



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261106
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 25/10

[22] Přihlášeno 22 11 86
[21] (PV 8491-86.J)

[40] Zveřejněno 15 06 88

[45] Vydáno 15 05 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 motýlů

1

Řešení se týká prostředku pro monitorování a/nebo dezorientaci motýlů u druhů používajících k chemické komunikaci feromony odvozené od isomerů 8,10-dodekadien-1-olu nebo jejich acetátů. Nosič používaný v prostředku vynálezu minimalizuje isomerizaci biologicky aktivních látek při skladování a použití a tím značným způsobem ovlivňuje jejich účinnost. Nosičem je polyisoprenový vulkanizát se sníženým obsahem síry (do 2 % hmot., výhodně do 1,5 % hmot.).

2

Vynález se týká prostředku pro monitorování a/nebo dezorientaci samců motýlů u druhů, které pro chemickou komunikaci používají feromony odvozené od 8,10-dodekadien-1-olu. 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 atmosférickou oxidací, světlem a jinými vlivy prostředí, které by účinek znehodnocovaly, 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 různých odparníků [viz např. D. C. Campion 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 nosič 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

s 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 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.

Isomery 8,10-dodekadien-1-olu a odpovídajících acetátů jsou složkami sexuálního feromonu řady škůdců rodů *Cydia*, *Grapholitha*, *Eucosma*, *Petrova*, *Hedya*, *Yponomeuta*. Například hlavní složkou sexuálního feromonu obaleče jablečného, *Cydia pomonella* (L.) je (E,E)-8,10-dodekadien-1-ol. Přestože, podle posledních údajů, samice obaleče jablečného obsahují v sexuální žláze ještě dalších 11 složek, používá se samotný (E,E)-8,10-dodekadien-1-ol s úspěchem pro monitorování a probíhají pokusy s jeho využitím pro dezorientaci, tedy i pro přímé potlačování škůdce. Při použití pro monitorování existují údaje, podle kterých přítomnost ostatních isomerů v rozmezí 1 proc. značně snižuje biologickou účinnost syntetického (E,E)-8,10-dodekadien-1-olu, a proto je třeba používat vysoce čistou látku (Arn aj. *Les mediateurs chimiques, Versailles 1981, Ed. INRA publ. 1982, 261*). Feromonem obaleče hrachového, *Cydia nigricana* (F.) je (E,E)-8,10-dodekadien-1-ol acetát. Při použití této sloučeniny pro monitorování se v převážném počtu případů získají neúčinné feromonové návnady a jako atraktant se používá proto (E)-10-dodecen-1-yl acetát. [Greenway A. R. a Wall C.: *J. Chem. Ecol.* 7, 563 (1981)].

Ve většině dosud publikovaných prací se jako jediná charakteristika použitých odparníků uvádí množství feromonu vneseného do odparníku, přičemž se optimální formulace vybírá z řady vzorků s dekadicky se zvětšující dávkou účinné látky. Hodnocení jednotlivých formulací biologickým testem se případně dosud doplňovalo jen chemickou analýzou feromonu extrahovaného z odparníku. Přesto, že je známo, že různé pryžové směsi, event. další nosiče mají odlišné vlastnosti ovlivňující odpar feromonu, přisuzoval se tento vliv spíše fyzikálně chemickým vlastnostem ovlivňujícím rychlost odpařování. Případná degradace feromonu se přisuzovala spíše vlivu povětrnostních podmínek (teplota, UV záření, kyslík v atmosféře apod.), (Minks A. K. IOBC/WPRS Bull., 7, 1984).

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 při jejich použití probíhá isomerizace dále a v některých případech se z vysoce čisté účinné látky získají jen průměrně účinné nebo i zcela neúčinné odparníky. Isomerizace všech čtyř isomerů 8,10-dodekadien-1-olu a odpovídajících acetátů může proběhnout až do rovnovážného stavu, tedy přibližně 62 procent E,E-, 15 procent E,Z-, 19 procent Z,E- a 5 % Z,Z-isomeru. I když různé druhy hmyzu nemají stejnou toleranci na příměsi druhých isomerů, jsou pro přípravu účinných prostředků pro monitorování a dezorientaci zapotřebí takové nosiče, které by ovlivňovaly stupeň isomerizace co nejméně, přičemž požadavky na nosiče pro použití isomerů s nižším zastupením v rovnovážném stavu, jsou vyšší.

Předmětem vynálezu je prostředek pro monitorování a/nebo dezorientaci samců motýlů používají k chemické komunikaci feromony odvozené od alespoň jednoho ze čtyř geometrických isomerů 8,10-dodekadien-1-olu nebo jejich acetátů, ve kterém jsou účinné látky během skladování a použití isomerizovány maximálně do 20 % hmot., s výhodou do 10 % hmot., sestávající z účinné látky a nosiče pro jejich stejnoměrné a dlouhodobé uvolňování alespoň po dobu letu jedné generace škůdců, 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 di-thiokarbamáty, 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 procent 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 u síťového 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 kaučukového vulkanizátu použitého jako nosiče. Stupeň zesíťování se charakterizuje pomocí síťové hustoty stanovené z rovnovážného stupně nabobtnání ve vhodném rozpouštědle, například v xylenu. Pro přípravu prostředku podle vynálezu jsou vhodné pryže s hodnotou síťové hustoty od 0,05 do 0,25 kmolu/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 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 v 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 — jednotlivé 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.

Příklad 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 tako-

vém množství alifatického nebo aromatického uhlovodíku, které se do odparníků zcela vsákne. Po 24hodinové ekvilibraci v uzavřené nádobě se rozpouštědlo odpaří volně na vzduchu.

Příklady 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- β -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 Cari-
flex IR 307 90 % hmot.,
kysličník křemičitý + kysličník zinečnatý 7
procent hmot.,
síra 1,5 % hmot.,
směs diethyldithiokarbaminanu zinečnatého,
tetramethylthiuramdisulfidu a orthotolyl-
biguanidu 1,5 % hmot.,
vulkanizace 5 minut při 145 °C.

Příklad 7

Stupeň isomerizace konjugovaných dvojných systémů se nejrychleji projeví na isomerech, které jsou v rovnovážné směsi v nižším procentickém zastoupení. Protože tyto isomery 8,10-dodekadien-1-olu nebyly k dispozici v dostatečné čistotě, byl pro testování vulkanizátu používán (E,Z)-7,9-dodekadien-1-ol. Feromon obaleče mramorového, *Lobesia botrana* (Denisa Schiffermüller) (E,Z)-7,9-dodekadien-1-yl acetát (98,5 %, 1,0 miligram) 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 (rok 1980) byl stanoven plynovou chromatografií. V tabulce jsou uvedena procenta (E,E)-7,9-dodekadien-1-yl acetát 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	36	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. nosič ze směsi 321 na bázi isoprenového + chloroprenového kaučuku
2. nosič ze směsi 117 na bázi přírodního + butadienstyrenového kaučuku
3. nosič ze směsi 205-IR na bázi isoprenového kaučuku
4. nosič vyrobený z vysokotlakého polyethylenu
5. nosič ze směsi 3263 na bázi přírodního kaučuku
6. nosič ze směsi 159 na bázi přírodního + butadienstyrenového kaučuku
7. nosič CM 4408 používaný pro výrobek CP-Etokap firmy Chemika OP, Bratislava
8. nosič podle vynálezu, příklad 3
9. nosič podle vynálezu, příklad 4
10. nosič podle vynálezu, příklad 6

Příklad 8

Feromon obaleče jablečného, *Cydia pomonella* (L.), (E,E)-8,10-dodekadien-1-ol (99,3 procenta, 0,5 mg) se postupem podle příkla-

du 1 nanese na vulkanizáty podle příkladů 1 a 2 a na odparník CM 4408 z Gumárne SNP, n. p., D. Vestenice. V tabulce jsou uvedeny výsledky chemické analýzy a jsou srovnány s dvěma komerčními výrobky.

odpárník	po 7 dnech			po 50 dnech		
	Z,E	E,E	E,Z + Z,Z ^x	Z,E	E,E	E,Z + Z,Z ^x
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. nosič podle vynálezu, příklad 1
2. nosič podle vynálezu, příklad 2
3. nosič CM 4408 z Gumárne SNP, n. p., D. Vestenice používaný pro výrobek CP Etokap firmy Chemika OP, Bratislava
4. blíže nespecifikovaný nosič používaný pro výrobek Pherocon Cap firmy Zoencon Corporation, U.S.A.
5. blíže nespecifikovaný nosič používaný pro výrobek Scentry Insect Lure firmy Albany International, U.S.A.

Příklad 9

Feromon obaleče vojtěškového, *Cydia medicaginis* (Kuzněcov) (E,E)-8,10-dodekadien-1-yl acetát (99 %, 2,0 mg) se postupem podle příkladu 1 nanese na vulkanizáty podle příkladů 1 a 2 a na odparník CM 4408

z Gumárne SNP, n. p., D. Vestenice, dosud používaný jako nosič feromonů v ČSSR. V tabulce jsou uvedeny výsledky chemické analýzy a výsledky použití pro monitorování. Jsou uvedeny průměrné úlovky obaleče vojtěškového na lapák ($n = 4$) při vrcholu letu škůdce za období 15. 7. — 19. 7. 85.

odpárník	po 10 dnech			po 54 dnech			odchyt do lapáku
	Z,E	E,E	E,Z + Z,Z	Z,E	E,E	E,Z + Z,Z	
1	3	93	4	8	87	5	1 077,25
2	3	92	5	4	90	6	883,75
3	10	78	12	15	68	17	229,5

1. nosič podle vynálezu, příklad 1
2. nosič podle vynálezu, příklad 2
3. nosič CM 4408 z Gumárne SNP, n. p., D. Vestenice používaný dosud pro feromony v ČSSR

Příklad 10

Feromon obaleče hrachového *Cydia nigricana* (F.) (E,E)-8,10-dodekadien-1-yl acetát (99 %, 2,0 mg) se postupem 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 jako nosič feromonů v ČSSR. V tabulce jsou uvedeny výsledky chemické analýzy a výsledky použití pro monitorování. Jsou uvedeny úlovky obaleče hrachového na lapák ($n = 1$) za celé období letu.

odpárník	po 15 dnech			po 34 dnech			do lapáku
	Z,E	E,E	E,Z + Z,Z	Z,E	E,E	E,Z + Z,Z	
1	3	91	6	2	93	5	56
2	4	91	5	4	90	6	1
3	2	94	4	2	93	5	41
4	10	78	12	15	68	17	0

1. nosič podle vynálezu, příklad 3
2. nosič podle vynálezu, příklad 4
3. nosič podle vynálezu, příklad 5
4. nosič CM 4408 z Gumárne SNP, n. p., D. Vestenice používaný dosud pro feromony v ČSSR.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prostředek pro monitorování a/nebo dezorientaci samců motýlů používajících k chemické komunikaci feromony odvozené od alespoň jednoho ze čtyř geometrických isomerů 8,10-dodekadien-1-olu nebo jejich acetátů, ve kterém jsou účinné látky během skladování a použití isomerizovány maximálně do 20 % hmotnostních, sestávající z účinné látky a nosiče pro jejich stejnoměrné a dlouhodobé uvolňování alespoň po dobu letu jedné generace škůdce, vyznačující se tím, že jako nosič obsahuje pryžový vulkanizát směsi na bázi přírodního nebo syntetického polyisoprenového kaučuku, vulkanizovaný pomocí organických peroxidů nebo

sírou a/nebo síru obsahujících sloučenin vybraných ze skupiny zahrnující guanidiny, deriváty thiomočoviny, xanthogenáty, substituované thiazoly, thiuramsulfidy, sulfenamidy a dithiokarbamáty, přičemž celkový obsah síry ve vulkanizátu je do 2 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost kaučuku.

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

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