Kapalina podle některého z bodů 1 až

5, vyznačující se tím, že jako další složku obsahuje antimikrobiální činidla a/nebo insekticid vybrané ze skupiny zahrnující 3,5-dichlorfenol, 2,5-dichlorfenol, 3,5-dibromfenol, 2,5-dibromfenol, 2,5-(resp. 3,5-dichlor-4-bromfenol, 3,4,5-trichlorfenol, 2-hydroxy-3,2',4'-trichlordifenylether, fenylfenol, 4-chlor-2-fenylfenol, 4-chlor-2-benzylfenol, dichlorofen, hexachlorofen, formaldehyd, glutaraldehyd, salicylaldehyd, fenoxetylaldehyd, antimikrobiální účinné karboxylové kyseliny a jejich deriváty, tributylcín, jodofory, jodoniové sloučeniny, dodecylamin nebo 1,10-di(n-heptyl)-1,10-diaminodekan, benzyl-dimethyldodecylamoniumchlorid, dimethyldodecylamoniumchlorid, benzyl-di-(2-hydroxyethyl)dodecylamonium-chlorid, sul-

foniové a fosfoniové sloučeniny, 2-merkaptopyridin-N-oxid a jeho sodnou a zinečnatou sůl, 3-merkaptopyridazin-2-oxid, 2-merkaptochinoxalin-1-oxid, 2-merkaptochinoxalin-di-N-oxid, jakož i symetrické disulfidy uvedených merkaptosloučeniny, tribrom nebo trichlorkarbanilid, dichlortrifluormethyldifenylmočovinu, tribromsalicylanilid, 2-brom-2-nitro-1,3-dihydroxypropan, dichlorbenzoxazolon, chlorhexidin, isothia- a benzisothiazolonové deriváty, nikotin, rotenon, pyrethrum, lindan, chlordan, endosulfan, karbaryl, aldikarb, methiokarb, propoxur, produkty pocházející z mikroorganismu *Bacillus thuringiensis*, permethrin, allethrin, cypermethrin a halothrin.