



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264 857

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 25/10

(22) Přihlášeno 22 11 86

(21) PV 8492-86.L

(40) Zveřejněno 15 12 88

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

VRKOČ JAN RNDr. CSc., HRDÝ IVAN RNDr. DrSc.,
ROMAŇUK MIROSLAV ing. DrSc., PRAHA

(54) **Prostředek pro monitorování a/nebo dezorientaci samců obaleče
mramorovaného**

(57) Řešení se týká prostředku pro monitorování a/nebo dezorientaci samců obaleče mramorovaného, sestávajícího z biologicky účinného množství (E,Z)-7,9-dodekadien-1-yl acetátu a popřípadě (E,Z)-7,9-dodekadien-1-olu a nosiče, který minimalizuje isomerizaci těchto látek při skladování a použití a tím značným způsobem ovlivňuje jejich účinnost. Účinku se dosahuje použitím vulkanizátu se sníženým obsahem síry pod 2 % hmot.

Vynález se týká prostředku pro monitorování a/nebo dezorientaci samců obaleče mramorovaného, *Lobesia botrana* (Denis a Schiffermüller).

Pro praktické použití feromonů nebo látek ovlivňujících chování hmyzu je nutné zajistit, aby účinné množství aktivní látky se uvolňovalo do prostoru, v němž má působit, stejnoměrně a dlouhodobě, například u hmyzích škůdců po celou dobu letu jejich jedné generace, tj. např. 4-6 týdnů.

Systémy, které umožňují toto dlouhodobé a stejnoměrné uvolňování účinných látek s vysokou biologickou aktivitou musí splňovat řadu kritérií. Tak například musí zajišťovat ochranu před atmosférickou oxidací, světlem a jinými vlivy prostředí, které by účinek znehodnotily, musí být vhodné pro snadné použití a aplikaci, musí zajišťovat konstantní a reprodukovatelnou rychlost uvolňování aktivních složek během předem určené doby, musí účinně využívat drahé chemické sloučeniny, přičemž použité nosiče nesmí mít nepříznivý vliv na požadovaný účinek a konečně tyto systémy musí být levné jak při výrobě, tak při aplikaci.

Jednotlivé dosud používané formulace stěží mohou splnit všechna tato kritéria. Navíc se musí brát v úvahu i zamýšlený způsob aplikace. Jiné formulace jsou potřebné pro monitorování, jiné pro masový odchyt a jiné pro dezorientaci. Speciálním problémem je používání vícesložkových feromonů, a to zejména tehdy, jestliže jejich fyzikálně-chemické vlastnosti jsou odlišné.

Metody monitorování, masového odchytu a dezorientace hmyzu vedly k vývoji fúzných odparníků (viz např. D. C. Champion aj.: *Controlled release of pheromones*. Pestic. Sci. 9, 434 (1978) a tam uvedené citace; E. R. Mitchell ed., *Management of Insect Pests with Semiochemicals*, Section IV. Formulation, toxicity and registration, str. 405-455, Plenum Press, New York 1981).

Pro monitorování se v současné praxi aktivní sloučeniny vhodným způsobem vpravují do pevných polymerů, zejména do polyethylenu a pryže. Pro dezorientaci byly vyvinuty a v praxi ověřeny tři metody. Prvá z nich využívá dutých vláken, která se naplní feromonem a která slouží jako rezervoár, ale i jako způsob kontroly odpařování otevřeným koncem vláken. Tato metoda se také používá pro monitorování a to tak, že se připraví odparník sestávající ze svazku několika vláken.

Druhou metodou pro dezorientaci je mikroenkapsulace účinných látek a konečně třetí metoda používá třívrstvé laminované destičky z plastických hmot, ve kterých střední vrstva slouží jako rezervoár a dvě vnější ovlivňují rychlost odpařování účinných látek do ovzduší.

Sexuálními feromony motýlů jsou převážně nerozvětvené alifatické alkoholy, aldehydy nebo acetáty s jednou až dvěma dvojnými vazbami v různých polohách a geometrickou isomerií E nebo Z. Jednotlivé druhy hmyzu rozlišují mezi isomery a nutný druhově specifický účinek se většinou dosahuje použitím odlišných isomerů a kombinací několika složek v určitém poměru. V některých případech však i malá množství "nesprávného" isomeru může inhibovat reakci hmyzu na "správný" isomer. Příměs malého množství různých isomerů téže látky (resp. druhého isomeru) může být odpovědná za druhou specifitu feromonové směsi. Proto se pro přípravu odparníků pro monitorování vyžadují vysoce čisté sloučeniny a použité nosiče by měly zaručovat jejich stálost.

Nejpoužívanějším nosičem feromonů pro přípravu odparníků pro monitorování hmyzích škůdců je pryž. I když v literatuře existují zmínky, že ne všechny typy jsou vhodné a některé způsobují například nežádoucí reakce s aldehydy (Minks A. K.: *Attractants and pheromones of noxious insects*. WPRS Bulletin VII/1 1984), používají se většinou komerčně vyráběné pryžové zátky, bez bližší specifikace složení pryže. Pro všechny používané odparníky, jak připravované pro výzkumné účely, tak komerční výrobky se jako jediný údaj uvádí množství a čistota použitých výchozích sloučenin nanášených na příslušný odparník (Arn. H. aj. *List of sex pheromones*

of Lepidoptera and related attractants, IOBC-WPRS, 1986). Není nám znám případ, že by se někdo zabýval analýzou sloučenin odpařovaných z hotových odparníků a porovnával je s látkami použitými pro nanášení na ně.

Feromonem obaleče mramorovaného, *Lobesia botrana* (Denis a Schiffermüller) je (E,Z)-7,9-dodekadien-1-yl acetát (Roelofs aj Mitt. der Schweiz. Ent. Gesell. 46, 71 (1973)). Feromonová žláza samic obaleče mramorovaného obsahuje však až 25 % (E,Z)-7,9-dodekadienolu a řadu minoritních složek (Guerin P. v Arn H. aj. List of sex pheromones of Lepidoptera and related attractants, IOBC-WPRS, 1986).

V současnosti je pro monitorování k dispozici řada komerčních výrobků, jejichž kvalita je velmi kolísavá. Rozdíly v účinnosti byly přisuzovány chemickým transformacím slunečním světlem a teplem (Ideses R. aj. J. Chem. Ecol. 8, 195 (1982) a 8, 973 (1982) a bylo nalezeno, že fotoisomerizace a radikálová isomerizace (E,Z)-7,9-dodekadien-1-yl acetátu i odpovídajícího acetátu probíhá až do rovnovážné směsi všech čtyř možných geometrických isomerů v poměru E,E 69-76 %, Z,E 11-12 %, E,Z 12-15 % a Z,Z 1-3 %.

Nyní bylo nalezeno, že zejména u feromonů s konjugovanými dvojnými vazbami probíhá vlivem některých typů pryží již bezprostředně po nanesení účinné látky k isomerizaci dvojných vazeb v takovém stupni, že dochází k značnému snížení monitorovacího nebo dezorientačního účinku. Během skladování odparníků a jejich použití probíhá isomerizace dále a v některých případech se z vysoce čisté účinné látky získají jen průměrně účinné nebo i zcela neúčinné odparníky.

Předmětem vynálezu je prostředek pro monitorování a/nebo dezorientaci samců obaleče mramorovaného, *Lobesia botrana* (Denis a Schiffermüller) sestávající z (E,Z)-7,9-dodekadien-1-yl acetátu a do 25 % hmot. (E,Z)-7,9-dodekadien-1-olu jako účinné látky a nosiče pro jejich stejnoměrné a dlouhodobé uvolňování alespoň po dobu letu jedné generace škůdce, ve kterém jsou účinné látky během skladování a použití isomerizovány maximálně do 20 % hmot., s výhodou do 10 % hmot., vyznačující se tím, že jako nosič obsahuje pryžový vulkanizát směsi na bázi přírodního nebo syntetického polyisoprenového kaučuku, vulkanizované pomocí organických peroxidů nebo sírou a/nebo síru obsahujících sloučenin vybraných ze skupiny zahrnující guanidiny, deriváty thiomocoviny, xanthogenáty, substituované thiazoly, thiuramsulfidy, sulfenamidy a dithiokarbamáty, přičemž celkový obsah síry ve vulkanizátu je do 2 % hmot., s výhodou 1,5 % hmot., vztaženo na hmotnost kaučuku.

Nosič, popřípadě jako plnidlo obsahuje do 50 % hmot. gumárenských sazí nebo do 10 % hmot. kysličníku zinečnatého a/nebo kysličníku křemičitého.

I když mechanismus a vliv jednotlivých komponent na stupeň isomerizace v pryži není přesně znám, vykazuje nosič podle předloženého vynálezu ze síťovaného polyisoprenového kaučuku, obsahující případně pouze jedno inertní plnivo, oproti nosičům z řady běžných vulkanizačních směsí vlastnosti, které jsou vyžadovány od vhodného nosiče feromonů, tj. stejnoměrné a dlouhodobé uvolňování feromonů a zejména nízký stupeň jejich isomerizace během skladování a použití. Rychlost uvolňování z prostředku podle vynálezu lze ovlivnit stupněm zesíťování kaučukování vulkanizátu použitého jako nosiče. Stupeň zesíťování se charakterizuje pomocí síťové hustoty stanovené z rovnovážného stupně nabobtnání ve vhodném rozpouštědle, např. v xylenu. Pro přípravu prostředku podle vynálezu jsou vhodné pryže s hodnotou síťové hustoty od 0,05 do 0,25 kmol/m³.

Prostředek podle vynálezu se připravuje tak, že se pryžový vulkanizát tvaruje v příslušných tvárnících na odparníky vhodné pro monitorování nebo dezorientaci. Důležitým kritériem u obou odlišných typů je vhodná velikost plochy povrchu, ze které se pak feromon odpařuje a dostatečná tloušťka stěny odparníku ovlivňující délku aktivního odpařování feromonu. Do takto připravených odparníků se mohou aplikovat biologicky aktivní látky buď topickým nanášením odměřeného roztoku feromonu, který se do pryže vsakuje nebo s výhodou se určitý počet odparníků

míchá v roztoku feromonu a alifatickém nebo aromatickém uhlovodíku až do úplného vsáknutí roztoku. Tímto způsobem lze připravit libovolné množství odparníků se stejnoměrně rozptýlenou účinnou látkou v celé hmotě nosiče a odpadá přesné dávkování účinných látek do jednotlivých odparníků. Takto připravené odparníky - jednotkové dávkové formy prostředku podle vynálezu - vykazují výhodné stejnoměrné a dlouhodobé uvolňování účinných látek.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech, které jej však žádným způsobem neomezuji.

P ř í k l a d 1

Kaučuková směs z přírodního SMR 20 (74 % hmot.), gumárenských sazí HAF (24 % hmot.) a dikumylperoxidu (2 % hmot.), připravená zamícháním postupem běžným v gumárenské praxi se vulkanizuje v lise v příslušných tvárnících 30 minut při teplotě 145 °C. Biologicky aktivní látka se do odparníků aplikuje mícháním v roztoku odpovídajícího množství feromonu v takovém množství alifatického nebo aromatického uhlovodíku, které se do odparníků zcela vsákne. Po 24hodinové ekvilibraci v uzavřené nádobě se rozpouštědlo odpaří volně na vzduchu.

P ř í k l a d y 2 až 6

Postupem podle příkladu 1 se z kaučukových směsí připraví následující nosiče biologicky aktivních látek.

2. Přírodní kaučuk SMR 20 98 % hmot.,
dikumylperoxid 2 % hmot.,
vulkanizace 30 minut při 145 °C.
3. Přírodní kaučuk SMR 20 82 % hmot.,
gumárenské saze HAF 16 % hmot.,
dikumylperoxid 2 % hmot.,
vulkanizace 20 minut při 145 °C.
4. Přírodní kaučuk SMR 20 90 % hmot.,
kysličník zinečnatý 5 % hmot.,
stearin 2 % hmot.,
fenyl-beta-naftylamin 1 % hmot.,
tetramethylthiuramidsulfid 2 % hmot.,
vulkanizace 10 minut při 145 °C.
5. Přírodní kaučuk SMR 20 80 % hmot.,
gumárenské saze HAF 16 % hmot.,
dikumylperoxid 4 % hmot.,
vulkanizace 15 minut při 145 °C.
6. Přírodní kaučuk + isoprenový
kaučuk Cariflex IR 307 90 % hmot.,
kysličník křemičitý + kysličník
zinečnatý 7 % hmot.,
síra 1,5 % hmot.,
směs diethyldithiokarbaminanu
zinečnatého, tetramethylthiuram-
disulfidu a orthotolylbiguanidu 1,5 % hmot.,
vulkanizace 5 minut při 145 °C.

P ř í k l a d 7

Feromon obaleče mramorovaného Lobesia botrana (Denis a Schiffermüller) (E,Z)-7,9-dodekadien-1-yl acetát (98,5 %, 1,0 mg) se postupem podle příkladu 1 nanese na řadu vulkanizátů vyráběných v Gumárne SNP n. p. D. Vestenice a vulkanizátů podle vynálezu. Analytické stanovení feromonu uvolňovaného z jednotlivých odparníků a jímáního postupem podle Bakera aj.: J. Chem. Ecol. 6, 749 (1980) bylo prováděno plynovou chromatografií. V tabulce jsou uvedena procenta

(E,E)-7,9-dodekadien-1-olu, vzniklého isomerizací, který negativně ovlivňuje odchyt obaleče mramorovaného.

odparník	po 1 dni		po 22 dnech		po 49 dnech	
	E,E	E,E	E,Z	E,E	E,Z	E,E
1	78	22	67	33	-	-
2	87	13	55	45	-	-
3	79	21	68	32	-	-
4	89	11	86	14	80	20
5	85	15	90	10	87	13
6	90	10	86	14	83	17
7	74	26	53	47	41	59
8	88	12	84	16	89	11
9	87	13	85	15	80	20
10	86	14	84	16	-	-

1. odparník ze směsi 321 na bázi isoprenového + chloroprenového kaučuku
2. odparník ze směsi 117 na bázi přírodního + butadienstyrenového kaučuku
3. odparník ze směsi 205-IR na bázi isoprenového kaučuku
4. odparník vyrobený z vysokotlakého polyethylenu
5. odparník ze směsi 3263 na bázi přírodního kaučuku
6. odparník ze směsi 159 na bázi přírodního + butadienstyrenového kaučuku
7. odparník CM 4408 používaný pro výrobek CP-Etokap firmy Chemika OP, Bratislava
8. odparník podle vynálezu, příklad 3
9. odparník podle vynálezu, příklad 4
10. odparník podle vynálezu, příklad 6.

P ř í k l a d 8

Feromon obaleče mramorovaného, *Lobesia botrana* (Denis a Schiffermüller) (E,Z)-7,9-dodekadien-1-yl acetát (98,5 %, 1,0 mg) se postupem podle příkladu 1 nanese na vulkanizáty podle příkladu 1 a 2 a na odparník vyrobený ze směsi 3263 na bázi přírodního kaučuku. V tabulce jsou uvedeny výsledky chemické analýzy a výsledky použití odparníků pro monitorování. Průměrné úlovky obaleče mramorovaného na lapák (n = 3) za období 26. 4.-3. 9. 1985 s výměnou odparníků 28. 6. 1985 jsou srovnány s dosud nejlépe fungujícím komerčním odparníkem z Swiss Federal Research Station.

odparník	po 1 dni		po 21 dnech		po 63 dnech		odchyt do lapáku
	E,Z	E,E	E,Z	E,E	E,Z	E,E	
1	90	10	91	9	89	11	172,7
2	92	8	91	9	91	9	237,0
3	81	19	90	10	87	13	18,3
4	92	8	90	10	0	0	-
5	100	0	100	0	97	3	141,7 ^x

1. odparník podle vynálezu, příklad 1
2. odparník podle vynálezu, příklad 2
3. odparník ze směsi 3263 na bázi přírodního kaučuku z Gumárne SNP n. p. D. Vestenice
4. blíže nespecifikovaný odparník používaný pro výrobek Scentry Insect Lure firmy Albany International, U.S.A.
5. blíže nespecifikovaný odparník z Swiss Federal Research Station, Wädenswil, Švýcarsko

^x množství feromonu použitého na jeden odparník není známo.

P ř í k l a d 9

Feromon obaleče mramorovaného, *Lobesia botrana* (Denis a Schiffermüller) (E,Z)-7,9-dodekadien-1-yl acetát (98,5 %, 1,0 mg) se postupem podle příkladu 1 nanese na vulkanizáty podle

příkladu 1 nanese na vulkanizáty podle příkladů 3, 4 a 5 a na odparník CM 4408 z Gumárne SNP n. p. D. Vestenice, dosud používaný v ČSSR. V tabulce jsou uvedeny výsledky chemické analýzy a výsledky použití odparníků pro monitorování. Jsou uvedeny průměrné úlovky obaleče mramorovaného na lapák (n=3) za období 16. 5.-22. 5. 1986.

odparník	po 1 dni		po 30 dnech		po 62 dnech		odchyt do lapáku
	E,Z	E,E	E,Z	E,E	E,Z	E,E	
1	88	12	84	16	89	11	6,3
2	87	13	85	15	80	20	5,7
3	90	10	88	12	91	9	15,3
4	74	26	53	47	37	63	0

1. odparník podle vynálezu, příklad 3
2. odparník podle vynálezu, příklad 4
3. odparník podle vynálezu, příklad 5
4. odparník CM 4408

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Prostředek pro monitorování a/nebo dezorientaci samců obaleče mramorovaného, *Lobesia botrana* (Denis et Schiffermüller) sestávající z (E,Z)-7,9-dodekadien-1-yl acetátu a do 25 % (E,Z)-7,9-dodekadien-1-olu jako účinné látky a nosiče pro jejich stejnoměrné a dlouhodobé uvolňování alespoň po dobu letu jedné generace škůdce, ve kterém jsou účinné látky během skladování a použití isomerizovány maximálně do 20 % hmot., s výhodou do 10 % hmot., vyznačující se tím, že jako nosič obsahuje pryžový vulkanizát směsí na bázi přírodního nebo syntetického polyisoprenového kaučuku, vulkanizovaného pomocí organických peroxidů nebo sírou a/nebo síru obsahujících sloučenin vybraných ze skupiny zahrnující guanidiny, deriváty thiomčoviny, xanthogenáty, substituované thiazoly, thiuramsulfidy, sulfenamidy a dithiokarbamáty, přičemž celkový obsah síry ve vulkanizátu je do 2 % hmot., s výhodou do 1,5 % hmot., vztaženo na hmotnost kaučuku.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že nosič jako plnidlo obsahuje do 50 % hmot. gumárenských sazí.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že nosič jako plnidlo obsahuje do 10 % hmot. kysličníku zinečnatého a/nebo kysličníku křemičitého.