



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261784

(11)

(51)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 25/08

(22) Přihlášeno 22 11 86
(21) PV 8490-86.H

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

VRKOČ JAN RNDr. CSc., VONDRÁČEK PETR ing. CSc.,
KONEČNÝ KAREL, PRAHA, DEVÁTÝ JAN ing. CSc., JIRNY,
HOLEČEK OLDŘICH, NÁCHOD

(54) Odparníkový materiál pro stejnoměrné a dlouhodobé uvolňování feromonů

Řešení se týká odparníku pro stejno-
měrné a dlouhodobé uvolňování feromonů
nebo látek ovlivňujících chování hmyzu
při monitorování, odchytu nebo dezorienta-
ci hmyzích škůdců, tvořeného pryžovým
vulkanizátem na bázi přírodního nebo synte-
tického polyisoprenového kaučuku s obsahem
síry ve vulkanizátu do 2 % hmot., s výhodou
do 1,5 % hmot., který minimalizuje nežádou-
cí isomerizace biologicky aktivních látek.

Vynález se týká odparníku pro stejnoměrné a dlouhodobé uvolňování feromonů nebo látek ovlivňujících chování hmyzu při monitorování, odchytu a/nebo dezorientaci hmyzích škůdců. 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 až 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 atmosferickou oxidací, světlem a jinými vlivy prostředí, které by účinek znehodnocovaly, musí být vhodný 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 různých 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 až 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 které 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 malé množství "nesprávného" isomeru může inhibovat reakci hmyzu na "správný" isomer. Příměs malého množství různých isomerů téže látky (resp. druhého isomeru) může být odpovědná za druhovou specifitu feromonové směsi. Proto se pro přípravu odparníků pro monitorování vyžaduje 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.

Nyní bylo nalezeno, že zejména u feromonů s konjugovanými dvojnými vazbami dochází vlivem některých typů pryží již bezprostředně po nanesení účinné látky k takovému stupni

isomerizace, že monitorovací nebo dezorientační účinek se značným způsobem snižuje, nebo se připraví odparníky bez účinku. Vynálezu se týká odparníků z pryže se zlepšenými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, u kterých isomerizace dvojných vazeb během skladování a použití je podstatně snížena.

Předmětem vynálezu je odparníkový materiál pro stejnoměrné a dlouhodobé uvolňování feromonů nebo látek ovlivňujících chování hmyzu s isomerizací biologicky aktivních látek během skladování a použití maximálně do 20 %, s výhodou do 10 % hmot., vyznačující se tím, že je tvořen pryžovým vulkanizátem 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 thiomčoviny, 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.

Vulkanizát, ze kterého je odparník vyroben, 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 odparník ze síťovaného polyisoprenového kaučuku obsahující případně pouze jedno inertní plnivo, oproti výrobkům 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 feromonů z pryžových odparníků podle vynálezu lze ovlivnit stupněm zesíťování kaučukového vulkanizátu. Stupeň zesíťování se charakterizuje pomocí síťové hustoty stanovené z rovnovážného stupně nabobtnání ve vhodném rozpouštědle, např. v xylenu. Pro přípravu pryžových odparníků jsou vhodné pryže s hodnotou síťové hustoty od 0,05 do 0,25 kmol/m³.

Tvar odparníku podle vynálezu může být různý. Důležitým kritériem je vhodná velikost plochy povrchu, ze které se feromon odpařuje a dostatečná tloušťka stěny odparníku ovlivňující délku aktivního odpařování feromonu, přičemž hmotnost odparníků by z ekonomického důvodu neměla být příliš velká. Příklad odparníku pro monitorování v měřítku 5:1 je uveden na obr. 1. Pro tento typ použití se běžně nanáší 0,05 až 10 mg biologicky aktivní látky na jeden odparník. Příklad odparníku pro dezorientaci v měřítku 2:1 a 10:1 (řez B-B) je uveden na obr. 2, přičemž se používá 1 až 50 mg aktivní látky na jeden odparník. Biologicky aktivní látky se do odparníku mohou aplikovat buď topickým nanášením odměřeného roztoku feromonu, který se do pryže vsakuje, nebo s výhodou se určitý počet odparníků míchá v roztoku feromonu v alifatickém, nebo aromatickém uhlovodíku až do úplného vsáknutí roztoku. Tímto způsobem lze připravit libovolné množství odparníků bez velkých nároků na přesné dávkování účinných látek, jaké vyžaduje topická aplikace, přičemž jednotlivé odparníky mají v tomto případě stejnoměrněji rozptýlenou účinnou látku v celé hmotě odparníku. Takto připravené odparníky vykazují výhodné stejnoměrné a dlouhodobé uvolňování účinných látek.

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

P ř í k l a d 1

Kaučuková směs z přírodního kaučuku 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 24 hodinové ekvilibraci v uzavřené nádobě se rozpouštědlo odpaří volně na vzduchu.

P ř í k l a d 2 až 6

Postupem podle příkladu 1 se odparníky připraví z kaučukových směsí:

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.,
tetramethylthiuramdisulfid 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 zineč-
natého, tetramethylthiuramdisulfidu
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. Feromon uvolňovaný z jednotlivých odparníků a jímáný postupem podle Bakera aj.: J. Chem. Ecol. 6, 749 (1980) byl stanoven 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,Z	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. odpárník ze směsi 321 na bázi isoprenového + chloroprenového kaučuku
2. odpárník ze směsi 117 na bázi přírodního + butadienstyrenového kaučuku
3. odpárník ze směsi 205-IR na bázi isoprenového kaučuku
4. odpárník vyrobený z vysokotlakého polyethylenu
5. odpárník ze směsi 3 263 na bázi přírodního kaučuku
6. odpárník ze směsi 159 na bázi přírodního + butadienstyrenového kaučuku
7. odpárník CM 4 408 používaný pro výrobek CP-Etokap firmy Chemika OP, Bratislava
8. odpárník podle vynálezu, příklad 3
9. odpárník podle vynálezu, příklad 4
10. odpárník 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 odpárník vyrobený ze směsi 3 263 na bázi přírodního kaučuku. V tabulce jsou uvedeny výsledky chemické analýzy a výsledky použití odpárníků pro monitorování. Průměrné úlovky obaleče mramorovaného na lapák (n = 3) za období 26.4 až 3.9.85 s výměnou odpárníků 28.6.85 jsou srovnány s dosud nejlépe fungujícím komerčním odpárníkem z Swiss Federal Research Station.

Odpárník	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. odpárník podle vynálezu, příklad 1
 2. odpárník podle vynálezu, příklad 2
 3. odpárník ze směsi 3 263 na bázi přírodního kaučuku z gumárne SNP n.p. D. Vestenice
 4. blíže nespecifikovaný odpárník používaný pro výrobek Scentry Insectlure firmy Albany International, U.S.A.
 5. blíže nespecifikovaný odpárník z Swiss Federal Research Station, Wädenswil, Švýcarsko
- ^x množství feromonu použitého na jeden odpárník není známé

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 příkladů 3, 4 a 5 a na odpárník CM 4 408 z Gumárne SNP n.p. D. Vestenice, dosud používaný v ČSSR. V tabulce jsou uvedeny výsledky chemické analýzy a výsledky použití odpárníků pro monitorování. Jsou uvedeny průměrné úlovky obaleče mramorovaného na lapák (n = 3) za období 16.5. až 22.5.86.

Odpárník	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 4 408

P ř í k l a d 10

Feromon obaleče jablečného, *Cydia pomonella* (L.), (E,E)-8,10-dodekadien-1-ol (99,3 %, 0,5 mg) se postupem podle příkladu 1 nanese na vulkanizáty podle příkladů 1 a 2 a na odparník CM 4 408 z Gumárne SNP n.p. D. Vestenice. V tabulce jsou uvedeny výsledky chemické analýzy a jsou srovnány s dvěma komerčními výrobky

Odparník	Z,E	po 7 dnech		Z,E	po 50 dnech	
		E,E	E,Z + Z,Z ^x		E,E	E,Z + Z,Z
1	2	98	0	0	93	7
2	2	94	4	0	95	5
3	6	81	13	7	82	11
4	12	84	4	10	79	11
5	2	92	6	2	78	20

1. odparník z materiálu podle vynálezu, příklad 1
2. odparník z materiálu podle vynálezu, příklad 2
3. odparník CM 4 408 z Gumárne SNP n.p. D. Vestenice používaný pro výrobek CP Etokap firmy Chemika OP, Bratislava
4. blíže nespecifikovaný odparník používaný pro výrobek Pherocon Cap firmy Zoecon Corporation, U.S.A.
5. blíže nespecifikovaný odparník používaný pro výrobek Scentry Insect Lure firmy Albany International, U.S.A.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

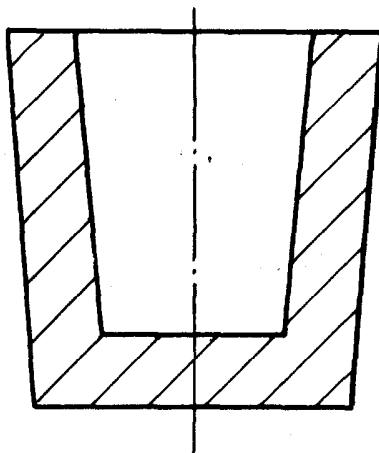
1. Odparníkový materiál pro stejnoměrné a dlouhodobé uvolňování feromonů nebo látek ovlivňujících chování hmyzu s isomerizací biologicky aktivních látek během skladování a použití maximálně do 20 % hmotnostních, s výhodou do 10 % hmotnostních vyznačující se tím, že je tvořen pryžovým vulkanizátem směsi 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 % hmotnostních, s výhodou 1,5 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost kaučuku.

2. Odparníkový materiál podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako plnidlo obsahuje do 50 % hmotnostních gumárenských sazí.

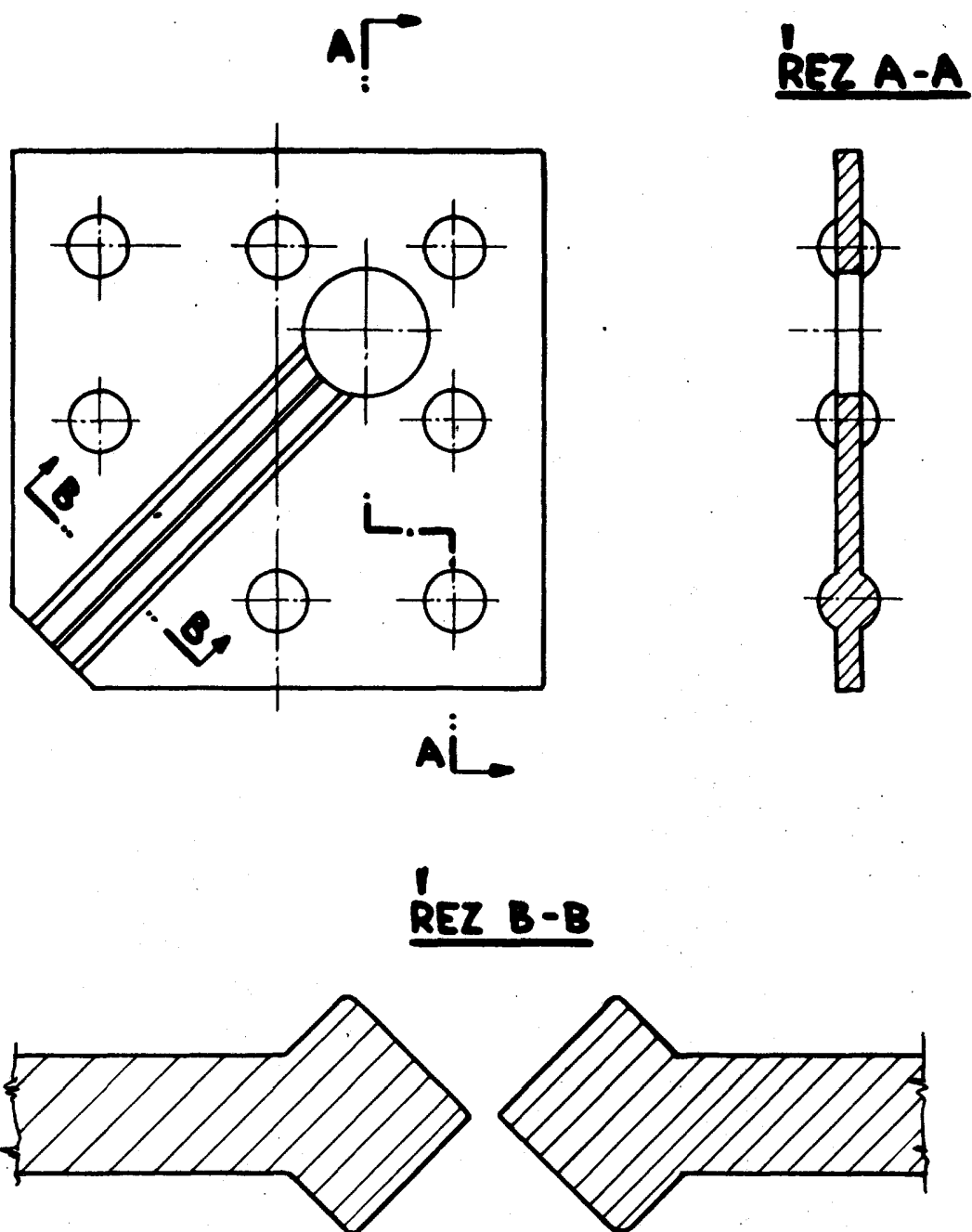
3. Odparníkový materiál podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako plnidlo obsahuje do 10 % hmotnostních kysličníku zinečnatého a/nebo kysličníku křemičitého.

2 výkresy

261784



261784



DBR. 2

Severografia, n. p., MOST

Cena 2,40 Kčs