

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 59/14

A01N 33/12 C07D295/037

C01B 35/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99804960.3

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1173630C

[22] 申请日 1999.3.30 [21] 申请号 99804960.3

[30] 优先权

[32] 1998.4.10 [33] US [31] 09/058,641

[86] 国际申请 PCT/EP1999/002188 1999.3.30

[87] 国际公布 WO1999/052368 英 1999.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.10

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

共同专利权人 巴斯福公司

[72] 发明人 R·考伯 D·霍布斯

S·W·吉布森 K·弗什

W·拉德麦切尔 J·伯特简

M·弗莱德 M·德恩巴赫

R·高特茨切 R·多特泽

审查员 杨 明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 杜京英

权利要求书 4 页 说明书 41 页

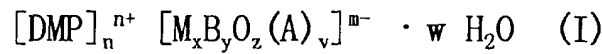
[54] 发明名称 植物生长调节剂组合物

[57] 摘要

本发明提供具有改良的吸湿性和腐蚀性的新颖的助壮素植物生长调节剂组合物。本发明的新颖的助壮素植物生长调节剂组合物能够容易地由工业助壮素氯化物，特别是通过电化学离子交换的方法或以碳酸二甲酯为起始物与 N-甲基哌啶的的季铵化作用制备。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 农业活性组合物, 包含具有化学式 (I) 的化合物:



其中:

- DMP 为 N,N-二甲基哌啶鎓 (助壮素);
M 为农业上可接受的金属阳离子、氢或铵;
B 为硼;
O 为氧;
A 为与至少一个硼原子相连的螯合物或配合物形成部分或农业上可接受的阳离子;
n 和 m 为 1-6 的相同整数
x 为 0-10 的整数或分数;
y 为大于 1-48 的整数或分数;
z 为 0-48 的整数或分数;
v 为 0-24 的整数或分数; 及
w 为 0-24 的整数或分数;

2. 权利要求 1 的组合物, 其中 x 为 0。
3. 权利要求 1 的组合物, 其中 x 为大于 0-10 的整数或分数。
4. 权利要求 1 至 3 中任一项所述的组合物, 其中式 I 的组合物每摩尔当量的 N,N-二甲基哌啶鎓衍生物包含 2-20 摩尔当量的硼。
5. 权利要求 4 的组合物, 其中式 I 的组合物每摩尔当量的 N,N-二甲基哌啶鎓衍生物包含 2-10 摩尔当量的硼。
6. 权利要求 5 的组合物, 其中式 I 的组合物每摩尔当量的 N,N-二甲基哌啶鎓衍生物包含 3-10 摩尔当量的硼。
7. 权利要求 1 至 3 中任一项所述的化合物, 通过 1-20 摩尔当量的适当硼化合物与 1 摩尔 N,N-二甲基哌啶鎓氢氧化物、N,N-二甲基哌啶鎓碳酸盐和/或 N,N-二甲基哌啶鎓碳酸氢盐反应制备。

8. 制备权利要求 1 的式 I 化合物的方法, 其中 N,N-二甲基哌啶鎓氢氧化物与硼酸和/或含硼氧化物, 和任选地与可农用的金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐或者铵的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐, 以及任选地与螯合物或配合物形成部分 A 反应。
9. 权利要求 8 的方法, 其中 N,N-二甲基哌啶鎓氢氧化物与硼酸、含硼氧化物和任选地与可农用的金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐或铵的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐反应。
10. 制备权利要求 1 的式 I 化合物的方法, 其中 N,N-二甲基哌啶鎓的碳酸氢盐或碳酸盐与硼酸和/或含硼氧化物, 和任选地与可农用的金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐或铵的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐, 以及任选地与螯合物或配合物形成部分 A 反应。
11. 权利要求 10 的方法, 其中 N,N-二甲基哌啶鎓的碳酸氢盐或碳酸盐与硼酸、含硼氧化物及任选地与可农用的金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐或铵的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐反应。
12. 制备权利要求 1 的式 I 化合物的电化学方法, 其中 N,N-二甲基哌啶鎓盐通过双极电渗析在水和硼酸和/或含硼氧化物存在下, 和任选地在可农用的金属氢氧化物、金属氧化物、金属碳酸盐、金属碳酸氢盐、氢氧化铵、碳酸铵或碳酸氢铵存在下, 以及任选地在螯合物或配合物形成部分 A 存在下反应。
13. 权利要求 12 的电化学方法, 其中硼酸和/或含硼氧化物和任选可农用的金属氢氧化物、金属氧化物、金属碳酸盐、金属碳酸氢盐、氢氧化铵、碳酸铵或碳酸氢铵进行反应。
14. 权利要求 12 的电化学方法, 其中硼酸被用作反应物。
15. 权利要求 12 的电化学方法, 其中使用了由间隔排列的双极膜和阴离子交换膜组成的双回路电渗析设备。
16. 权利要求 12 的电化学方法, 其中在由间隔排列的双极膜和阴离子交换膜组成的双回路电渗析设备中, N,N-二甲基哌啶鎓盐在硼酸或含硼氧化物存在下及任选地在可农用的金属氢氧化物存在下进行双极电渗析, 在电场的作用下单价阴离子选择性地通过阴离子交换膜,

而多价阴离子被阻止。

17. 权利要求 12 的电化学方法, 其中 N,N-二甲基哌啶鎓卤化物被用作离析物。

18. 权利要求 12 的电化学方法, 其中平均电流密度为 $1 - 14 \text{ A/dm}^2$ 。

19. 制备 N,N-二甲基哌啶鎓氢氧化物的电化学方法, 其中 N,N-二甲基哌啶鎓盐通过双极电渗析在水存在下反应。

20. 权利要求 19 的电化学方法, 其中在由间隔排列的双极膜和阴离子交换膜组成的双回路电渗析设备中, N,N-二甲基哌啶鎓盐在水存在下进行双极电渗析, 在电场的作用下单价阴离子选择性地通过阴离子交换膜, 而阳离子阴离子被阻止。

21. 权利要求 19 的电化学方法, 其中 N,N-二甲基哌啶鎓氯化物被用作离析物。

22. 权利要求 19 的电化学方法, 其中平均电流密度为 $1 - 14 \text{ A/dm}^2$ 。

23. N,N-二甲基哌啶鎓碳酸盐。

24. N,N-二甲基哌啶鎓碳酸氢盐。

25. 制备 N,N-二甲基哌啶鎓碳酸盐和/或 N,N-二甲基哌啶鎓碳酸氢盐的方法, 其中哌啶或 N-甲基哌啶与碳酸二甲酯反应。

26. 包含以干重计最大值为 1wt.% 的痕量卤化物或卤化物杂质的权利要求 1 的组合物。

27. 权利要求 1 的组合物, 包含 0-60wt.% 的其它活性成分和/或表面活性剂和/或其它特性物质。

28. 包含权利要求 1 的组合物和增稠剂的悬浮剂。

29. 权利要求 28 的悬浮剂, 包含 30-90wt.% 的权利要求 1 的式 I 化合物、0-50wt.% 的其它活性成分、至多 10wt.% 的增稠剂和/或表面活性剂和/或其它特性物质。

30. 包含权利要求 2 的组合物和增稠剂的悬浮剂。

31. 包含 30-90wt.% 权利要求 1 的式 I 化合物和至多 10wt.% 增稠剂的悬浮剂。

32. 权利要求 28 的悬浮剂, 以干重计包含最大值为 1wt.% 的痕量卤

化物或卤化物杂质。

33. 一种调节植物生长的方法，包括以固体或溶液形式对植物施用权利要求 1 的组合物。

34. 一种悬浮剂，它包含式 IV 的助壮素单硼酸盐和增稠剂



其中：

DMP 为 N,N-二甲基哌啶鎓（助壮素）；

M 为农业上可接受的金属的阳离子、氢或铵；

B 为硼；

O 为氧；

A 为与至少一个硼原子相连的螯合物或配合物形成部分；

n 和 **m** 为 1-6 的相同整数

x 为 0-10 的整数或分数；

z 为 0-48 的整数或分数；

v 为 0-24 的整数或分数；及

w 为 0-24 的整数或分数；

35. 权利要求 34 的悬浮剂，包含 30-90wt.% 的式 IV 化合物、0-50wt.% 的其它活性成分、至多 10wt.% 的增稠剂和/或表面活性剂和/或其它特性材料。

36. 包含 30-90wt.% 的权利要求 34 的式 IV 化合物和至多 10wt.% 增稠剂的悬浮剂。

37. 权利要求 34 的悬浮剂，以干重计包含最大值为 1wt.% 的痕量卤化物或卤化物杂质。

38. 调节植物生长的方法，包括以固体或溶液形式对植物施用根据权利要求 34 的式 IV 的助壮素单硼酸盐。

39. 调节植物生长的方法，包括对植物施用权利要求 34 的悬浮剂。

植物生长调节剂组合物

发明领域

本发明涉及新颖的植物生长调节剂组合物及其用途。更具体而言，它涉及包含助壮素硼酸盐 (mepiquat borate) 化合物的组合物以及植物生长调节，特别是棉花植物生长调节的方法。

发明背景

植物生长调节剂 (PGRs) 影响植物的生长及分化。更具体而言，不同的植物生长调节剂能够，例如，降低植株高度，促进种子萌芽，诱发开花，使叶子颜色变深，减少谷物倒伏，改变植物生长速度以及改变结实的时间和效率。

植物生长调节剂被认为是现代棉花生产中的重要工具。第一个被广泛接受的棉花植物生长调节剂，助壮素 (mepiquat) (IUPAC 名称: N,N-二甲基哌啶鎓) 一般是以它的氯化物盐，即助壮素氯化物 (助壮素的氯盐) 的形式通过叶面施用应用于棉花植物上。

助壮素氯化物植物生长调节剂对棉花植物最明显的作用是总体植株高度的降低、节点距离的缩短及植株宽度的减少。这样，对于植株下部叶子的光透射得到加强，从而促进下部棉桃的保持和生长。

经常获得的有关好处是可收获棉桃重量的增加。另一个由于使用助壮素氯化物植物生长调节剂而经常获得的非常理想的好处是棉桃开口的“早熟性”。例如参见 Khafaga, *Angew. Botanik* 57, 257-265(1983); Sawan 等人, 《农学和植物科学杂志》(J. Agronomy & Plant Science), 154, 120-128(1985); Ray, *Deciphering PGRs*, 《棉花种植》(Cotton Farming), 1997年6月, 18-20; 棉花生产, 1995 Delta Agricultural

Digest, 22-24, (由 Argus Agronomics, Agrus, Inc. 的分公司出版); US 3,905,798, US 4,447,255; Pix Official Handbook.

正如 Zeel 等在 US 3,905,798 中所论述的,所有已知的助壮素盐都是吸湿性的固体。因此,干燥的可流动形式的助壮素植物生长调节剂必须通过使用诸如粘土、肥料等各种固体载体,或者通过使用特殊的制备方法和将该固体与环境中的所有湿气隔绝开的包装来制备。此外,EP-A 710 071 教导了将吸湿性的助壮素氯化物加工和干燥成固体制剂,特别是片剂的方法。

此外,例如 EP-A 573 177 公开了一种无水的生产助壮素氯化物的方法,其中最终产品必须被包装在水溶性的聚乙烯醇袋中以防止湿气以及最终产品由于吸收水汽而溶解。

WO 09/09627 描述了助壮素氯化物水可分散性颗粒剂的生产。展示了借助于所选择的助剂,例如合成硅酸钙、粘合剂以及各种磺酸钠和/或羧酸盐的混合物克服吸湿问题的方法。

在生产环境中,助壮素盐的吸湿特性由于多种原因是不受欢迎的。特别是湿气使助壮素氯化物盐组合物离解为离子,而其往往具有相对低的 pH 值。当潮湿的固体被贮藏上任意一段真正的时间后,其最终结果是较强的腐蚀作用。此外,在水中较高的氯阴离子浓度对许多钢型和金属均有腐蚀作用。因此,一般使用特殊的生产方法和设备来克服助壮素盐的腐蚀性质。

另外,助壮素的单硼酸盐,特别是单硼酸盐、单硼酸盐螯合物或配合物被用作电子照相的调色剂(参见,例如 JP-A 05/265257; JP-A 02/166713)。脂肪族的开链季铵单硼酸盐在《电化学学报》(Electrochim. Acta) 39, 18(1994); Z. Naturforsch. B (Chim. Sci.) 48, 7(1993); Z. Naturforsch. B (Anorg. Chem. Org. Chem.) 33 B, 20(1978); J. Nonmetals 2 (2), 103(1974); JP-A 89/322006; US 3,403,304 中有描述。这些已知的单硼酸铵被用作电解质、催化聚合试剂、阻燃剂或硼杀生物剂。但是这些化合物在农业领域的应用还没有被报导。

尽管助壮素氯化物的吸湿及腐蚀性质是众所周知的问题,但是还没

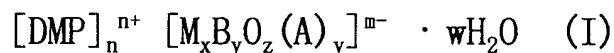
有提出可供选择的不吸湿或无腐蚀性的助壮素化合物。基于为降低化合物的腐蚀和吸湿性质所作的变化基本上不得损害此化合物的植物生长调节特性的要求，对这样的化合物的搜寻是棘手的。然而，不这样助壮素的应用将会被消除或大大地削弱。

出于这种生物活性上的考虑以及由于所有已知助壮素盐同样的吸湿性质，目前还没有提出既减小或消除了这些问题，又同时保持高生物活性的改进的助壮素化合物。

发明概述

本发明提供了具有改良水平的腐蚀性和吸湿性的新颖的助壮素植物生长调节剂组合物。本发明的新颖的助壮素植物生长调节剂组合物能够容易地由市售的助壮素氯化物特别是通过电化学离子交换的方法，或者以碳酸二甲酯作为起始物质通过N-甲基哌啶的季铵化作用制备。

本发明的新颖的助壮素植物生长调节剂组合物包括助壮素硼酸盐、助壮素部分硼酸盐或混合的助壮素硼酸盐，还包括其水合形式。这些助壮素硼酸盐、助壮素部分硼酸盐或混合的助壮素硼酸盐具有式 I



其中：

DMP 为 N,N-二甲基哌啶鎓；

M 为农业上可接受的金属的阳离子、氢或铵；

B 为硼；

O 为氧；

A 为与至少一个硼原子相连的螯合物或配合物形成部分或农业上可接受的阳离子；

n 和 m 为 1-6 的相同整数；

x 为 0-10 的整数或分数；

y 为大于 1-48 的整数或分数；

z 为 0-48 的整数或分数；

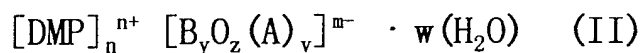
v 为 0-24 的整数或分数；及

w 为 0-24 的整数或分数；

式 I 的水部分代表游离或配位的内部结晶水或“键合”水，通常表示为硼酸盐结构中硼相连的羟基的缩合水。

在本发明的优选实施方案中，A 为选自如下的分子：1-羟基羧酸类，例如乳酸、扁桃酸或苹果酸；单或低羟基单、二或三羧酸类，例如酒石酸或柠檬酸；二元醇类，特别是邻二醇，例如 1,2-丙二醇、2,3-丁二醇；醇类，例如乙醇、戊醇或苯甲醇；单、二或三羧酸类，例如乙酸、草酸或苯甲酸；氨基醇类，例如氨基乙醇或二乙醇胺；多元醇和糖及它们的诸如糖醇、多羟基羧酸的衍生物，例如甘油、山梨醇、甘露醇、葡萄糖和果糖或葡糖醛酸；以及上述物质类别的衍生物，如可以与硼原子形成至少一个亲核配位的醚或酯衍生物，例如带有另外的氨基、羟基或羧酸官能团的醚或酯。

在本发明的一个有利的实施方案中，本发明的助壮素植物生长调节剂组合物包含包括其水合形式的式 II 的助壮素硼酸盐（式 I，x=0）



其中：

DMP 为 N,N-二甲基哌啶鎓；

B 为硼；

O 为氧；

A 为与至少一个硼相连的螯合物或配合物形成部分；

n 和 m 为 1-6 的相同整数

y 为大于 1-48 的整数或分数；

z 为 0-48 的整数或分数；

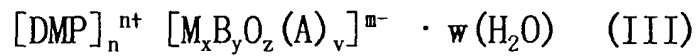
v 为 0-24 的整数或分数；及

w 为 0-24 的整数或分数。

特别优选的是式 II 的化合物，其中 Y 为 2-20 的整数或分数，特别优选 2-10、尤其优选 3-10 的整数或分数。

在本发明的另一个有利的实施方案中，上述的助壮素硼酸盐或部分

硼酸盐能够与其他农业上可接受的盐，优选硼酸盐混合，即配合。本发明的配合或混合的盐组合物具有总的式 III ($\hat{=} I$, $X=O$):



其中:

DMP 为 N,N-二甲基哌啶鎓;

M 为农业上可接受的金属，如钠、钾、镁、钙、锌、锰或铜的阳离子，以及氢或铵;

B 为硼;

O 为氧;

A 为与至少一个硼原子相连的螯合物或配合物形成部分或农业上可接受的阳离子;

n 和 m 为 1-6 的相同整数

x 为大于 0-10 的整数或分数;

y 为大于 1-48 的整数或分数;

z 为 0-48 的整数或分数;

v 为 0-24 的整数或分数; 及

w 为 0-24 的整数或分数;

特别优选的是式 III 的化合物，其中 Y 为 2-20 的整数或分数，特别优选 2-10、尤其优选 3-10 的整数或分数。

在本发明的另一个有利的实施方案中，本发明的新颖的助壮素植物生长调节剂组合物包含包括其水合形式的式 I 的助壮素硼酸盐，优选式 II 的助壮素硼酸盐，其中

y 为 3-7 的整数或分数;

z 为 6-10 的整数或分数;

v 为 0;

w 为 2-10 的整数或分数;

特别优选的是包含式 II 化合物的组合物，其中

y 为 3-5 的整数或分数;

z 为 6-8 的整数或分数;

- v 为 0;
- w 为 2-8 的整数或分数;
- 特别优选的是包含式 II 化合物的组合物, 其中
- y 为 5;
- z 为 8;
- v 为 0;
- w 为 2-3 的整数或分数。

本发明的助壮素硼酸盐、部分硼酸盐和混合硼酸盐具有改良水平的腐蚀性和吸湿性。它们是具有与助壮素氯化物可比或者更优的植物生长调节性质的生物活性组合物。新颖的助壮素硼酸盐能够按照本发明的另一方面, 容易地通过新颖的电化学方法将盐, 如助壮素的卤化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、硫酸氢盐、单- C_1-C_4 的烷基硫酸盐或甲酸盐, 特别是助壮素的卤化物、硫酸盐、单甲基硫酸盐和甲酸盐, 优选助壮素氯化物转化为碱性助壮素盐, 如助壮素的氢氧化物而制备。然后上述碱性助壮素盐与硼酸反应形成对应于式 II 的助壮素硼酸盐类的新盐, 至于式 III 的化合物则是由上述碱性助壮素盐与硼酸和其它化合物反应得到的。由上述助壮素盐到助壮素氢氧化物的转化能够方便地按照本发明的再一方面, 使用多种离子交换方法中的任意一种实现。优选地, 助壮素盐, 如助壮素的卤化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、硫酸氢盐、单- C_1-C_4 烷基硫酸盐或甲酸盐, 特别是助壮素的卤化物、硫酸盐、单甲基硫酸盐及甲酸盐, 优选助壮素氯化物通过电化学离子交换方法及设备被转化为助壮素氢氧化物。

此外, 新颖的助壮素硼酸盐能够容易地按照本发明的另一方面, 通过将下面详细描述的新颖的电化学方法由助壮素氯化物直接转化为助壮素硼酸盐而制备。

助壮素硼酸盐还可以通过经典的无机反应, 使用助壮素的氢氧化物、碳酸氢盐或碳酸盐作为离析物 (educts) 来制备。优选地, 上述新颖的碳酸盐或碳酸氢盐能够通过 N-甲基吡啶和/或哌啶在加热, 优选为在加压及使用甲醇和/或水作为溶剂的条件下, 与碳酸二甲酯的季铵化作用

得到。然后助壮素碳酸盐和/或碳酸氢盐与硼酸和/或相应的硼酸盐反应。作为选择，可以使用式 III 所提及的碱性的农业上可接受金属的盐，特别是它们的碱性金属氢氧化物或碳酸盐。

在所有上述的情形中，螯合物或形成配合物的部分 A 可以被加入，以得到包含当 $v \neq 0$ 时的式 I-III 的化合物的组合物。

在本发明的优选实施方案中，包含助壮素的硼酸盐、部分硼酸盐和混合硼酸盐（在下文中统称“助壮素硼酸盐”）的组合物基本上不含氯或其他卤素离子。

痕量卤化物和卤化物杂质的典型值，以助壮素硼酸盐为基准（以干重计算），在 0-1wt. %，优选为 0-0.5wt. % 的范围内。

对于本发明的助壮素硼酸盐，同样优选的是在水溶液中 pH 值为大约 5 - 大约 9，优选为接近中性。

本发明的优选的助壮素硼酸盐含有足够的硼以使硼元素与助壮素阳离子的比率为大约 1:2 - 大约 20:1，更优选大约 2:1 - 大约 20:1，特别优选大约 2:1 - 大约 10:1，特别是大约 3:1 - 大约 10:1。正如在此引入作为参考的 Kenneth E. Fersch, Scott W. Gibson 及 David G. Hobbs 的名为“增强的助壮素植物生长调节剂组合物”美国专利申请 PCT/EP/98/05149 中所详细公开的那样，据认为，至少在某些情形下，与助壮素阳离子配合或相连的硼酸阴离子能够部分增强或者提高助壮素的植物生长调节特性。

如上所述，本发明的新颖的助壮素植物生长调节剂组合物由于它们的非吸湿和非腐蚀性而特别理想。此外，简单硼酸盐形式的硼酸盐肥料，如 SOLUBOR® (U. S. Borax Company) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，已经应用于植物，如棉花很长时间了。

硼还是复合肥料混合物或微量营养素制剂，如 Basfoliar™ 或 Nutribor™ (BASF 公司) 的组份。因此，本发明的优选助壮素硼酸盐并没有给环境或作物，如棉花引入新的化学成分。实际上，通过本发明的优选组合物施用于作物，如棉花上的助壮素阳离子的量可与常规的助壮素氯化物植物生长调节剂制剂的用量相当或基本相同，而施用于作物的

硼的量低于通过常规硼肥料施用的量，而高于通过其他肥料的硼微量营养素组份施用的量。

优选实施方案详述

本发明的助壮素硼酸盐组合物，按照它们的不同形式，通常可以被称为“盐”、“配位化合物”或者“络合物”。类似地，其阳离子和阴离子物质可以被称为“离子”或“配合离子”。正如对于本领域的技术人员而言是显而易见的那样，“化合物”、“配位化合物”、“络合物”及“盐”之间的理论差别通常应理解为仅仅是程度不同的问题；相似地，“离子”与“配合离子”之间的理论差别，如果有的话，通常应理解为仅仅是程度不同的问题。对于基于包含硼氧阴离子部分的无机组合物和配合物，这一点尤其正确。因此，术语“盐”在这里被用来包括“盐”、“配位化合物”及“络合物”，而术语“离子”、“阳离子”和“阴离子”在这里被用来包括“离子”和“配合离子”。术语“农业上可接受的”在这里被用来包括与植物相容的农业、工业及家居用途。

这里所用的术语“助壮素硼酸盐”意指包括助壮素（N,N-二甲基哌啶鎓）阳离子与硼酸阴离子的盐、配位化合物及配合物。这里所用的术语“助壮素部分硼酸盐”意指包括助壮素阳离子与包含硼酸阴离子和至少一种不含硼的其他类型阴离子的混合阴离子物质的配位化合物、络合物和盐。这里所用的术语“混合助壮素硼酸盐”意指包括包含助壮素阳离子和至少一种与助壮素阳离子不同的其他类型阳离子的混合阳离子物质单独与硼酸盐阴离子或者与包含硼酸阴离子和至少一种不含硼的其他类型阴离子的混合阴离子物质的配位化合物、配合物及盐。

这里所用的术语“硼酸盐”意指包括基于硼氧化合物的水合的及无水的阴离子物质，包括链及环结构的各种形式，包括其低聚及多晶形式，例如双环形式。

正如通常为那些本领域的技术人员所熟知的那样，硼酸阴离子或多聚阴离子的具体形式或结构能够容易地根据阴离子物质的化学环境而改

变。特别是许多硼酸阴离子的结构会在不同的 pH 值条件下和/或根据该物质是以固体存在还是存在于水溶液中而改变。

特别是水溶液中的硼酸阴离子在 7-9 的 pH 值范围内倾向于以环和双环的形式存在。硼的 NMR 研究显示, 根据浓度的不同, 上述硼酸盐阴离子是单、三和五硼酸盐结构的平衡混合物(参见 C.G. Salentine, 《无机化学》(Inorg. Chem.), 22, 3920(1983))。

另一方面, 在低于 6 的 pH 值下, 硼酸盐阴离子倾向于以硼酸的形式或者以式 $[\text{BO}_2]_q^-$ (其中 q 通常大于 1) 的链存在。这尤其发生在加热, 例如在喷雾干燥、浓缩和脱水的条件下。但是, 在通常的喷雾干燥条件下(进口温度 50°C - 200°C , 尤其是 80°C - 150°C) 得到的主要是三-和五硼酸盐阴离子的结构。

此外, 不同的阴离子硼酸质物通常迅速地水合, 即与水反应和/或配合, 并失去它们在水溶液中的原始结构, 由于在结晶过程中较简单的阴离子能够容易地结合, 结果是某一具体硼酸盐在水溶液中的阴离子结构可能不同于它在晶体或无定形的非水形式中的阴离子结构。

类似地, 各种多元醇和 α -羟基羧酸, 以及各种多胺可在水溶液和非水溶液中非常迅速地与硼酸盐形成极稳定的配合物(包括螯合物)。优选用来作为配合/螯合剂的例如下面的化合物 A。

详细来说, 按照式 I, A 为, 选自于下列的分子: 1-羟基羧酸类, 例如乳酸、扁桃酸或苹果酸; 单或低羟基单、二或三羧酸类, 例如酒石酸或柠檬酸; 二元醇类, 特别是邻二醇, 例如 1,2-丙二醇、2,3-丁二醇; 醇类, 例如乙醇、戊醇或苯甲醇; 单、二或三羧酸类, 例如乙酸、草酸或苯甲酸; 氨基醇类, 例如氨基乙醇或二乙醇胺; 多元醇和糖及它们的诸如糖醇、多羟基羧酸的衍生物, 例如甘油、山梨醇、甘露醇、葡萄糖和果糖或葡糖醛酸; 以及上述物质类的衍生物, 如可以与硼原子形成至少一个亲核配位的醚或酯衍生物, 例如带有另外的氨基、羟基或羧酸官能团的醚或酯。

此外, 这里所用的术语“硼酸盐”同样包括可以容易地从硼酸盐和水合硼酸盐衍生得到的水合物、多元醇配合物、羧酸配合物及胺配合物。

本领域熟练技术人员公知并在这里被引入作为参考的多种教科书，包括 Cotton 和 Wilkinson, “《高等无机化学》(Advanced Inorganic Chemistry), A Comprehensive Text”, 8-5 部分, 229-233 页(第三版, 1972); 和 Hollemann-Wiberg, “Lehrbuch der Anorg. Chemie”, 81-90. Aufl., 631 页及以下的“《硼, 金属-硼化合物和硼烷》(Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes)”, Intersciences Publishers, John Wiley 和 Sons, 1964 及 Wolfgang Kliegel, “Bor in Biologie, Medizin and Pharmazie”, Springer Verlag, 1980 中对硼酸盐化学进行了更为详细的论述。

本发明的化合物 I 到 III 包含至少一个硼-氧-硼片段作为结构单元。

本发明的助壮素硼酸盐能够容易地由包括卤化物等在内的已知助壮素盐制备, 而上述助壮素盐又能够根据, 例如, 在这里被引入作为参考的 Zeeh 等人的 US3,905,798 中公开的已知方法制备。有利的是, 本发明的助壮素硼酸盐的制备方法, 包括将易得到的助壮素盐, 优选为助壮素氯化物转化为碱性的助壮素盐, 如助壮素氢氧化物, 然后用硼酸中和碱性助壮素盐, 以及任选地与农业上有用的盐, 如钠、钾、铵、钙、镁或锌的硼酸盐混合以得到式 I 的新化合物。

此外, 上述农业上有用的阳离子的碱性盐, 例如钠、钾、钙、镁、锌或铵的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐能够与硼酸或其他硼酸盐结合使用。

由助壮素盐, 如助壮素的卤化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、硫酸氢盐、单- C_1-C_4 烷基硫酸盐或甲酸盐, 特别是助壮素的卤化物、硫酸盐、单甲基硫酸盐及甲酸盐, 优选助壮素氯化物到助壮素氢氧化物的转化, 可以方便地根据本发明使用任何化学或电化学离子交换方法, 包括使用不同离子交换树脂的离子交换方法及电化学离子交换方法实现。优选地, 助壮素的盐酸盐利用电化学方法及设备被转化为助壮素氢氧化物。

目前, 使用微孔膜分离器的电化学方法是制备助壮素氢氧化物的优选方法。这些电化学方法能够使用多种已知设备按照不同路线进行。例

如，双极电渗析 (bipolar electrodialysis) 方法可以根据与在这里被引入作为参考的 H. Stratmann 等人” Chemtech (6) (1993) 17-24 页中所描述的相类似方法来实现。

按照这一方法，双极电渗析槽中被安装了交替排列的许多双极膜和许多阴离子交换膜。这两类型膜的交替排列产生了许多“n”酸和“n”碱区域，其中“n”为大约 1-大约 300。所述的膜由相隔大约 0.05mm 到大约 3mm 的密封垫片 (sealing spacers) 支撑。

双极电渗析方法能够在水存在下以碱性模式 (使用碱性溶液，包括例如氢氧化钠) 或酸性模式 (使用酸性溶液，包括例如硫酸) 进行。在碱性模式中，优选镍阳极和钢阴极。在酸性模式中，优先选择 DSA (形稳型阳极，区别于氯-碱-电解，即具有多种混合氧化物，例如 Ir, Ru, Rh 等过渡金属的钛金属网阳极，) 或铂阳极及钢或铂阴极。所使用电流密度为 1-14A/dm²，特别是 4-10A/dm²。反应温度为 10-60℃。

所述方法由用泵抽吸稀释液，例如 1-60wt. %，优选为 5-30wt. % 浓度的助壮素盐溶液，特别是助壮素卤化物溶液，优选为助壮素氯化物溶液通过碱区域的装置开始。同时，稀酸 (例如 0.5wt. % 浓度的盐酸) 被泵抽吸通过酸区域。当施加电场时，氯离子穿过阴离子交换膜，以与电场一致的方向从碱室向酸室迁移。与此同时，水在双极膜中离解为 H⁺ (酸室) 和 OH⁻ (碱室)。酸回路中的 pH 值可通过加入碱来保持酸性或中性或碱性。优选酸回路保持酸性。在酸回路中形成的盐的浓度通常为 1-35wt. %。双极电渗析的处理可得到 1-60wt. %，优选为 1-35wt. %，特别是 5-30wt. % 浓度的基本上无氯的助壮素氢氧化物溶液。

直接合成式 I 的硼酸盐而不经过助壮素氢氧化物的分离步骤是特别有利的。在这种情况下，上述双极电渗析的碱性回路产物在电化学反应过程中用适当量的硼酸 (晶体或浓的硼酸溶液)、含硼氧化物以及任选地在可农用金属氢氧化物、金属氧化物、金属碳酸盐、金属碳酸氢盐、氢氧化铵、碳酸铵或碳酸氢铵或其混合物存在下进行处理，以直接形成式 I 的化合物。为了这个目的，浓度为 1-60wt. %，优选 1-35wt. %，特别是 5-30wt. % 的助壮素卤化物，特别是助壮素氯化物溶液被加入到双极

电渗析体系的碱性回路中。在酸性回路中加入酸、碱或可选的矿物盐，特别是盐酸、硫酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氯化钠或氯化钾，优选为盐酸或氯化钠的稀溶液（大约 0.5wt.%）以使那里有足够的起始导电率。通过在电极上施加电流，氯离子根据电场的方向选择性地穿过阴离子交换膜迁移到酸性回路中，而多价阴离子和阳离子则被阻止。同时，也是由于电场的作用，水在双极膜中离解为 H^+ （酸性回路）和 OH^- （碱性回路）。释放出的氢氧根离子去掉硼酸的质子从而直接形成式 I 的化合物。

在这过程中，酸性回路的 pH 值通过加入碱保持在 1-14，优选地 6-9。所有从文献上得知的材料都可以被用作电极。所使用的电流密度为 1-14A/dm²，优选为 4-10A/dm²，特别是 4-6A/dm²。

在酸性回路中形成的盐的浓度通常为 1-35wt.%，优选 5-15wt.%。反应在 10-60℃，优选在 30-50℃ 下进行。以助壮素硼酸盐为基准（以干重计），助壮素硼酸盐得到至多 1wt.%，优选 0.5wt.% 的氯。

一个可供选择的由相应的盐，特别是氯化物合成助壮素氢氧化物的电学方法，通常能够采用 GB-A 1066930（Monsanto）中所描述的离子交换电解方法来实现。根据该方法，常规的平板/框架电解池通过置于阳极和阴极之间的阳离子交换膜（例如 Nafion[®]阳离子交换膜）被转化为由两部分组成的池。优先使用的阳极材料优选包括 DSA 电极，优选使用的阴极为合金钢（RA4）或镍。

阳极电解液的抽吸循环是供给 5-60wt.% 浓度的助壮素氯化物水溶液。阴极电解液抽吸循环的是，例如 0.5-1wt.% 浓度的助壮素氢氧化物溶液。

电解过程引起助壮素阳离子穿过阳离子交换膜朝阴极电解液方向的选择性迁移，同时水的阴极电解产生了 H^+ 和 OH^- 离子。后者与从阳极电解液迁移来的助壮素阳离子一起，形成了希望得到的助壮素氢氧化物。阳极反应采取氯离子到单质氯的电解氧化形式，而单质氯在阳极电解液连续的清洗下不断地被除去。

此外，本发明的助壮素硼酸盐能够容易地由新颖的助壮素碳酸盐和碳酸氢盐制备。它们又可以通过哌啶及 N-甲基哌啶分别与碳酸二甲酯的

季铵化反应来制备。助壮素碳酸盐和碳酸氢盐能够直接用来形成助壮素硼酸盐而无须形成助壮素氢氧化物。

然后依照本发明，通过碱性助壮素盐（例如助壮素氢氧化物、助壮素碳酸盐、助壮素碳酸氢盐）与硼酸或氧化硼，或与农业上可接受的硼酸盐和/或螯合反应物（参见 A 的定义）的反应来制备本发明新颖的助壮素硼酸盐、部分硼酸盐以及混合硼酸盐。这些硼酸盐包括任意的各种包括硼酸钠、偏硼酸钠、三硼酸钠、五硼酸钠、多硼酸盐、硼砂、十水合硼砂、五水合硼砂、十水合八硼酸二钠（市场有售来自 U. S. Borax, Valencia, CA 的 SOLUBOR®）等在内的已知硼酸盐。选择硼酸或硼酸盐的量从而在最终的助壮素硼酸盐中得到所需的元素硼与助壮素阳离子比率。优选地，本发明的助壮素硼酸盐包含的助壮素与硼的重量比（根据元素硼和助壮素阳离子计算）至少为大约 2:1 - 1:20，特别是至少为 1:2 - 大约 1:20，优选地至少为大约 1:3 - 大约 1:10。从另一方面来说，元素硼的量可以显著地高于助壮素阳离子，达到 1:50 或更高。还可以将式 II 的化合物与另外的硼源，如 Solubor®或 Borax，或与硼酸和农业上可接受的金属的碱性盐，例如钠、钾、钙或镁的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐的混合物掺混得到式 III 的化合物。

目前优选的助壮素硼酸盐的硼与助壮素的比率为大约 2:1 - 大约 10:1（根据元素硼和助壮素阳离子计算）。

硼与助壮素的比率是通过在碱性助壮素盐与硼酸或硼酸盐的反应中加入非硼阴离子反应物或硼配合化合物来控制的；或者通过在组合物中以中和的硼酸或直接以农业上可接受的硼酸盐的形式包含过量的硼酸盐阴离子物质来控制。适合的螯合剂或硼配合化合物包括多元醇，特别是低级烷基二醇和糖； α -羟基羧酸，如乳酸和扁桃酸；2,3-二羟基羧酸，如酒石酸或例如邻氨基苯甲酸的酸，各种多胺，如乙二胺四乙酸等。

有利地，正如与式 I 化合物相比 0-1wt. %，特别是 0-0.5wt. %的氯或其他卤素含量所表明的，包含助壮素硼酸盐、部分硼酸盐和混合硼酸盐（在下文中统称“助壮素硼酸盐”）的组合物基本上不含氯或其他卤化物离子。例如，通过碳酸盐路线得到的硼酸盐含有大约 1ppm 或更少的

卤素。

通常当在水中重结晶和纯化后，硼酸盐基本上不含氯化物。

对于本发明的助壮素硼酸盐同样优选的是在水溶液中 pH 值为接近中性，即在大约 5 和大约 9 之间。

本发明的助壮素硼酸盐植物生长调节剂制剂施用于植株的地上部分，即通过叶面施用来控制植物的生长。能够用本发明的组合物或制剂处理的植物，包括在上述 Zeeh 等人的 US 3,905,798 中所公开的任何植物；以及通常用已知的助壮素组合物进行处理的其他植物，包括小麦、大麦和其他小粒谷类作物、葡萄、一品红及其他观赏植物，尤其是棉花。这样的叶面施用能够通过多种在本领域中为人所熟知的常规方法和设备，包括喷雾、弥雾、喷粉、喷杆和手工施用、液压喷嘴、静电喷雾器、撒布机等进行。如果需要的话，产品可以使用装备有液压或颗粒施用系统的飞行器或直升飞机进行施用。理想地，本发明的制剂以水溶液的形式施用。

本发明的组合物或制剂可以单次施用的形式应用于棉花及其他植物，然而优选的是以分布贯穿于整个生长季节的多次施用形式应用，其中施用的时间以及有效成份的浓度根据各种因素而改变，包括植物的种类和品种，植物的发育阶段和年份的季节，施用的位置和地点，天气条件，如温度、降水量、日照长度及光照强度，以及包括肥沃程度在内的土壤性质。对于棉花植物的情况，本发明的组合物或制剂最佳是每次，按照助壮素阳离子计算，以大约 1 克/公顷到大约 100 克/公顷的施用量施用。同样地，现在相信对于棉花植物的情况，正如在这里插入作为参考的 PIX® Plant Regulator, official Handbook, 1996, BASF Corporation, Research Triangle Park, NC 中所论述的，本发明的组合物或制剂最佳是依照与 PIX®植物生长调节剂组合物有关使用的相同考虑来施用的。

与传统的助壮素一样，本发明的助壮素硼酸盐作用以抑制植物的营养生长，尤其表现为纵向生长的减少。因此处理过的植物会显示出变矮的生长；在大多数情形下，还可以观察到较暗的叶子颜色。其他影响中，

它也使这种重要作物的完全的机械化收割成为可能。由于处理后相对较小的叶及植株质量，各种病害（如菌类）的发病也可减少。对营养生长的抑制还能够使单个植株之间的距离更紧密，从而可以使单位面积获得更高的产量。

至少在某些情形下，与助壮素阳离子相连或配合的硼酸阴离子或部分能够增强或额外地提高助壮素的植物生长调节性质。术语“增强”和“增强的”在这里被用来包括定量的改善和定性的改善，例如与传统的助壮素氯化物单独施用比较，特别是用于棉花植物上时没有被增强的一种或多种不同的植物生长效果或性质。因此，在某些例子中，本发明的组合物据信能够提供增加的皮棉产量，茂盛且受控制的棉花植株生长，和/或依赖于具体的生长季、地点和天气条件以及对棉花作物的正确管理的1天到几天或者更长的棉桃开口所需时间的缩短。

本发明的助壮素硼酸盐组合物或制剂能够以多种形式，包括包装，即浓缩的，和桶混制剂，即现成可用的形式，以及多种浓度和不同的物理形式提供给农业使用。本发明的助壮素硼酸盐组合物或制剂由于该组合物不吸湿的性质，能够以干燥颗粒剂、片剂或粉剂的形式直接供应。但是，它们同样可以以液体浓缩液或全浓液体的形式供应。

有利地，在为全浓或稀释的农业使用所提供的形式中，本发明的组合物作为有效成份包含于其中，以助壮素阳离子重量计算含量为大约0.01% - 大约40%。

通过不同的制剂方法制备的助壮素硼酸盐浓缩物可以直接地作为现成的混剂用于农业用途。

此外，助壮素硼酸盐溶液能够在真空下通过脱水干燥或喷雾干燥得到水可溶性粉剂或颗粒剂。

如果需要的话，组合物或制剂还可以以液体膏剂或悬浮剂的形式提供，其中所有的或一部分的有效成份溶解或悬浮在液体中。

由于它们含有较高量的有效成分且减小了包装的体积，膏剂和悬浮剂经常是优选的。

优选地，该组合物以密封包装的浓缩液形式提供给顾客作为农业使

用。这些包装包括玻璃和塑料瓶及瓶状容器、纸板箱容器、不同薄膜、箔和/或纸质材料及其层压制品等制成的袋状容器和显而易见的类似容器。在这些情形中，浓缩制剂由使用者在使用前根据标签指示进行稀释，以使有效成份按照下面所详细讨论的指定比率施用。通常，浓缩制剂以大约 2:1 至大约 800:1（稀释剂与浓缩液之比）的量进行稀释。

在典型的浓缩制剂以及对植物施用的形式中，制剂还包含一种或多种农业上可接受的为本领域所知的稀释剂，在液体制剂的情况下，包括水、二甲亚砷、N-甲基吡咯烷酮、酮如环己酮、芳香和脂肪烃油、植物油及改性的植物油如酯化的植物油、醇如异丙醇和乙醇、多元醇如乙二醇或丙二醇、酯等。

然而某些上述的醇和多元醇能够作为螯合剂在溶液中与硼酸盐阴离子反应。

此外，液体制剂还可以包括增稠剂，例如黄原胶如 Kelzan S (Kelco/Monsanto Performance Materials Company)，天然试剂如瓜耳胶、刺槐豆胶或海藻酸盐如海藻酸钠，矿物如膨润土或锂皂石，工业聚合物如丙烯酸、丙烯酸钠或丙烯酰胺单体的聚合物或共聚物，或糖的衍生物如羧甲基纤维素(CMC)或甲基纤维素和/或其它的衍生物，工业盐或这些化合物的混合物。它们以 0-10wt.% 的量使用。特别是使用黄原胶，优选以 0-1wt.% 的量使用。

对于固体制剂的情况，可以使用各种粘土、粘合剂和填料，如硅藻土、硅镁土等，肥料如硫酸铵、硝酸铵及尿素，固体多元醇如山梨醇、甘露醇及其它糖类，和其他固体载体如盐、泥土、木基的或其他纤维素的颗粒材料等。各种其他优选的农业上可接受的载体公开在前述的 Schott 等人在 1984 年 5 月 8 日发布的 US 4,447,255 和 Zeeh 等人在 1975 年 9 月 16 日发布的 US 3,905,798 中。

此外，本发明的制剂还可以包括其他有效成份如除草剂、杀菌剂、杀虫剂，或其他植物生长调节剂或通常在本领域中使用的助剂，包括渗透剂、表面活性剂、作物油、漂移控制剂、消泡剂、防腐剂、润湿剂、粘着剂、抗微生物剂等，包括其混合物。这些同样为本领域所熟知并公

开在例如前述的 US 4, 447, 255 和 US 3, 905, 798 中。

尤其是可以使用离子型或非离子型表面活性剂、分散剂 (dispergent agents) 及表面活性剂来增强本发明新颖硼酸盐的效力。

下面的助剂, 例如可考虑下列类别的材料作为表面活性剂、润湿剂和分散剂。

阴离子表面活性剂和分散剂

皂类 (脂肪酸的碱金属/碱土金属/铵盐), 例如硬脂酸钾; 烷基硫酸酯盐; 烷基醚硫酸酯盐, 如硫酸化的十六、十七及十八烷醇和脂肪醇乙二醇醚等; 烷基/异烷基磺酸酯盐; 芳基磺酸及烷基苯磺酸, 如木质素磺酸、苯酚磺酸、萘磺酸及二丁基萘磺酸的碱金属、碱土金属及铵盐, 十二烷基苯磺酸钠; 烷基萘磺酸盐、烷基磺酸盐、酰基谷氨酸盐、烷基琥珀酰磺酸盐; 单/二磷酸烷基酯盐; 肌氨酸盐, 如月桂酰肌氨酸钠; 牛磺酸盐; 另外, 还有磺化萘和其衍生物与甲醛的缩合产物, 萘磺酸, 酚及苯酚磺酸和它们的盐与甲醛和/或尿素的缩合产物; 蛋白水解物, 特别是可作为分散剂的有: 亚硫酸纸浆废液和甲基纤维素。

阳离子表面活性剂

脂肪酸的聚乙二醇酯, 如月桂醇。

聚乙二醇醚乙酸酯; 烷基聚乙二醇或聚丙二醇醚, 例如异十三烷醇醚, 脂肪醇-聚乙二醇醚; 烷基-芳基醇-聚乙二醇醚, 如辛基苯基聚乙二醇醚; 烷氧基化的动物/植物脂肪和油等, 如玉米油的乙氧基化物, 蓖麻油的乙氧基化物, 牛油的乙氧基化物等; 二醇酯, 如甘油的单硬脂酸酯; 脂肪醇的烷氧基化物, 羰基合成醇的烷氧基化物; 脂肪酸的烷氧基化物, 如油酸的乙氧基化物; 烷基-苯基烷氧基化物, 如异辛基、辛基或壬基酚的乙氧基化物, 三丁基苯酚-聚乙二醇醚; 脂肪胺的烷氧基化物; 脂肪酸酰胺的烷氧基化物; 糖类表面活性剂, 脱水山梨糖醇酯等, 如脂肪酸脱水山梨糖醇酯 (脱水山梨糖醇单油酸酯, 脱水山梨糖醇三硬脂酸酯)。聚乙二醇-脱水山梨糖醇脂肪酸酯, 烷基多糖苷, N-烷基葡萄糖酰胺;

烷基甲基亚砷；氧化烷基二甲基磷，如氧化十四烷基二甲基磷。

两性离子表面活性剂

磺基甜菜碱；羧基甜菜碱；烷基二甲基胺氧化物，如十四烷基二甲基胺氧化物；

聚合类表面活性剂

(AB)_x, ABA 和 BAB 型的二、三及多嵌段共聚物，如聚环氧乙烷-聚环氧丙烷嵌段共聚物，聚苯乙烯-聚环氧乙烷嵌段共聚物；AB-梳型共聚物，如聚甲基丙烯酸酯-聚环氧乙烷梳型共聚物；

其它类表面活性剂

如全氟表面活性剂；聚硅氧烷类表面活性剂；

磷脂类，如卵磷脂或化学改性的卵磷脂；

氨基酸类表面活性剂，如 N-月桂酰基谷氨酸盐；表面活性均的聚物和共聚物，如聚乙烯基吡咯烷酮，聚丙烯酸，聚乙烯醇，聚环氧乙烷，顺丁烯二酸酐-异丁烯共聚物，乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物；

在这些情况中，上述助剂的烷基链可以为直链或支链。烷基链的长度通常在 $8 < n < 20$ 的范围内。

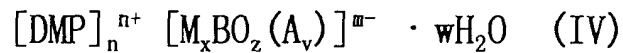
本发明的组合物包含式 I 的化合物以及 0-60wt.% 的其他有效成分和/或表面活性剂和/或其他特性材料 (performance material)。

优选所述的新颖固体制剂，它包括含有式 I 的化合物的新颖的植物生长调节剂组合物。它们包含 5%-100wt.% 的式 I 的化合物，特别是式 II 的化合物。

还优选所述的新颖的悬浮剂 (suspension concentrate)。它们包括含有化合物 I 和上述增稠剂的组合物。可以加入其他有效成分，特别是 0-50wt.%，优选 0-30wt.% 的表面活性剂和/或特性材料。这些悬浮剂包含 30-90wt.%，特别是 50-80wt.% 的式 I 化合物以及 0-10wt.%，特别是 0-1wt.% 的增稠剂。优选使用，特别是 0-1wt.% 的如黄原胶的增稠剂，例

如 Kelzan S (Kelco/Monsanto Performance Materials Company)。

此外, 本发明的另一方面涉及被用作植物生长调节剂的包含式 IV 的助壮素单硼酸盐的组合物。



其中:

- DMP 为 N,N-二甲基哌啶鎓 (助壮素);
 M 为农业上可接受金属的阳离子、氢或铵;
 B 为硼;
 O 为氧;
 A 为至少与一个硼原子相连的螯合物或配合物形成部分;
 n 和 m 为 1-6 的相同整数
 x 为 0-10 的整数或分数;
 z 为 0-48 的整数或分数;
 v 为 0-24 的整数或分数; 及
 w 为 0-24 的整数或分数。

式 IV 中的水部分代表游离或配位的内部结晶水或“键合”水, 通常表示为硼酸盐结构中 与硼相连的羟基的缩合水。

这些组合物可以被用作植物生长调节剂。上面论述的事实, 如施用量、处理的植物等等也是适用的。

关于这些组合物的制剂, 上述的助剂、参数等同样是适用的。

下列实施例是为了解释根据本发明的理想制剂以及所提供的植物生长改善。但是, 显而易见它们并不意谓着对本发明的限制。

实施例 1

通过双极电渗析制备 N,N-二甲基哌啶鎓氢氧化物溶液

本实施例的电化学方法是按照 H. Stratmann 等人在 Chemtech (6) (1993) 17-24 中所描述的常规方法来进行的。

双极电渗析槽是通过用五块阴离子交换膜 (市场有售, 如来自 Tokuyama Corp., 日本的“AMH”膜,) 将五块双极膜 (市场有售, 如来自

Tokuyama Corp., 日本的"Neosepta BP1",) 间隔开来构成的, 每块的尺寸为 13cmx6cm。总的有效膜面积为大约 3.78dm²。膜间距为 0.5mm。碱室装有 1000 克 10wt.%浓度的 N,N-二甲基哌啶鎓氯化物水溶液。酸室装有 1000 克 0.5wt.%浓度的盐酸。当电渗析电流 (3.78A) 被接通后, 两种液体在 40℃ 以大约 20l/h 的流速循环。

经过 240 分钟的电渗析时间, 碱室中初始氯离子浓度 (2.37wt.%) 减少到低于 0.1wt.%, 这意味着 Cl⁻损耗了 99.5%。结果是碱室的产物为 923 克 9.1wt.%浓度的 N,N-二甲基哌啶鎓氢氧化物溶液, 酸室的产物为 994 克大约 3wt.%浓度的盐酸。

实施例 2

阳极反应为氯化物到元素氯的氧化作用的 N,N-二甲基哌啶鎓氢氧化物的电化学制备

本实施例的电化学方法是按照 GB-A 1066930 (Monsanto) 中所描述的常规方法来进行的。通过在阳极和阴极之间安装阳离子交换膜 (市场有售, 如来自 Du Pont 的 Nafion®430) 将常规的平板/框架电解槽转化为由两部分组成的槽。有效的阳极面积和阴极面积各为 1dm²。阳极为 DSA, 阴极为合金钢 (RA4) 电极。

阴极电解液为 1000 克 0.5wt.%浓度的 N,N-二甲基哌啶鎓氢氧化物水溶液的形式。阳极电解液包括 1000 克 30wt.%浓度的 N,N-二甲基哌啶鎓氯化物水溶液。在 40℃ 和 10A, 槽电压为 6-10V 时, N,N-二甲基哌啶鎓阳离子发生从阳极电解液向阴极电解液的迁移。同时, 在阳极产生氯气。

8 小时后获得的阴极电解液产物由 1370.7 克 15.6wt.%浓度的 N,N-二甲基哌啶鎓氢氧化物水溶液组成。该溶液的残留氯含量为 140ppm。以观察到的 71.3%的转化率为基准, 总的电流效率为 54.7%。

实施例 3

通过双极电渗析制备 N,N-二甲基哌啶鎓 $[B_5O_6(OH)_4]^-$ 溶液 - 化合物 1.0

双极电渗析槽由交替排列的五块双极膜（例如 Aqualytics, 聚砒类）和五块阴离子交换膜（如 AM-3, Tokuyama Corp.）组成, 总膜面积为 10dm^2 , 膜间距为 0.5mm。带有搅拌装置且在电解前预先加入了 13.3 千克硼酸的接受器被结合到碱回路上。在碱回路中加入 50.0 千克 12wt.% 的助壮素氯化物溶液。在酸回路中, 准备好 0.5wt.% 的氯化钠溶液, 在电渗析过程中通过 29.0 千克 10wt.% 氢氧化钠调节 pH 值保持在 6 至 8 的范围。在电极回路中循环的是 5wt.% 的硫酸钠溶液。阳极和阴极由铂制成。在 40°C 、流速 100l/h 及初始电流密度 $5.7\text{A}/\text{dm}^2$ 的条件下经过 48 小时后, 氯离子浓度由 2.86 wt.% 降低到 0.12 wt.%, 相当于 96.2% 的脱盐度。接受器中的硼酸在电解过程中全部溶解。碱回路包含 59.2 千克 22.7wt.% 的 $\text{DMP}^+[B_5O_6(OH)_4]^-$ 溶液。相对于 DMP 的产率为 99.5%, 电流效率为 93.2%。

实施例 4

实施例 4a

N,N-二甲基哌啶鎓碳酸氢盐和 N,N-二甲基哌啶鎓碳酸盐（助壮素碳酸氢盐和助壮素碳酸盐）混合物的合成

68.1 克 N-甲基哌啶（纯度 80%, 含 20% 水）[0.551 摩尔 N-甲基哌啶, 0.756 摩尔水]、99.3 克碳酸二甲酯[1.103 摩尔]和 88.3 克甲醇[2.759 摩尔]的混合物在温度 160°C 、压力 60 巴的条件下以 100 毫升/小时的速度被泵抽吸通过 50ml 管式流动反应器[直径 4mm, 长度 4mm, 壁厚 1mm, 不锈钢]。

然后反应混合物被转移到一个带有 20cm 的 Vigreux 柱和手动控制柱头的蒸馏瓶中, 在常压下进行蒸馏。蒸馏出的低沸点馏分通过不断地添

加水[340 g]来补充。在蒸馏过程中，蒸馏瓶的温度在底部为 72°C - 102°C，柱头测得温度为 67°C - 99°C。

对蒸馏残余物[313 克]的离子色谱分析结果是助壮素阳离子含量为 19.5m% (理论值的 97.2%)。依照滴定法，测得的阴离子 CO_3^{2-} 在底部为 3.3g/100g, HCO_3^- 为 4.1g/100g (100%理论值)。顶空气相色谱分析测得的甲醇含量为 50ppm，碳酸二甲酯含量小于 100ppm。

实施例 4b

N,N-二甲基哌啶鎓碳酸氢盐的合成

向 553 克 15.56%浓度的 N,N-二甲基哌啶鎓氢氧化物的水溶液通入二氧化碳一小时。溶液在 20 分钟内由 20°C 加热到 38°C，然后再冷却。将 300ml 甲苯加到 100ml 的该溶液中。所得的混合物进行回流，经过 11 小时水被共沸地馏出。

沉淀的固体进行吸滤，用戊烷洗涤并在减压下于 50°C 干燥，得到 14.2 克白色、非常吸湿的产物。

^1H NMR (D_2O ; δ [ppm]): $\delta = 1.65(2\text{H}); 1.88(4\text{H}); 3.10(6\text{H}); 3.34(4\text{H})$.

^{13}C NMR (D_2O ; δ [ppm]): $\delta = 22.4; 23.0; 53.9; 162.0(\text{HCO}_3^-)$.

实施例 5

N,N-二甲基哌啶鎓十硼酸钠六水合物 ($[\text{N,N-二甲基哌啶鎓}]^+ [\text{B}_{10}\text{NaO}_{16}]^- \cdot \text{X} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) - 化合物 No. 1.1

一边搅拌一边向 150ml 蒸馏水中加入 22.4 克 (362 毫摩尔) 硼酸 (纯度 99.8%)、相当于 24.2 克 (35.8 毫摩尔) N,N-二甲基哌啶鎓氢氧化物的 19.6wt.% 水溶液和相当于 2.87 克氢氧化钠的 50wt.% 水溶液 (35.9 毫

摩尔)。搅拌大约 1 小时后，混合物变为澄清溶液。通过真空蒸发除去水后，固体残余物在真空下于 40℃ 再干燥两天。粗产品进行分析以确定所建议分子的组成和分子式。该物质包含的 6 个水被看作结构上硼键合的水合物（通常通过羟基）或结晶水合物（游离水基团）；（参见，例如 Hollemann-Wiberg, "Lehrbuch der Anorg. Chemie", 81. -90. Aufl., 631 页等）

结果:

1) 元素分析: C、H 和 N, 以%表示

计算值: 分别为 13.4、4.8、2.2

实测值: 分别为 13.5、4.6、2.1

2) FID 分析: B 和 Na, 以%表示

计算值: 分别为 17.2、3.7

实测值: 分别为 17.8、3.5

3) [N,N-二甲基哌啶鎓]⁺阳离子的分析

计算值: 分别为 18.7%

实测值: 分别为 17.97%

4) 与助壮素氯化物比较, 化合物 1.1 的吸湿性

两个化合物均在真空中于 40℃ 干燥 48 小时至恒重。之后, 大约 1 克样品 (两组每组 3 个样品取平均值) 在 50% 和 60% 的相对湿度下于空气中存放 2 和/或 4 周。得到如下的相对吸水结果 (wt. %重量/重量):

| 相对湿度 | 50% | | 60% | |
|---------|-----|-----|-----|-----|
| | 2 周 | 4 周 | 2 周 | 4 周 |
| 助壮素氯化物 | 52 | 58 | 71 | 78 |
| 化合物 1.1 | 4.1 | * | 7.8 | * |

* 未测

5) 1wt.%浓度水溶液的 pH 值

6.78

6) 结晶和重结晶试验

如上所述，在真空下快速地除去水产生按照所建议分子式的无定形化合物 No. 1.1，而在常压下缓慢的结晶过程和反应产物原液中水分的缓慢自蒸发将产生大的晶体，将其进行 x 射线分析。

在缓慢及连续的结晶和重结晶条件下，得到 1:1 的助壮素五硼酸盐和五硼酸钠较大晶体的混合物。

A) 五硼酸钠 $B_{10}Na_2O_{16} \cdot 10H_2O$ - 化合物 1.1a (参考 CAS 登记号 12007-92-0, 即 $B_5NaO_8 \cdot 5H_2O$)

结构经 x 射线分析证实，具有以下特征晶体数据：

分子量: 590.24

晶系: 单斜

空间群: $C2/2$

单位晶胞大小: $a=1105.71(11)\text{pm}$; $\alpha=90^\circ$;

$b=1638.5(2)\text{pm}$; $\beta=112.757(8)^\circ$;

$c=1355.13(9)\text{pm}$; $\gamma=90^\circ$;

体积, Z: $2.2640(3)\text{nm}^3$

密度 (计算值) 1.732Mg/m^3

B) [N,N-二甲基哌啶鎓]五硼酸盐二水合物 - 化合物 1.1b

$([N,N\text{-二甲基哌啶鎓}]^+ [B_5O_8]^- \cdot 2H_2O)$

结构经 x 射线分析证实。结构显示出与五硼酸钠一样的阴离子五硼酸盐螺旋样式。选定的晶体在真空下于 150°C 干燥两天，具有以下特征晶体数据：

分子量: 332.29;

晶系: 三斜;

空间群: $P1$;

单位晶胞大小: $a=932.6(2)\text{pm}$; $\alpha=96.063(11)^\circ$;
 $b=938.57(14)\text{pm}$; $\beta=102.48(2)^\circ$;
 $c=1846.7(4)\text{pm}$; $\gamma=96.50(2)^\circ$;
 体积 Z: $1.5540(5)\text{nm}^3$
 密度 (计算值) 1.420Mg/m^3

实施例 6

$[\text{N,N-二甲基哌啶鎓}]_2^{2+} [\text{B}_{18}\text{Na}_2\text{O}_{29}]^{2-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - 化合物 1.2

上面的化合物是按照和化合物 1.1 一样的方法, 使用下列起始物质以所述的相对摩尔量制备的: 1 份二甲基哌啶鎓氢氧化物, 9 份硼酸 (商业有售来自 Merck Company Darmstadt (Germany), 纯度 99.8%, CAS 登记号 10043-35-3) 和 1 份氢氧化钠。该化合物按照和化合物 1.1 在实施例 5 中一样的方法进行元素分析, 得到如下结果:

1) C、H、N、B、Na 和 Cl 的分析, 以%表示

计算值: 分别为 16.6、4.5、2.6、18.1、4.3、0.0

实测值: 分别为 15.8、4.7、2.6、17.8、3.9、0.088

2) 外观

玻璃状固体

3) 吸湿性

空气中于 50%相对湿度 4 周: 吸收 5.2wt.% 的水分

空气中于 60%相对湿度 4 周: 吸收 7.0wt.% 的水分

4) 1wt.% 浓度水溶液的 pH 值

7.4

实施例 7

$[N,N\text{-二甲基哌啶鎓}]_2^{2+} [B_{12}Na_4O_{21}]^{2-} \times 20 H_2O$ - 化合物 1.3

上面的化合物是按照和化合物 1.1 一样的方法，使用下列起始物质以所述的相对摩尔量制备的：1 份二甲基哌啶鎓氢氧化物、2 份硼酸和 1 份硼砂（商业有售来自 Riedel de Haen Company；纯度 99.5%；CAS 登记号 1303-96-4 $Na_2B_4O_7 \times 10 H_2O$ ）。该化合物按照和化合物 1.1 在实施例 5 中一样的方法进行分析，得到如下结果：

1) C、H、N、B、Na 和 Cl 的分析，以%表示

计算值：分别为 14.7、6.3、2.4、11.3、8、0.0

实测值：分别为 14.6、6.4、2.6、11.6、8、0.013

2) 外观

晶体

3) 吸湿性

空气中于 50%相对湿度 4 周：吸收 13.6wt.% 的水分

空气中于 60%相对湿度 4 周：吸收 28.8wt.% 的水分

实施例 8

$[N,N\text{-二甲基哌啶鎓}]^+ [B_9C_{27.6}H_{50.6}Na_{0.8}O_{39.7}]^- \times 8 H_2O$ - 化合物 1.4

上面的化合物是按照和化合物 1.1 一样的方法，使用下列起始物质以所述的相对摩尔量制备的：1 份二甲基哌啶鎓氢氧化物、9 份硼酸、2.3 份蔗糖和 0.8 份氢氧化钠（应当注意的是，使用了非化学计量的摩尔份数的起始物质，特别是氢氧化钠以使最终制剂的 pH 值为大约 7；这也导致了上面所示的非化学计量的式）。该化合物按照和化合物 1.1 在实施例 5 中一样的方法进行分析，得到如下结果：

1) C、H、N、B、Na 和 Cl 的分析，以%表示

计算值：分别为 29.8、5.9、1、7、1.3、0.0

实测值: 分别为 29.2、5.9、0.9、7、1.3、0.031

2) 外观

晶体

3) 吸湿性

未测

实施例 9

[二甲基哌啶鎓]⁺ [B₈(NH₄)_{0.3}O_{12.7}]⁻ · x 4 H₂O (根据分析的建议式) - 化合物 1.5

上面的化合物是按照和化合物 1.1 一样的方法, 使用下列起始物质以所述的相对摩尔量制备的: 1 份二甲基哌啶鎓氢氧化物、8 份硼酸、0.3 份氢氧化铵 (正如在实施例 6 中, 使用了非化学计量的摩尔份数的起始物质, 特别是氢氧化铵以使最终制剂的 pH 值为大约 7; 这也导致了上面所示的非化学计量的式)。该化合物以和化合物 1.1 在实施例 5 中一样的方式进行分析, 得到如下结果:

1) C、H、N、B、Na 和 Cl 的分析, 以%表示

计算值: 分别为 17.4、5.5、6.7、18.0、0.0、0.0

实测值: 分别为 17.3、5.6、4.2、17.6、0.01、0.015

2) 外观

晶体

3) 吸湿性

空气中于 50%相对湿度 4 周: 吸收 0.4wt.% 的水分

空气中于 60%相对湿度 4 周: 吸收 0.6wt.% 的水分

4) 1wt.%浓度水溶液的 pH 值

6.8

实施例 10

[二甲基哌啶鎓]⁺ [B₉Na_{0.9}O_{14.5}]⁻ x 6 H₂O - 化合物 1.6

上面的化合物是按照和化合物 1.1 一样的方法, 使用下列起始物质以所述的相对摩尔量制备的: 1 份二甲基哌啶鎓氢氧化物、9 份硼酸、0.9 份氢氧化钠 (与在实施例 6 中一样, 使用了非化学计量的摩尔份数的起始物质, 特别是氢氧化钠以使最终制剂的 pH 值为大约 7; 这也导致了上面所示的非化学计量的式)。该化合物以和化合物 1.1 在实施例 5 中一样的方式进行分析, 得到如下结果:

1) C、H、N、B、Na 和 Cl 的分析, 以%表示

计算值: 分别为 14.7、4.9、21.4、17.0、3.6、0.0

实测值: 分别为 14.4、4.7、21.4、17.6、3.9、0.099

2) 外观

无定形

3) 吸湿性

空气中于 50%相对湿度 4 周: 吸收 2.7wt.% 的水分

空气中于 60%相对湿度 4 周: 吸收 9.0wt.% 的水分

4) 1wt.%浓度水溶液的 pH 值

7.1

实施例 11

[二甲基哌啶鎓]⁺ [B_{6.4}Na_{0.3}O_{10.3}]⁻ x 4 H₂O - 化合物 1.7

上面的化合物是按照和化合物 1.1 一样的方法，使用下列起始物质以所述的相对摩尔量制备的：1 份二甲基哌啶鎓氢氧化物、6.4 份硼酸、0.3 份氢氧化钠（与在实施例 6 中一样，使用了非化学计量的摩尔份数的起始物质，特别是氢氧化钠以使最终制剂的 pH 值为大约 7；这也导致了上面所示的非化学计量的式）。该化合物以和化合物 1.1 在实施例 5 中一样的方式进行分析，得到如下结果：

1) C、H、N、B、Na 和 Cl 的分析，以%表示

计算值：分别为 19.7、5.6、3.3、16.2、1.6、0.0

实测值：分别为 19.7、5.4、3.3、16.5、1.6、0.046

2) 外观

无定形

3) 吸湿性

空气中于 50%相对湿度 4 周：吸收 1.9wt.% 的水分

空气中于 60%相对湿度 4 周：吸收 4.1wt.% 的水分

实施例 12

$[\text{二甲基哌啶鎓}]^+ [\text{B}_9\text{C}_9\text{H}_{36}\text{Na}_{0.8}\text{O}_{23.4}]^- \times 5 \text{H}_2\text{O}$ - 化合物 1.8

上面的化合物是按照和化合物 1.1 一样的方法，使用下列起始物质以所述的相对摩尔量制备的：1 份二甲基哌啶鎓氢氧化物、9 份硼酸、0.8 份氢氧化钠、4.5 份乙二醇（与在实施例 6 中一样，使用了非化学计量的摩尔份数的起始物质，特别是氢氧化钠以使最终制剂的 pH 值为大约 7；这也导致了上面所示的非化学计量的式）。该化合物以和化合物 1.1 在实施例 5 中一样的方式进行分析，得到如下结果：

1) C、H、N、B、Na 和 Cl 的分析，以%表示

计算值：分别为 22.9、7.4、1.7、11.6、2.2、0.0

实测值：分别为 23.2、6.3、1.7、11.7、1.9、0.046

- 2) 外观
玻璃状
- 3) 吸湿性
未测
- 4) 1wt.%浓度水溶液的 pH 值
未测

实施例 13

N,N-二甲基哌啶鎓五硼酸盐二点五水合物

($[N,N\text{-二甲基哌啶鎓}]^+ [B_5O_6]^- \times 2.5 H_2O$) - 化合物 1.9

上面的化合物是按照和化合物 1.1 一样的方法，使用下列起始物质以所述的相对摩尔量制备的：1 份二甲基哌啶鎓氢氧化物、5 份硼酸。为了分析，粗产品样品在室温下通过水的自然蒸发结晶。得到的晶体经过滤分离并在室温下干燥。

该化合物的结构经 x 射线分析证实。它与化合物 1.1b 除一个被两个晶体单元共用的额外的水分子外完全相同；这导致了下列的总式： $[N,N\text{-二甲基哌啶鎓}]^+ [B_5O_6]^- \times 2.5 H_2O$

- 1) 外观
晶体，熔点：>400℃；在大于 200℃ 时由于五硼酸盐阴离子的缩合作用有显著的大于 10% 的失重；
- 2) 吸湿性
空气中于 50% 相对湿度 4 周：吸收 0.4wt.% 的水分
空气中于 60% 相对湿度 4 周：吸收 0.6wt.% 的水分

实施例 14 (腐蚀试验)

(A) 助壮素氯化物、(B) 助壮素氯化物与八硼酸二钠四水合物 (Solubor[®]) 的混合物和(C) 实施例 13 的助壮素五硼酸盐 (化合物 1.9) 的比较。

本实施例的试验是按照 1981 年 11 月的 DIN《德国工业标准》(Deutsche Industrie Norm) No.52168 部分 1 的方法进行的, 但是使用了改进的钢板。

对如下所述制备的三种不同的制剂进行腐蚀试验。每种制剂均对下文所述的不同型号钢进行了测试。

第一种制剂, 即下表中的“助壮素氯化物”是通过稀释 600g/l 的助壮素氯化物预浓缩液而制备的 8.33%的助壮素氯化物水溶液(以重量计)。第二种制剂, 即下表中的“助壮素氯化物 + 硼酸盐”是通过向与第一种制剂中使用的相同的 8.33%的助壮素氯化物水溶液中加入 15wt.% 的八硼酸二钠四水合物制备的。

第三种制剂, 即下表中的“助壮素五硼酸盐”是通过将实施例 13 的化合物 1.9 用水稀释形成 12%的助壮素五硼酸盐 (wt.%) 水溶液来制备的。

所有的三种上述制剂包含等量的助壮素阳离子。

每种制剂取 1.5 升置于聚乙烯塑料容器 (10cm x 10cm x 12cm(高)) 中, 向每一容器中插入两组 12 x 5cm²(0.2cm 厚) 的钢板。

作为对所述 DIN 的改进, 在所准备的钢板中央水平地有一块约 5 到 7mm 大小的氧乙炔焰烧焊区域。

烧焊区域被置于溶液表面下。

(该实验的这种改进的目的是为了模拟更严重的腐蚀和危害情形)

钢板的位置使大约 1/3 的钢板与空气接触。14 天后, 按照上面的 DIN 方法对钢板进行检查、清洗、干燥并称重:

结果: 从下面的腐蚀结果 (特别是根据以 g/m² 计的物料损失), 可以看到“助壮素五硼酸盐”为非腐蚀性物质 (试验组 1 和 2)。

试验组 1: ST 37 型钢

| 制剂 | 初始重量 | 最终重量 | 差值 | 腐蚀 | PH 值 |
|-------------------------|---------|---------|--------|------------------|-------------|
| | 克 | 克 | 克 | 克/米 ² | 初始...结束 |
| 助壮素氯化物 ¹ | 95.2394 | 94.9213 | 0.3181 | 35.34 | 7.67...7.96 |
| 助壮素氯化物+硼酸盐 ² | 95.3464 | 95.1032 | 0.2432 | 27.02 | 7.33...7.55 |
| 助壮素五硼酸盐 ³ | 96.7572 | 96.7424 | 0.0148 | 1.64 | 7.40...7.43 |

有关所得制剂外观的附注:

¹ 黄到橙色溶液, 混浊有沉淀

² 与 1 相似

³ 澄清溶液, 基本无色, 无沉淀

试验组 2: ST13 型钢

| 制剂 | 初始重量 | 最终重量 | 差值 | 腐蚀 | PH 值 |
|-------------------------|---------|---------|--------|------------------|-------------|
| | 克 | 克 | 克 | 克/米 ² | 初始...结束 |
| 助壮素氯化物 ¹ | 92.4708 | 92.2512 | 0.2196 | 24.4 | 7.67...8.34 |
| 助壮素氯化物+硼酸盐 ² | 92.0985 | 91.9047 | 0.1938 | 21.53 | 7.33...7.46 |
| 助壮素五硼酸盐 ³ | 93.2139 | 93.2132 | 0.0007 | <0.1 | 7.40...7.43 |

有关所得制剂外观的附注:

¹ 黄到橙色溶液, 混浊有沉淀

² 与 1 相似

³ 澄清溶液, 无色, 无沉淀

实施例 15 (制剂)

下面的三个配方描述了以硼酸、硼砂及助壮素五硼酸盐作为起始物质的新颖的胶悬液。制剂在这里包括比率大于 1:30 的助壮素与硼。所有的制剂中, 助壮素阳离子的量均为 32g/l。

实施例 15a

随着实验室用搅拌器的搅拌，向 232.9 克 15.8wt.%的助壮素氢氧化物 (0.28 摩尔)水溶液中加入 182 克硼酸 (2.94 摩尔)和 561.4 克硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$, 1.47 摩尔)的混合物。10 分钟后，加入 16.6 克 Kelzan S*预浓缩液 (2%水溶液) 和 288.8 克蒸馏水。

搅拌混合物大约 1 小时。得到的胶悬液稳定、无色、均匀，能够在所有组分完全溶解的情况下作为预混剂应用于桶混使用。

通过离子色谱法和元素分析确定助壮素与硼的比率为 1:32。

实施例 15b

下面的悬浮液是按照和实施例 15a 一样的方式，使用下列起始物质以所述的量制备的：232.9 克 15.8wt.%的助壮素氢氧化物 (0.28 摩尔)水溶液、544.1 克硼酸 (8.80 摩尔)、76.64 克 Solubor® (0.23 摩尔)、16.6 克 Kelsan S* (2%的水预浓缩液) 和 323.05 克蒸馏水。

通过离子色谱法和元素分析确定助壮素与硼的比率为 1:38。

实施例 15c

下面的悬浮液是按照和实施例 15a 一样的方式，使用下列起始物质以所述量制备的：98.35 克实施例 13 的助壮素五硼酸盐 (0.28 摩尔)、383.2 克 Solubor ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \times 4 \text{H}_2\text{O}$) (CAS 登记号 12608-41-2) (1.14 摩尔)、16.6 克 Kelsan S* (2%的水预浓缩液) 以及 704 克蒸馏水。

通过离子色谱法和元素分析确定助壮素与硼的比率为 1:32.5。

实施例 16 (生测)

与助壮素氯化物相比，新的硼酸盐组合物的生物活性没有降低。正如从下列表中可以看到的那样，某些硼酸盐组合物甚至在减少棉花植物嫩枝 (shoot) 伸长方面更有效。

* Kelzan S Kelco/Monsanto Performance Materials Company 的黄原胶产品，用作增稠剂

* Kelzan S Kelco/Monsanto Performance Materials Company 的黄原胶产品，用作增稠剂

下面的制剂 D 至 J 用于试验 a 至 e。只包括助壮素氯化物的制剂 H 被用作标准对照。

制剂 J 为溶解于水中的化合物 1.1b 或 1.9 的溶液，而制剂 F 为组成是 1.2 的化合物的溶液。

| | 制剂配方 (克/升) | | | | | | | | | |
|------------------------|------------|--------|--------|--------|-------|----------------|----------------|--|--|--|
| | D | E | F | G | H | I ¹ | J ¹ | | | |
| 助壮素氯化物(使用 627.8g/1 浓度) | - | - | - | - | 42.2 | - | - | | | |
| 助壮素氢氧化物 18.67wt.% (水中) | 197.08 | 197.08 | 197.08 | 197.08 | - | 394.2 | 393.9 | | | |
| 硼酸 | 121.8 | 34.8 | 174 | 17.4 | | 139.3 | 173.9 | | | |
| 硼砂 | 53.84 | - | - | - | - | - | - | | | |
| Solubor® | - | 156.4 | - | - | - | - | - | | | |
| 柠檬酸 (0.33 摩尔) | - | - | - | 19.68 | - | - | - | | | |
| 50wt.% 氢氧化钠 (水中) | - | - | 44.96 | - | - | - | - | | | |
| 蒸馏水加至 1000 毫升 | 688 | 696 | 685 | 772 | 958 | 523 | 489 | | | |
| 分析及其它参数 | | | | | | | | | | |
| 助壮素阳离子 (实测值) | 32.6 | 30.5 | 33.4 | 31.2 | 32 | 62.8 | 64 | | | |
| 助壮素阳离子 (计算值) | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 64 | | | |
| 每升中硼的摩尔数 | 2.53 | 2.81 | 2.53 | 0.28 | - | 4.49 | 2.81 | | | |
| 助壮素:硼:钠的比率 (摩尔份数) | 1:9:1 | 1:10:2 | 1:9:1 | 1:1:0 | | 1:4:0 | 1:5:0 | | | |
| 密度 (克/毫升) | 1.071 | 1.084 | 1.100 | 1.006 | 1.000 | 1.056 | 1.057 | | | |

¹ 这里使用了双倍浓度的助壮素阳离子。

试验 a

与助壮素氯化物比较, 不同助壮素硼酸盐制剂对小麦(品种“Ralle”)的嫩枝长度减少作用*

| 制剂 | 助壮素比率 [克阳离子/公顷] | 嫩枝长度 [对照的百分比] |
|---------------|--------------------|------------------|
| 助壮素氯化物 = H | 500 | 74 |
| | 1000 | 67 |
| | 1500 | 69 |
| | 2000 | 66 |
| D | 500 | 83 |
| | 1000 | 76 |
| | 1500 | 76 |
| | 2000 | 74 |
| E | 500 | 76 |
| | 1000 | 80 |
| | 1500 | 73 |
| | 2000 | 73 |
| F | 500 | 77 |
| | 1000 | 73 |
| | 1500 | 74 |
| | 2000 | 72 |
| G | 500 | 76 |
| | 1000 | 72 |
| | 1500 | 68 |
| | 2000 | 64 |
| J | 1000 | 70 |
| | 2000 | 63 |

* 植物的栽培在温室条件下进行。当嫩枝长度为 16cm 时以 750 升/公顷水溶液的量进行喷施。处理 20 天后当对照植物的嫩枝长度为 55cm 时进行评价。

试验 b

与助壮素氯化物比较，不同的助壮素硼酸盐制剂对棉花（品种“Delta Pine”）的嫩枝长度减少作用[助壮素施用量为 250 克阳离子/公顷]*

| 制剂 | 嫩枝长度 [对照的百分比%] |
|----------|-------------------|
| 助壮素氯化物=H | 58 |
| D | 63 |
| E | 56 |
| F | 55 |
| G | 58 |

* 植物的栽培在温室条件下进行。当嫩枝长度为 23cm 时以 400 升/公顷水溶液的量进行喷施。处理 27 天后当对照植物的嫩枝长度为 55cm 时进行评价。

试验 c

与助壮素氯化物比较，不同的助壮素硼酸盐制剂对棉花（品种“Delta Pine”）的嫩枝长度减少作用*

| 制剂 | 助壮素比率 [克阳离子/公顷] | 嫩枝长度 [对照的百分比%] |
|---------------|--------------------|-------------------|
| 助壮素氯化物 = H | 25 | 79 |
| | 50 | 74 |
| | 100 | 77 |
| | 200 | 81 |
| D | 25 | 74 |
| | 50 | 74 |
| | 100 | 77 |
| | 200 | 68 |
| E | 25 | 77 |
| | 50 | 79 |
| | 100 | 75 |
| | 200 | 69 |
| F | 25 | 80 |
| | 50 | 73 |
| | 100 | 72 |
| | 200 | 68 |
| G | 25 | 83 |
| | 50 | 80 |
| | 100 | 74 |
| | 200 | 60 |
| I | 50 | 75 |
| | 100 | 71 |
| | 200 | 73 |

* 植物的栽培在温室条件下进行。当嫩枝长度为 25cm 时以 400 升/公顷水溶液的量进行喷施。处理 20 天后当对照植物的嫩枝长度为 37cm 时进

行评价。

试验 d

与助壮素氯化物比较, 不同的助壮素硼酸盐制剂对棉花(品种“Delta Pine”)的嫩枝长度减少作用*

| 制剂 | 助壮素比率 [克阳离子/公顷] | 嫩枝长度 [对照的百分比%] |
|---------------|--------------------|-------------------|
| 助壮素氯化物 = H | 25 | 85 |
| | 50 | 84 |
| | 100 | 76 |
| | 200 | 76 |
| E | 25 | 84 |
| | 50 | (68) |
| | 100 | 75 |
| | 200 | 77 |
| J | 25 | 91 |
| | 50 | 80 |
| | 100 | 73 |
| | 200 | 76 |

* 植物的栽培在温室条件下进行。当嫩枝长度为 25cm 时以 400 升/公顷水溶液的量进行喷施。处理 21 天后当对照植物的嫩枝长度为 40cm 时进行评价。

试验 e

与助壮素氯化物比较, 不同的助壮素硼酸盐制剂对棉花(品种“Delta Pine”)的嫩枝长度减少作用*

| 制剂 | 助壮素比率 [克阳离子/公顷] | 嫩枝长度 [对照的百分比%] |
|---------------|--------------------|-------------------|
| 助壮素氯化物 = H | 25 | 76 |
| | 50 | 77 |
| | 100 | 79 |
| | 200 | 74 |
| E | 25 | 79 |
| | 50 | 71 |
| | 100 | 74 |
| | 200 | 70 |
| J | 25 | 79 |
| | 50 | 74 |
| | 100 | 74 |
| | 200 | 73 |

* 植物的栽培在温室条件下进行。当嫩枝长度为 20cm 时以 400 升/公顷水溶液的量进行喷施。处理 14 天后当对照植物的嫩枝长度为 38cm 时进行评价。

试验 f

与助壮素氯化物比较，不同的助壮素硼酸盐制剂对棉花（品种“Delta Pine”）的嫩枝长度减少作用*

| 制剂 | 助壮素比率 [克阳离子/公顷] | 嫩枝长度 [对照的百分比%] |
|---------------|--------------------|-------------------|
| 助壮素氯化物 = H | 25 | 82 |
| | 50 | 80 |
| | 100 | 78 |
| | 200 | 81 |
| 实施例 15a | 25 | 83 |
| | 50 | 81 |
| | 100 | 78 |
| | 200 | 73 |
| 实施例 15b | 25 | 80 |
| | 50 | 75 |
| | 100 | 76 |
| | 200 | 77 |
| 实施例 15c | 25 | 84 |
| | 50 | 77 |
| | 100 | 73 |
| | 200 | 74 |

* 植物的栽培在温室条件下进行。当嫩枝长度为 30cm 时以 400 升/公顷水溶液的量进行喷施。处理 21 天后当对照植物的嫩枝长度为 43cm 时进行评价。

本发明参照其优选实施案已经被相当详细地描述了。然而，在不背离如上的详细说明书中所叙述的以及附加的权利要求中所界定的发明的主旨和范围的前提下，可以进行大量的更动和修正。