

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780018849.X

[51] Int. Cl.

A01N 25/30 (2006.01)

C07C 213/04 (2006.01)

C07C 213/06 (2006.01)

C07C 217/50 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 8 月 19 日

[11] 公开号 CN 101511175A

[22] 申请日 2007.3.23

[21] 申请号 200780018849.X

[30] 优先权

[32] 2006.3.23 [33] US [31] 60/743,715

[86] 国际申请 PCT/US2007/064809 2007.3.23

[87] 国际公布 WO2007/109791 英 2007.9.27

[85] 进入国家阶段日期 2008.11.24

[71] 申请人 阿克佐诺贝尔股份有限公司

地址 荷兰阿纳姆

共同申请人 孟山都技术公司

[72] 发明人 S·朱 G·源 K·源

A·斯里克塔 D·R·伊顿

D·Z·比彻 H·E·阿格巴耶

M·塞茨 J·W·海明豪斯

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 19 页 说明书 100 页

[54] 发明名称

具有峰值分布的烷氧基化烷基胺或烷氧基化  
烷基醚胺

[57] 摘要

本发明涉及制备峰值分布的烷氧基化烷基胺或  
烷氧基化烷基醚胺的方法，含峰值分布的烷氧基化  
烷基胺或烷氧基化烷基醚胺的表面活性剂，以及含  
峰值分布的烷氧基化烷基胺或烷氧基化烷基醚胺的  
稳定除草制剂。

1. 一种稳定的除草制剂，其包含：

除草活性成分；

未取代的烷基(醚)伯胺或每个分子被至多 5 个氧化烯单元 N-取代的烷基(醚)伯胺；和

被具有峰值分布的 2 个氧化烯链取代且每个分子包含总共平均至少约 6 个氧化烯单元的聚烷氧基化烷基(醚)胺，其中所述峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺的特征在于其峰化度比通过常规碱催化制得的具有相同碳链长度和平均氧化烯链长度的常规未峰化烷氧基化烷基(醚)胺高至少 5%，其中所述常规未峰化烷氧基化烷基(醚)胺通过  $\text{RNH}_2$  与氧化烯完全在至多 90 psig 的自生压力下以及在 0.2 wt% 催化剂浓度和 160 - 180°C 的温度下进行的 NaOH-催化反应制得。

2. 权利要求 1 的稳定除草制剂，其中除草活性成分包括草甘膦或其盐。

3. 权利要求 1 或 2 的稳定除草制剂，其中条件是：

当所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺是 9EO 或 10EO 牛油胺且未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺是 2EO 椰油胺时，9EO 牛油胺或 10EO 牛油胺与 2EO 椰油胺的重量比不是 65:35，

当所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺是 9EO 牛油胺且未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺是 2EO 椰油胺时，所述制剂不包含 5.85 wt% 9EO 牛油胺和 3.15 wt% 2EO 椰油胺，以及

当所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺是 10EO 牛油胺且未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺是 2EO 椰油胺时，所述制剂不包含 6.5 wt% 10EO 牛油胺和 3.5 wt% 2EO 椰油胺。

4. 权利要求 1 或 2 的稳定除草制剂，其中条件是：

当所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺是 9EO 或 10EO 牛油胺且未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺是 2EO 椰油胺时，9EO 牛油胺或 10EO 牛油胺与 2EO 椰油胺的重量比不是 65:35。

5. 权利要求 1、2 或 4 的稳定除草制剂，其中条件是：

当所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺是 9EO 牛油胺且未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺是 2EO 椰油胺时，所述制剂不包含 5.85 wt % 9EO 牛油胺和 3.15 wt % 2EO 椰油胺，以及

当所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺是 10EO 牛油胺且未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺是 2EO 椰油胺时，所述制剂不包含 6.5 wt % 10EO 牛油胺和 3.5 wt % 2EO 椰油胺。

6. 权利要求 2-5 中任一项的稳定除草制剂，其包含草甘膦钾。

7. 权利要求 2-6 中任一项的稳定除草制剂，其包含草甘膦钾和草甘膦异丙铵的混合物。

8. 权利要求 7 的稳定除草制剂，其包含草甘膦钾和草甘膦异丙铵的摩尔比为约 90:10 至约 10:90 的混合物。

9. 权利要求 7 的稳定除草制剂，其包含草甘膦钾和草甘膦异丙铵的摩尔比为约 70:30 至约 30:70 的混合物。

10. 权利要求 1-9 中任一项的稳定除草制剂，其 pH 值大于约 4.6，大于约 4.7，大于约 4.8 或大于约 4.9。

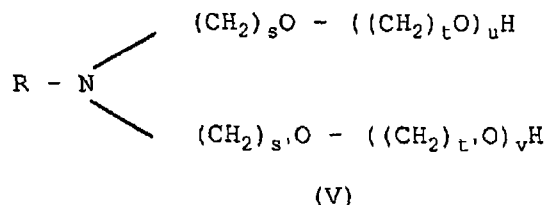
11. 权利要求 1-10 中任一项的稳定除草制剂，其中所述 N-取代的烷基(醚)伯胺每分子包含 0-3 个氧化烯单元。

12. 权利要求 1-10 中任一项的稳定除草制剂，其中所述 N-取代的烷基(醚)伯胺每分子包含至少 0.1，至少 0.2，至少 0.5，至少 1 或至少 2 个氧化烯单元。

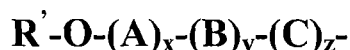
13. 权利要求 1-10 中任一项的稳定除草制剂，其中所述 N-取代的烷基(醚)伯胺每分子包含 1-5 个氧化烯单元。

14. 权利要求 1-13 中任一项的稳定除草制剂，其中所述氧化烯单元是氧化乙烯。

15. 权利要求 1-10 中任一项的稳定除草制剂，其中所述 N-取代的烷基(醚)伯胺对应于式 (V)：



其中  $s$ 、 $s'$ 、 $t$  和  $t'$  各自独立地为 2-4， $u$  与  $v$  之和为 0-3， $R$  是含 8-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基，或  $R$  是下式基团：

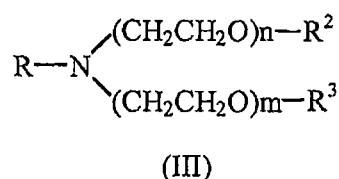


其中  $A$  和  $B$  是聚氧化烯基团， $C$  是亚甲基， $R'$  是含 8-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基， $x$ 、 $y$  和  $z$  为 0-5。

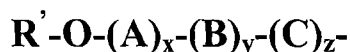
16. 权利要求 15 的稳定除草制剂，其中  $s$ 、 $s'$ 、 $t$  和  $t'$  均为 2。

17. 权利要求 16 的稳定除草制剂，其中  $u$  与  $v$  之和为 0。

18. 权利要求 1-17 中任一项的稳定除草制剂，其中所述聚烷氧基化烷基(醚)胺包括被具有峰值分布的 2 个氧化乙烯链取代且对应于下式 (III) 的聚乙氧基化烷基(醚)胺：



其中  $R$  选自含 8-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基，或是下式基团：



其中  $A$  和  $B$  是聚氧化烯基团， $C$  是亚甲基， $R'$  是含 8-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基， $x$ 、 $y$  和  $z$  为 0-5， $n$  和  $m$  均为 1-15， $n$  和  $m$  之和至少为约 6， $R^2$  和  $R^3$  各自独立地选自氢、甲基或乙基，其中所述峰值分布的聚乙氧基化烷基(醚)胺的峰化度比通过常规碱催化制得的具有相同碳链长度和平均 EO 链长度的常规未峰化乙氧基化烷基(醚)胺的高至少 5%，其中所述常规未峰化烷氧基化烷基(醚)胺通过  $\text{RNH}_2$  与氧化烯完全在至多 90 psig 的自生压力下以及在 0.2 wt% 催化剂浓度和 160-180℃ 的温度下进行的 NaOH-催化反应制得。

19. 权利要求 1-18 中任一项的稳定除草制剂，其中所述未取代的烷

基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺源自椰油胺。

20. 权利要求 1 - 18 中任一项的稳定除草制剂，其中所述 N-取代的烷基(醚)伯胺是 2EO 椰油胺。

21. 权利要求 1 - 20 中任一项的稳定除草制剂，其中所述峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺源自牛油胺。

22. 权利要求 21 的稳定除草制剂，其中所述峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺是 8EO 至 10EO 牛油胺。

23. 权利要求 1 - 22 中任一项的稳定除草制剂，其中所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺与所述未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺的重量比为约 20:80 至约 90:10。

24. 权利要求 1 - 22 中任一项的稳定除草制剂，其中所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺与所述未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺的重量比为约 30:70 至约 80:20。

25. 权利要求 1 - 22 中任一项的稳定除草制剂，其中所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺与所述未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺的重量比为约 40:60 至约 75:25。

26. 权利要求 1 - 25 中任一项的稳定除草制剂，其包含至少约 3 wt % 的每分子被总共至少约 6 个氧化烯单元取代的峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺和至少约 2 wt % 的未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺。

27. 权利要求 26 的稳定除草制剂，其包含约 3 wt % 至约 10 wt % 的每分子被总共至少约 6 个氧化烯单元取代的峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺和约 2 wt % 至约 8 wt % 的未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺。

28. 权利要求 1 - 27 中任一项的稳定除草制剂，其中草甘膦酸当量与所有烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂的重量比为约 2:1 至约 25:1。

29. 权利要求 1 - 28 中任一项的稳定除草制剂，其中所有烷氧基化烷基(醚)胺组分的总浓度为至少约 5 wt %。

30. 权利要求 1 - 29 中任一项的稳定除草制剂，其浊点为至少约 50°C，

为至少约 55°C, 为至少约 60°C 或为至少约 65°C。

31. 权利要求 1-30 中任一项的稳定除草制剂, 其包含不超过约 4 wt %, 不超过约 2 wt % 或不超过约 0.2 wt % 的乙烯基聚乙二醇。

32. 权利要求 1-31 中任一项的稳定除草制剂, 其中所述聚烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂包含不超过约 4 wt %, 不超过约 2 wt % 或不超过约 0.2 wt % 的乙烯基聚乙二醇。

33. 权利要求 1-32 中任一项的稳定除草制剂, 其包含不超过约 5 wt %, 不超过约 4 wt % 或不超过约 3 wt % 的(聚)乙二醇衍生物(EGD)。

34. 权利要求 1-33 中任一项的稳定除草制剂, 其中所述聚烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂包含不超过约 5 wt %, 不超过约 4 wt % 或不超过约 3 wt % 的(聚)乙二醇衍生物(EGD)。

35. 权利要求 1-34 中任一项的稳定除草制剂, 其还包含选自下组的共除草剂: 4-氯苯氧基乙酸(4-CPA)或其盐、2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)或其盐、3,4-二氯苯氧基乙酸(3,4-DA)或其盐、4-氯-2-甲基苯氧基乙酸(MCPA)或其盐、2,4,5-三氯苯氧基乙酸(2,4,5-T)或其盐、2-(3-氯苯氧基)丙酸(调果酸)或其盐、2-(4-氯苯氧基)丙酸(4-CPP)或其盐、2-(2,4-二氯苯氧基)丙酸(2,4-滴丙酸)或其盐、2-(3,4-二氯苯氧基)丙酸(3,4-DP)或其盐、2-(2,4,5-三氯苯氧基)丙酸(2,4,5-涕丙酸)或其盐、2-(4-氯-2-甲基苯氧基)丙酸(2 甲 4 氯丙酸)或其盐、4-(4-氯苯氧基)丁酸(4-CPB)或其盐、4-(2,4-二氯苯氧基)丁酸(2,4-DB)或其盐、4-(3,4-二氯苯氧基)丁酸(3,4-DB)或其盐、4-(4-氯-2-甲基苯氧基)丁酸(MCPB)或其盐、4-(2,4,5-三氯苯氧基)丁酸(2,4,5-TB)或其盐、3-氨基-2,5-二氯苯甲酸(草灭平)或其盐、3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸(麦草畏)或其盐、2,3,6-三氯苯甲酸(2,3,6-TBA)或其盐、2,3,5-三氯-6-甲氧基苯甲酸(杀草畏)或其盐、4-氨基-3,6-二氯-2-吡啶甲酸(氯氨吡啶酸)或其盐、3,6-二氯-2-吡啶甲酸(二氯皮考啉酸)或其盐、4-氨基-3,5,6-三氯-2-吡啶甲酸(毒莠定)或其盐、3,5,6-三氯-2-吡啶基氧乙酸(定草酯)或其盐, 以及它们的组合。

36. 权利要求 2-35 中任一项的稳定除草制剂, 其中所述制剂的浊点

比具有相同 pH 值, 且包含通过常规碱催化制得的具有与所述峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺相同的碳链长度分布和相同的每个胺分子的氧化烯单元平均数的常规非峰化聚烷氧基化烷基(醚)胺作为聚烷氧基化烷基(醚)胺组分的基本类似草甘膦制剂的浊点至少高约 3°C。

37. 权利要求 2-36 中任一项的稳定除草制剂, 其中所述草甘膦含量为至少 180 g/l a.e., 至少 240 g/l a.e., 至少 300 g/l a.e., 至少 360 g/l a.e., 至少 480 g/l a.e., 至少 540 g/l a.e. 或至少 600 g/l a.e..

38. 权利要求 2-37 中任一项的稳定除草制剂, 其包含草甘膦的铵盐、二铵盐或钠盐。

39. 一种干的权利要求 38 的稳定除草制剂。

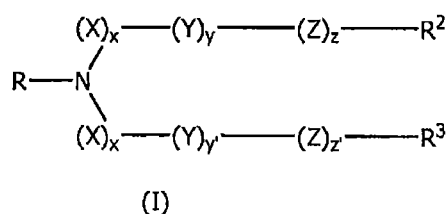
40. 权利要求 2-39 中任一项的稳定除草制剂, 其还包含选自敌草隆、伏草隆、扑草净以及它们的组合的共除草剂。

41. 权利要求 40 的稳定除草制剂, 其中所述草甘膦浓度为约 0.5-2.0 wt % a.e. 或约 0.5 至约 1.0 wt % a.e..

42. 权利要求 40 或 41 的稳定除草制剂, 其中所述共除草剂浓度为约 0.25 至约 1.0 wt % 或约 0.5 至约 1.0 wt %。

43. 权利要求 40-42 中任一项的稳定除草制剂, 其中草甘膦与共除草剂的重量比为约 0.5 至约 4.0, 或约 1.0 至约 2.0。

44. 权利要求 2-17 或 19-43 中任一项的稳定除草制剂, 其中所述聚烷氧基化烷基(醚)胺被具有峰值分布的 2 个氧化烯链取代且对应于下式 (I):

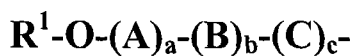


其中 X、Y 和 Z 是含 2-3 个碳原子的氧化烯基团, x 为 1, y、y'、z 和 z' 各自独立地为 0-20 的整数, (y + y' + z + z') 之和 ≥ 4, R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 各自独立地选自氢、甲基和乙基, R 选自:

(i) 含 12-22 个碳原子且源自分子量至少为 200 的伯胺的线性或带支链

的, 饱和或不饱和的烷基, 以及

(ii) 下式基团:



式 III

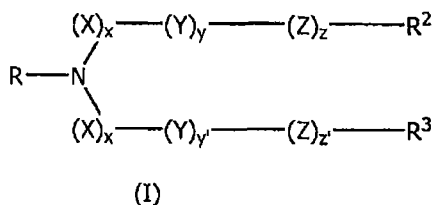
其中  $R^1$  是含 12 - 22 个碳原子的线性或带支链的, 饱和或不饱和的烷基, A 和 B 各自是氧化烯基团, C 是含 2 - 3 个碳原子的亚烷基, a 和 b 均为 0 - 5, c 为 1, 所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺的特征还在于:

含 540 g/L K-草甘膦酸当量、5.5 wt % 所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺和 4.5 wt % 二(2-羟基乙基)椰油胺的第一参照含水制剂具有的浊点比由 540 g/L K-草甘膦酸当量、5.5 wt % 参照聚烷氧基化烷基(醚)胺和 4.5 wt % 二(2-羟基乙基)椰油胺组成且 pH 值与所述第一参照制剂相同的第二参照含水制剂的浊点高至少 3°C, 所述参照聚烷氧基化烷基(醚)胺具有与所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺相同的数均值  $W_0$ , 就取代基 R 的碳原子数而言相同的频率分布, 以及相同的 X、Y 和 Z, 其中:

所述参照聚烷氧基化烷基(醚)胺通过  $RNH_2$  与氧化烯完全在至多 90 psig 的自生压力下以及在 0.2 wt % 催化剂浓度和 160 - 180°C 的温度下进行的 NaOH-催化反应制得; 以及

$W_0$  是  $(2x + y + y' + z + z')$  的数均值。

45. 权利要求 1 - 43 中任一项的稳定除草制剂, 其中所述聚烷氧基化烷基(醚)胺被具有峰值分布的 2 个氧化烯链取代且对应于下式 (I):

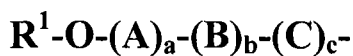


其中 X、Y 和 Z 是含 2 - 3 个碳原子的氧化烯基团, x 为 1, y、y'、z 和 z' 各自独立地为 0 - 20 的整数,  $(y + y' + z + z')$  之和  $\geq 4$ ,  $R^2$  和  $R^3$  各自独立地选自氢、甲基和乙基, R 选自:

(i) 含 12 - 22 个碳原子且源自分子量至少为 200 的伯胺的线性或带支链

的, 饱和或不饱和的烷基, 以及

(ii) 下式基团:



式 III

其中  $R^1$  是含 12 - 22 个碳原子的线性或带支链的, 饱和或不饱和的烷基, A 和 B 各自是氧化烯基团, C 是含 2 - 3 个碳原子的亚烷基, a 和 b 均为 0 - 5, c 为 1,

且其特征还在于一种或多种如下特征:

$W_0$  是每一种所述同系物混合物的  $(2x + y + y' + z + z')$  的数均值, 和  $k$  是满足  $(W_0 - 1) < k \leq W_0 < (k+1)$  的整数;

$\Sigma 3$  = 每一种所述混合物中所含的 3 种最主要同系物的数量百分比之和,

$\alpha_1$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = 2$  至  $(k-1)$  时的和, 其中  $W_i$  是同系物的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$ ,  $i$ ,

$\alpha_2$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = 2$  至  $k$  时的和, 其中  $W_i$  是同系物的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$ ,  $i$ ,

$\alpha_3$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = 2$  至  $(k+1)$  时的和, 其中  $W_i$  是同系物的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$ ,  $i$ ,

$\beta_1$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k$  至无穷大时的和,

$\beta_2$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k+1$  至无穷大时的和,

$\beta_3$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k+2$  至无穷大时的和;

$$\alpha_{23} = \alpha_2 + (W_0 - k)W_{k+1},$$

$$\beta_{12} = \beta_2 + [(k+1) - W_0]W_k, \text{ 以及}$$

$$\beta_{23} = \beta_3 + [(k+1) - W_0]W_{k+1}.$$

46. 权利要求 45 的稳定除草制剂, 其中所述聚烷氧基化烷基(醚)胺的特征在于  $(y + y' + z + z')$  之和  $\geq 4$ , 并且其特征还在于:

所述同系物混合物的峰化度( $\Sigma 3$ )高于式 I 同系物参照混合物达到的峰化度; 和/或

所述同系物混合物的峰化指数 $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$ 高于式 I 同系物参照混合物达到的峰化指数; 和/或

所述同系物混合物的拖尾指数  $\beta_{12}$  和/或拖尾指数  $\beta_{23}$  低于式 I 同系物参照混合物达到的对应拖尾指数  $\beta_{12}$  和/或拖尾指数  $\beta_{23}$ ; 和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  和/或倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  高于式 I 同系物参照混合物达到的倾斜比; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_1$  值高于式 I 同系物参照混合物达到的对应值; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_2$  值高于式 I 同系物参照混合物达到的对应值; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_3$  值高于式 I 同系物参照混合物达到的对应值; 和/或其中

所述参照混合物具有与所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺相同的  $W_0$  值, 就取代基 R 的碳原子数而言相同的频率分布, 以及相同的 X、Y 和 Z; 其中所述参照混合物通过  $RNH_2$  与氧化烯完全在至多 90 psig 的自生压力下以及在 0.2 数% 催化剂浓度和 160 - 180°C 的温度下进行的 NaOH-催化反应制得;

当 R 不是式 III 或式 V 时, 所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺的所述同系物混合物的  $W_0$  值为至少 3.5, 其中所述制剂的乙烯基聚乙二醇含量不大于约 4 wt % 和/或所述制剂的(聚)乙二醇衍生物(EGD)含量不大于约 5 wt %。

47. 权利要求 45 的稳定除草制剂, 其中所述聚烷氧基化烷基(醚)胺的特征在于  $(y + y' + z + z')$  之和  $\geq 4$ , 并且其特征还在于下面任一种:

在  $W_0$  为 3 - 4.5 时, 倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.90;

在  $W_0$  为 4.5 - 5.5 时, 倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.85;

在  $W_0$  为 5.5 - 6.5 时, 倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.75;

在  $W_0$  为 6.5 - 8.5 时, 倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.40;

在  $W_0$  为 8.5 以上时, 倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.42。

48. 权利要求 45 的稳定除草制剂, 其中所述聚烷氧基化烷基(醚)胺的特征在于 $(y + y' + z + z')$ 之和  $\geq 1$ , 并且其特征还在于:

所述同系物混合物的峰化度( $\Sigma 3$ )为至少约 0.34; 和/或

所述同系物混合物的峰化指数 $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$ 为至少约 0.75; 和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少约 0.22; 和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  为至少约 0.38; 和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 0.45; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_1$  值为至少约 0.10; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_2$  值为至少约 0.15; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_3$  值为至少约 0.25; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_{23}$  值为至少约 0.23; 和

当 R 不是式 III 时, 所述表面活性剂的所述同系物混合物的  $W_0$  值为至少 3.5 和/或所述制剂的乙烯基聚乙二醇含量不大于约 4 wt % 和/或所述制剂的(聚)乙二醇衍生物 (EGD) 含量不大于约 5 wt %。

49. 权利要求 45 的稳定除草制剂, 其中所述聚烷氧基化烷基(醚)胺的特征在于 $(y + y' + z + z')$ 之和  $\geq 1$ , 并且其特征还在于下面任一种:

所述同系物混合物的峰化度( $\Sigma 3$ )为至少约 0.28; 和

所述同系物混合物的峰化指数 $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$ 为至少约 0.62; 和

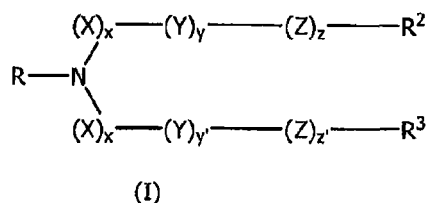
所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少约 0.16; 和

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  为至少约 0.29; 和

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 0.34; 和

当 R 不是式 III 时, 所述表面活性剂的所述同系物混合物的  $W_0$  值为至少 3.5 和/或所述制剂的乙烯基聚乙二醇含量不大于约 4 wt % 和/或所述制剂的(聚)乙二醇衍生物 (EGD) 含量不大于约 5 wt %。

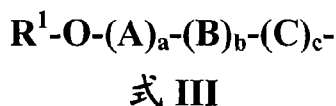
50. 一种烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂, 其包含对应于下式 (I) 的同系物混合物:



其中 X、Y 和 Z 是含 2-3 个碳原子的氧化烯基团，x 为 1，y、y'、z 和 z' 各自独立地为 0-20 的整数，(y + y' + z + z') 之和  $\geq 1$ ，R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 各自独立地选自氢、甲基和乙基，R 选自：

(i) 含 12-22 个碳原子且源自分子量至少为 200 的伯胺的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基，以及

(ii) 下式基团：



其中 R<sup>1</sup> 是含 12-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基，A 和 B 各自是氧化烯基团，C 是含 2-4 个碳原子的亚烷基，a 和 b 均为 0-5，c 为 1，且其特征还在于：

所述同系物混合物的峰化度( $\Sigma 3$ )为至少约 0.34；和/或

所述同系物混合物的峰化指数( $W_0/2$ )<sup>1/2</sup>( $\Sigma 3$ )为至少约 0.75；和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少约 0.22；和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  为至少约 0.38；和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 0.45；和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_1$  值为至少约 0.10；和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_2$  值为至少约 0.15；和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_3$  值为至少约 0.25；和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_{23}$  值为至少约 0.23；

其中：

$W_0$  是每一种所述同系物混合物的  $(2x + y + y' + z + z')$  的数均值，和 k 是满足  $(W_0 - 1) < k \leq W_0 < (k+1)$  的整数；

$\Sigma 3$  = 每一种所述混合物中所含的 3 种最主要同系物的数量百分比之和；

$\alpha_1$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i=2$  至  $(k-1)$  时的和, 其中  $W_i$  是同系物的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$   $i$ ;

$\alpha_2$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i=2$  至  $k$  时的和, 其中  $W_i$  是同系物的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$   $i$ ;

$\alpha_3$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i=2$  至  $(k+1)$  时的和, 其中  $W_i$  是同系物的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$   $i$ ;

$\beta_1$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i=k$  至无穷大时的和;

$\beta_2$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i=k+1$  至无穷大时的和;

$\beta_3$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i=k+2$  至无穷大时的和;

$$\alpha_{23} = \alpha_2 + (W_0 - k)W_{k+1};$$

$$\beta_{12} = \beta_2 + [(k+1) - W_0]W_k;$$

$$\beta_{23} = \beta_3 + [(k+1) - W_0]W_{k+1}; \text{ 和}$$

当  $R$  不是式 III 时, 所述表面活性剂的所述同系物混合物的  $W_0$  值为至少 3.5 和/或所述表面活性剂的乙烯基聚乙二醇含量不大于约 4 wt% 和/或所述表面活性剂的(聚)乙二醇衍生物 (EGD) 含量不大于约 5 wt%。

51. 权利要求 50 的烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂, 其中所述峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺是烷氧基化牛油胺, 条件是它不是 9EO 或 10EO 牛油胺, 和/或所述峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺是 8EO 牛油胺。

52. 权利要求 50 或 51 的表面活性剂, 其中峰化度  $\Sigma 3$  为至少约 0.34 和/或峰化指数  $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$  为至少约 0.75。

53. 权利要求 52 的表面活性剂, 其中峰化度  $\Sigma 3$  为至少约 0.34 和峰化指数  $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$  为至少约 0.75。

54. 权利要求 53 的表面活性剂, 其中倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少约 0.22。

55. 权利要求 50 - 54 中任一项的表面活性剂, 其中所述同系物混合物的  $\alpha_1$  值为至少约 0.10。

56. 权利要求 55 的表面活性剂, 其中所述同系物混合物的  $\alpha_1$  值为至少约 0.12。

57. 权利要求 50 - 56 中任一项的表面活性剂, 其中所述同系物混合物

的  $\alpha_2$  值为至少约 0.15。

58. 权利要求 57 的表面活性剂, 其中所述同系物混合物的  $\alpha_2$  值为至少约 0.17。

59. 权利要求 58 的表面活性剂, 其中所述同系物混合物的  $\alpha_2$  值为至少约 0.21。

60. 权利要求 50 - 59 中任一项的表面活性剂, 其中所述同系物混合物的  $\alpha_3$  值为至少约 0.25。

61. 权利要求 60 的表面活性剂, 其中所述同系物混合物的  $\alpha_3$  值为至少约 0.30。

62. 权利要求 50 - 61 中任一项的表面活性剂, 其中所述同系物混合物的  $\alpha_{23}$  值为至少约 0.23。

63. 权利要求 62 的表面活性剂, 其中所述同系物混合物的  $\alpha_{23}$  值为至少约 0.25。

64. 权利要求 63 的表面活性剂, 其中所述同系物混合物的  $\alpha_{23}$  值为至少约 0.27。

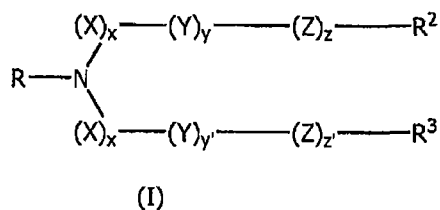
65. 权利要求 50 - 64 中任一项的表面活性剂, 其中  $\alpha_1$  值为至少约 0.10 和  $\alpha_2$  值为至少约 0.15; 和/或  $\alpha_1$  值为至少约 0.10 和  $\alpha_3$  值为至少约 0.25; 和/或  $\alpha_1$  值为至少约 0.10 和  $\alpha_{23}$  值为至少约 0.23; 和/或  $\alpha_2$  值为至少约 0.15 和  $\alpha_3$  值为至少约 0.25; 和/或  $\alpha_2$  值为至少约 0.15 和  $\alpha_{23}$  值为至少约 0.23; 和/或  $\alpha_3$  值为至少约 0.25 和  $\alpha_{23}$  值为至少约 0.23。

66. 权利要求 50 - 65 中任一项的表面活性剂, 其中  $k \geq 7$ 。

67. 权利要求 50 - 66 中任一项的表面活性剂, 其中倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为约 0.45 - 1.42。

68. 权利要求 50 - 66 中任一项的表面活性剂, 其中倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为约 0.34 至约 1.30, 约 0.34 至约 1.20, 约 0.34 至约 1.10, 或约 0.34 至约 1。

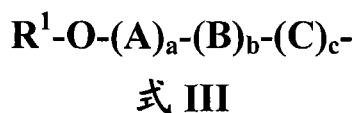
69. 一种烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂, 其包含对应于下式 (I) 的同系物混合物:



其中 X、Y 和 Z 是含 2-3 个碳原子的氧化烯基团，x 为 1，y、y'、z 和 z' 各自独立地为 0-20 的整数，(y + y' + z + z') 之和  $\geq 1$ ， $R^2$  和  $R^3$  各自独立地选自氢、甲基和乙基，R 选自：

(i) 含 12-22 个碳原子且源自分子量至少为 200 的伯胺的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基，以及

(ii) 下式基团：



其中  $R^1$  是含 12-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基，A 和 B 各自是氧化烯基团，C 是含 2-3 个碳原子的亚烷基，a 和 b 均为 0-5，c 为 1，且其特征还在于：

所述同系物混合物的峰化度( $\Sigma 3$ )为至少约 0.28；和

所述同系物混合物的峰化指数( $W_0/2$ )<sup>1/2</sup>( $\Sigma 3$ )为至少约 0.62；和

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少约 0.16；和

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  为至少约 0.29；和

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 0.34；

其中：

$W_0$  是每一种所述同系物混合物的  $(2x + y + y' + z + z')$  的数均值，和

k 是满足  $(W_0 - 1) < k \leq W_0 < (k+1)$  的整数；

$\Sigma 3$  = 每一种所述混合物中所含的 3 种最主要同系物的数量百分比之和；

$\alpha_2$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i=2$  至 k 时的和，其中  $W_i$  是同系物的数量百分比，i 等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$ ；

$\beta_1$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i=k$  至无穷大时的和；

$\beta_2$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i=k+1$  至无穷大时的和；

$\beta_3$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k+2$  至无穷大时的和;

$$\alpha_{23} = \alpha_2 + (W_0 - k)W_{k+1};$$

$$\beta_{12} = \beta_2 + [(k+1) - W_0]W_k;$$

$$\beta_{23} = \beta_3 + [(k+1) - W_0]W_{k+1}; \text{ 以及}$$

当 R 不是式 III 时, 所述表面活性剂的所述同系物混合物的  $W_0$  值为至少 3.5 和/或所述表面活性剂的乙烯基聚乙二醇含量不大于约 4 wt% 和/或所述表面活性剂的(聚)乙二醇衍生物 (EGD) 含量不大于约 5 wt%。

70. 权利要求 69 的烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂, 其中所述峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺是烷氧基化牛油胺, 条件是它不是 9EO 或 10EO 牛油胺, 和/或所述峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺是 8EO 牛油胺。

71. 权利要求 69 或 70 的表面活性剂, 其中峰化度  $\Sigma 3$  为至少约 0.30。

72. 权利要求 71 的表面活性剂, 其中峰化度  $\Sigma 3$  为至少约 0.32。

73. 权利要求 70 - 72 中任一项的表面活性剂, 其中峰化指数为至少约 0.65。

74. 权利要求 73 中任一项的表面活性剂, 其中峰化指数为至少约 0.68。

75. 权利要求 73 的表面活性剂, 其中峰化指数为至少约 0.72。

76. 权利要求 69 - 75 中任一项的表面活性剂, 其中倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少约 0.16。

77. 权利要求 76 的表面活性剂, 其中倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少约 0.18。

78. 权利要求 77 的表面活性剂, 其中倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少约 0.20。

79. 权利要求 69 - 78 中任一项的表面活性剂, 其中  $k \geq 7$ 。

80. 权利要求 69 - 79 中任一项的表面活性剂, 其中倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为约 0.34 - 1.42。

81. 权利要求 80 的表面活性剂, 其中倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为约 0.34 至约 1.30, 约 0.34 至约 1.20, 约 0.34 至约 1.10 或约 0.34 至约 1。

82. 权利要求 50 - 81 中任一项的表面活性剂, 其特征在于:

所述同系物混合物的峰化度( $\Sigma 3$ )为至少约 0.75, 为至少约 0.85, 或为至少约 0.95; 和/或

所述同系物混合物的峰化指数 $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$ 为至少 1.10, 为至少约 1.25, 或为至少约 1.40; 和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少 1.15, 为至少约 1.25, 或为至少约 1.35; 和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  为至少 1.25, 为至少约 1.35, 或为至少约 1.45; 和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少 2.25, 为至少约 2.35, 或为至少约 2.45; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_1$  值为至少 0.41, 为至少约 0.55, 或为至少约 0.70; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_2$  值为至少 0.67, 为至少约 0.75, 或为至少约 0.90; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_3$  值为至少 0.83, 为至少约 0.95, 或为至少约 1.10; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_{23}$  值为至少 0.70, 为至少约 0.75, 或为至少约 0.90。

83. 权利要求 50 - 81 中任一项的表面活性剂, 其特征在于:

所述同系物混合物的峰化度 $(\Sigma 3)$ 小于 0.42, 或小于约 0.38; 和/或

所述同系物混合物的峰化指数 $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$ 小于 0.84, 或小于约 0.80; 和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  小于 0.62, 小于约 0.50, 或小于约 0.40; 和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  小于 0.96, 小于约 0.80, 或小于约 0.65; 和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  小于 1.33, 小于约 1.0, 或小于约 0.75; 和/或

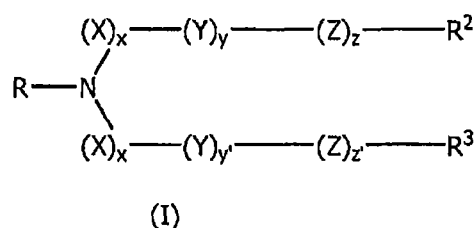
所述同系物混合物的  $\alpha_1$  值小于 0.22, 小于约 0.18, 或小于约 0.14; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_2$  值小于 0.45, 小于约 0.35, 或小于约 0.25; 和  
/或

所述同系物混合物的  $\alpha_3$  值小于 0.60, 小于约 0.45, 或小于约 0.30; 和  
/或

所述同系物混合物的  $\alpha_{23}$  值小于 0.57, 小于约 0.45, 或小于约 0.35。

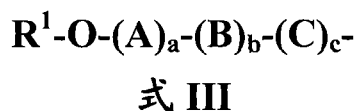
84. 一种被具有峰值分布的 2 个氧化烯链取代且对应于下式 (I) 的聚烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂:



其中 X、Y 和 Z 是含 2-3 个碳原子的氧化烯基团, x 为 1, y、y'、z 和 z' 各自独立地为 0-20 的整数,  $(y + y' + z + z')$  之和  $\geq 4$ ,  $R^2$  和  $R^3$  各自独立地选自氢、甲基和乙基, R 选自:

(i) 含 12-22 个碳原子且源自分子量至少为 200 的伯胺的线性或带支链的, 饱和或不饱和的烷基, 以及

(ii) 下式基团:



其中  $R^1$  是含 12-22 个碳原子的线性或带支链的, 饱和或不饱和的烷基, A 和 B 各自是氧化烯基团, C 是含 2-3 个碳原子的亚烷基, a 和 b 均为 0-5, c 为 1,

且其特征还在于一种或多种如下特征:

$W_0$  是每一种所述同系物混合物的  $(2x + y + y' + z + z')$  的数均值, 和 k 是满足  $(W_0 - 1) < k \leq W_0 < (k+1)$  的整数;

$\Sigma 3$  = 每一种所述混合物中所含的 3 种最主要同系物的数量百分比之和;

$\alpha_1$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i=2$  至  $(k-1)$  时的和, 其中  $W_i$  是同系物

的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$   $i$ ;

$\alpha_2$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = 2$  至  $k$  时的和, 其中  $W_i$  是同系物的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$   $i$ ;

$\alpha_3$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = 2$  至  $(k+1)$  时的和, 其中  $W_i$  是同系物的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$   $i$ ;

$\beta_1$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k$  至无穷大时的和;

$\beta_2$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k+1$  至无穷大时的和;

$\beta_3$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k+2$  至无穷大时的和;

$$\alpha_{23} = \alpha_2 + (W_0 - k)W_{k+1};$$

$$\beta_{12} = \beta_2 + [(k+1) - W_0]W_k; \text{ 和}$$

$$\beta_{23} = \beta_3 + [(k+1) - W_0]W_{k+1};$$

并且其特征还在于:

所述同系物混合物的峰化度( $\Sigma 3$ )高于式 I 同系物参照混合物达到的峰化度; 和/或

所述同系物混合物的峰化指数 $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$ 高于式 I 同系物参照混合物达到的峰化指数; 和/或

所述同系物混合物的拖尾指数  $\beta_{12}$  和/或拖尾指数  $\beta_{23}$  低于式 I 同系物参照混合物达到的对应拖尾指数  $\beta_{12}$  和/或拖尾指数  $\beta_{23}$ ; 和/或

所述同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  和/或倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  高于式 I 同系物参照混合物达到的倾斜比; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_1$  值高于式 I 同系物参照混合物达到的对应值; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_2$  值高于式 I 同系物参照混合物达到的对应值; 和/或

所述同系物混合物的  $\alpha_3$  值高于式 I 同系物参照混合物达到的对应值; 和/或其中

所述参照混合物具有与所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺相同的  $W_0$  值, 就取代基 R 的碳原子数而言相同的频率分布, 以及相同的 X、

Y 和 Z; 其中所述参照混合物通过  $\text{RNH}_2$  与氧化烯完全在至多 90 psig 的自生压力下以及在 0.2 数 % 催化剂浓度和 160 – 180°C 的温度下进行的 NaOH-催化反应制得;

当 R 不是式 III 或式 V 时, 所述峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺的所述同系物混合物的  $W_0$  值为至少 3.5, 其中所述表面活性剂的乙烯基聚乙二醇含量不大于约 4 wt % 和/或所述表面活性剂的(聚)乙二醇衍生物 (EGD) 含量不大于约 5 wt %。

85. 权利要求 84 的聚烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂, 其特征还在于下面任一种:

在  $W_0$  为 3 – 4.5 时, 倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.90;

在  $W_0$  为 4.5 – 5.5 时, 倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.85;

在  $W_0$  为 5.5 – 6.5 时, 倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.75;

在  $W_0$  为 6.5 – 8.5 时, 倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.40;

在  $W_0$  为 8.5 以上时, 倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.42。

## 具有峰值分布的烷氧基化烷基胺或烷氧基化烷基醚胺

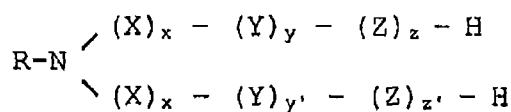
### 发明领域

本发明涉及制备具有峰值分布的烷氧基化烷基胺或烷氧基化烷基醚胺的方法，含具有峰值分布的烷氧基化烷基胺或烷氧基化烷基醚胺的表面活性剂，以及含具有峰值分布的烷氧基化烷基胺或烷氧基化烷基醚胺的稳定除草制剂。

### 发明背景

烷氧基化烷基胺和烷基醚胺，特别是乙氧基化烷基胺和乙氧基化烷基醚胺在工业上具有许多应用。它们可以用作农药制剂中的助剂、纺织加工助剂、染料转印抑制剂、酸增稠剂、去污助剂、脱脂剂、防静电剂等。

烷氧基化烷基胺和烷氧基化烷基醚胺分别是具有下面通式结构(I)的物质：



(I)

在常规的烷氧基化烷基胺中，R 通常选自具有 8-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基。在烷氧基化醚胺中，R 对应于下式：



其中 R<sup>1</sup> 通常是具有 8-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基，A 和 B 是具有 2-4 个碳原子的氧化烯基团，C 是具有 3-4 个碳原子的亚烷基，a、b 均为 0-5，c 为 1，X、Y、Z 是具有 2-4 个碳原子的氧化烯基团，x 为 1，y、y'、z 和 z' 各自独立地为 0-15。

如通式(I)所示，烷氧基化烷基胺/烷氧基化烷基醚胺具有由亲脂基

团 ( $R$  或  $R^1$ ) 和亲水基团 (聚氧化烯) 组成的表面活性剂结构。在它们的目标应用中, 烷氧基化烷基胺和烷氧基化烷基酰胺的性能取决于这些基团所提供的亲脂性与亲水性之间的平衡。

即使存在亲脂 - 亲水平衡, 烷氧基化烷基胺/烷氧基化烷基酰胺的性能也并不一定最佳。传统上, 这些物质由相应烷基胺/烷基酰胺的碱催化烷氧基化制得。这种烷氧基化反应实际是氧化烯的聚合反应, 包括聚合过程的特性增长和链转移步骤。因此, 所得烷氧基化烷基胺/烷基酰胺不是纯化合物, 而是许多同系物的混合物。

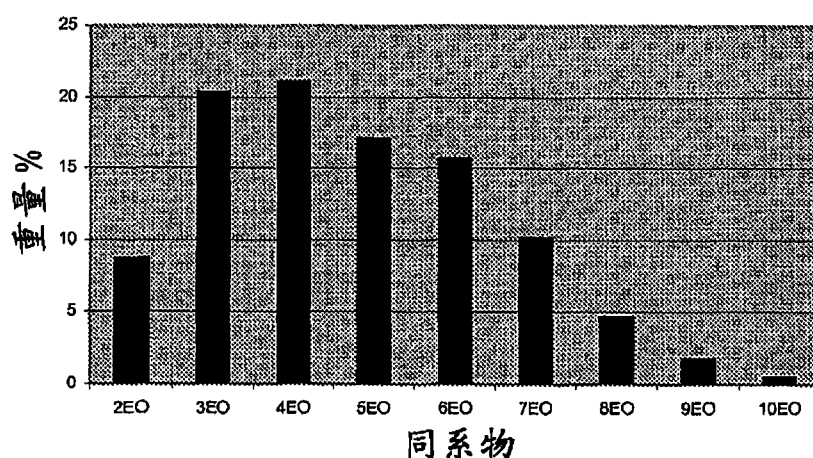


图 1: 用 5 mol 氧化乙烯通过惯常氢氧化物催化过程制得的牛油胺的同系物分布。

作为举例, 图 1 示出了用 5 mol 氧化乙烯将牛油胺惯常氢氧化物催化乙氧基化制得的乙氧基化牛油胺的同系物分布。如图 1 所示, 所得乙氧基化产物不是如通式 (结构 I, 其中  $2x + y + y' + z + z' = 5$ ) 可以表明的含 5 个 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 单元的单一化合物。相反, 该产物是其中总氧化乙烯单元为 2 - 10 的若干同系物的混合物。在这些同系物中, 仅有在分布范围中间的那些具有对于某些应用适合的亲脂 - 亲水平衡, 因此一般优选。例如, 在乙氧基化产物每个分子包含平均 5 个氧化烯单元的情况下, 具有所需亲脂 - 亲水平衡的同系物通常为 3EO - 5EO, 其中“EO”是氧化乙烯单元。具有更短 EO 链长 (<3EO) 或更长 EO 链长 (>5EO) 的同系物对于普遍规定 5 EO/胺比率的表面活性剂的应用不理想, 因为这种更长和更短的同系

物对于使用该产物的应用而言或者过于亲脂或者过于亲水。对于至少某些应用,存在特别长的物质特别不利,例如 EO/胺比率大于约目标比率的 1.5 倍的物质。因此,有利的是开发一种能得到具有峰值分布的烷氧基化产物的烷氧基化方法。

因此,本发明的目的是开发一种制备烷氧基化乙氧基化烷基胺和烷基醚胺,特别是具有峰值分布的乙氧基化烷基胺和乙氧基化烷基醚胺的方法,该方法与酸催化方法相比,具有显著减少的缺点。

美国专利 4,483,941 描述了制备含具有峰值分布的同系物的乙氧基化有机物质,如通过在  $\text{BF}_3$  和烷基金属或金属醇盐、 $\text{SiF}_4$  和烷基金属或金属醇盐或所有这些催化剂混合物的存在下乙氧基化制得。该文献列举了醇、烷基酚、多元醇、醛、酮、胺、酰胺、有机酸和硫醇作为可以被乙氧基化的底物。该专利列举了一长串经历乙氧基化的胺,特别是辛胺和十六烷基胺。实施例描述了  $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{14}$  醇的乙氧基化。

东德专利 DD 219,478 描述了在路易斯酸催化剂存在下胺的乙氧基化。其中包括许多体现  $\text{C}_{12}$  伯胺以氧化乙烯/胺的比率为约 2、3 和 6 反应的实施例。在所述比率为约 3 和约 6 时,最终反应温度为  $179^\circ\text{C}$  -  $207^\circ\text{C}$ 。

美国专利 6,376,721 描述了在稀土三氟甲磺酰亚胺(triflimide)存在下将醇、胺、硫醇和酰胺烷氧基化以得到同系物的具有峰值分布。实施例描述了十二烷醇的乙氧基化。

Hreczuch & Szymanowski, *Recent Res. In Oil Chem.*, 2(1998), 第 63 - 76 页描述了在钙类  $\text{W7}^{\text{TM}}$  催化剂存在下乙氧基化以得到窄范围分布的乙氧基化醇。该文献的图 6 也反映了在该催化剂存在下牛油胺的乙氧基化,并提供了表示同系物分布的曲线。该文献解释在常规的醇乙氧基化中,相继的氧乙烯化阶段的反应速率常数增大,导致宽的同系物分布并通常导致明显比例的未反应醇。其中还解释烷基胺乙氧基化的动力学不同于醇乙氧基化的动力学。

WO 02/38269 描述了在醇乙氧基化以得到窄的同系物分布中作为催化剂的含硫酸钙、乙酸钙、低分子量醇钙以及有机钙和硫化合物形式的结晶

相的催化剂,以及这种催化剂在有机底物乙氧基化中的用途,所述催化剂。

对于许多重要的商业和工业应用,期望提供赋予包含它们的制剂以改进的功能性质的烷氧基化烷基(醚)胺。

在其中已经使用烷氧基化烷基胺和烷氧基化醚胺表面活性剂的特定应用中,有除草制剂,例如包含草甘膦盐的含水液体草甘膦制剂,其中它们可以起增加除草剂控制或消灭不想要植被的效率的作用。

N-膦酰基甲基甘氨酸,也称为草甘膦,是本领域公知的有效出芽后叶部施用的除草剂。草甘膦是在中性 pH 值下含 3 个酸性可质子化基团,且在其酸形式下相对不溶于水的有机化合物。因此,草甘膦通常配制成水溶性盐施用。尽管可以制成草甘膦的一元盐、二元盐和三元盐,但一般优选将草甘膦配制成一元盐形式施用,例如单有机铵盐如单(异丙胺,往往缩写为 IPA)盐,或者一元或二元铵盐。

当术语“铵”、“单铵”和“二铵”在本文用来指草甘膦的盐时,这些术语严格意义上适用于无机铵,即  $\text{NH}_4^+$ ,除非上下文另有要求。本文给出的草甘膦施用率(rate)和浓度,即使草甘膦作为盐存在,仍以酸当量(a.e.)表示,除非上下文另有要求。

对于许多应用,草甘膦盐一般要求存在合适的表面活性剂以发挥最佳的除草性能。所述表面活性剂可以作为浓缩制剂提供,或可以由终端使用者加入稀的喷雾溶液中。表面活性剂的选择非常重要,因为就其增强用于特定应用领域的草甘膦的除草效果而言,表面活性剂非常不同。

使用用无机碱氨和钾制得的盐形式的草甘膦高度浓缩含水制剂有利。氨和钾成本低,容易得到,分子量低,且相对溶于水。此外,它们是植物和其它有机体生长的天然营养物质。钾盐和铵盐已经基本以商业规模使用。并非所有表面活性剂都与较高浓度下的钾盐和铵盐相容,因为它们通常和异丙胺盐一起使用,特别是在浓缩含水液体制剂中。然而,使用草甘膦铵盐制备适合杀除并控制杂草和其它植物的草甘膦含水浓缩制剂因为如下原因已经受限:其化学和物理性质引起的困难,缺乏用于制备这种盐的高负载液体浓缩物的合适表面活性剂,杂草控制降低,以及需要复杂的液体草

甘膦铵盐组合物制备方法。

钾盐近来已经投放市场并获得高度成功。但是，钾盐不像例如异丙胺盐那样容易配制。就稳定性而言，特别是高负载浓缩物的浊点所反映的稳定性，表面活性剂的选择和浓度在高负载钾盐溶液中一般比在异丙胺盐情况下更受到限制。

高效草甘膦盐溶液的经济制备取决于选择合适的表面活性剂或表面活性剂组合，以及提供最佳的表面活性剂浓度，往往是选择不牺牲稳定性的情况下可以实现的最高浓度。已证实乙氧基化烷基胺在增强草甘膦的除草效能中具有优异的生物效率。但是，在有用乙氧基化烷基胺充分负载的浓缩草甘膦制剂中，特别在草甘膦钾盐和铵盐制剂中，制剂在升高的温度下可能不稳定。在阈值草甘膦浓度以上，表面活性剂浓度的任何显著增加通常要以降低草甘膦酸当量负载（草甘膦活性成分浓度）为代价才可实现。类似地，这些产品的草甘膦酸当量负载的任何显著增加往往要以表面活性剂浓度为代价才可实现，因此可能限制了配制到对于目标应用最佳的表面活性剂浓度。一般地，期望开发稳定的草甘膦铵盐、钾盐或混合盐含水制剂，这种制剂（i）具有高的草甘膦酸当量负载，（ii）包含乙氧基化烷基胺表面活性剂，和（iii）该表面活性剂的浓度高到足以为给定制剂所用于的应用领域提供制剂稳定性和效力。提供除草效力提高，储存和处理性质改善，或成本降低，或满足两种或更多种这类标准的制剂是一直以来的目标。

在本文中，通过与 2 mol 氧化烯反应而被取代的  $C_8 - C_{22}$  烷基胺，即二(羟基烷基)胺具有高的草甘膦盐相容度，但作为增强除草剂效力的助剂价值受限。具有更长链氧化烯取代基的  $C_8 - C_{22}$  烷基胺作为助剂更有效，但与草甘膦盐浓缩含水溶液不相容，可以导致制剂的浊点相对低，例如  $<35^{\circ}\text{C}$ 。对于某些除草应用，最佳表面活性剂通常可以具有约 3 至约 6 的氧化烯与胺的平均比率。但是即使表面活性剂具有这种平均比率，它也可能包含某些不可避免的  $<3:1$  和  $>6:1$ （EO/胺的比率）的物质，而这些物质的存在可能损害制剂的性能或稳定性。在这种情况下，具有  $>8:1$  比率的物质

可能特别不利地影响稳定性。但是，存在其它应用，其中草甘膦制剂通常可以包含氧化烯与胺的平均比率为约 8 至约 12，或约 12 至约 18 的表面活性剂。除了氧化烯链较长外含这种表面活性剂的含水液体浓缩物仍以保持稳定性的方式配制，但仍然优选使远目标比率以上的同系物浓度最小，例如在表面活性剂设计成具有 8-12 比率的情况下，可以优选使氧化烯/胺的比率>12:1 的同系物级分最少，或者在表面活性剂设计成具有 12-18 比率的情况下，可以优选使该比率大于约 20:1 或 22:1 的同系物级分最少。

## 发明内容

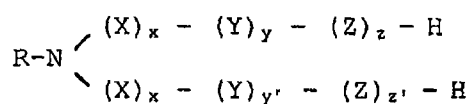
本发明一般地涉及用于制备具有峰值分布的烷氧基化烷基胺/烷氧基化烷基醚胺的烷氧基化方法，由该方法制得的产物及其应用。

所描述的用于制备乙氧基化烷基胺的具体方法包括路易斯酸催化方法和本发明的促进乙氧基化产物峰值分布的方法。

本发明特别涉及这样的乙氧基化烷基胺和烷基醚胺，其表现出有利的草甘膦相容性和包含它们的草甘膦制剂相容性。本发明的特定乙氧基化烷基胺和烷基醚胺具有同系物峰值分布，使其能够与草甘膦除草剂活性成分相容并同时保持其助剂特性。本发明的乙氧基化烷基胺还可以适用于制备比包含现有具有相对扁平或宽同系物分布的烷氧基化烷基胺的类似制剂具有增强相容性的草甘膦制剂。

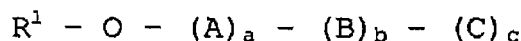
## 优选实施方案的详细描述

本发明的烷氧基化烷基胺和烷氧基化烷基醚胺是具有下面通式结构 (I) 的物质：



(I)

其中 R 选自具有 8-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基，或下式基团：

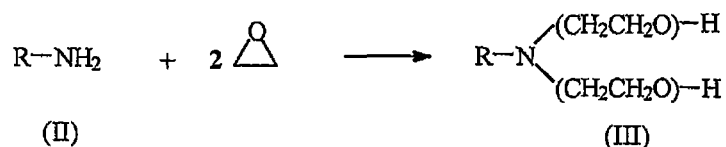


其中  $R^1$  选自具有 8-22 个碳原子的线性或带支链的, 饱和或不饱和的烷基, A 和 B 是具有 2-4 个碳原子的氧化烯基团, C 是具有 2-4 个碳原子的亚烷基, a、b 均为 0-5, c 为 1, X、Y、Z 是具有 2-4 个碳原子的氧化烯基团, x 为 1, y、y'、z 和 z' 各自独立地为 0-15。

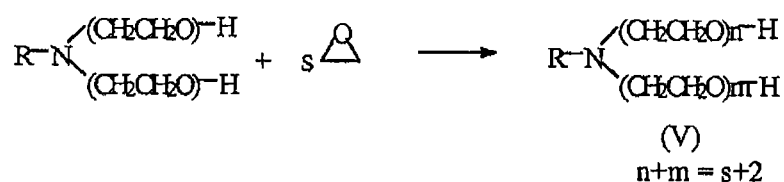
术语“烷氧基化烷基(醚)胺”在本文要理解为是指烷氧基化烷基胺和烷氧基化烷基醚胺之一或二者。本发明的烷氧基化烷基胺/烷基醚胺组合物并非如其通式结构 (I) 所示的单一化合物, 相反它们包括若干具有不同聚氧化烯链长度的同系物的混合物。在这些同系物中, 仅总氧化烯单元数/摩尔胺更接近最主要氧化烯加合物的那些才优选; 其总氧化烯单元数远远低于或远远高于最主要氧化烯加合物的同系物是不期望的, 因为它们过于亲脂或过于亲水而不适合烷氧基化烷基胺/烷基醚胺的目标应用中。在某些应用中, 例如作为某些除草制剂的表面活性剂, 氧化烯链明显长于平均的同系物就稳定性而言特别不利。

烷氧基化烷基胺和烷氧基化烷基醚胺由相应烷基伯胺/烷基醚伯胺与选定摩尔数的氧化烯反应制得。以乙氧基化烷基胺 (V) 为例, 现有技术一般描述以两段工艺合成乙氧基化烷基胺:

(1) 2 mol 氧化乙烯与烷基伯胺 (II) 反应以产生中间体 (III) (N,N-二(2-羟基乙基)N-烷基胺)。该反应不需要催化剂。



(2) 额外摩尔的氧化乙烯与中间体 (III) 反应以产生期望的最终乙氧基化烷基胺产物 (V) (不具有峰值分布)。该反应要求使用催化剂。



基于催化剂类型, 现有技术描述有两种类型的乙氧基化方法。在工业

上常用的惯常乙氧基化方法中，催化剂是碱，优选氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾。我们将其表示为“R”方法。使用该催化剂，乙氧基化反应速率快，并且副产物，例如含氧烃如二噁烷和各种(聚)乙二醇衍生物(EGD)的形成最少。但是，该催化乙氧基化在第二阶段遵循聚合机理，包括其特性增长和链转移步骤。结果，所得乙氧基化产物没有全部氧化乙烯取代的峰值分布，而具有更高浓度(过于亲脂/过于亲水)的不期望同系物。

如上述，现有技术还描述了另一种用来获得优选具有峰值分布的烷氧基化醇、醛、酮或烷基胺的乙氧基化方法。我们将其表示为“S”方法。在该方法中，乙氧基化通过路易斯酸优选三氟化硼催化，并且遵循不同机理。所得乙氧基化产物具有峰值分布，具有最高浓度的同系物一般在分布范围中间，或无论如何比烷氧基化烷基胺同系物更富集在期望区域。因为不期望的同系物的浓度在这种情况下较低，乙氧基化烷基胺/烷基醚胺在它们的目标应用中的表现得到优化。还有其它制备峰值分布的烷氧基化有机化合物的方法，使用钙或稀土类催化剂。

但是，就目前所知，既没有峰值分布的烷氧基化烷基胺也没有峰值分布的烷氧基化醚胺可商购，并且也没有描述将烷氧基化烷基胺或醚胺用在例如除草制剂，或更具体地含草甘膦盐的除草制剂的应用领域中。本发明的目的之一是涵盖含具有 EO 峰值分布的任何烷基胺和醚胺的草甘膦制剂。

一般地，本发明的具有峰值分布的烷氧基化烷基胺和醚胺可以通过提供本文所述有利分布和/或有利性质的方法制备。

优选地，根据本发明两种方法中的一种或另一种进行烷基化。

一种方法，“S”方法，使用现有技术教导类型的路易斯酸催化剂，但在不同于已知的烷基胺烷氧基化现有方法中所用的条件下进行。另一种并且一般优选的方法，我们称为“N”方法，任选使用工业生产烷氧基化烷基胺的常规(“惯常”)方法中所用类型的碱性催化剂，但在一组与商购表面活性剂相比提供峰值分布的条件下进行。

根据“S”方法，烷基胺或醚胺与氧化烯在路易斯酸催化剂，优选三氟化

硼存在下在优选的温度范围内反应。已发现由这种方法制得的乙氧基化烷基胺和烷基醚胺表现出改进的草甘膦相容性，同时保持其助剂特性。也可以使用促进峰值分布的备选催化剂体系，并且认为使用这些备选催化剂体系通过乙氧基化制得的产物也可以适用在本发明中。这种体系的实例可以例如在美国专利 No. 6,376,721 中找到，其中使用稀土三氟甲磺酰亚胺催化剂。

根据本发明的典型“S”乙氧基化方法也包括 2 个阶段。在阶段 1，中间体 (V) (N,N-二(2-羟基乙基)-N-烷基胺或醚胺) 形成与惯常“R”方法相同。在该阶段，通过 1 mol 所选定的烷基（或烷基醚）胺与 2 mol 氧化乙烯或其它氧化烯，优选在 160 - 190°C 的温度和优选 40 - 90 psig 的压力下反应制得中间体 (V)。通常，中间体 (V) 在其催化乙氧基化之前直接制得。但是，对于基于牛油胺或椰油胺的产物，可以通过使用基于椰油胺或基于牛油胺的市售 N,N-二(2-羟基乙基)-N-烷基胺 (Akzo Nobel 的 Ethomeen C/12 或 Ethomeen T/12, Degussa 的 Varonic K-202 或 Varonic T-202) 而省去阶段 1。

在“S”方法的第二阶段，中间体 (V) 在催化剂存在下与额外量的氧化乙烯或其它氧化烯反应。这种催化乙氧基化阶段包括将中间体 (V) 与所期望的催化剂在压力容器中混合，接着向容器中缓慢加入期望量的氧化乙烯，同时小心地使容器中的混合物温度保持在一定范围。中间体 (V) 的催化乙氧基化是放热反应，需要冷却来将温度保持在优选范围。

但是，不像使用碱性（氢氧化物）催化剂的“R”方法，“S”方法的阶段 2 使用路易斯酸催化剂。尽管可以使用其它路易斯酸催化剂，但是三氟化硼是优选催化剂。作为选择，路易斯酸催化剂可以是氟化锡 ( $\text{SnF}_4$ ) 或三氟化硼复合物。适用于本发明的三氟化硼复合物的实例包括但不限于选自下组的物质：三氟化硼-氧化乙烯、三氟化硼-二乙醚、三氟化硼-二丁醚、三氟化硼-四氢呋喃、三氟化硼-甲醇、三氟化硼-磷酸和三氟化硼-乙酸及其混合物。

在优选实施方案中，三氟化硼 ( $\text{BF}_3$ ) 是烷基胺乙氧基化的催化剂，

并且在  $\text{BF}_3$  浓度为最终乙氧基化产物重量的 0.04 – 0.07 % 使用时最有效。

除了催化剂，温度是这个新的“S”乙氧基化方法的关键因素。在使用碱（氢氧化物）催化剂的“R”方法中，温度可以为 110 – 190°C 的任意值。但是，对于本发明的“S”方法，优选温度保持在 95 – 130°C，优选 110 – 120°C。在高于约 130°C（可能由于催化剂-氧化乙烯复合物受损）或低于约 95°C 的温度下不发生中间体（IV）的正常催化乙氧基化反应。

本领域技术人员能认识到，存在各种制备本发明中所用峰值乙氧基化物的方法，并且任何这种乙氧基化物，不管其制备方法，只要满足本文峰化程度的定义都同样适用于本发明。

尽管酸催化方法（“S”方法）促进乙氧基化峰值分布并因此增强所得乙氧基化烷基胺/烷基醚胺的性能，但存在若干缺陷，包括但不限于下面限制其应用和有用性的这些。

催化剂（三氟化硼）不仅昂贵，而且是危险材料。这种催化剂的使用要求精心制造的设备用于其储存和送到反应器。

本方法还增加了不期望副产物的形成，最值得提到的是二噁烷和(聚)乙二醇衍生物（EGD）。根据乙氧基化方法中所用氧化乙烯的摩尔数，乙氧基化产物中二噁烷含量可高到 25000 ppm。已知二噁烷是危险材料，并且期望将其从乙氧基化产物中除去或使其最少。因其合适的挥发度，可以例如通过用氮气喷射乙氧基化反应产物来除去二噁烷。但是，这种高浓度二噁烷的除去要求额外的设备，大大延长周期时间并降低产物产率。EGD 浓度通常可以为约 5 wt % 至约 10 wt %，远高于二噁烷浓度。尽管它不是危险材料，但高含量的 EGD 降低了所期望乙氧基化烷基胺的浓度，因此可能不利地影响乙氧基化产物在其应用中的性能或有效性。而且，EGD 的挥发度显著低于二噁烷，因此更难从烷氧基化胺表面活性剂中分离。

所得乙氧基化产物的颜色随时间褪色。

不能通过氧化丙烯有效地利用本方法。

本发明的优选方法，“N”方法具备上述碱催化和酸催化方法的优点，同时消除或明显减少了它们固有的缺陷。具体地，“N”方法能够制备具有

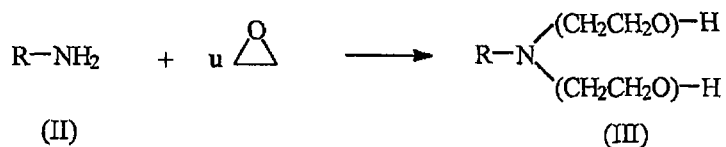
所期望烷氧基化峰值分布的烷氧基化烷基胺/烷基醚胺，因此确保了在其各自应用中的最佳性能。同时，“N”方法使用碱催化剂，优选氢氧化物，或在某些实施方案中可以在没有催化剂下进行。结果，与使用酸催化剂相关的问题，包括催化剂的高成本和危险性质，形成危险且不期望的副产物，延长的周期时间以及褪色都明显最小。

根据本发明，本发明人已发现聚合可以在不必使用催化剂，例如路易斯酸、钙类或稀土催化剂下进行，同时获得比在具有相同平均总氧化烯取代基的相同市售表面活性剂中找到的要更具有有利峰值分布的同系物。该优选方法，“N”方法可以任选使用碱性催化剂，同时仍能保持有利的峰值分布，这将本发明表面活性剂与市售商品区分开。这个新方法通过控制反应条件，尤其是其温度，实现所期望的结果。对于具有适中氧化烯单元平均数的烷氧基化烷基胺，已意外地发现反应可以在完全不存在任何催化剂下进行。由于正生长的氧化烯链的反应性随链长下降，在目标氧化烯与胺的平均比率大于约 6 的情况下优选在转化的部分过程中使用碱性催化剂。根据胺的选择、氧化烯的选择、准确的工艺条件和可利用工艺设备的性质，可以优选在碱性催化剂存在下在大于约 6 或 7 的氧化烯/胺平均比率下进行烷氧基化。

以烷基伯胺的乙氧基化为例，本发明方法，“N”方法可以按下面三个阶段说明：

#### “N”方法的阶段 1：烷基伯胺的非催化乙氧基化

在该阶段，起始烷基伯胺（II）与  $u$  摩尔氧化烯，通常是约 2 mol 氧化乙烯在高温下反应生成相同的叔胺中间体（III）（N,N-二(2-羟基乙基)N-烷基胺）：

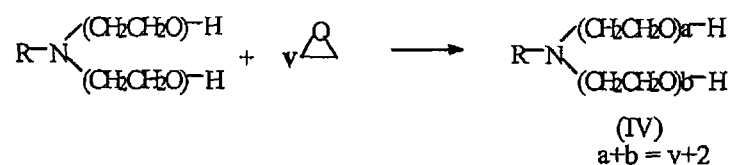


反应温度为 160 - 190℃，压力为 40 - 90 psig。通常中间体（III）在其进一步烷氧基化之前直接制备。但是，对于基于牛油胺或椰油胺的乙氧

基化产物,可以通过使用基于椰油胺或基于牛油胺的市售 N,N-二(2-羟基乙基)-N-烷基胺 (Akzo Nobel 的 Ethomeen C/12 或 Ethomeen T/12, Degussa 的 Varonic K-202 或 Varonic T-202) 而省去阶段 1。

“N”方法的阶段 2: 所得叔胺在受控的温度条件下进一步乙氧基化

在该阶段催化剂不是必须的,并且优选不使用。相反,通过控制乙氧基化温度来促进叔胺中间体 (III) 与选定额外摩尔量 (v) 的氧化乙烯进一步反应。该阶段得到比第一中间体 (III) 具有更长 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) 链长度的第二叔胺中间体 (IV):



其中 a+b 大于 2, 通常大于约 3, 更通常大于约 4, 而且通常小于约 9, 更通常不大于约 6。在 a 和 b 之和满足最终表面活性剂产物的氧化烯总目标平均含量的情况下, 表征为“中间体 (IV)”的反应产物可以构成本方法的最终反应产物。在氧化烯单元的最终目标平均数超过约 6 或 7 的情况下, 本方法优选进行阶段 3。

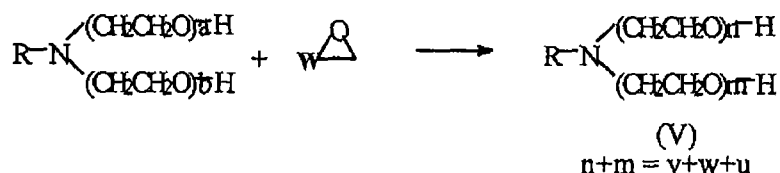
如本发明讨论的, 可以在阶段 2 通过将叔胺中间体 (III) 与氧化烯在不存在催化剂下于特定温度下反应, 在“N”方法中得到峰值分布。在选定的温度范围内, 烷氧基化可以进行, 并且催化剂的不存在促进在新烷氧基化的分子与另一叔胺中间体 (III) 分子之间的链转移, 从而实现峰值分布。

氧化烯的摩尔数和烷氧基化温度是关键因素。对于制备乙氧基化产物, 该阶段所用的氧化乙烯摩尔数优选为 1-8, 通常约 2-7, 例如 2-5。在阶段 1 和 2 中可以采用许多子阶段, 并以相同的 EO 总加入量结束。还可以将阶段 1 和 2 合并。但是, 必须要注意, 在该阶段氧化乙烯小于 2 mol 下进行的乙氧基化通常得到不具备乙氧基化峰值分布的最终产物, 而另一方面, 在该阶段氧化乙烯大于 7 mol 下进行的乙氧基化导致副产物明显形成。在进行非催化乙氧基化中, 温度优选保持在约 90 至约 130℃, 更优选约 100 至约 120℃。在低于 90℃或高于 130℃下进行的乙氧基化通常在所

有氧化乙烯消耗之前终止。

### “N”方法的阶段 3: 催化乙氧基化

该阶段是任选的。在该阶段, 第二中间体 (IV) 与剩余量的氧化烯反应, 得到最终产物 (V)。不像前两个阶段, 在该阶段需要催化剂来促进乙氧基化:



其中  $u$ 、 $v$  和  $w$  表示在本方法 3 个阶段分别使用的氧化烯摩尔数。

在该任选阶段, 在催化剂存在下使用剩余量的氧化烯进行烷氧基化。通常, 该阶段的催化烷氧基化可以在  $100 - 190^\circ\text{C}$  的温度和  $40 - 90$  psig 的压力下进行。在该阶段使用的氧化烯摩尔数根据制备中 (即在所有这 3 个阶段中) 所用氧化烯总摩尔数而变化。一般地, 为得到最大峰值分布的乙氧基化产物, 第 3 阶段所用的 EO 摩尔数保持等于或小于第 2 阶段所用的 EO 摩尔数。氢氧化钠和氢氧化钾是优选催化剂, 但可以使用其它氢氧化物催化剂, 包括但不限于氢氧化锂、四甲基氢氧化铵、氢氧化钡、氢氧化铝、氢氧化镁或含氢氧化钡、氢氧化镁和/或氢氧化铝的复合体。当氢氧化钠或氢氧化钾在产物混合物中的活性成分浓度为批次重量的  $0.05\%$  或更高时最有效。

在“N”方法的阶段 1 和 3 中, 优选使用氧化乙烯和/或氧化丙烯。氧化乙烯是“N”方法阶段 2 中选择的氧化烯。在“N”方法中, 摩尔数 ( $u$ ) 优选约  $1 - 3$ , 在另一实施方案中为  $1.5 - 2.4$ , 在另一实施方案中约为  $2.0$ 。摩尔数 ( $v$ ) 一般约  $0$  至约  $9$ , 在另一实施方案中为  $1 - 7$ , 在另一实施方案中约  $2 - 5$ 。一般优选  $u+v$  大于或等于  $4$ , 例如大于或等于约  $5$  或  $6$ 。为实现更高层次的乙氧基化, 即  $u+v$  大于约  $6$  或  $7$ , 优选进行其中使用额外  $w$  摩尔氧化烯的阶段 3。 $u+v+w$  一般小于或等于  $15$ 。

在根据本发明的“N”方法中, 第 1 阶段和任选的第 3 阶段类似于惯常碱催化乙氧基化方法 (“R”方法) 的两个阶段。但是, 根据本发明的“N”

方法中的第 2 阶段最重要，因为它提供期望的烷氧基化峰值分布。

下面提供了用于制备具有至少 8 个 EO 的牛油胺乙氧基化物的“惯常”或常规方法（“R”方法）与本发明的新“N”方法的一般比较。

表 A

|            | 惯常方法      | N 方法      |
|------------|-----------|-----------|
| 阶段 1       |           |           |
| - 牛油胺, mol | 1         | 1         |
| - EO, mol  | 2         | 2         |
| - 温度, °C   | 160 - 180 | 160 - 180 |
| - 压力, psig | 最大 90     | 最大 90     |
| 阶段 2       |           |           |
| - 催化剂      | NaOH/KOH  | 无         |
| - 催化剂浓度, % | ~ 0.2     | -         |
| - EO, mol  | 7.0       | 4         |
| - 压力, psig | 最大 90     | 最大 90     |
| - 温度, °C   | 160 - 180 | 90 - 130  |
| 阶段 3       |           |           |
| - 催化剂      | -         | NaOH/KOH  |
| - 催化剂浓度, % | -         | -         |
| - EO, mol  | -         | 3         |
| - 温度, °C   | -         | 160 - 180 |
| - 压力, psig | -         | 最大 90     |

因为水可以与氧化乙烯发生催化反应生成不期望的副产物，所以重要的是“R”、“S”和“N”方法中的所有乙氧基化阶段都在无水条件下进行。为达到这种条件，通过将原料（烷基胺或烷基醚胺）和乙氧基化设备在氮气吹洗或真空下加热到 100 - 150°C 的温度来干燥所述原料和乙氧基化设备，直至原料中水含量低于其重量的 0.1%，优选低于 0.05%。

优选的起始烷基胺包括但不限于源自牛油、椰油、大豆油、棕榈仁油、玉米油及其混合物的那些。优选的起始醚胺包括但不限于癸基醚胺、十一烷基醚胺、十二烷基醚胺、十三烷基醚胺、十四烷基醚胺、十六烷基醚胺、十八烷基醚胺及其混合物。在优选的实施方案中，优选下式的起始胺：



其中 R 选自含平均 8-22 个碳原子，例如 12-22 个碳原子，或 16-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基。这里碳原子数是平均数，因为源自天然油的胺包含混合的长度有些不同的烷基。一般优选 R、R<sup>1</sup> 或 R<sup>2</sup> 的重均值为约 C<sub>12</sub> 至约 C<sub>22</sub>。在一些应用中，该平均值为约 C<sub>14</sub> 至约 C<sub>22</sub> 或约 C<sub>16</sub> 至约 C<sub>22</sub>。在一种实施方案中，特别优选本发明制剂中所用的烷氧基化烷基(醚)胺由分子量大于约 200 的伯胺得到。其中烷基取代基含 16-18 个碳原子的胺可特别有利，例如牛油胺，它们在例如除草制剂的应用中带来经济和商业上的好处。

如按本发明优选“N”方法制得的烷氧基化烷基胺和烷氧基化醚胺表面活性剂不仅具有峰值分布的期望同系物，而且具有相对低浓度的二噁烷、EGD 和其它可能对目标终端应用有害的副产物。基于所得乙氧基化产物，汽提步骤之后的二噁烷含量通常不大于 400 ppm，更通常不大于 300 ppm，更通常不大于 200 ppm，而 EGD（包括乙烯基聚乙二醇组分）总含量小于约 5 wt%，更通常不大于约 4 wt%，最通常不大于约 3 wt%。

为比较烷氧基化烷基胺中的氧化烯分布，使用峰化度是有帮助的。峰化度（Σ3）定义为相邻 3 种最主要峰的面积之和。测量根据本发明方法制得的乙氧基化物的相对峰化度，并将其与通过常规碱催化乙氧基化制得的对应物进行比较。

关于峰化度的测定，使用气相色谱（GC）测定的面积百分比。峰化度表示为重量百分比（%）。重量百分比越高，则分子量分布越峰化。用于测定分子量分布的公式和方法可以在 Narrow Alcohol Ethoxylates(窄的醇乙氧基化物), Annual Surfactants Reviews, 第 2 卷, D. R. Karsa 编辑(1999) 中找到，并且可以进行一些修改，用于烷氧基化烷基胺。

本发明具有峰值分布的烷氧基化烷基胺特征还在于按峰化度定义的峰值分布比通过常规碱催化制得的常规烷氧基化胺组合物分布中的峰化度大至少 5%。通常，所述峰化度可以比通过常规碱催化（其条件描述在表 A 中）制得的常规烷氧基化胺组合物分布中的峰化度大至少 6%，优选大至少 7%。在其它实施方案中，所述峰化度比在通过常规碱催化制得的常规峰化烷氧基化胺组合物分布中的峰化度大至少 10%。

归一化的峰化指数可以定义为  $PI = (W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$ ，其中 PI 是峰化指数， $\Sigma 3$  是三种最主要同系物的重量百分比之和， $W_0$  是烷氧基化烷基胺或烷氧基化醚胺组合物中每分子中的氧化烯单元的重量平均比。优选地，PI 大于 100，更优选大于约 102。

优选的具有峰值分布的烷氧基化烷基胺包括但不限于具有 3-15 EO 的乙氧基化牛油胺、具有 3-15 EO 的乙氧基化椰油胺及其混合物。优选的具有峰值分布的烷氧基化烷基醚胺包括但不限于具有 3-15 EO 的乙氧基化十二烷基醚胺、具有 3-15 EO 的乙氧基化十三烷基醚胺、具有 3-15 EO 的乙氧基化十四烷基醚胺、具有 3-15 EO 的乙氧基化十六烷基醚胺、具有 3-15 EO 的乙氧基化十八烷基醚胺及其混合物。在草甘膦盐含水浓缩物制剂中，常用几种离散的 EO/胺比率范围，例如 (i) 具有约 3 至约 6，最通常约 5 的相对低的 EO/胺比率的表面活性剂；(ii) 具有约 8 至约 12，更通常约 9 至约 11，最通常约 10 的中等 EO/胺比率的表面活性剂；和 (iii) 具有约 12 至约 18，更通常约 13 至约 17，最通常约 15 的相对高的 EO/胺比率的表面活性剂。

尽管不是必须，也可以使用对与氧化乙烯的反应呈惰性的溶剂以改进对起始烷基胺或所得乙氧基化产物的处理，或满足各乙氧基化反应器所要求的适当混合氧化乙烯所需的最低原料初始体积。芳族溶剂，例如二甲苯，甲苯，烷基苯如乙苯、己基苯、十二烷基苯，烷基萘如甲基萘和二甲基萘、异丙基萘和二异丙基萘，或市售芳族溶剂如可从 ExxonMobil 得到的 Aromatic Solvent 100、150 或 200，或有机醚如二丁醚等是本发明方法的合适溶剂。

草甘膦制剂一般需要一种或多种助剂以增强其除草效力。该制剂中所用助剂的比率通常为约 5% 或更高, 约 7% 或更高, 或甚至约 10% 或更高, 以达到显著的增强效果。在草甘膦制剂中使用助剂的成本很重要。因此, 一直越来越需要找到更有效和经济的草甘膦用助剂。

草甘膦是在水中溶解度非常有限的酸, 但草甘膦的盐在水中具有非常高的溶解度。因此, 草甘膦制剂通常使用草甘膦的盐。许多类型的反离子已经商用在草甘膦产品中。它们包括异丙基铵( $\text{IPA}^+$ )、单乙醇铵( $\text{MEA}^+$ )、二乙醇铵( $\text{DEA}^+$ )、三乙醇铵( $\text{TEA}^+$ )、钠、三甲基铈( $\text{TMS}^+$ )、钾( $\text{K}^+$ )和铵( $\text{NH}_4^+$ )。草甘膦钾是本发明可用的优选草甘膦盐。

对于草甘膦液体含水浓缩物, 草甘膦载量优选 360 g ae/L 或更高。本领域技术人员已知许多生物上有用的表面活性剂不能以大于 360 g/L 的草甘膦酸当量浓度可靠地掺入草甘膦制剂中而没有在升高的温度下相分离的风险。因此, 对于这种含水浓缩物, 目的是选择可以以相对低的浓度用在草甘膦制剂中以明显改善草甘膦除草效力的高效表面活性剂。特别优选确定并选择可以以 470 - 600 g ae/L 配制在合适草甘膦制剂(包括草甘膦的钾盐和铵盐)中的表面活性剂。

本发明通过提供具有有利和/或改进稳定性和除草效力, 且包含至少一种具有峰值分布的烷氧基化烷基胺表面活性剂作为助剂的草甘膦制剂实现这种目的。前述助剂可以以低浓度使用, 并且在草甘膦的各种盐中稳定, 即使草甘膦浓度非常高。

一般优选用于烷基(或烷基醚)胺烷基化的氧化烯的总摩尔数( $2x + y + y' + z + z'$ )为 3 - 25, 3 - 20, 或 3 - 15; 通常 3 - 12, 许多情况下为 3 - 9。

根据本发明的乙氧基化烷基胺的优选实例是基于椰油胺、牛油胺、大豆胺、油胺、棕榈胺及其混合物的乙氧基化衍生物。

在各种示例性实施方案中, 本发明的乙氧基化胺选自基本由以下成员组成的组: 各自具有 3 - 15 mol EO 的乙氧基化牛油胺、乙氧基化椰油胺、乙氧基化烷基醚胺如十三烷基醚胺, 及其混合物。

根据本发明的典型稳定液体草甘膦制剂的草甘膦浓度为 360 - 600 g ae/L, 优选 450 - 580 g ae/L, 并且草甘膦 (wt% ae) 与具有峰值分布的乙氧基化烷基胺表面活性剂的比率为 2:1 - 25:1。通常, 草甘膦 (wt% ae) 与具有峰值分布的乙氧基化烷基胺表面活性剂的比率为 2.5:1 - 20:1, 更通常为 3:1 - 15:1。

本发明具有峰值分布的乙氧基化烷基胺例如在具有 10 % 峰化椰油胺-5EO 表面活性剂的 54.8%K-草甘膦制剂中, 相比较通过常规碱催化制得的具有相同碳链长度和平均 EO 链长度的惯常椰油胺-5EO 具有约 8 度的升高的浊点。

本发明不仅涵盖草甘膦制剂, 而且涉及含至少一种除草活性成分和至少一种表面活性剂的其它除草组合物, 其中所述至少一种表面活性剂包括本发明具有峰值分布的烷氧基化烷基胺和/或烷基醚胺。根据本发明的除草组合物可以任选包含其它添加剂如硫酸铵、硫酸钾、氯化钾、硫酸钠、脲、二醇或其混合物。所述组合物可以任选包含增效剂、快速燃烧添加剂、湿润剂、共除草剂、染料、颜料、腐蚀抑制剂、增稠剂、分散剂、钙螯合剂、消泡剂、防冻剂、倾点下降剂、加工助剂或其混合物。本发明特别考虑草甘膦的盐与共除草剂盐的组合。优选地, 用在本发明草甘膦组合物中的添加剂在 pH 值为约 4 至约 7 的草甘膦钾浓水溶液中具有足够的溶解度或分散性以达到所期望的浓度。

在制剂包含共除草剂的情况下, 优选该共除草剂是水溶性的, 更优选它以铵盐或钾盐的形式包含在其中。合适共除草剂的实例是如下物质的铵盐: 氟锁草醚 (acifluorfen)、黄草灵 (asulam)、草除灵 (benazolin)、灭草松 (bentazon)、双丙氨酰膦 (bialaphos)、除草定 (bromacil)、溴草腈 (bromoxynil)、草灭平 (chloramben)、二氯皮考啉酸 (clopyralid)、2,4-D、2,4-DB、壬酸 (pelargonic acid)、茅草枯 (dalapon)、麦草畏 (dicamba)、2,4-滴丙酸 (dichlorprop)、氯甲草 (diclofop)、草藻灭 (endothall)、伐草克 (fenac)、唑禾草灵 (fenoxaprop)、氟燕灵 (flamprop)、吡氟禾草灵 (fluazifop)、乙羧氟草醚 (fluoroglyphosate)、氟黄胺草醚

(fomesafen)、膦胺素(fosamine)、草胺膦(glufosinate)、吡氟氯禾灵(haloxyfop)、咪烟唑草(imazameth)、咪草酯(imazamethabenz)、咪草啞酸(imazamox)、灭草烟(imazapyr)、灭草喹(imazaquin)、咪草烟(imazethapyr)、碘苯腈(ioxynil)、MCPA、MCPB、2甲4氯丙酸(mecoprop)、甲肿酸(methylarsonic acid)、抑草生(naptalam)、壬酸、毒莠定(picloram)、氨基磺酸、2,3,6-TBA、TCA和定草酯(triclopyr)。优选的共除草剂是草胺膦的盐。

本发明的制剂一般可以通过将如上述制得的草甘膦盐溶液与其它成分在合适的搅拌混合容器,如混合器中混合在一起而制得。

根据本发明的典型含水浓缩物包含30-45%草甘膦酸当量和约1.2至约22.5%表面活性剂。对于应用在控制杂草领域,根据本发明的典型制剂包含约0.1-18 wt%,通常0.1-5 wt%,更通常0.2-3 wt%,最通常0.5-2 wt%草甘膦酸当量。但是对于某些应用,例如约2至约15 wt%表面活性剂的更强混合物可能是期望的。

本发明还涉及通过将所述组合物稀释在水中并将经稀释的组合物施加到待杀或待控制的植物叶子上,从而以有效杀除或控制不想要的植物的量使用所述组合物的除草方法。

本发明的草甘膦制剂应该以足够获得所期望效果的施用率施用到植物叶子上。施用率通常表示为(草甘膦酸当量的量)/(待处理土地面积),例如克酸当量/公顷(g a.e./ha)。怎样才构成“所期望效果”,这根据草甘膦产品的调查、开发、销售和使用的这些群体的标准和实践变化。例如,在按植物生长减少率或死亡率测得的至少85%一致且可靠地控制植物情况下每单位面积施用的草甘膦酸当量的量往往用来定义商业上的有效率。

本发明的优选组合物提供比市售标准的草甘膦制剂要增强的除草效力,如本文所用“除草效力”指任何可观察的控制植物生长的测量标准,其可以包括下列作用中的一种或多种:(1)杀除,(2)抑制生长、繁殖或增殖,以及(3)除去、破坏或以其它方式减少植物出现和活性。

选择对于特定草甘膦制剂,如本发明制剂而言生物上有效的施用率是

普通农业科学家的技术。本领域技术人员同样可认识到个体植物的状况、气候和生长条件以及所选定的特定制剂都可影响实施本发明能达到的生物有效程度。因此适用的施用率可以取决于所有上述条件。关于草甘膦制剂合适施用率的一般性的信息是已知的。在草甘膦使用以及关于这种使用的公开研究的二十年中，已经提供了大量信息，杂草控制专业人士根据这些信息可以选择对于特定物种，在特定生长阶段以及特定环境条件下有效除草的草甘膦施用率。

可以采用各种施用方法，包括用本发明的稀释组合物播撒、直接喷洒或涂抹叶子。根据期望的控制程度、植物的年龄和种类、气候条件和其它因素，草甘膦施用率通常是约 0.1 至约 10 kg a.e./ha，优选约 0.25 至约 2.5 kg a.e./ha 的除草有效量，但是可以采用更多或更少的量。

本发明具有峰值分布的烷氧基化烷基胺优选要选择成使得含 54.8 wt % a.i. K-草甘膦 (“wt % a.i.”指活性成分的重量百分比，在此情况下是 K-草甘膦的重量百分比)和 10 wt % 峰值分布的烷氧基化烷基胺的含水浓缩物表现出大于约 66°C 的浊点。更具体地，在具有这种组成的草甘膦钾浓缩物中，含 10 wt % 峰值分布椰油胺-5EO 表面活性剂的制剂比含 10 wt % 通过常规碱催化制得的常规椰油胺-5EO 表面活性剂的其它方面相同的制剂具有约高 8°C 的浊点。含常规烷氧基化烷基胺表面活性剂的其它方面相同的 K-草甘膦溶液通常具有室温或稍高于室温的浊点。

根据本发明的典型合适液体草甘膦制剂的草甘膦浓度为 360 - 600 g ae/L，优选 450 - 580 g ae/L，并且草甘膦 (wt % ae) 与具有峰值分布的乙氧基化烷基胺表面活性剂的比率为 2:1 - 25:1。通常，草甘膦 (wt % ae) 与具有峰值分布的乙氧基化烷基胺表面活性剂的比率为 2.5:1 - 20:1，更通常为 3:1 - 15:1。在这种制剂的示例性实施方案中，草甘膦 (wt % ae) 与具有峰值分布的烷氧基化胺表面活性剂的比率可以为 3.5:1 - 8:1，或在特定情况下为 4:1 - 6:1。

尽管本发明的重要目的是提供适合制备含草甘膦钾盐和铵盐的稳定高负载含水液体浓缩物的表面活性剂，但要理解到本发明的表面活性剂也可

以用在固体草甘膦酸和草甘膦盐制剂中。特别是草甘膦铵盐和二铵盐往往以固体干颗粒形式提供。含草甘膦钠盐和含草甘膦酸的干制剂也是已知的。在本文中，要理解到术语“稳定”是指含本发明表面活性剂的制剂要配制成避免过粘和/或离浆（syneresis）。

本发明人已发现通过本文所述新方法制得的表面活性剂表现出优异性质，特别是本发明表面活性剂的特征在于通过含这些表面活性剂的示例性草甘膦盐含水浓缩物表现出的明显更高的浊点（与浊点相比）。因此，例如，本发明的表面活性剂可以通过参照含浓度为 54.8 wt % 活性成分盐（“a.i.”），草甘膦钾盐的含水浓缩物来表征。这种含本发明的烷氧基化烷基胺或烷氧基化醚胺的制剂具有比含通过常规碱催化（下文定义为根据表 A 所述条件的催化）制得的具有相同碳链长度分布和相同平均 EO 链长度的常规非峰化乙氧基化烷基胺作为表面活性剂组分的基本类似草甘膦制剂至少高 3°C，优选至少高 5°C，在另一实施方案中至少高 7°C 的浊点。

此外，在基本不存在催化剂下进行烷基化直至平均取代程度，即本文有时称作“ $W_0$ ”的  $(2x + y + y' + z + z')$  之和的重均值达到 4、5、6、7、8 或 9 为止的情况下，本发明的表面活性剂包含相对少量的二噁烷和 EGD，包括但不限于乙烯基聚乙二醇。

已发现通过本文所述新方法制得的表面活性剂表现出优异性质，特别是本发明表面活性剂的特征在于通过含这些表面活性剂的示例性草甘膦盐含水浓缩物表现出明显更高的浊点。因此，例如，本发明的表面活性剂可以通过一对参考含水浓缩物的浊点比较来表征，其中这对含水浓缩物各自由浓度为 540 g/L a.e. 的草甘膦钾盐、5.5 wt % 具有  $\geq 3$  EO 基团的烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂和 4.5 wt % 二(2-羟基乙基)椰油胺组成。含本发明表面活性剂助剂的第一这种参考制剂表现出的浊点比相同组成但含 5.5 wt % 参照表面活性剂而不是本发明表面活性剂助剂的第二参照制剂至少高约 3°C。为了进行这种比较，本发明表面活性剂和参照表面活性剂各自源自分子量至少 200 的伯胺（因此具有相同的碳链长度分布），并且具有相同的如本文定义的“ $W_0$ ”值。参照表面活性剂通过该胺与氧化烯在下文所述常规

条件下进行的 NaOH 催化反应制得。

此外，在基本不存在催化剂下进行烷基化直至平均取代程度，即本文有时称作“ $N_0$ ”或“ $W_0$ ”的  $(2x + y + y' + z + z')$  之和的数均值达到 4、5、6、7、8 或 9 为止的情况下，本发明的表面活性剂保持相对低浓度的二噁烷、乙烯基 PEG 和其它 EGD。

还已观察到本发明表面活性剂中的同系物频率分布通常在各方面都不同于市售常规烷氧基化烷基胺和烷氧基化醚胺表面活性剂中的同系物频率分布。例如，在大多数情况下，本发明表面活性剂中的峰化度更高。峰化度定义为 3 种最主要同系物的数量百分比之和。对于本发明表面活性剂，该和有时称作“ $\Sigma 3$ ”，在大多数情况下比具有与本发明表面活性剂相同的  $W_0$  值，就取代基 R 的碳原子数而言相同的频率分布，以及相同的 X、Y 和 Z 的同系物参照混合物的  $\Sigma 3$  值要高为至少约 2 wt%，更通常为至少约 3 wt%，往往为至少约 4 wt%，5 wt% 或 6 wt% 的增量（基于总表面活性剂）。还已经提到本发明表面活性剂与对应参照混合物的峰化度之比通常为至少约 1.05，更通常为至少约 1.07 或 1.08，在大多数情况下为至少约 1.10。为了这种比较，参照混合物是现有商品特性的烷氧基化烷基胺或醚胺，并且通过  $RNH_2$  与氧化烯完全在至多 90 psig 的自生压力、160 - 180°C 的温度和 0.2 wt% NaOH 浓度下进行的 NaOH 催化反应制得。要理解到，尽管并非所有市售表面活性剂一定在此处为“参照混合物”规定的准确条件下制得，但比该参照组合物的峰化度高至少约 3 wt%（或即使高 2 wt%）的本发明表面活性剂至少在大多数情况下也具有比已知可商购烷氧基化胺表面活性剂（其具有与本发明表面活性剂和参照表面活性剂相同的  $W_0$  和  $\Sigma 3$  值，就取代基 R 的碳原子数而言相同的频率分布，以及相同的 X、Y 和 Z）要高的峰化度。

峰化度随  $W_0$  值变化，一般与其反向变化。为了进行比较，可以将一系列  $W_0$  值范围内的峰化度通过定义“峰化指数”为  $\Sigma 3$  乘以  $W_0$  函数而进行归一化。例如，峰化指数可以方便地定义为  $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$ 。按此定义，本发明表面活性剂的峰化指数通常比对应参照混合物的峰化指数大至少约 3

%, 更通常为至少约 5%、6% 或 8% 的增量。本发明表面活性剂的峰化指数与对应参照表面活性剂的峰化指数之比通常为至少约 1.05, 更通常为至少约 1.07 或 1.08, 在大多数情况下为至少约 1.10。

但是, 还已经观察到同系物频率分布图案在本发明表面活性剂中有一些变化, 在商购表面活性剂中也如此。在有限数量的实例中, 分析表明本发明表面活性剂的峰化度和峰化指数似乎的确对比参照混合物的低, 但是该新的表面活性剂就草甘膦盐浓缩物的浊点而言仍表现出优异性质。这些异常结果可能源于分析误差, 也可能它们准确反映了被分析样品。

即使并非本发明所有的表面活性剂一定会在峰化度或峰化指数方面与对应的参照混合物或市售产品相区分开, 但就某些其它特性而言, 本发明表面活性剂的同系物分布也通常不同于现有技术的常规烷氧基化表面活性剂的分布。可称作“拖尾指数”和“倾斜比”的特征就在其中。就草甘膦盐含水浓缩物, 特别是钾盐或铵盐浓缩物的稳定性而言, 一般优选的是, 给定  $W_0$  值的表面活性剂具有相对低浓度的其取代程度, 即  $(2x + y + y' + z + z')$  的值明显大于  $W_0$  的同系物。一般优选的是, 不存在显著比例的其主要数量百分比 (number % prevalence) ( $W_i$ ) 超过  $1.5(W_0)$  的同系物。为此, 拖尾指数可以定义为  $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$ 、 $\beta_{12}$  或  $\beta_{23}$ , 其中:

$\beta_1$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k$  至无穷大时的和, 其中  $W_i$  是同系物的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$ ;

$\beta_2$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k+1$  至无穷大时的和;

$\beta_3$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k+2$  至无穷大时的和;

$\beta_{12} = \beta_2 + [(k+1) - W_0]W_k$ ;

$\beta_{23} = \beta_3 + [(k+1) - W_0]W_{k+1}$ ; 和

$k$  是满足  $(W_0 - 1) < k \leq (W_0) < (k+1)$  的整数。

与拖尾指数相关的是可以定义为倾斜比 (tilt ratio) 的参数, 它是具有相对低的  $(2x + y + y' + z + z')$  值的同系物比例之和与具有相对高的  $(2x + y + y' + z + z')$  值的同系物比例之和的商。例如, 重叠倾斜比可以定义为  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  或  $\alpha_{23}/\beta_{23}$ , 其中:

$\alpha_2$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = 2$  至  $k$  时的和;

$\alpha_{23} = \alpha_2 + (W_0 - k)W_{k+1}$ ; 以及

$\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_{12}$  和  $\beta_{23}$  定义如上。

根据第一类的具有峰值分布的表面活性剂, 优选同系物混合物的峰化度 ( $\Sigma 3$ ) 值为至少约 0.34, 和/或该混合物的峰化指数  $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$  为至少约 0.75, 和/或该混合物的倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少约 0.22, 和/或该混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  为至少约 0.38, 和/或该混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 0.45, 和/或该混合物的  $\alpha_1$  值为至少约 0.10, 和/或该混合物的  $\alpha_2$  值为至少约 0.15, 和/或该同系物混合物的  $\alpha_3$  值为至少约 0.25, 和/或该同系物混合物的  $\alpha_{23}$  值为至少约 0.23, 其中:

$W_0$  是各同系物混合物的  $(2x + y + y' + z + z')$  的数均值, 和

$k$  是满足  $(W_0 - 1) < k \leq W_0 < (k+1)$  的整数;

$\Sigma 3$  = 各混合物中所含的 3 种最主要同系物的数量百分比之和;

$\alpha_1$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = 2$  至  $(k-1)$  时的和, 其中  $W_i$  是同系物的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$   $i$ ;

$\alpha_2$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = 2$  至  $k$  时的和, 其中  $W_i$  是同系物的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$   $i$ ;

$\alpha_3$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = 2$  至  $(k+1)$  时的和, 其中  $W_i$  是同系物的数量百分比,  $i$  等于氧化烯取代基的数量之和  $(2x + y + y' + z + z')$   $i$ ;

$\beta_1$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k$  至无穷大时的和;

$\beta_2$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k+1$  至无穷大时的和;

$\beta_3$  是同系物的数量百分比  $W_i$  从  $i = k+2$  至无穷大时的和;

$\alpha_{23} = \alpha_2 + (W_0 - k)W_{k+1}$ ;

$\beta_{12} = \beta_2 + [(k+1) - W_0]W_k$ ; 以及

$\beta_{23} = \beta_3 + [(k+1) - W_0]W_{k+1}$ 。

当  $R$  不是式 III 或式 V 时, 表面活性剂的同系物混合物中的  $W_0$  值至少为 3.5, 和/或乙烯基聚乙二醇含量通常不大于约 4 wt%, 不大于约 2 wt%, 或不大于约 0.2 wt%。通常根据这种实施方案, 总 EDG 含量不大于约 5 wt

%，不大于约 4 wt%，或不大于约 3 wt%。

优选地，峰化度为至少约 0.34，和/或峰化指数为至少约 0.75。更优选地，峰化度为至少约 0.34，峰化指数为至少约 0.75，且该混合物的倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少约 0.22。作为选择或者额外地，优选同系物混合物的  $\alpha_1$  值为至少约 0.10，为至少约 0.12，更优选为至少约 0.15。在另外或其它优选实施方案中，该混合物的  $\alpha_2$  值为至少约 0.15，为至少约 0.17，更优选为至少约 0.21。类似地，优选同系物混合物的  $\alpha_3$  值为至少约 0.25，更优选为至少约 0.30。而且，可以优选同系物混合物的  $\alpha_{23}$  值为至少约 0.23，更优选为至少约 0.25，还更优选为至少约 0.27。而且可以优选倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 0.38，和/或倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  为至少约 0.12。

还可以优选同系物分布满足其它分布值的组合。例如，优选  $\alpha_1$  值为至少约 0.10， $\alpha_2$  值为至少约 0.15；和/或  $\alpha_1$  值为至少约 0.10， $\alpha_3$  值为至少约 0.25；和/或  $\alpha_1$  值为至少约 0.10， $\alpha_{23}$  值为至少约 0.23；和/或  $\alpha_2$  值为至少约 0.15， $\alpha_3$  值为至少约 0.25；和/或  $\alpha_2$  值为至少约 0.15， $\alpha_{23}$  值为至少约 0.23；和/或  $\alpha_3$  值为至少约 0.25， $\alpha_{23}$  值为至少约 0.23。还优选该混合物的特征在于满足以上  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ 、 $\alpha_{23}$  优选最小值中的所有 4 个，或至少 3 个，即在满足至少 3 个的情况下包括下面组合：

| $\alpha$ 值/组合           | I | II | III | IV |
|-------------------------|---|----|-----|----|
| $\alpha_1 \geq 0.10$    | × | ×  | ×   |    |
| $\alpha_2 \geq 0.15$    | × | ×  |     | ×  |
| $\alpha_3 \geq 0.25$    | × |    | ×   | ×  |
| $\alpha_{23} \geq 0.23$ |   | ×  | ×   | ×  |

第二类具有峰值分布的表面活性剂可以通过至少 5 个分布参数的最小值组合来表征，例如包括峰化度  $\Sigma 3$ 、峰化指数  $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$ 、倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$ 、倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  和倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  的组合。在这类表面活性剂中，其范围与以上定义的类别相重叠，同系物混合物的峰化度( $\Sigma 3$ )值为至少约 0.28，该混合物的峰化指数  $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$  为至少约 0.62，该混合物的倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少约 0.16，该混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  为至少约 0.29，该混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 0.34。要认识到如该参数组合定义的第二类表面活性剂超

出以上定义的第一类，但与其重叠。在第二类的表面活性剂中，峰化度  $\Sigma 3$  优选为至少约 0.30，更优选为至少约 0.32，峰化指数  $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$  优选为至少约 0.65，更优选为至少约 0.68，还更优选为至少约 0.72，倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  优选为至少约 0.16，为至少约 0.18，更优选为至少约 0.20。

通常根据一种或多种前述实施方案，倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为约 0.34 至约 1.42，约 0.34 至约 1.30，约 0.34 至约 1.20，约 0.34 至约 1.10，或约 0.34 至约 1。

此外，根据一种或多种前述实施方案，混合物的倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  小于约 10，小于约 8，或小于约 6，和/或该混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  小于约 12，小于约 10，或小于约 8，和/或该同系物混合物的倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  小于约 15，小于约 12，或小于约 9，和/或该混合物的  $\alpha_1$  值小于约 2，小于约 1.5，或小于约 1，和/或该混合物的  $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$  和/或  $\alpha_{23}$  值小于约 2.5，小于约 2，或小于约 1.5。

本发明的表面活性剂还可以通过本文所述的一个或多个峰化参数的各种其它组合来定义。但应该理解到本发明涵盖本文所述峰化参数的任何组合和数列。特别地，本发明的表面活性剂可以通过所附权利要求所述的峰化参数组合，以及美国序列号 No. 60/743,715 的权利要求所包括的那些来定义，该文献的全部内容通过引用结合于此用于所有相关目的。

特别地，所述表面活性剂可以定义为：峰化度至少约 0.34，和/或峰化指数为至少约 0.75，倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少约 0.22，和/或倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  为至少约 0.38，和/或倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 0.45 或约 0.45 - 1.42，和/或  $\alpha_1$  值为至少约 0.10，和/或  $\alpha_2$  值为至少约 0.15，和/或  $\alpha_3$  值为至少约 0.25，和/或  $\alpha_{23}$  值为至少约 0.23。本发明的表面活性剂还可以通过这些峰化参数定义，但在作为选择的实施方案中倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为约 0.34 至约 1.30，约 0.34 至约 1.20，约 0.34 至约 1.10，或约 0.34 至约 1。

作为另一示例，本发明的表面活性剂还可以表征为：峰化度( $\Sigma 3$ )为至少 0.75，为至少约 0.85，或至少约 0.95；和/或峰化指数  $(W_0/2)^{1/2}(\Sigma 3)$  为至少 1.10，为至少约 1.25，或为至少约 1.40；和/或倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  为至少 1.15，为至少约 1.25，或为至少约 1.35；和/或倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  为至少 1.25，为至少

约 1.35, 或为至少约 1.45; 和/或倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少 2.25, 为至少约 2.35, 或为至少约 2.45; 和/或  $\alpha_1$  值为至少 0.41, 为至少约 0.55, 或为至少约 0.70; 和/或所述同系物混合物的  $\alpha_2$  值为至少 0.67, 为至少约 0.75, 或为至少约 0.90; 和/或所述同系物混合物的  $\alpha_3$  值为至少 0.83, 为至少约 0.95, 或为至少约 1.10; 和/或所述同系物混合物的  $\alpha_{23}$  值为至少 0.70, 为至少约 0.75, 或为至少约 0.90。

作为另一示例, 本发明的表面活性剂可以表征为: 峰化度( $\Sigma 3$ )小于 0.42, 或小于约 0.38; 和/或峰化指数( $W_0/2$ )<sup>1/2</sup>( $\Sigma 3$ ) 小于 0.84, 或小于约 0.80; 和/或倾斜比  $\alpha_2/\beta_1$  小于 0.62, 小于约 0.50, 或小于约 0.40; 和/或倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{12}$  小于 0.96, 小于约 0.80, 或小于约 0.65; 和/或倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  小于 1.33, 小于约 1.0, 或小于约 0.75; 和/或  $\alpha_1$  值小于 0.22, 小于约 0.18, 或小于约 0.14; 和/或  $\alpha_2$  值小于 0.45, 小于约 0.35, 或小于约 0.25; 和/或  $\alpha_3$  值小于 0.60, 小于约 0.45, 或小于约 0.30; 和/或  $\alpha_{23}$  值小于 0.57, 小于约 0.45, 或小于约 0.35。

在如上述第一类和第二类的同系物峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂, 以及各种其它上述表面活性剂中, 高度有利的子类包括其中  $k$  值为 7 以上的那些表面活性剂。这些相对高取代的烷氧基化烷基(醚)胺对草甘膦制剂在浓缩物稀释下获得的效力具有显著贡献。但是, 其中  $k \geq 7$  的常规分布烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂往往与草甘膦盐, 特别是与钾盐相对不相容。结果, 相对高比例的二(羟基烷基)椰油胺 (“2EO 椰油胺”) 通常包含在制剂中以避免相分离并得到令人满意的浊点。根据本发明, 已发现本发明的峰值分布表面活性剂一般具有改进的草甘膦盐相容性, 甚至在高的草甘膦酸当量负载下, 例如大于或等于 360 gpl、400 gpl、450 gpl、480 gpl、500 gpl、540 gpl 或甚至 600 gpl, 并且甚至其中  $k \geq 1$  的表面活性剂仍保持有利的相容性。而且, 这种相容性在无需过量使用除草价值有限且源自相对昂贵椰油的 2EO 椰油胺的情况下实现。可以以各种方式利用这种性质, 例如: (i) 在恒定或增加的表面活性剂/草甘膦比率和/或峰值分布表面活性剂/2EO 椰油胺比率下增加草甘膦负载; (ii) 在恒定或增加的

草甘膦/表面活性剂比率和/或草甘膦负载下增加峰值分布表面活性剂/2EO 椰油胺比率；(iii) 在恒定或增加的峰值分布表面活性剂/2EO 椰油胺比率和/或草甘膦负载下增加表面活性剂/草甘膦比率。而且，峰值分布的表面活性剂可以是峰值分布的烷氧基化牛油胺，例如  $\geq 7$ EO 牛油胺。优选地，峰值分布的表面活性剂是 8 - 10 EO 牛油胺。牛油胺由广泛可得且相对低廉的牛油得到。

一般地，倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  与对应参照混合物的该相同比率相比增加至少约+0.08，更通常为至少约+0.10，大多数情况下为至少约 0.15。本发明表面活性剂的倾斜比与参照混合物的倾斜比的比率通常为至少约 1.05，更通常为至少约 1.0，大多数情况下为 1.15。

在某些实施方案中， $\alpha_{23}/\beta_{23}$  可以优选大于约 1.42。该倾斜比也可以随  $W_0$  值变化，使得在某些情况下当  $W_0$  为 3 - 4.5 时，倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.90；当  $W_0$  为 4.5 - 5.5 时，倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.85；当  $W_0$  为 5.5 - 6.5 时，倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.75；当  $W_0$  为 6.5 - 8.5 时，倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.40；当  $W_0$  为大于 8.5 时，倾斜比  $\alpha_{23}/\beta_{23}$  为至少约 1.42。其它经验函数可以可替换地定义拖尾指数、倾斜比和峰化指数。

根据前面关于本发明表面活性剂峰化的讨论，在本发明的各种实施方案中，峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺是烷氧基化牛油胺，但不是 9EO 或 10EO 牛油胺。此外，根据这些和其它实施方案，峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺是 8 EO 牛油胺。

因为峰化指数、拖尾指数和倾斜比反映了对本发明表面活性剂与表示市售烷氧基化烷基胺和醚胺的对比参照混合物进行比较的经验性观察结果，所以要理解到试样之间存在不同，由此至少可以大概发现该新的表面活性剂的数值范围与参照混合物和市售表面活性剂的数值范围就这些参数中的至少一个，在某些情况下可能所有这些参数而言相重叠。在施用，已经不全面探索这一事项。因此，重要的是理解已发现本发明表面活性剂与现有技术的那些之间在它们各自对草甘膦盐含水浓缩物，特别是包含钾盐和铵盐的那些的浊点的影响方面存在根本不同，当然在它们的各自制备

方法方面也不同。在优选实施方案中，本发明表面活性剂与现有技术通过路易斯酸催化制得的表面活性剂在二噁烷、乙烯基 PEG 和其它 EGD 的浓度方面也不同。

然而，我们相信总体上，本发明表面活性剂与参照混合物的不同，因此与现有技术的市售表面活性剂的不同在于上述参数中的至少一个，即峰化度、峰化指数、拖尾指数和/或倾斜比，或其某种组合而言；这些参数的值有助于表征本发明表面活性剂。

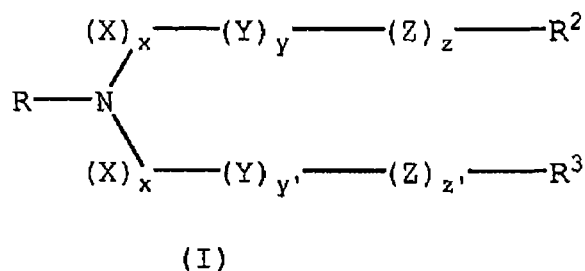
本文详述的峰值分布的表面活性剂一般比制剂中包含的其它表面活性剂（例如 2EO 椰油胺）被更高程度地取代。这些其它表面活性剂一般表现出常规峰值分布，在本文（包括所附权利要求）中一般称作未取代的烷基(醚)伯胺和/或例如被至多 5 个氧化烯单元 N-取代的烷基(醚)伯胺。鉴于它们与草甘膦水溶液有利的相容性，这些未取代的或 N-取代的烷基(醚)伯胺通常称作增溶表面活性剂。

将未取代的或 N-取代的烷基(醚)伯胺（例如二(羟基烷基)椰油胺）与相对被高度取代的（即第二和/或更长的链）峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂一起混入制剂中一般使得草甘膦制剂在至少约 180 g/L a.e.，至少约 220 g/L a.e.，至少约 240 g/L a.e.，至少约 300 g/L a.e.，至少约 360 g/L a.e.，至少约 480 g/L a.e.，至少约 540 g/L a.e.或至少约 600 g/L a.e.的草甘膦负载下稳定。

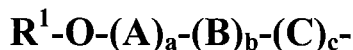
如本文它处详述的，草甘膦通常作为水溶性盐，包括钾盐和 IPA 盐配制和应用。在包含未取代的或 N-取代的烷基(醚)伯胺（例如二(羟基乙基)烷基胺）和第二峰化烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂的各种制剂中，优选钾盐；而在其它制剂中优选 IPA 盐。在其他这种优选实施方案中，制剂包含钾盐和 IPA 盐的混合物，包括例如钾盐和 IPA 盐以约 90:10 至约 10:90，约 80:20 至约 20:80，约 70:30 至约 30:70，或约 60:40 至约 40:60 摩尔比的混合物。此外，所制得的制剂可以包含未取代的或 N-取代的烷基(醚)伯胺、第二峰化烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂和草甘膦铵、草甘膦二铵或草甘膦钠。

通常，制剂中所有烷氧基化烷基(醚)胺组分的总浓度为至少约 5 wt%，草甘膦酸当量与全部烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂的重量比为约 2:1 至约 25:1。

根据本发明制得的峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺的特征通常在于峰化度比通过常规碱催化乙氧基化制得的具有相同碳链长度和平均氧化烯链长度的常规烷氧基化烷基(醚)胺的高至少 5%。通常，峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺对应于下式 (I)：



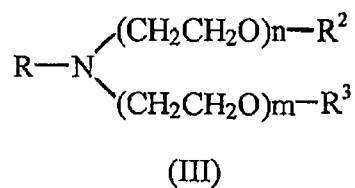
其中 X、Y 和 Z 是含 2-3 个碳原子的氧化烯基团，x 为 1，y、y'、z 和 z' 均为 0-20 的整数，(y + y' + z + z') 之和 ≥ 1 或 4，R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 各自独立地选自氢、甲基和乙基，R 选自含 12-22 个碳原子且源自分子量至少为 200 的伯胺的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基，以及下式基团：



式 III

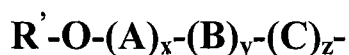
其中 R<sup>1</sup> 是含 8-22 个或 12-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基，A 和 B 均为氧化烯基团，C 是含 2-4 个或 2-3 个碳原子的亚烷基，a 和 b 均为 0-5，c 为 1。在各种实施方案中，式 (I) 的取代基 R 由牛油得到，由此提供了聚乙氧基化牛油胺。

在各种优选实施方案中，峰值分布的聚乙氧基化烷基(醚)胺对应于下式 (III)：



其中 R 选自含 8-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基，

或下式基团:



其中 A 和 B 是聚氧化烯基团, C 是亚甲基, R' 是含 8-22 个碳原子的线性或带支链的, 饱和或不饱和的烷基, x、y 和 z 为 0-5, n 和 m 均为 1-15, n 和 m 之和至少为约 6, R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 各自独立地选自氢、甲基或乙基。在各种实施方案中, 式 (III) 的取代基 R 由牛油得到, 由此提供了聚乙氧基化牛油胺。

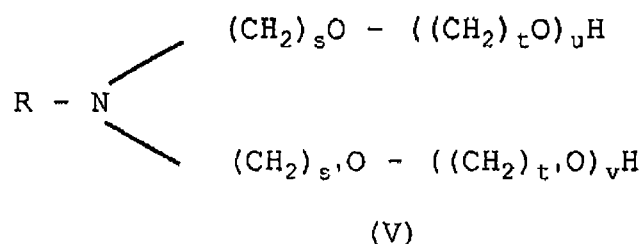
一般地, 峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂在制剂中的总比例为至少约 3 wt%, 通常约 3 wt% 至约 10 wt%。在各种实施方案中, 制剂包含峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺的混合物或共混物。

通常, 峰值分布的(即第二或更长链)聚烷氧基化烷基(醚)胺每分子包含平均总共为至少约 6 个氧化烯单元。一般地, 峰值分布的被总共至少约 6 个氧化烯单元取代的聚烷氧基化烷基(醚)胺的总比例为被总共至少约 6 个氧化烯单元取代的聚烷氧基化烷基(醚)胺的至少约 3 wt%, 优选约 3 wt% 至约 10 wt%。

如本文它处详述的, 峰值分布的烷氧基化胺表面活性剂可以通过 N 方法制备, N 方法相比 R 方法的优点在于它可以更好地控制氧化烯取代程度, 同时更少需要催化剂; N 方法相比 S 方法的优点在于它可以更好地控制氧化烯取代程度, 同时使用常规碱催化剂, 而不是通常导致形成不期望副产物(包括例如各种 EGD, 包括乙烯基聚乙二醇)的路易斯酸催化剂。通常, 按此方式制得的峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺可以含有并用来制备含少于约 5 wt% EGD、少于约 4 wt% EGD 或少于约 3 wt% EGD 的草甘膦制剂。此外或作为选择地, 按此方式制得的峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺可以含有并用来制备含少于约 4 wt% 乙烯基聚乙二醇、少于约 2 wt% 乙烯基聚乙二醇、或少于约 0.2 wt% 乙烯基聚乙二醇的草甘膦制剂。

如本文提及的, 未取代的烷基(醚)伯胺, 包括例如源自椰油胺的未取代烷基(醚)伯胺可以与峰化表面活性剂一起掺入本发明制剂中。此外根据本发明, 被至多 5 个氧化烯(例如氧化乙烯)N-取代的烷基(醚)伯胺可以

与峰化表面活性剂一起掺入制剂中。在各种优选的实施方案中，N-取代的烷基(醚)伯胺对应于下式(V)：



其中 s、s'、t 和 t' 各自独立地为 2-4，u 与 v 之和为 0-3，R 是含 8-22 个碳原子的线性或带支链的，饱和或不饱和的烷基。优选地，s、s'、t 和 t' 均为 2（即氧化烯基团是氧化乙烯）。通常，u 与 v 之和为 0。在各种实施方案中，式(V)的取代基 R 源自椰油，由此提供了聚烷氧基化椰油胺。因此，在各种优选实施方案中，N-取代的烷基(醚)伯胺是 2EO-5EO 椰油胺，在其他优选实施方案中是 2EO 椰油胺。应该理解到，根据本发明所用的 N-取代烷基(醚)伯胺可以被峰化。也就是说，该较短链的胺可以通过本文所述用于制备峰化聚烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂的方法制备，特别在较短链的胺包含少于 3 个氧化乙烯单元的情况下。

通常，未取代或 N-取代的烷基(醚)伯胺在制剂中的总比例为至少约 2 wt%，更通常为至少约 3 wt%，还更通常为至少约 4 wt%。优选地，制剂包含约 2 wt% 至约 8 wt%，更优选约 3 wt% 至约 7 wt%，还更优选约 4 wt% 至约 6 wt% 的未取代或 N-取代的烷基(醚)伯胺。在各种实施方案中，制剂包含未取代或 N-取代的烷基(醚)伯胺表面活性剂的混合物或共混物。

峰值分布（即更长链）的烷氧基化烷基(醚)胺与未取代或 N-取代的烷基(醚)伯胺的重量比可以为约 20:80 至约 90:10，约 30:70 至约 80:20，或约 40:60 至约 75:25。

如所附权利要求所述，本发明涉及包含表现出一种或多种前述性质的第一（通常未峰化）未取代或 N-取代的烷基(醚)伯胺表面活性剂和表现出一种或多种前述性质的第二更多取代的峰值分布聚烷氧基化烷基(醚)胺表面活性剂的各种草甘膦制剂。

一般地，本发明包含未取代或 N-取代的烷基(醚)伯胺和峰值分布的烷

氧基化烷基(醚)胺的制剂的浊点至少为约 50°C, 通常至少为约 55°C, 更通常至少为约 60°C, 还更通常至少为约 65°C。更特别地, 这种制剂的浊点通常比类似的包含通过常规碱催化制得的常规聚烷氧基化烷基(醚)胺作为聚烷氧基化烷基(醚)胺组分的制剂要至少高约 3°C, 至少高约 4°C, 至少高约 5°C, 或至少高约 6°C, 所述常规聚烷氧基化烷基(醚)胺具有与根据本发明所用的峰值分布烷氧基化烷基(醚)胺相同的碳链长度分布和相同的氧化烯单元数/胺分子平均比率。

有利地, 未取代或 N-取代的烷基(醚)伯胺和峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺的掺入提供了在大于约 4.6, 大于约 4.7, 大于约 4.8, 或大于约 4.9 的 pH 值下稳定和有效的草甘膦制剂。特别地, 对于含草甘膦铵盐的草甘膦制剂, 提供了在大于约 6.0 或大于约 6.5 的 pH 值下稳定和有效的制剂。

在包含未取代或 N-取代的烷基(醚)伯胺和峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺的各种实施方案中, 峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺源自牛油胺, 只要它不是 9EO 或 10EO 牛油胺, 在某些这种实施方案中是 8EO 牛油胺。此外根据这种实施方案和其它实施方案, 峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺与未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺的重量比通常为约 20:80 至约 90:10, 约 30:70 至约 80:20, 或约 40:60 至约 75:25, 条件是该重量比不是 65:35。此外根据这种实施方案, 当峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺是 9EO 或 10EO 牛油胺且未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺是 2EO 椰油胺时, 9EO 牛油胺或 10EO 牛油胺与 2EO 椰油胺的重量比不是 65:35。

本发明的除草制剂通常还包含为至少约 3 wt% 或约 3 wt% 至约 10 wt% 峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺和/或至少约 2 wt% 或约 2 wt% 至约 8 wt% 未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺, 条件是该制剂不包含 5.85 wt% 峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺和 3.15 wt% 未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺, 或 6.5 wt% 峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺和 3.5 wt% 未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺。此外根据这些和其它实施方案, 当峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺是 9EO 牛油

胺且未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺是 2EO 椰油胺时, 该制剂不包含 5.85 wt % 9EO 牛油胺和 3.15 wt % 2EO 椰油胺; 当峰值分布的聚烷氧基化烷基(醚)胺是 10EO 牛油胺且未取代的烷基(醚)伯胺或 N-取代的烷基(醚)伯胺是 2EO 椰油胺时, 该制剂不包含 6.5 wt % 10EO 牛油胺和 3.5 wt % 2EO 椰油胺。

本发明的草甘膦制剂还可以包含一种或多种共除草剂, 特别是水溶性共除草剂。合适共除草剂的实例是如下物质的铵盐: 氟锁草醚 (acifluorfen)、黄草灵 (asulam)、草除灵 (benazolin)、灭草松 (bentazon)、双丙氨酰膦 (bialaphos)、除草定 (bromacil)、溴草腈 (bromoxynil)、草灭平 (chloramben)、二氯皮考啉酸 (clopyralid)、2,4-D、2,4-DB、壬酸 (pelargonic acid)、茅草枯 (dalapon)、麦草畏 (dicamba)、2,4-滴丙酸 (dichlorprop)、氯甲草 (diclofop)、草藻灭 (endothall)、伐草克 (fenac)、唑禾草灵 (fenoxaprop)、氟燕灵 (flamprop)、吡氟禾草灵 (fluazifop)、乙羧氟草醚 (fluoroglyphosate)、氟黄胺草醚 (fomesafen)、膦胺素 (fosamine)、草铵膦 (glufosinate)、吡氟氯禾灵 (haloxyfop)、咪烟唑草 (imazameth)、咪草酯 (imazamethabenz)、咪草啶酸 (imazamox)、灭草烟 (imazapyr)、灭草喹 (imazaquin)、咪草烟 (imazethapyr)、碘苯腈 (ioxynil)、MCPA、MCPB、2 甲 4 氯丙酸 (mecoprop)、甲肿酸 (methylarsonic acid)、抑草生 (naptalam)、壬酸、毒莠定 (picloram)、氨基磺酸、2,3,6-TBA、TCA 和定草酯 (triclopyr)。在各种实施方案中, 共除草剂一般选自下组: 4-氯苯氧基乙酸 (4-CPA) 或其盐、2,4-二氯苯氧基乙酸 (2,4-D) 或其盐、3,4-二氯苯氧基乙酸 (3,4-DA) 或其盐、4-氯-2-甲基苯氧基乙酸 (MCPA) 或其盐、2,4,5-三氯苯氧基乙酸 (2,4,5-T) 或其盐、2-(3-氯苯氧基)丙酸 (调果酸) 或其盐、2-(4-氯苯氧基)丙酸 (4-CPP) 或其盐、2-(2,4-二氯苯氧基)丙酸 (2,4-滴丙酸) 或其盐、2-(3,4-二氯苯氧基)丙酸 (3,4-DP) 或其盐、2-(2,4,5-三氯苯氧基)丙酸 (2,4,5-涕丙酸) 或其盐、2-(4-氯-2-甲基苯氧基)丙酸 (2 甲 4 氯丙酸) 或其盐、4-(4-氯苯氧基)丁酸 (4-CPB) 或其盐、4-(2,4-二氯苯氧基)丁酸 (2,4-DB) 或其盐、4-(3,4-二

氯苯氧基)丁酸(3,4-DB)或其盐、4-(4-氯-2-甲基苯氧基)丁酸(MCPB)或其盐、4-(2,4,5-三氯苯氧基)丁酸(2,4,5-TB)或其盐、3-氨基-2,5-二氯苯甲酸(草灭平)或其盐、3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸(麦草畏)或其盐、2,3,6-三氯苯甲酸(2,3,6-TBA)或其盐、2,3,5-三氯-6-甲氧基苯甲酸(杀草畏)或其盐、4-氨基-3,6-二氯-2-吡啶甲酸(氯氨吡啶酸)或其盐、3,6-二氯-2-吡啶甲酸(二氯皮考啉酸)或其盐、4-氨基-3,5,6-三氯-2-吡啶甲酸(毒莠定)或其盐、3,5,6-三氯-2-吡啶基氧乙酸(定草酯)或其盐,以及它们的组合。在各种其它实施方案中,共除草剂选自敌草隆(diuron)、伏草隆(fluometuron)、扑草净(prometryn)以及它们的组合。这些和其它合适共除草剂的盐可以比酸共除草剂更溶于草甘膦制剂中。因此,在各种实施方案中,可以优选制剂包含共除草剂的盐。

根据其中将制剂在水中稀释以施用到待杀或待控制植物的叶子上的实施方案,经稀释的组合物通常包含共除草剂,包括例如选自敌草隆、伏草隆、扑草净以及它们组合的共除草剂。草甘膦在这种经稀释组合物中的酸当量浓度通常为约0.5-2.0 wt%,或约0.5至约1.0 wt%,而共除草剂在这种经稀释组合物中的浓度为约0.25-1.0 wt%,或约0.5 wt%至约1.0 wt%。草甘膦与共除草剂在这些经稀释组合物中的重量比通常为约0.5至约4.0,或约1.0至约2.0。

此外根据本发明,已经发现根据本发明制得的峰值分布表面活性剂可以在不存在未取代的烷基(醚)伯胺或N-取代的烷基(醚)伯胺下掺入稳定且有效的除草制剂中。通常根据这种实施方案,制剂按约90:1至约120:1的草甘膦酸当量/峰值分布的烷氧基化烷基(醚)胺重量比包含草甘膦和该峰值分布表面活性剂。此外根据这种实施方案,峰值分布表面活性剂通常以至少约5 wt%,更通常约5 wt%至约10 wt%的浓度存在于制剂中。如提到的,除了草甘膦和峰值分布表面活性剂之外,本发明制剂可以包含其它组分,包括例如甘油,更通常约2.5 wt%至约7.5 wt%的甘油。有利地,这些制剂通常呈现至少约70℃,至少约75℃,至少约80℃,至少约85℃,或至少约90℃的浊点,更具体地在草甘膦浓度为至少约180 g/l、220 g/l、

300 g/l、360 g/l、或 380 g/l 草甘膦酸当量下的这种浊点。

现在通过下面非限制性实施例举例说明本发明。

#### 实施例 1: 使用 5 mol 氧化乙烯通过“S”方法制备乙氧基化椰油胺

将经蒸馏的椰油胺 (520 g, 2.6 mol) 装入 1 加仑不锈钢压力容器中, 接着在 130°C 和氮气吹洗下加热 30 分钟以将其水含量减小到低于 0.1%。接着将氧化乙烯 (230 g, 5.23 mol) 经 40 分钟加入压力容器中, 同时温度保持在 150 - 160°C。在 30 分钟的蒸煮之后, 用氮气吹洗反应混合物以除去痕量氧化乙烯, 并对反应混合物进行分析。其总胺值为 194 mg KOH/g, 这表明 1 mol 椰油胺乙氧基化已消耗 2.00 mol 氧化乙烯。

接着将产物混合物冷却到 100°C。然后向反应器中注入三氟化硼-磷酸复合物 (1.70 g)。接着将混合物加热到 110°C, 再经 90 分钟向反应器中加入氧化乙烯 (330 g, 7.5 mol), 同时压力保持在 50 psig。放热反应进行, 并在氧化乙烯的整个加入过程中施以冷却, 以将温度保持在 110 - 120°C。一旦氧化乙烯加入完成, 将反应混合物在相同温度和压力下蒸煮 1 小时。分析表明, 产物混合物包含约 2000 ppm 二噁烷。接着进行氮气吹洗并注入水 (以就地形成水蒸汽), 持续 2 小时以除去产物混合物中的二噁烷。接着在 120°C 下通过氮气吹洗将产物混合物干燥 1 小时, 以将其水含量减小到低于 0.5%。其 TAV 为 133.4 mg KOH/g, 这表明每 mol 椰油胺乙氧基化已总共消耗 5.0 mol 氧化乙烯。

图 2 示出了所得产物 (C/15S) 和 Ethomeen C/15 的同系物分布, Ethomeen C/15 是其通过用相同摩尔数 (5) 的氧化乙烯将椰油胺惯常氢氧化物催化乙氧基化制得的市售对应产品。同系物的峰值分布通过其分布范围中间的较高浓度 (wt%) 表明。如图 2 所示, 这两种方法中最主要的 EO 加合为 4, 尽管加入了 5 EO。就峰化度而言, C/15S 为 68, C/15 为 60。

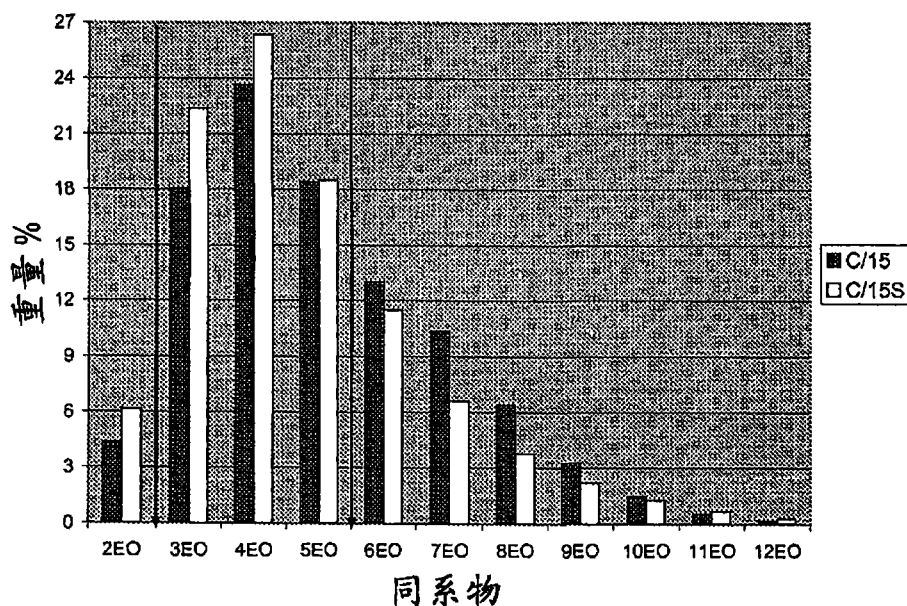


图 2: 用 5mol 氧化乙烯通过“R”方法 (C/15) 和“S”方法 (C/15S) 制得的乙氧基化椰油胺的同系物分布

#### 实施例 2: 使用 6 mol 氧化乙烯通过“S”方法制备乙氧基化椰油胺

在该实施例中, 省略第一阶段 (用 2 mol 氧化乙烯乙氧基化经蒸馏的椰油胺)。市售 Ethomeen C/12 用作原料。在该实施例中用 4 mol 氧化乙烯乙氧基化 Ethomeen C/12 通过三氟化硼-二乙醚复合物催化。

将 Ethomeen C/12 (750 g, 2.59 mol) 装入 1 加仑不锈钢压力容器中, 接着在 130°C 和氮气吹洗下加热 30 分钟以将其水含量减小到低于 0.1%。接着将其冷却到 100°C。然后向反应器中注入三氟化硼-二乙醚复合物 (1.56 g)。接着将混合物加热到 110°C, 再经 60 分钟向反应器中加入氧化乙烯 (460 g, 10.45 mol), 同时压力保持在 50 psig。放热反应进行, 并在氧化乙烯的整个加入过程中施以冷却, 以将温度保持在 110 - 120°C。一旦氧化乙烯加入完成, 将反应混合物在相同温度和压力下蒸煮 1 小时。分析表明, 产物混合物包含约 3000 ppm 二噁烷。接着进行氮气吹洗并注入水 (该批次重量的 4%, 以直接形成水蒸汽), 持续 2 小时以除去产物混合物中的二噁烷。接着在 120°C 下通过氮气吹洗将产物混合物干燥 1 小时, 以将其水含量减小到低于 0.5%。其 TAV 为 123.7 mg KOH/g, 这表明每 mol 椰

油胺乙氧基化已总共消耗 5.8 mol 氧化乙烯。

图 3 示出了所得产物 (C/16S) 和 Ethomeen C/16 的同系物分布, Ethomeen C/16 是其通过用相同摩尔数 (6) 的氧化乙烯将椰油胺惯常氢氧化物催化乙氧基化制得的市售对应产品。同系物的峰值分布通过其分布范围中间的较高浓度 (wt%) 表明。如图 3 所示, 这两种方法中最主要的 EO 加合为 4, 尽管加入了 6 EO。就峰化度而言, C/16S 为 58, C/16 为 49。

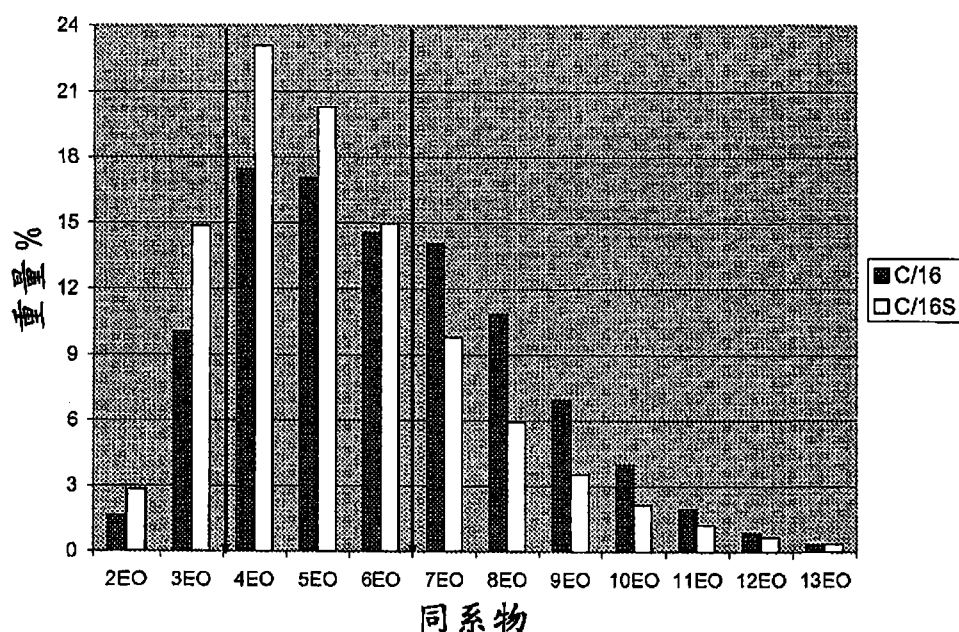


图 3: 用总共 6 mol 氧化乙烯通过“R”方法 (C/16) 和“S”方法 (C/16S) 制得的乙氧基化椰油胺的同系物分布

### 实施例 3: 乙氧基化烷基胺与草甘膦钾的相容性

比较通过新  $\text{BF}_3$  催化方法 (“S”方法) 和 “N”方法与通过惯常氢氧化物催化方法 (“R”方法) 的椰油胺-5EO (C/15)、椰油胺-6EO (C/16) 和牛油胺-10EO (T/20) 在草甘膦钾溶液中的相容性。使用溶液的浊点比较这些溶液。如表 1 所示, 含 10% 通过峰化方法制得的乙氧基化烷基胺的草甘膦制剂具有更高的浊点, 这表明它比含通过常规方法制得的乙氧基化烷基胺的制剂更稳定。

#### 浊点方法

首先在  $90+^{\circ}\text{C}$  水浴中加热稳定透明的制剂样品。

随着样品温度升高，通常可观察到浑浊。持续加热，直至溶液浑浊达到最大，即溶在制剂中的聚合物组分从溶液中沉淀出。如果温度超过 90℃ 并且浑浊不明显，则将结果记为 CP>90℃。

接下来，通过将制剂样品从水浴中移出而使溶液缓慢冷却，同时温和搅拌样品（例如用温度计搅拌）并监测所悬浮聚合物材料的溶解。当达到浊点温度时，由于所沉淀或聚合物相的再混合或溶解，转变急剧增大。

制剂样品恢复透明时的温度记为该样品的浊点。对若干不同样品重复这种分析。计算这些样品的平均观测浊点，并将其记录为特定测试制剂的浊点。

表 1: 含通过惯常方法和峰化方法制得的  
乙氧基化烷基胺的草甘膦浓制剂的浊点

| K-草甘膦<br>wt % a.i. | 表面活性<br>剂 wt % | 表面活性剂<br>说明                          | 浊点 (°C)  |              |
|--------------------|----------------|--------------------------------------|----------|--------------|
|                    |                |                                      | 峰化<br>方法 | 对比 “R”<br>方法 |
| 54.8               | 10             | 椰油胺-5EO                              | 66 (“N”) | 58           |
| 54.6               | 10             | 椰油胺-6EO                              | 59 (“S”) | RT 分离*       |
| 54.6               | 10             | 椰油胺-2EO:牛油胺-10EO<br>= 35:65(wt/wt 比) | 44 (“S”) | RT 分离*       |
| 40.3               | 10             | 牛油胺-9EO                              | 75 (“N”) | 71           |
| 54.6               | 9              | 椰油胺-2EO:牛油胺-9EO =<br>35:65(wt/wt 比)  | 58 (“N”) | 52           |

RT-室温（在室温下表面活性剂不足够可溶而避免相分离）  
水用于平衡溶液至 100 %。

实施例 4: 使用 6 mol EO 制备乙氧基化椰油胺 (“N”方法)

阶段 1: 将经蒸馏的椰油胺 (520 g, 2.6 mol) 装入 1 加仑不锈钢压力容器，接着在 130℃和氮气吹洗下加热 30 分钟以将其水含量减小到低于 0.1 %。接着将氧化乙烯 (230 g, 5.23 mol) 经 40 分钟加入压力容器中，

同时温度保持在 150 – 160℃。在 30 分钟的蒸煮之后，对反应混合物取样并进行分析。其总胺值为 194 mg KOH/g，这表明 1 mol 椰油胺乙氧基化已消耗 2.00 mol 氧化乙烯。

阶段 2：接着将产物混合物冷却到 115℃。然后经 50 分钟向压力容器中加入氧化乙烯（320 g, 7.27 mol），同时温度保持在 115 – 125℃。在 60 分钟的蒸煮之后，用氮气吹洗反应混合物，接着取样分析。其总胺值为 138 mg KOH/g，这表明在该阶段 1 mol 椰油胺乙氧基化已消耗 2.7 mol 氧化乙烯。

阶段 3：向压力容器中加入氢氧化钾（2.50 g, 0.02 mol）。用氮气吹洗反应混合物，接着在 150℃和氮气吹洗下加热 30 分钟以将其水含量减小到低于 0.1%。

然后经 20 分钟向压力容器中加入氧化乙烯（150 g, 3.4 mol），同时温度保持在 150 – 160℃。在 30 分钟的蒸煮之后，用氮气吹洗反应混合物以除去痕量未反应的氧化乙烯，接着将其冷却到 50℃并出料。其 TAV 为 120 mg KOH/g，这表明每 mol 椰油胺乙氧基化已总共消耗 6.1 mol 氧化乙烯。最终产物的二噁烷含量（约 150 ppm）和 EGD 含量（约 2.5%）远远低于通过酸催化方法制得的其对应产物的二噁烷含量（约 5000 ppm）和 EGD 含量（约 7.5%）。

图 4 示出了所得乙氧基化产物(6NP)和其对应物的同系物分布(6RP)，其对应物通过用相同摩尔数(6)的氧化乙烯将椰油胺惯常氢氧化物催化乙氧基化制得并具有相同总胺值。就峰化度而言，6NP 为 60，6RP 为 49，这表明通过新方法制得的 6NP 产物具有乙氧基化峰值分布。

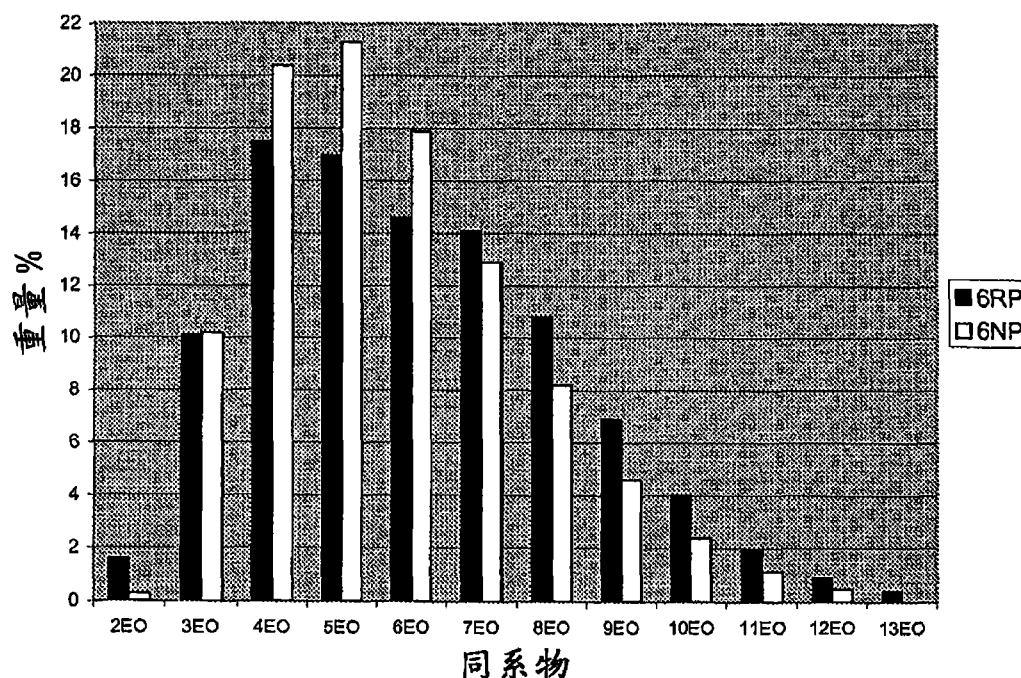


图 4: 通过惯常乙氧基化方法 (6RP) 和新乙氧基化方法 (6NP)

制得的 6 mol EO 椰油胺加合物的同系物分布。

就峰化度而言, 6NP 为 60, 6RP 为 49。

#### 实施例 5: 使用 8 mol 氧化乙烯通过“N”方法制备乙氧基化椰油胺

阶段 1: 将经蒸馏的椰油胺 (520 g, 2.6 mol) 装入 1 加仑不锈钢压力容器中, 接着在 130℃ 和氮气吹洗下加热 30 分钟以将其水含量减小到低于 0.1%。接着将氧化乙烯 (230 g, 5.23 mol) 经 40 分钟加入压力容器中, 同时温度保持在 150 - 160℃。在 30 分钟的蒸煮之后, 对反应混合物取样并进行分析。其总胺值为 194 mg KOH/g, 这表明 1 mol 椰油胺乙氧基化已消耗 2.00 mol 氧化乙烯。

阶段 2: 接着将产物混合物冷却到 115℃。然后经 75 分钟向压力容器中加入氧化乙烯 (460 g, 10.46 mol), 同时温度保持在 115 - 125℃。在 60 分钟的蒸煮之后, 用氮气吹洗反应混合物, 接着取样分析。其总胺值为 122 mg KOH/g, 这表明在该阶段 1 mol 椰油胺乙氧基化已消耗 3.9 mol 氧化乙烯。

阶段 3: 向压力容器中加入氢氧化钾 (3.0 g, 0.025 mol)。用氮气吹

洗反应混合物，接着在 150℃ 和氮气吹洗下加热 30 分钟以将其水含量减小到低于 0.1%。然后经 20 分钟向压力容器中加入氧化乙烯(465 g, 6.02 mol)，同时温度保持在 150 - 160℃。在 30 分钟的蒸煮之后，用氮气吹洗反应混合物以除去痕量未反应的氧化乙烯，接着将其冷却到 50℃ 并释出。其 TAV 为 101 mg KOH/g，这表明每 mol 椰油胺乙氧基化已消耗总共 8.08 mol 氧化乙烯。最终产物的二噁烷含量（约 200 ppm）和 EGD 含量（约 2.7%）远远低于通过酸催化方法导致的二噁烷含量（约 8000 ppm）和 EGD 含量（约 9.0%）。

图 5 示出了所得乙氧基化产物（8NP）和其对应物（8RP）的同系物分布，其对应物通过用相同摩尔数（8）的氧化乙烯将椰油胺惯常氢氧化物催化乙氧基化制得。就峰化度而言，8NP 为 51，8RP 为 42，这表明通过新方法制得的 8NP 产物具有乙氧基化峰值分布。

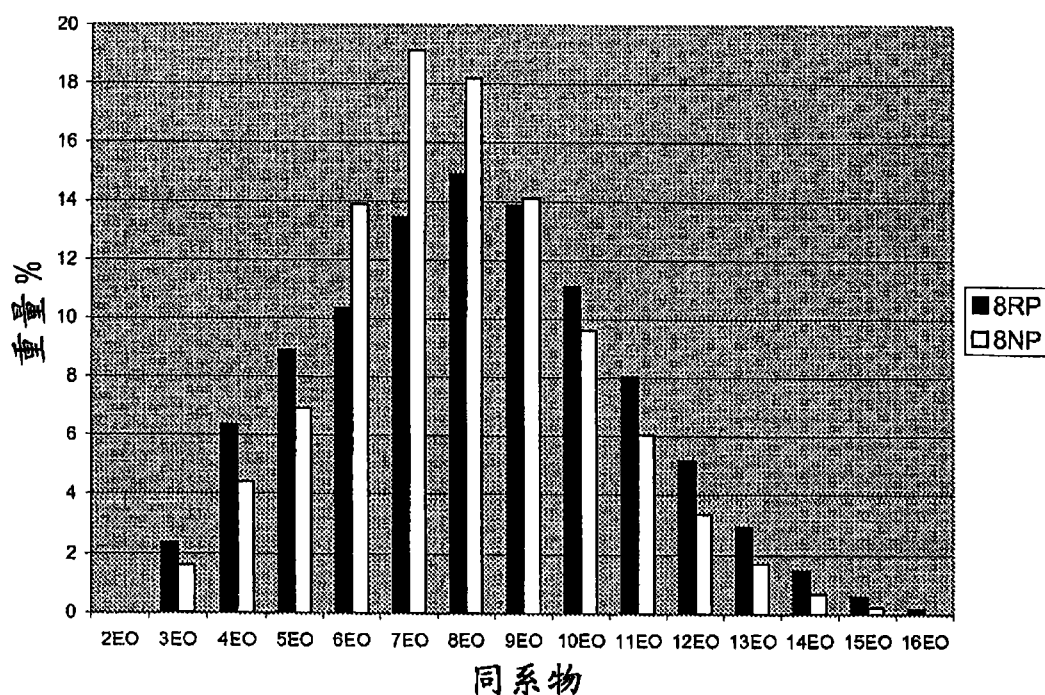


图 5: 通过惯常乙氧基化方法（8RP）和新乙氧基化方法（8NP）制得的 8 mol EO 椰油胺加合物的同系物分布。

就峰化度而言，8NP 为 51，8RP 为 42。

实施例 6: 使用 9 mol 氧化乙烯制备乙氧基化椰油胺

在该实施例中，省略阶段 1 乙氧基化（椰油胺与 2 mol 氧化乙烯的非催化反应）。而是使用总胺值为 195 mg KOH/g 的市售 Ethomeen C/12 作为原料。

阶段 2：将含少于 0.1 % 水的 Ethomeen C/12（700 g, 2.43 mol）装入 1 加仑不锈钢压力容器中，氮气吹洗，接着加热到 115°C。然后经 75 分钟向压力容器中加入氧化乙烯（450 g, 10.22 mol），同时温度保持在 115 - 125°C。在 60 分钟的蒸煮之后，用氮气吹洗反应混合物，接着取样分析。其总胺值为 120 mg KOH/g，这表明在该阶段 1 mol 椰油胺乙氧基化已消耗 4.1 mol 氧化乙烯。

阶段 3：向压力容器中加入氢氧化钾（3.7 g, 0.03 mol）。用氮气吹洗反应混合物，接着在 150°C 和氮气吹洗下加热 30 分钟以将其水含量减小到低于 0.1 %。然后经 20 分钟向压力容器中加入氧化乙烯（330 g, 7.50 mol），同时温度保持在 140 - 150°C。在 30 分钟的蒸煮之后，用氮气吹洗反应混合物以除去痕量未反应的氧化乙烯，接着将其冷却到 50°C 并出料。其 TAV 为 93 mg KOH/g，这表明在该制备过程中每 mol 椰油胺乙氧基化已消耗总共 9.2 mol 氧化乙烯。最终产物的二噁烷含量（约 200 ppm）和 EGD 含量（约 3.0 %）远远低于通过酸催化方法制得的其对应物的二噁烷含量（约 12000 ppm）和 EGD 含量（约 11.0 %）。

图 6 示出了所得乙氧基化产物（9NP）和其对应物（9RP）的同系物分布，其对应物通过用相同摩尔数（9）的氧化乙烯将椰油胺惯常氢氧化物催化乙氧基化制得。就峰化度而言，9NP 为 50，9RP 为 43，这表明通过新方法制得的 9NP 产物具有乙氧基化峰值分布。

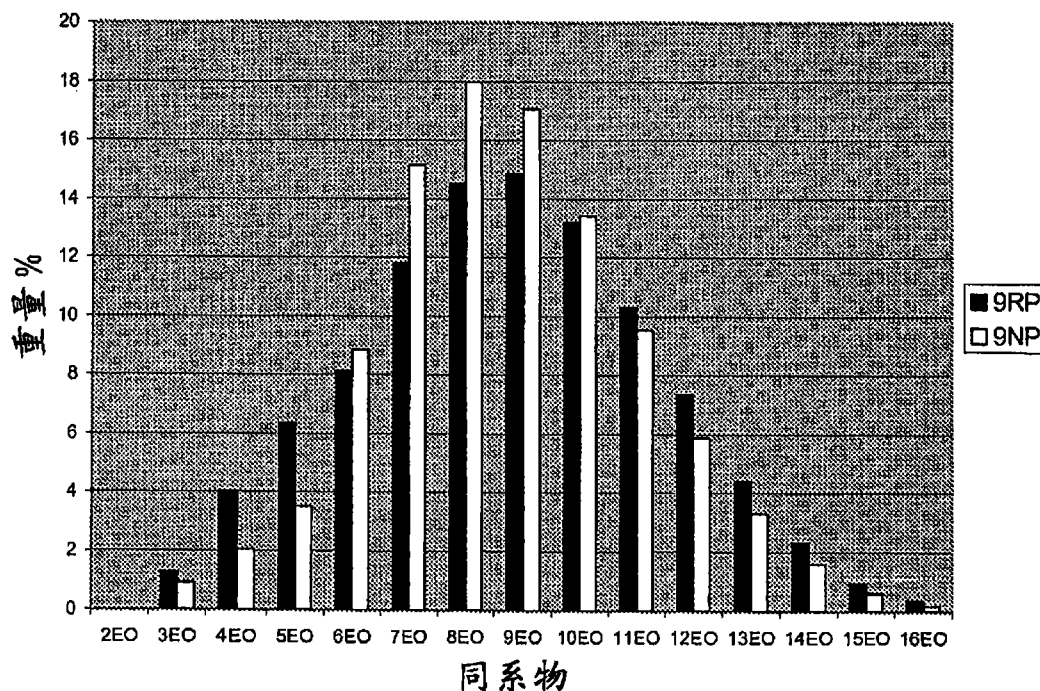


图 6: 通过惯常乙氧基化方法 (9RP) 和新乙氧基化方法 (9NP)

制得的 9 mol EO 椰油胺加合物的同系物分布。

就峰化度而言, 9NP 为 50, 9RP 为 43。

#### 实施例 7: 较高 EO 加合物的减少对草甘膦制剂的浊点的影响

将 0.2 % PEG-600(~13.6 EO)加入 62 % K-草甘膦溶液中, 得到浑浊产物。但是, 将~25%二甘醇 (2EO) 加入相同的 K-草甘膦溶液中, 得到清澈的溶液。这表明在浓草甘膦溶液中, 较高 EO 加合物对浊点的不利影响比较低 EO 加合物远远更强。因此, 即使是稍稍降低较高 EO 加合物的浓度, 也会显著改进草甘膦制剂的浊点。这已在实施例 3 中得到证实。

#### 实施例 8: 通过“R”乙氧基化方法和本发明“N”乙氧基化方法制得的 9 mol EO 牛油胺加合物的同系物分布

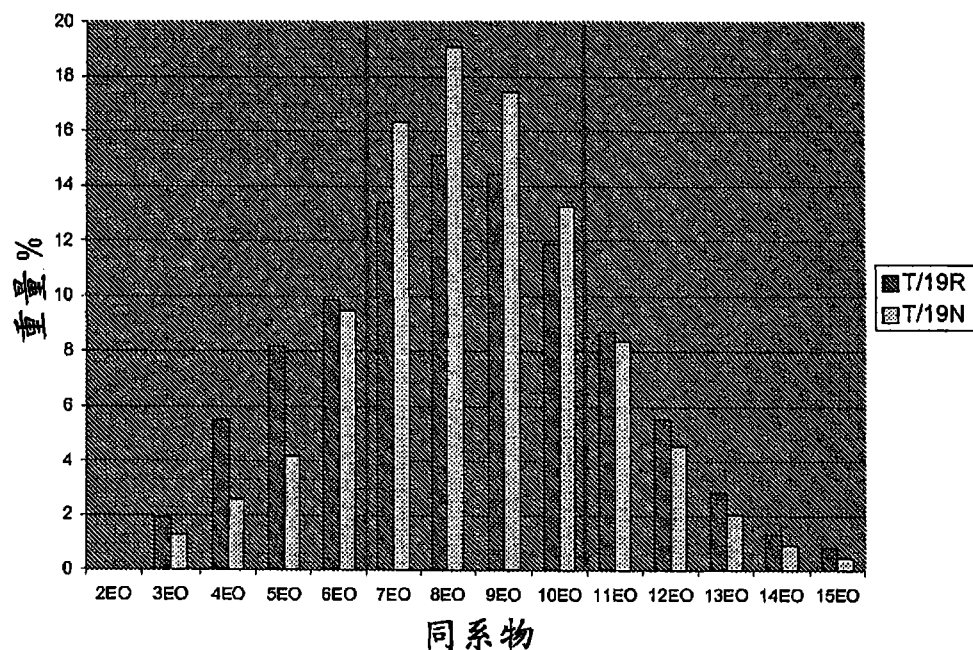


图 7: 通过惯常乙氧基化方法 (9R) 和新“N”乙氧基化方法 (9N) 制得的 9 mol EO 牛油胺加合物的同系物分布。  
就峰化度而言, T/19N 为 53, T/19R 为 43。

采用实施例 6 概括的非常类似方法制备产物 T/19N。一般的条件也已经列在表 A 中。就最终总胺值而言, T/19N 为 1.50, T/19R 为 1.51。

在下面实施例 9-13 中, 组合物使用表 2 所列的各种表面活性剂。

表 2

| 编号  | 生产商        | 商品名                | 说明       | E0/分子<br>(理论值) | E0/分子<br>(测量值) |
|-----|------------|--------------------|----------|----------------|----------------|
| S1  | Akzo-Nobel | Witcamine 302S     | 二乙氧基化椰油胺 | 2              | 2.04           |
| S2  | Akzo-Nobel | Witcamine TAM-105S | 乙氧基化牛油胺  | 10             | 7.85           |
| S3  | Akzo-Nobel | Witcamine TAM-105S | 乙氧基化牛油胺  | 10             | 8.38           |
| S4  | Akzo-Nobel | Witcamine TAM-105S | 乙氧基化牛油胺  | 10             | 8.23           |
| S5  | Akzo-Nobel | Witcamine TAM-105S | 乙氧基化牛油胺  | 10             | 8.06           |
| S6  | Akzo-Nobel | Witcamine TAM-80S  | 乙氧基化牛油胺  | 8              | 6.86           |
| S7  | Akzo-Nobel | Witcamine TAM-60S  | 乙氧基化牛油胺  | 6              | 5.70           |
| S8  | Akzo-Nobel | Witcamine TAM-105S | 乙氧基化牛油胺  | 10             | 8.84           |
| S9  | Akzo-Nobel | Witcamine TAM-105S | 乙氧基化牛油胺  | 10             | 8.05           |
| S10 | Akzo-Nobel | Witcamine TAM-105S | 乙氧基化牛油胺  | 10             | 8.74           |
| S11 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20S     | 乙氧基化牛油胺  | 10             | 7.95           |
| S13 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20S     | 乙氧基化牛油胺  | 8              | 7.88           |
| S14 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20S     | 乙氧基化牛油胺  | 9              | 8.84           |
| S15 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20S     | 乙氧基化牛油胺  | 10             | 9.83           |
| S16 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20S     | 乙氧基化牛油胺  | 9              | 8.56           |
| S17 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20S     | 乙氧基化牛油胺  | 8              | 8.03           |
| S18 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20S     | 乙氧基化牛油胺  | 10             | 9.90           |
| S19 | Akzo-Nobel | Witcamine TAM-105  | 乙氧基化牛油胺  | 10             | 10.32          |
| S20 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20S     | 乙氧基化牛油胺  | 9              | 9.03           |

| 编号  | 生产商        | 商品名                                    | 说明                | E0/分子<br>(理论值) | E0/分子<br>(测量值) |
|-----|------------|----------------------------------------|-------------------|----------------|----------------|
| S21 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20S                         | 乙氧基化牛油胺           | 9              | 8.61           |
| S22 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20S                         | 乙氧基化牛油胺           | 8              | 8.01           |
| S24 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                         | 乙氧基化牛油胺           | 9              | 8.92           |
| S26 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20S                         | 乙氧基化牛油胺           | 10             | 9.94           |
| S27 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N PP                      | 乙氧基化牛油胺           | 9              | 8.52           |
| S28 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20N                         | 乙氧基化牛油胺           | 10             | 9.36           |
| S29 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19R                         | 乙氧基化牛油胺           | 9              | 9.06           |
| S30 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                         | 乙氧基化牛油胺           | 9              | 9.05           |
| S31 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                         | 乙氧基化牛油胺           | 9.2            | 9.31           |
| S32 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                         | 乙氧基化牛油胺           | 9              | 9.00           |
| S33 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                         | 乙氧基化牛油胺           | 9.2            | 9.22           |
| S34 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                         | 乙氧基化牛油胺           | 9.2            | 9.22           |
| S35 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20N                         | 乙氧基化牛油胺           | 10             | 9.66           |
| S37 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/20S                         | 乙氧基化牛油胺           | 8              | 8.09           |
| S40 | Akzo-Nobel | T/19N-T/20N Blend<br>Witcamine Tam 105 | 乙氧基化牛油胺           | na             | 10.00          |
| S41 | Akzo-Nobel | NR                                     | 乙氧基化牛油胺           | 10             | 9.70           |
| S42 |            | alkoxylated<br>etheramine (5EO)        | 乙氧基化醚胺            | 5              | nm             |
| S43 |            | alkoxylated<br>etheramine (4EO)        | 乙氧基化醚胺            | 4              | nm             |
| S44 | Akzo-Nobel | Tam 105S/<br>Witcamine 302<br>(90/10)  | 乙氧基化椰油/<br>牛油胺混合物 | nm             | nm             |
| S45 | Akzo-Nobel | Tam 105R/<br>Witcamine 302<br>(90/10)  | 乙氧基化椰油/<br>牛油胺混合物 | nm             | nm             |
| S46 | Akzo-Nobel | Tam 105S/<br>Witcamine 302<br>(70/30)  | 乙氧基化椰油/<br>牛油胺混合物 | nm             | nm             |
| S47 | Akzo-Nobel | Tam 105S/                              | 乙氧基化椰油/<br>牛油胺混合物 | nm             | nm             |

| 编号  | 生产商        | 商品名                                   | 说明                 | E0/ 分子<br>(理论值) | E0/ 分子<br>(测量值) |
|-----|------------|---------------------------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
|     |            | Witcamine 302<br>(60/40)              | 牛油胺共混物             |                 |                 |
| S48 | Akzo-Nobel | Tam 105S/<br>Witcamine 302<br>(50/50) | 乙氧基化椰油 /<br>牛油胺共混物 | nm              | nm              |
| S49 | Akzo-Nobel | Tam 105R/ Tam<br>105S (60/40)         | 乙氧基化牛油胺共混物         | 10              | nm              |
| S50 | Akzo Nobel | Ethoquad C12                          | 季铵化合物              | 2               | nm              |
| S51 | Akzo-Nobel |                                       | 乙氧基化椰油 / 牛油胺共混物    | nm              | nm              |
| S52 | Akzo-Nobel |                                       | 乙氧基化椰油 / 牛油胺共混物    | nm              | nm              |
| S53 | Akzo-Nobel | Ethomeen S12                          | 乙氧基化大豆胺            | 2               | nm              |
| S54 | Akzo-Nobel | Ethomeen T12                          | 乙氧基化牛油胺            | 2               | nm              |
| S55 | Akzo-Nobel |                                       | 乙氧基化椰油 / 牛油胺共混物    | nm              | nm              |
| S56 | Akzo-Nobel |                                       | 乙氧基化椰油 / 牛油胺共混物    | nm              | nm              |
| S57 | Akzo-Nobel | Ethomeen C/12                         | 乙氧基化椰油胺            | 2               |                 |
| S58 | Akzo-Nobel | TAM 105                               | 乙氧基化牛油胺            | 10.5            | 10.5            |
| S59 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                        | 乙氧基化牛油胺            | 8.5             | 8.56            |
| S60 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                        | 乙氧基化牛油胺            | 9               | 9.00            |
| S61 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                        | 乙氧基化牛油胺            | 9.5             | 9.37            |
| S62 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                        | 乙氧基化牛油胺            | 10              | 9.82            |
| S63 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                        | 乙氧基化牛油胺            | 8.5             | 8.56            |
| S64 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                        | 乙氧基化牛油胺            | 9               | 8.96            |
| S64 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                        | 乙氧基化牛油胺            | 9.5             | 9.34            |
| S64 | Akzo-Nobel | Ethomeen T/19N                        | 乙氧基化牛油胺            | 10              | 9.65            |

在下面实施例 9 - 13 中，组合物使用表 3 所列的各种其它组分。

**表 3**

| 组分  | 生产商        |                                   |            |
|-----|------------|-----------------------------------|------------|
| C1  | Cognis     | Agnique DF 6889                   | 硅氧烷消泡剂     |
| C2  | ADM        | Citrosol 502                      | 柠檬酸，50%    |
| C3  | Akzo-Nobel | 甘油                                | 甘油         |
| C4  |            | 葡萄糖 δ 内酯                          | 葡萄糖（干）     |
| C5  |            | 草酸                                | 草酸         |
| C6  |            | 山梨糖醇                              | 山梨糖醇       |
| C7  |            | TEG                               | 三甘醇        |
| C8  |            | PG                                | 丙二醇        |
| C9  |            | 尿素                                | 尿素         |
| C10 |            | DEG                               | 二甘醇        |
| C11 |            | 葡萄糖（液）                            | 葡萄糖（50%溶液） |
| C12 | Avocado    | IPA                               | 异丙胺        |
| C13 | VWR        | KOH (45%)                         | 氢氧化钾（45%）  |
| C14 | JT Baker   | NH <sub>3</sub> OH (30%)          | 含水氢氧化铵     |
| C15 | JT Baker   | 亚硫酸钠                              | 亚硫酸钠       |
| C16 | JT Baker   | TEA                               | 三乙醇胺       |
| C17 | Sigma      | Fe 柠檬酸盐                           | 柠檬酸铁       |
| C18 | Chemiron   | FeSO <sub>4</sub> /柠檬酸共混物，4.5% Fe | 铁掺杂剂溶液     |
| C19 |            | 硫酸铁溶液，12% Fe                      | 硫酸铁溶液      |

实施例 9: 该实施例说明各种表面活性剂的峰值分布数据, 包括根据本文详述的“R”、“N”和“S”方法制得的那些。

表 4

| 样品编号 | 平均 E0<br>校准 |       |       |      |                  |        |
|------|-------------|-------|-------|------|------------------|--------|
|      | Rep1        | Rep2  | 平均 E0 | ± 范围 | N <sub>o</sub>   | k      |
| S58  |             |       |       |      | 8.7447<br>6.8294 | 8<br>6 |
| S57  |             |       |       |      | 0.0166           | 0      |
| S1   | 2.04        | 2.04  | 2.04  | 0.00 | 0.1898           | 0      |
| S2   | 7.86        | 7.84  | 7.85  | 0.01 | 7.7451           | 7      |
| S3   | 8.37        | 8.38  | 8.38  | 0.01 | 7.9638           | 7      |
| S4   | 8.24        | 8.22  | 8.23  | 0.01 | 7.9028           | 7      |
| S5   | 8.10        | 8.03  | 8.06  | 0.04 | 7.8351           | 7      |
| S6   | 6.89        | 6.83  | 6.86  | 0.03 | 7.2128           | 7      |
| S7   | 5.68        | 5.72  | 5.70  | 0.02 | 6.5054           | 6      |
| S8   | 8.83        | 8.85  | 8.84  | 0.01 | 8.1458           | 8      |
| S9   | 8.05        | 8.05  | 8.05  | 0.00 | 7.8342           | 7      |
| S10  | 8.73        | 8.76  | 8.74  | 0.02 | 8.1093           | 8      |
| S11  | 7.95        | 7.96  | 7.95  | 0.01 | 7.7845           | 7      |
| S58  |             |       |       |      | 8.7890           | 8      |
| S13  | 7.89        | 7.87  | 7.88  | 0.01 | 7.7408           | 7      |
| S14  | 8.82        | 8.86  | 8.84  | 0.02 | 8.1733           | 8      |
| S15  | 9.84        | 9.82  | 9.83  | 0.01 | 8.5591           | 8      |
| S16  | 8.55        | 8.56  | 8.56  | 0.00 | 8.0538           | 8      |
| S17  | 8.01        | 8.05  | 8.03  | 0.02 | 7.8155           | 7      |
| S18  | 9.91        | 9.90  | 9.90  | 0.01 | 8.6011           | 8      |
| S19  | 10.35       | 10.29 | 10.32 | 0.03 | 8.6791           | 8      |
| S20  | 9.00        | 9.05  | 9.03  | 0.03 | 8.2604           | 8      |
| S21  | 8.62        | 8.60  | 8.61  | 0.01 | 8.0760           | 8      |
| S22  | 8.03        | 8.00  | 8.01  | 0.02 | 7.8131           | 7      |
| S1   | 2.05        | 2.06  | 2.05  | 0.00 | 0.1689           | 0      |
| S24  | 8.93        | 8.91  | 8.92  | 0.01 | 8.2193           | 8      |
| S58  |             |       |       |      | 8.7645           | 8      |
| S26  | 9.95        | 9.93  | 9.94  | 0.01 | 8.6230           | 8      |
| S27  | 8.50        | 8.54  | 8.52  | 0.02 | 8.0685           | 8      |
| S28  | 9.35        | 9.36  | 9.36  | 0.01 | 8.4107           | 8      |
| S29  | 9.06        | 9.05  | 9.06  | 0.01 | 8.1992           | 8      |
| S30  | 9.04        | 9.07  | 9.05  | 0.02 | 8.2750           | 8      |
| S31  | 9.33        | 9.29  | 9.31  | 0.02 | 8.3772           | 8      |
| S32  | 8.98        | 9.02  | 9.00  | 0.02 | 8.2333           | 8      |
| S33  | 9.22        | 9.22  | 9.22  | 0.00 | 8.3398           | 8      |
| S34  | 9.22        | 9.22  | 9.22  | 0.00 | 8.3422           | 8      |
| S35  | 9.68        | 9.63  | 9.66  | 0.02 | 8.5081           | 8      |

| 样品编号 | 平均 E0<br>校准 |       |       |      |                |   |
|------|-------------|-------|-------|------|----------------|---|
|      | Rep1        | Rep2  | 平均 E0 | ± 范围 | N <sub>o</sub> | k |
| S51  | 10.49       | 10.59 | 10.54 | 0.05 | 7.3126         | 7 |
| S37  | 8.09        | 8.10  | 8.09  | 0.00 | 7.8660         | 7 |
| S58  | 10.59       | 10.59 | 10.59 | 0.00 | 8.8236         | 8 |
| S58  | 10.00       | 9.96  | 9.98  | 0.02 | 8.6171         | 8 |
| S58  |             |       |       |      | 8.8165         | 8 |

表 5

| 样品编号 | 左端浓度   |        |        | 拖尾指数   |        |        | 调节参数    |        |        |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
|      | alpha1 | alpha2 | alpha3 | beta1  | beta2  | beta3  | alpha23 | beta12 | beta23 |
| S58  | 0.0559 | 0.1279 | 0.2451 | 0.8216 | 0.7495 | 0.6323 | 0.2152  | 0.7679 | 0.6622 |
| S57  | 0.0709 | 0.1370 | 0.2339 | 0.6393 | 0.5732 | 0.4763 | 0.2173  | 0.5845 | 0.4929 |
| S1   | 0.0055 | 0.0055 | 0.0055 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0055  | 0.0000 | 0.0000 |
| S2   | 0.0633 | 0.0633 | 0.0633 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0633  | 0.0000 | 0.0000 |
| S3   | 0.3919 | 0.5593 | 0.7182 | 0.6512 | 0.4839 | 0.3249 | 0.6777  | 0.5265 | 0.3654 |
| S4   | 0.3183 | 0.4656 | 0.6162 | 0.6902 | 0.5428 | 0.3922 | 0.6108  | 0.5481 | 0.3976 |
| S5   | 0.3395 | 0.4893 | 0.6429 | 0.6787 | 0.5289 | 0.3754 | 0.6279  | 0.5435 | 0.3903 |
| S6   | 0.3649 | 0.5200 | 0.6739 | 0.6651 | 0.5100 | 0.3561 | 0.6485  | 0.5355 | 0.3814 |
| S7   | 0.6472 | 0.7912 | 0.9166 | 0.4769 | 0.3330 | 0.2075 | 0.8179  | 0.4463 | 0.3063 |
| S8   | 0.9184 | 1.0364 | 1.1125 | 0.2895 | 0.1714 | 0.0953 | 1.0748  | 0.2298 | 0.1330 |
| S9   | 0.2721 | 0.3998 | 0.5392 | 0.7096 | 0.5819 | 0.4426 | 0.4201  | 0.6910 | 0.5616 |
| S10  | 0.3630 | 0.5253 | 0.6790 | 0.6682 | 0.5059 | 0.3523 | 0.6535  | 0.5328 | 0.3778 |
| S11  | 0.2803 | 0.4141 | 0.5517 | 0.7067 | 0.5729 | 0.4353 | 0.4291  | 0.6921 | 0.5579 |
| S58  | 0.3820 | 0.5433 | 0.6940 | 0.6557 | 0.4944 | 0.3437 | 0.6615  | 0.5291 | 0.3761 |
| S13  | 0.0557 | 0.1180 | 0.2231 | 0.8105 | 0.7482 | 0.6431 | 0.2009  | 0.7613 | 0.6653 |
| S14  | 0.3712 | 0.5486 | 0.7198 | 0.6691 | 0.4917 | 0.3205 | 0.6755  | 0.5377 | 0.3649 |
| S15  | 0.2031 | 0.3486 | 0.5191 | 0.7691 | 0.6236 | 0.4531 | 0.3782  | 0.7439 | 0.5941 |
| S16  | 0.0985 | 0.1932 | 0.3318 | 0.8110 | 0.7163 | 0.5777 | 0.2707  | 0.7581 | 0.6388 |
| S17  | 0.2386 | 0.3961 | 0.5757 | 0.7515 | 0.5940 | 0.4144 | 0.4058  | 0.7431 | 0.5843 |
| S18  | 0.3286 | 0.5089 | 0.6873 | 0.6995 | 0.5191 | 0.3407 | 0.6544  | 0.5524 | 0.3736 |
| S19  | 0.0847 | 0.1707 | 0.3041 | 0.8196 | 0.7335 | 0.6002 | 0.2509  | 0.7679 | 0.6534 |
| S20  | 0.0833 | 0.1465 | 0.2529 | 0.7908 | 0.7276 | 0.6212 | 0.2187  | 0.7479 | 0.6553 |
| S21  | 0.1754 | 0.3100 | 0.4786 | 0.7845 | 0.6500 | 0.4813 | 0.3539  | 0.7495 | 0.6061 |
| S22  | 0.2283 | 0.3863 | 0.5627 | 0.7574 | 0.5995 | 0.4231 | 0.3997  | 0.7454 | 0.5861 |
| S1   | 0.3369 | 0.5143 | 0.6931 | 0.6938 | 0.5163 | 0.3375 | 0.6597  | 0.5495 | 0.3709 |
| S1   | 0.0323 | 0.0395 | 0.0395 | 0.0072 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0395  | 0.0059 | 0.0000 |

| 样品编号 | 左端浓度   |        |        | 拖尾指数   |        |        | 调节参数    |        |        |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
|      | alpha1 | alpha2 | alpha3 | beta1  | beta2  | beta3  | alpha23 | beta12 | beta23 |
| S24  | 0.1739 | 0.3195 | 0.4895 | 0.7900 | 0.6443 | 0.4744 | 0.3568  | 0.7580 | 0.6071 |
| S58  | 0.0588 | 0.1170 | 0.2180 | 0.8038 | 0.7456 | 0.6446 | 0.1942  | 0.7593 | 0.6684 |
| S26  | 0.0849 | 0.1738 | 0.3065 | 0.8197 | 0.7308 | 0.5981 | 0.2564  | 0.7643 | 0.6482 |
| S27  | 0.2206 | 0.3702 | 0.5663 | 0.7717 | 0.6221 | 0.4261 | 0.3836  | 0.7615 | 0.6087 |
| S28  | 0.1241 | 0.2317 | 0.3943 | 0.8142 | 0.7066 | 0.5440 | 0.2985  | 0.7700 | 0.6398 |
| S29  | 0.2524 | 0.3597 | 0.4807 | 0.7135 | 0.6062 | 0.4852 | 0.3838  | 0.6921 | 0.5821 |
| S30  | 0.1703 | 0.3025 | 0.4680 | 0.7885 | 0.6563 | 0.4908 | 0.3480  | 0.7522 | 0.6108 |
| S31  | 0.1422 | 0.2653 | 0.4243 | 0.7996 | 0.6766 | 0.5175 | 0.3253  | 0.7532 | 0.6166 |
| S32  | 0.1806 | 0.3078 | 0.4657 | 0.7783 | 0.6510 | 0.4932 | 0.3446  | 0.7486 | 0.6142 |
| S33  | 0.1528 | 0.2781 | 0.4369 | 0.7949 | 0.6696 | 0.5108 | 0.3320  | 0.7523 | 0.6157 |
| S34  | 0.1504 | 0.2719 | 0.4331 | 0.7975 | 0.6760 | 0.5148 | 0.3271  | 0.7559 | 0.6209 |
| S35  | 0.1148 | 0.2137 | 0.3594 | 0.8075 | 0.7086 | 0.5629 | 0.2877  | 0.7572 | 0.6346 |
| S51  | 0.0430 | 0.0943 | 0.1800 | 0.6782 | 0.6269 | 0.5412 | 0.1211  | 0.6621 | 0.6001 |
| S37  | 0.3045 | 0.4870 | 0.6675 | 0.7171 | 0.5347 | 0.3541 | 0.6433  | 0.5591 | 0.3783 |
| S58  | 0.0574 | 0.1181 | 0.2157 | 0.8089 | 0.7482 | 0.6506 | 0.1984  | 0.7589 | 0.6678 |
| S58  | 0.0898 | 0.1722 | 0.3020 | 0.8107 | 0.7283 | 0.5984 | 0.2523  | 0.7599 | 0.6482 |
| S58  | 0.0521 | 0.1146 | 0.2144 | 0.8091 | 0.7466 | 0.6468 | 0.1961  | 0.7581 | 0.6651 |

表 6

|     | 峰化指示参数           |                  | 倾斜比              |                    |                    |
|-----|------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|
|     | sigma3           | PI               | alpha2<br>/beta1 | alpha23<br>/beta12 | alpha23<br>/beta23 |
| S58 | 0.3362<br>0.2713 | 0.7030<br>0.5013 | 0.1557<br>0.2142 | 0.2803<br>0.3718   | 0.3250<br>0.4410   |
| S57 | 0.0000           | 0.0000           |                  |                    |                    |
| S1  | 0.0000           | 0.0000           |                  |                    |                    |
| S2  | 0.4531           | 0.8916           | 0.8588           | 1.2871             | 1.8545             |
| S3  | 0.4303           | 0.8587           | 0.6747           | 1.1143             | 1.5360             |
| S4  | 0.4389           | 0.8725           | 0.7210           | 1.1554             | 1.6089             |
| S5  | 0.4404           | 0.8716           | 0.7818           | 1.2109             | 1.7001             |
| S6  | 0.3538           | 0.6719           | 1.6589           | 1.8327             | 2.6706             |
| S7  | 0.2382           | 0.4296           | 3.5802           | 4.6769             | 8.0825             |
| S8  | 0.3999           | 0.8072           | 0.5634           | 0.6080             | 0.7481             |
| S9  | 0.4489           | 0.8884           | 0.7861           | 1.2264             | 1.7298             |
| S10 | 0.4057           | 0.8169           | 0.5859           | 0.6200             | 0.7692             |
| S11 | 0.4460           | 0.8800           | 0.8286           | 1.2502             | 1.7588             |
| S58 | 0.2989           | 0.6265           | 0.1456           | 0.2639             | 0.3020             |
| S13 | 0.4804           | 0.9450           | 0.8199           | 1.2563             | 1.8513             |
| S14 | 0.4717           | 0.9535           | 0.4533           | 0.5083             | 0.6365             |
| S15 | 0.3843           | 0.7950           | 0.2382           | 0.3571             | 0.4238             |
| S16 | 0.4903           | 0.9840           | 0.5271           | 0.5461             | 0.6945             |
| S17 | 0.4951           | 0.9787           | 0.7276           | 1.1847             | 1.7515             |
| S18 | 0.3769           | 0.7815           | 0.2083           | 0.3267             | 0.3840             |
| S19 | 0.2984           | 0.6216           | 0.1852           | 0.2925             | 0.3338             |
| S20 | 0.4608           | 0.9366           | 0.3951           | 0.4721             | 0.5839             |
| S21 | 0.4869           | 0.9784           | 0.5100           | 0.5362             | 0.6819             |
| S22 | 0.4903           | 0.9690           | 0.7413           | 1.2006             | 1.7785             |
| S1  | 0.0072           | 0.0021           | 5.5139           | 6.6347             |                    |
| S24 | 0.4760           | 0.9650           | 0.4045           | 0.4707             | 0.5877             |
| S58 | 0.2881           | 0.6031           | 0.1455           | 0.2558             | 0.2906             |
| S26 | 0.3723           | 0.7731           | 0.2120           | 0.3355             | 0.3957             |
| S27 | 0.5160           | 1.0364           | 0.4797           | 0.5038             | 0.6302             |
| S28 | 0.4425           | 0.9074           | 0.2846           | 0.3876             | 0.4665             |
| S29 | 0.3570           | 0.7229           | 0.5041           | 0.5545             | 0.6593             |
| S30 | 0.4580           | 0.9316           | 0.3837           | 0.4627             | 0.5698             |
| S31 | 0.4384           | 0.8972           | 0.3317           | 0.4318             | 0.5275             |
| S32 | 0.4475           | 0.9079           | 0.3955           | 0.4604             | 0.5611             |
| S33 | 0.4441           | 0.9068           | 0.3498           | 0.4414             | 0.5393             |
| S34 | 0.4486           | 0.9162           | 0.3409           | 0.4326             | 0.5268             |
| S35 | 0.4005           | 0.8261           | 0.2647           | 0.3800             | 0.4534             |
| S51 | 0.2508           | 0.4796           | 0.1391           | 0.1829             | 0.2018             |
| S37 | 0.5072           | 1.0058           | 0.6791           | 1.1507             | 1.7007             |
| S58 | 0.2904           | 0.6099           | 0.1460           | 0.2615             | 0.2972             |
| S58 | 0.3634           | 0.7543           | 0.2124           | 0.3321             | 0.3893             |
| S58 | 0.2885           | 0.6057           | 0.1416           | 0.2586             | 0.2948             |

表 7

|     | 平均 E0 | 峰化指示参数 |                |   |        | 倾斜比    |                  |                    |                    |
|-----|-------|--------|----------------|---|--------|--------|------------------|--------------------|--------------------|
|     |       | ± 范围   | N <sub>0</sub> | k | sigma3 | PI     | alpha2<br>/beta1 | alpha23<br>/beta12 | alpha23<br>/beta23 |
| S58 |       |        | 8.7447         | 8 | 0.3362 | 0.7030 | 0.1557           | 0.2803             | 0.3250             |
|     |       |        | 6.8294         | 6 | 0.2713 | 0.5013 | 0.2142           | 0.3718             | 0.4410             |
| S57 |       |        | 0.0166         | 0 | 0.0000 | 0.0000 |                  |                    |                    |
| S1  | 2.04  | 0.00   | 0.1898         | 0 | 0.0000 | 0.0000 |                  |                    |                    |
| S2  | 7.85  | 0.01   | 7.7451         | 7 | 0.4531 | 0.8916 | 0.8588           | 1.2871             | 1.8545             |
| S3  | 8.38  | 0.01   | 7.9638         | 7 | 0.4303 | 0.8587 | 0.6747           | 1.1143             | 1.5360             |
| S4  | 8.23  | 0.01   | 7.9028         | 7 | 0.4389 | 0.8725 | 0.7210           | 1.1554             | 1.6089             |
| S5  | 8.06  | 0.04   | 7.8351         | 7 | 0.4404 | 0.8716 | 0.7818           | 1.2109             | 1.7001             |
| S6  | 6.86  | 0.03   | 7.2128         | 7 | 0.3538 | 0.6719 | 1.6589           | 1.8327             | 2.6706             |
| S7  | 5.70  | 0.02   | 6.5054         | 6 | 0.2382 | 0.4296 | 3.5802           | 4.6769             | 8.0825             |
| S8  | 8.84  | 0.01   | 8.1458         | 8 | 0.3999 | 0.8072 | 0.5634           | 0.6080             | 0.7481             |
| S9  | 8.05  | 0.00   | 7.8342         | 7 | 0.4489 | 0.8884 | 0.7861           | 1.2264             | 1.7298             |
| S10 | 8.74  | 0.02   | 8.1093         | 8 | 0.4057 | 0.8169 | 0.5859           | 0.6200             | 0.7692             |
| S11 | 7.95  | 0.01   | 7.7845         | 7 | 0.4460 | 0.8800 | 0.8286           | 1.2502             | 1.7588             |
| S58 |       |        | 8.7890         | 8 | 0.2989 | 0.6265 | 0.1456           | 0.2639             | 0.3020             |
| S13 | 7.88  | 0.01   | 7.7408         | 7 | 0.4804 | 0.9450 | 0.8199           | 1.2563             | 1.8513             |
| S14 | 8.84  | 0.02   | 8.1733         | 8 | 0.4717 | 0.9535 | 0.4533           | 0.5083             | 0.6365             |
| S15 | 9.83  | 0.01   | 8.5591         | 8 | 0.3843 | 0.7950 | 0.2382           | 0.3571             | 0.4238             |
| S16 | 8.56  | 0.00   | 8.0538         | 8 | 0.4903 | 0.9840 | 0.5271           | 0.5461             | 0.6945             |
| S17 | 8.03  | 0.02   | 7.8155         | 7 | 0.4951 | 0.9787 | 0.7276           | 1.1847             | 1.7515             |
| S18 | 9.90  | 0.01   | 8.6011         | 8 | 0.3769 | 0.7815 | 0.2083           | 0.3267             | 0.3840             |
| S19 | 10.32 | 0.03   | 8.6791         | 8 | 0.2984 | 0.6216 | 0.1852           | 0.2925             | 0.3338             |
| S20 | 9.03  | 0.03   | 8.2604         | 8 | 0.4608 | 0.9366 | 0.3951           | 0.4721             | 0.5839             |
| S21 | 8.61  | 0.01   | 8.0760         | 8 | 0.4869 | 0.9784 | 0.5100           | 0.5362             | 0.6819             |
| S22 | 8.01  | 0.02   | 7.8131         | 7 | 0.4903 | 0.9690 | 0.7413           | 1.2006             | 1.7785             |

|     | 平均 E0 | 峰化指示参数 |                |   | 倾斜比    |        |                 |
|-----|-------|--------|----------------|---|--------|--------|-----------------|
|     |       | ± 范围   | N <sub>0</sub> | k | sigma3 | PI     |                 |
| S1  | 2.05  | 0.00   | 0.1689         | 0 | 0.0072 | 0.0021 | alpha23 /beta23 |
| S24 | 8.92  | 0.01   | 8.2193         | 8 | 0.4760 | 0.9650 | 5.5139          |
| S58 |       |        | 8.7645         | 8 | 0.2881 | 0.6031 | 0.4045          |
| S26 | 9.94  | 0.01   | 8.6230         | 8 | 0.3723 | 0.7731 | 0.1455          |
| S27 | 8.52  | 0.02   | 8.0685         | 8 | 0.5160 | 1.0364 | 0.2120          |
| S28 | 9.36  | 0.01   | 8.4107         | 8 | 0.4425 | 0.9074 | 0.4797          |
| S29 | 9.06  | 0.01   | 8.1992         | 8 | 0.3570 | 0.7229 | 0.2846          |
| S30 | 9.05  | 0.02   | 8.2750         | 8 | 0.4580 | 0.9316 | 0.5041          |
| S31 | 9.31  | 0.02   | 8.3772         | 8 | 0.4384 | 0.8972 | 0.3837          |
| S32 | 9.00  | 0.02   | 8.2333         | 8 | 0.4475 | 0.9079 | 0.3317          |
| S33 | 9.22  | 0.00   | 8.3398         | 8 | 0.4441 | 0.9068 | 0.3955          |
| S34 | 9.22  | 0.00   | 8.3422         | 8 | 0.4486 | 0.9162 | 0.3498          |
| S35 | 9.66  | 0.02   | 8.5081         | 8 | 0.4005 | 0.8261 | 0.3409          |
| S51 | 10.54 | 0.05   | 7.3126         | 7 | 0.2508 | 0.4796 | 0.2647          |
| S37 | 8.09  | 0.00   | 7.8660         | 7 | 0.5072 | 1.0058 | 0.1391          |
| S58 | 10.59 | 0.00   | 8.8236         | 8 | 0.2904 | 0.6099 | 0.6791          |
| S58 | 9.98  | 0.02   | 8.6171         | 8 | 0.3634 | 0.7543 | 0.1460          |
| S58 |       |        | 8.8165         | 8 | 0.2885 | 0.6057 | 0.2124          |
|     |       |        |                |   |        |        | 0.1416          |
|     |       |        |                |   |        |        | 0.2586          |
|     |       |        |                |   |        |        | 0.2948          |

表 8

|     | 标称 E0         | 平均 E0<br>(LC/MS) | 波点   | NMR 总<br>E0/ 烷基 | NMR 乙烯基<br>PEG wt %** | HPLC PEG wt<br>% | 总 EGDs<br>wt. % | TAE***<br>计算 wt % |
|-----|---------------|------------------|------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------|-------------------|
| S58 | 10.0<br>blend | 0.00<br>0.00     |      |                 |                       |                  |                 |                   |
| S57 | 2.0           | 0.00             |      |                 |                       |                  |                 |                   |
| S1  | 10.0          | 2.04             | nm   | 2.0             | 0                     | 0.0              | 0               | (100% CAE)        |
| S2  | 10.5          | 7.85             | 63   | 9.3             | 10.7                  | 3.1              | 13.8            | 86.2              |
| S3  | 10.5          | 8.38             | 72   | 9.9             | 10.0                  | 2.8              | 12.8            | 87.2              |
| S4  | 10.5          | 8.23             | 73   | 9.7             | 10.6                  | 3.2              | 13.8            | 86.2              |
| S5  | 10.5          | 8.06             | 78   | 9.2             | 8.8                   | 2.8              | 11.6            | 88.4              |
| S6  | 8.0           | 6.86             | 89   | 7.2             | 3.8                   | 1.4              | 5.2             | 94.8              |
| S7  | 6.0           | 5.70             | > 90 | 5.7             | 2.0                   | 0.9              | 2.9             | 97.1              |
| S8  | 10.5          | 8.84             | 40   | 9.9             | 5.9                   | 2.0              | 7.9             | 92.1              |
| S9  | 10.5          | 8.05             | 70   | 9.2             | 9.1                   | 2.4              | 11.5            | 88.5              |
| S10 | 10.5          | 8.74             | < RT | 10.1            | 6.9                   | 2.4              | 9.3             | 90.7              |
| S11 | 10.0          | 7.95             | 45   | 9.0             | 5.4                   | 2.4              | 7.8             | 92.2              |
| S58 | 10.0          | 0.00             | NA   |                 |                       |                  |                 |                   |
| S13 | 10.0          | 7.88             | 未溶解  | 8.1             | 1.7                   | 1.3              | 3.0             | 97.0              |
| S14 | 10.0          | 8.84             | 30   | 9.3             | 1.8                   | 1.3              | 3.1             | 96.9              |
| S15 | 10.0          | 9.83             | < RT | 10.7            | 2.3                   | 1.3              | 3.6             | 96.4              |
| S16 | 10.0          | 8.56             | 37   | 8.9             | 2.1                   | 1.4              | 3.5             | 96.5              |
| S17 | 10.0          | 8.03             | 43   | 9.0             | 2.1                   | 1.1              | 3.3             | 96.8              |
| S18 | 10.0          | 9.90             | < RT | 10.8            | 3.2                   | 1.9              | 5.1             | 94.9              |
| S19 | 10.0          | 10.32            | < RT | 10.7            | 0.0                   | 2.8              | 2.8             | 97.2              |
| S20 | 10.0          | 9.03             | 50   | 9.5             | 2.2                   | 1.2              | 3.4             | 96.6              |
| S21 | 10.0          | 8.61             | 65   | 9.0             | 2.4                   | 1.4              | 3.8             | 96.2              |
| S22 | 10.0          | 8.01             | 77   | 8.4             | 2.3                   | 1.2              | 3.5             | 96.5              |
| S1  | 2.0           | 2.05             | nm   | 2.1             | 0                     | 0.0              | 0               | (100% CAE)        |

|     | 标称 E0 | 平均 E0<br>(LC/MS) | 熔点  | NMR 总<br>E0/烷基 | NMR 乙烯基<br>PEG wt%** | HPLC PEG wt<br>% | 总 EGDS<br>wt. % | TAE***<br>计算 wt. % |
|-----|-------|------------------|-----|----------------|----------------------|------------------|-----------------|--------------------|
| S24 | 10.0  | 8.92             | 58  | 9.6            | 2.8                  | 1.6              | 1.6             | 95.6               |
| S58 | 10.0  | 0.00             | NA  |                |                      |                  |                 |                    |
| S26 | 10.0  | 9.94             | 32  | 10.7           | 1.9                  | 2.2              | 2.2             | 95.9               |
| S27 | 9.0   | 8.52             | 66  | 9.1            | 2.7                  | 2.0              | 2.0             | 95.3               |
| S28 | 10.0  | 9.36             | 83  | 10.1           | 2.8                  | 2.7              | 2.7             | 94.5               |
| S29 | 9.0   | 9.06             | 57  | 9.2            | 0.6                  | 1.7              | 1.7             | 97.7               |
| S30 | 9.0   | 9.05             | 65  | 9.4            | 2.1                  | 1.2              | 1.2             | 96.7               |
| S31 | 9.0   | 9.31             | 59  | 9.5            | 1.5                  | 0.9              | 0.9             | 97.6               |
| S32 | 9.0   | 9.00             | 69  | 9.2            | 1.5                  | 0.9              | 0.9             | 97.6               |
| S33 | 9.0   | 9.22             | 62  | 9.5            | 1.5                  | 0.9              | 0.9             | 97.6               |
| S34 | 9.0   | 9.22             | 未溶解 | 9.4            | 1.5                  | 0.9              | 0.9             | 97.6               |
| S35 | 10.0  | 9.66             | 50  | 10.3           | 1.9                  | 0.9              | 0.9             | 97.2               |
| S51 | blend | 10.54            | nm  | 4.9***         | 0.0                  | 0.0              | 0               | 100.0              |
| S37 | 10.0  | 8.09             | 83  | 8.4            | 2.6                  | 1.4              | 1.4             | 96.0               |
| S58 | 10.0  | 10.59            | 未溶解 | 10.9           | 0.0                  | 1.2              | 1.2             | 98.8               |
| S58 | 10.5  | 9.98             | 42  | 10.2           | 0.0                  | 1.1              | 1.1             | 98.9               |
| S58 | 10.0  | 0.00             | NA  |                |                      |                  |                 |                    |

\*经校准的 NMR EO/烷基数据仍包括 PEG 和乙烯基-PEG，并且应该高于 TAE 的 LC/MS EO。

样品中 PEG 和乙烯基-PEG 越多，该差值越大。

\*\*利用由 1/2 EO/烷基计算的平均 MW，根据 NMR 数据计算的乙烯基-PEG。当存在大量乙烯基-PEG 时，乙烯基-PEG 的平均 MW 可能过高。

\*\*\*  $\text{TAE wt \%} = 100 - \text{PEG} - (\text{乙烯基-PEG})$ 。

\*\*\*\*此数据包括 CAE 的 2EO，但 LC/MS 数据不包括。

#### 实施例 10

制备含草甘膦钾盐（按 g a.e./升计）、表面活性剂（如前所示）和各种其它成分（如前所示）的含水浓组合物。

实施例 10  
表 9

| 样品编号    | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦<br>(a.e.):<br>表面活性剂<br>(a.i.) | 盐<br>类型 | 表面活性剂<br>1 | wt%  | 表面活性剂<br>2 | wt%  | 表面活性剂<br>3 | wt% | 组分 4 | wt%  | 组分<br>5 | wt%  | 牛油 / 椰油<br>(wt./wt.) | 浊点   |
|---------|-------------------|-----------------------------------|---------|------------|------|------------|------|------------|-----|------|------|---------|------|----------------------|------|
| C1A043A | 540               | 4                                 | K       | S41        | 6    | S1         | 4    | na         | na  | C1   | 0.03 | C2      | 0.54 | 60/40                | 70   |
| C2A043B | 540               | 4                                 | K       | S41        | 6.5  | S1         | 3.5  | na         | na  | C1   | 0.03 | C2      | 0.54 | 65/35                | 51   |
| C1B047A | 540               | 4                                 | K       | S41        | 5.5  | S1         | 4.5  | na         | na  | C1   | 0.03 | C2      | 0.54 | 55/45                | 81   |
| C2B047B | 540               | 4                                 | K       | S41        | 5.5  | S1         | 4.5  | na         | na  | C1   | 0.03 | na      | na   | 55/45                | 82   |
| C3B047C | 540               | 4                                 | K       | S41        | 6    | S1         | 4    | na         | na  | C1   | 0.03 | na      | na   | 60/40                | 71   |
| C4B047D | 540               | 4                                 | K       | S41        | 5.85 | S1         | 3.15 | na         | na  | C1   | 0.03 | na      | na   | 58.5/31.5            | 54   |
| D1A048A | 540               | 5                                 | K       | S41        | 5.2  | S1         | 2.8  | na         | na  | C1   | 0.03 | na      | na   | 65/35                | 72.5 |
| D2B048C | 540               | 4.8                               | K       | S41        | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na  | C1   | 0.03 | na      | na   | 70/30                | 57   |
| E1A051A | 540               | 5                                 | K       | S41        | 5.6  | S1         | 2.4  | na         | na  | C1   | 0.03 | na      | na   | 70/30                | 53   |
| E1B053A | 540               | 4                                 | K       | S41        | 6    | S1         | 4    | na         | na  | C1   | 0.03 | na      | na   | 60/40                | nm   |
| E1C073A | 540               | 4                                 | K       | S2         | 6    | S1         | 4    | na         | na  | C1   | 0.03 | na      | na   | 60/40                | nm   |
| F1A390B | 540               | 4.8                               | K       | S2         | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na  | C1   | 0.03 | C4      | 1.5  | 70/30                | 72   |
| F1B093A | 600               | 5.2                               | K       | S6         | 5.81 | S1         | 2.49 | na         | na  | C1   | 0.01 | na      | na   | 70/30                | nm   |
| F1C902  | 600               | 5.2                               | K       | S42        | 6    | S6         | 1    | S1         | 1.5 | C1   | 0.01 | na      | na   | na                   | 59   |
| F1D336B | 540               | 4                                 | K       | S2         | 6    | S1         | 4    | na         | na  | C1   | 0.03 | na      | na   | 60/40                | 88   |
| F1E336C | 540               | 4                                 | K       | S3         | 6    | S1         | 4    | na         | na  | C1   | 0.03 | na      | na   | 60/40                | 83   |
| F1F336D | 540               | 4                                 | K       | S4         | 6    | S1         | 4    | na         | na  | C1   | 0.03 | na      | na   | 60/40                | 84   |
| F1F336E | 540               | 4                                 | K       | S5         | 6    | S1         | 4    | na         | na  | C1   | 0.03 | na      | na   | 60/40                | 89   |
| F1H377B | 540               | 4.8                               | K       | S2         | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na  | C1   | 0.05 | na      | na   | 70/30                | 81   |

| 样品编号    | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦<br>(a.e.):<br>表面活性剂<br>(a.i.) | 盐<br>类型 | 表面活性剂<br>1 | wt%  | 表面活性剂<br>2 | wt%  | 表面活性剂<br>3 | wt% | 组分 4 | wt%  | 组分 5 | wt%  | 牛油 / 椰油<br>(wt. / wt.) | 浊点 |
|---------|-------------------|-----------------------------------|---------|------------|------|------------|------|------------|-----|------|------|------|------|------------------------|----|
| FI1377C | 540               | 4.8                               | K       | S3         | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na  | C1   | 0.05 | na   | na   | 70/30                  | 70 |
| FIJ377D | 540               | 4.8                               | K       | S4         | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na  | C1   | 0.05 | na   | na   | 70/30                  | 73 |
| FIK377E | 540               | 4.8                               | K       | S5         | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na  | C1   | 0.05 | na   | na   | 70/30                  | 81 |
| GIA382B | 600               | 5.2                               | K       | S47        | 8.3  | na         | na   | na         | na  | C1   | 0.05 | na   | na   | 60/40                  | 73 |
| GIB382C | 600               | 5.2                               | K       | S48        | 8.3  | na         | na   | na         | na  | C1   | 0.05 | na   | na   | 50/50                  | 88 |
| GIC382E | 600               | 5.2                               | K       | S2         | 5.4  | S1         | 2.91 | na         | na  | C1   | 0.05 | na   | na   | 65/35                  | 61 |
| GID397E | 600               | 5.2                               | K       | S6         | 5.81 | S1         | 2.49 | na         | na  | C1   | 0.05 | na   | na   | 70/30                  | 60 |
| GIE397J | 600               | 5.2                               | K       | S42        | 6.3  | S6         | 1    | S1         | 1   | C1   | 0.05 | na   | na   | na                     | 51 |
| GIF903A | 600               | 5.2                               | K       | S42        | 6.3  | S7         | 1    | S1         | 1   | C1   | 0.05 | na   | na   | na                     | 56 |
| GIG903B | 600               | 5.2                               | K       | S42        | 6    | S6         | 1    | S1         | 1.3 | C1   | 0.05 | na   | na   | na                     | 57 |
| GIH903D | 600               | 5.2                               | K       | S43        | 7.3  | S7         | 1    | na         | na  | C1   | 0.05 | na   | na   | na                     | 52 |
| GIJ965A | 540               | 4.8                               | K       | S2         | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na  | C8   | 1.5  | C1   | 0.05 | 70/30                  | nm |
| GIJ965B | 540               | 4.8                               | K       | S2         | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na  | C7   | 1.5  | C1   | 0.05 | 70/30                  | nm |
| GIK965C | 540               | 4.8                               | K       | S2         | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na  | C9   | 1.5  | C1   | 0.05 | 70/30                  | nm |
| GIL965D | 540               | 4.8                               | K       | S2         | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na  | C10  | 1.5  | C1   | 0.05 | 70/30                  | nm |
| GLM965E | 540               | 4.8                               | K       | S2         | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na  | C6   | 1.5  | C1   | 0.05 | 70/30                  | nm |
| GIN965F | 540               | 4.8                               | K       | S2         | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na  | C11  | 1.5  | C1   | 0.05 | 70/30                  | nm |
| H1A984B | 600               | 5.2                               | K       | S2         | 4.98 | S1         | 3.32 | na         | na  | C1   | 0.05 | na   | na   | 60/40                  | 66 |
| H1B984C | 600               | 5.2                               | K       | S2         | 4.38 | S1         | 2.92 | na         | na  | C1   | 0.05 | na   | na   | 52/48                  | 74 |
| H1C984D | 600               | 6.8                               | K       | S2         | 3.78 | S1         | 2.52 | na         | na  | C1   | 0.05 | na   | na   | 60/40                  | 81 |
| H1D984E | 600               | 6.8                               | K       | S2         | 3.78 | S1         | 2.52 | na         | na  | C1   | 0.05 | C11  | 2    | 60/40                  | 82 |

| 样品编号    | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦<br>(a.e.):<br>表面活性剂<br>(a.i.) | 盐<br>类型 | 表面活性剂<br>1 | wt%  | 表面活性剂<br>2 | wt%  | 表面活性剂<br>3 | wt%  | 组分 4 | wt%   | 组分 5 | wt%  | 牛油 / 椰油<br>(wt. / wt.) | 浊点 |
|---------|-------------------|-----------------------------------|---------|------------|------|------------|------|------------|------|------|-------|------|------|------------------------|----|
| H1E984F | 600               | 6.8                               | K       | S2         | 4.1  | S1         | 2.21 | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 65/35                  | 70 |
| H1F984G | 600               | 6.8                               | K       | S2         | 4.41 | S1         | 1.89 | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 70/30                  | 53 |
| J1A984H | 600               | 6                                 | K       | S2         | 4.75 | S1         | 2.56 | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 65/35                  | 57 |
| J1B984I | 600               | 6.1                               | K       | S2         | 4.55 | S1         | 2.45 | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 65/35                  | 61 |
| J1C984J | 600               | 6.6                               | K       | S2         | 4.23 | S1         | 2.28 | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 65/35                  | 66 |
| J1D926A | 540               | 4                                 | K       | S51        | 10   | na         | na   | na         | na   | C1   | 0.038 | C2   | 0.54 | 55/45                  | 58 |
| J1E926C | 540               | 4                                 | K       | S26        | 5.5  | S1         | 4.5  | na         | na   | C1   | 0.038 | C2   | 0.54 | 55/45                  | 69 |
| J1F943A | 540               | 4                                 | K       | S24        | 6    | S1         | 4    | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 60/40                  | 68 |
| J1G943B | 540               | 4                                 | K       | S24        | 5.5  | S1         | 4.5  | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 55/45                  | 79 |
| J1H954A | 540               | 4.5                               | K       | S24        | 5.75 | S1         | 3.1  | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 65/35                  | 63 |
| J1I954A | 540               | 5.3                               | K       | S37        | 5.25 | S1         | 2.25 | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 70/30                  | 82 |
| J1J954B | 540               | 5.3                               | K       | S37        | 5.63 | S1         | 1.88 | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 75/25                  | 64 |
| J1K955A | 540               | 4.9                               | K       | S37        | 5.71 | S1         | 2.45 | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 70/30                  | 74 |
| J1L955B | 540               | 4.9                               | K       | S37        | 5.3  | S1         | 2.85 | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 65/35                  | 84 |
| J1M956A | 540               | 4.7                               | K       | S37        | 5.53 | S1         | 2.98 | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 65/35                  | 83 |
| J1N981A | 540               | 4.7                               | K       | S37        | 5.95 | S1         | 2.55 | na         | na   | C1   | 0.05  | C15  | 0.1  | 70/30                  | 65 |
| K2M978A | 540               | 4.7                               | K       | S24        | 4.68 | S53        | 2.55 | S1         | 1.28 | C1   | 0.05  | na   | na   | na                     | 77 |
| K2N978B | 540               | 4.7                               | K       | S24        | 4.25 | S53        | 2.55 | S1         | 1.7  | C1   | 0.05  | na   | na   | na                     | 83 |
| K4O978C | 540               | 4.7                               | K       | S24        | 4    | S53        | 2.55 | S1         | 1.96 | C1   | 0.05  | na   | na   | na                     | 88 |
| L5P419A | 540               | 4                                 | K       | S10        | 5.5  | S1         | 4.5  | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 55/45                  | 84 |
| M4Q419B | 540               | 4                                 | K       | S10        | 6    | S1         | 4    | na         | na   | C1   | 0.05  | na   | na   | 60/40                  | 73 |

| 样品编号    | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦<br>(a.e.):<br>表面活性剂<br>(a.i.) | 盐<br>类型 | 表面活性剂<br>1<br>wt% | 表面活性剂<br>2<br>wt% | 表面活性剂<br>3<br>wt% | 组分4<br>wt% | 组分5<br>wt% | 牛油/椰油<br>(wt./wt.) | 浊点  |
|---------|-------------------|-----------------------------------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|------------|--------------------|-----|
| N2R419C | 540               | 4                                 | K       | S10               | 6.5               | S1                | 3.5        | na         | na                 | 56  |
| R3N456A | 360               | 4.7                               | K       | S17               | 4.34              | S1                | 1.86       | na         | na                 | >90 |
| O4S957A | 360               | 3                                 | K       | S17               | 9.65              | na                | na         | na         | na                 | >90 |
| M4S957B | 360               | 4                                 | K       | S17               | 7.25              | na                | na         | na         | na                 | >90 |
| A6A478  | 360               | 5                                 | K       | S17               | 5.8               | na                | na         | na         | na                 | nm  |
| C8B483A | 540               | 4.7                               | K       | S24               | 5.95              | S1                | 2.55       | na         | na                 | 50  |
| D2C483B | 540               | 4.7                               | K       | S24               | 5.78              | S1                | 2.72       | na         | na                 | 60  |
| E7D483C | 540               | 4.7                               | K       | S24               | 5.53              | S1                | 2.98       | na         | na                 | 70  |
| F9E483D | 540               | 4.7                               | K       | S24               | 5.27              | S1                | 3.23       | na         | na                 | 80  |
| L4F491A | 540               | 4                                 | K       | S24               | 5.5               | S54               | 2.25       | S1         | 2.25               | nm  |
| N5H491B | 540               | 4                                 | K       | S24               | 5.5               | S54               | 2.7        | S1         | 1.8                | nm  |
| Q6M056C | 540               | 4.3                               | K       | S56               | 9.25              | na                | na         | na         | na                 | 61  |
| T5N056D | 540               | 4.3                               | K       | S56               | 9.2               | na                | na         | na         | na                 | 59  |
| V1O056E | 540               | 4.7                               | K       | S55               | 8.45              | na                | na         | na         | na                 | 62  |
| W2R030  | 540               | 4                                 | K       | S34               | 4                 | S1                | 3          | S42        | 3                  | 62  |
| Z3Q032  | 540               | 4                                 | K       | S34               | 4                 | S1                | 3          | S42        | 3                  | 61  |
| B8A153  | 360               | 5.00                              | K       | S28               | 2.57              | S27               | 2.50       | S57        | 1.39               | >95 |
| C9C152  | 360               | 5.00                              | K       | S28               | 2.28              | S27               | 2.22       | S57        | 1.95               | >95 |
| I6Z151  | 360               | 5.00                              | K       | S28               | 2.00              | S27               | 1.94       | S57        | 2.52               | >95 |
| N5D150  | 360               | 4.00                              | K       | S28               | 3.21              | S27               | 3.12       | S57        | 1.74               | >95 |
| R4F149  | 360               | 4.00                              | K       | S28               | 2.85              | S27               | 2.78       | S57        | 2.44               | >95 |

| 样品编号    | 草甘磷<br>(g a.e./L) | 草甘磷<br>(a.e.):<br>表面活性剂<br>(a.i.) | 盐<br>类型 | 表面活性剂<br>1 | wt%  | 表面活性剂<br>2 | wt%  | 表面活性剂<br>3 | wt%  | 组分<br>4 | wt% | 组分<br>5 | wt% | 牛油 / 椰油<br>(wt. / wt.) | 浊点  |
|---------|-------------------|-----------------------------------|---------|------------|------|------------|------|------------|------|---------|-----|---------|-----|------------------------|-----|
| T2I148  | 360               | 4.00                              | K       | S28        | 2.50 | S27        | 2.43 | S57        | 3.15 | na      | na  | na      | na  | 61/39                  | >95 |
| A7L147  | 360               | 3.00                              | K       | S28        | 4.28 | S27        | 4.17 | S57        | 2.32 | na      | na  | na      | na  | 78/22                  | >95 |
| Z8A146  | 360               | 3.00                              | K       | S28        | 3.80 | S27        | 3.70 | S57        | 3.26 | na      | na  | na      | na  | 70/30                  | >95 |
| Q4C145  | 360               | 3.00                              | K       | S28        | 3.33 | S27        | 3.24 | S57        | 4.20 | na      | na  | na      | na  | 61/39                  | >95 |
| Q4A134  | 450               | 5.00                              | K       | S28        | 2.73 | S27        | 2.66 | S57        | 1.48 | na      | na  | na      | na  | 78/22                  | >95 |
| R7T133  | 450               | 5.00                              | K       | S28        | 2.43 | S27        | 2.37 | S57        | 2.08 | na      | na  | na      | na  | 70/30                  | >95 |
| T2L132  | 450               | 5.00                              | K       | S28        | 2.13 | S27        | 2.07 | S57        | 2.68 | na      | na  | na      | na  | 61/39                  | >95 |
| L3V653D | 450               | 4.29                              | K       | S28        | 2.66 | S27        | 2.59 | S57        | 2.78 | na      | na  | na      | na  | 65/35                  | >95 |
| M5W653C | 450               | 4.29                              | K       | S28        | 2.48 | S27        | 2.41 | S57        | 3.13 | na      | na  | na      | na  | 61/39                  | >95 |
| N6B653B | 450               | 4.29                              | K       | S28        | 2.30 | S27        | 2.24 | S57        | 3.48 | na      | na  | na      | na  | 57/43                  | >95 |
| O8C653A | 450               | 4.29                              | K       | S28        | 2.13 | S27        | 2.07 | S57        | 3.83 | na      | na  | na      | na  | 52/48                  | >95 |
| Q9D131  | 450               | 3.98                              | K       | S28        | 3.43 | S27        | 3.34 | S57        | 1.86 | na      | na  | na      | na  | 78/22                  | 87  |
| R2F130  | 450               | 3.98                              | K       | S28        | 3.05 | S27        | 2.97 | S57        | 2.61 | na      | na  | na      | na  | 70/30                  | >95 |
| T3F129  | 450               | 3.98                              | K       | S28        | 2.67 | S27        | 2.60 | S57        | 3.37 | na      | na  | na      | na  | 61/39                  | >95 |
| L4M646D | 450               | 3.91                              | K       | S28        | 2.91 | S27        | 2.83 | S57        | 3.04 | na      | na  | na      | na  | 65/35                  | >95 |
| P6N646C | 450               | 3.91                              | K       | S28        | 2.72 | S27        | 2.64 | S57        | 3.42 | na      | na  | na      | na  | 61/39                  | >95 |
| A8R646B | 450               | 3.91                              | K       | S28        | 2.52 | S27        | 2.46 | S57        | 3.81 | na      | na  | na      | na  | 57/43                  | >95 |
| C2P646A | 450               | 3.91                              | K       | S28        | 2.33 | S27        | 2.27 | S57        | 4.19 | na      | na  | na      | na  | 52/48                  | >95 |
| F1A639D | 450               | 3.60                              | K       | S28        | 3.16 | S27        | 3.08 | S57        | 3.31 | na      | na  | na      | na  | 65/35                  | >95 |
| G4D639C | 450               | 3.60                              | K       | S28        | 2.95 | S27        | 2.87 | S57        | 3.72 | na      | na  | na      | na  | 61/39                  | >95 |
| H7C639B | 450               | 3.60                              | K       | S28        | 2.74 | S27        | 2.67 | S57        | 4.14 | na      | na  | na      | na  | 57/43                  | >95 |

| 样品编号    | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦<br>(a.e.):<br>表面活性剂<br>(a.i.) | 盐<br>类型 | 表面活性剂<br>1 | wt%  | 表面活性剂<br>2 | wt%  | 表面活性剂<br>3 | wt%  | 组分 4 | wt% | 组分<br>5 | wt% | 牛油 / 椰油<br>(wt./wt.) | 浊点  |
|---------|-------------------|-----------------------------------|---------|------------|------|------------|------|------------|------|------|-----|---------|-----|----------------------|-----|
| L9N639A | 450               | 3.60                              | K       | S28        | 2.53 | S27        | 2.46 | S57        | 4.55 | na   | na  | na      | na  | 52/48                | >95 |
| N2L631D | 450               | 3.33                              | K       | S28        | 3.42 | S27        | 3.33 | S57        | 3.57 | na   | na  | na      | na  | 65/35                | >95 |
| P3F631C | 450               | 3.33                              | K       | S28        | 3.19 | S27        | 3.10 | S57        | 4.02 | na   | na  | na      | na  | 61/39                | >95 |
| R9K631B | 450               | 3.33                              | K       | S28        | 2.96 | S27        | 2.88 | S57        | 4.47 | na   | na  | na      | na  | 57/43                | >95 |
| T7L631A | 450               | 3.33                              | K       | S28        | 2.73 | S27        | 2.66 | S57        | 4.92 | na   | na  | na      | na  | 52/48                | >95 |
| A4Q128  | 450               | 3.00                              | K       | S28        | 4.56 | S27        | 4.44 | S57        | 2.47 | na   | na  | na      | na  | 78/22                | 54  |
| C7L127  | 450               | 3.00                              | K       | S28        | 4.05 | S27        | 3.94 | S57        | 3.47 | na   | na  | na      | na  | 70/30                | 87  |
| F9A126  | 450               | 3.00                              | K       | S28        | 3.54 | S27        | 3.45 | S57        | 4.47 | na   | na  | na      | na  | 61/39                | >95 |
| D4B374  | 480               | 5.00                              | K       | S28        | 2.88 | S27        | 2.80 | S57        | 1.56 | na   | na  | na      | na  | 78/22                | 66  |
| E6D373  | 480               | 5.00                              | K       | S28        | 2.56 | S27        | 2.49 | S57        | 2.19 | na   | na  | na      | na  | 70/30                | >95 |
| Q2C372  | 480               | 5.00                              | K       | S28        | 2.24 | S27        | 2.18 | S57        | 2.82 | na   | na  | na      | na  | 61/39                | >95 |
| R3T652D | 480               | 4.57                              | K       | S28        | 2.62 | S27        | 2.55 | S57        | 2.74 | na   | na  | na      | na  | 65/35                | >95 |
| P7Q652C | 480               | 4.57                              | K       | S28        | 2.45 | S27        | 2.38 | S57        | 3.08 | na   | na  | na      | na  | 61/39                | >95 |
| L6R652B | 480               | 4.57                              | K       | S28        | 2.27 | S27        | 2.21 | S57        | 3.43 | na   | na  | na      | na  | 57/43                | >95 |
| F3V652A | 480               | 4.57                              | K       | S28        | 2.10 | S27        | 2.04 | S57        | 3.77 | na   | na  | na      | na  | 52/48                | >95 |
| T1W645D | 480               | 4.17                              | K       | S28        | 2.87 | S27        | 2.79 | S57        | 3.00 | na   | na  | na      | na  | 65/35                | >95 |
| M5Z645C | 480               | 4.17                              | K       | S28        | 2.68 | S27        | 2.61 | S57        | 3.38 | na   | na  | na      | na  | 61/39                | >95 |
| N6A645B | 480               | 4.17                              | K       | S28        | 2.49 | S27        | 2.42 | S57        | 3.76 | na   | na  | na      | na  | 57/43                | >95 |
| Q8D645A | 480               | 4.17                              | K       | S28        | 2.30 | S27        | 2.24 | S57        | 4.13 | na   | na  | na      | na  | 52/48                | >95 |
| R9E377  | 480               | 4.00                              | K       | S28        | 3.60 | S27        | 3.50 | S57        | 1.95 | na   | na  | na      | na  | 78/22                | 45  |
| P8F376  | 480               | 4.00                              | K       | S28        | 3.20 | S27        | 3.11 | S57        | 2.74 | na   | na  | na      | na  | 70/30                | 81  |

| 样品编号    | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦<br>(a.e.):<br>表面活性剂<br>(a.i.) | 盐<br>类型 | 表面活性剂<br>1 | wt%  | 表面活性剂<br>2 | wt%  | 表面活性剂<br>3 | wt%  | 组分 4 | wt% | 组分 5 | wt% | 牛油 / 椰油<br>(wt. / wt.) | 浊点  |
|---------|-------------------|-----------------------------------|---------|------------|------|------------|------|------------|------|------|-----|------|-----|------------------------|-----|
| Z4G375  | 480               | 4.00                              | K       | S28        | 2.80 | S27        | 2.72 | S57        | 3.52 | na   | na  | na   | na  | 61/39                  | >95 |
| D2H638D | 480               | 3.84                              | K       | S28        | 3.12 | S27        | 3.04 | S57        | 3.26 | na   | na  | na   | na  | 65/35                  | >95 |
| E6I638C | 480               | 3.84                              | K       | S28        | 2.91 | S27        | 2.84 | S57        | 3.67 | na   | na  | na   | na  | 61/39                  | >95 |
| F5N638B | 480               | 3.84                              | K       | S28        | 2.70 | S27        | 2.63 | S57        | 4.08 | na   | na  | na   | na  | 57/43                  | >95 |
| H7T638A | 480               | 3.84                              | K       | S28        | 2.50 | S27        | 2.43 | S57        | 4.49 | na   | na  | na   | na  | 52/48                  | >95 |
| N3O630D | 480               | 3.56                              | K       | S28        | 3.37 | S27        | 3.28 | S57        | 3.52 | na   | na  | na   | na  | 65/35                  | >95 |
| A4V630C | 480               | 3.56                              | K       | S28        | 3.15 | S27        | 3.06 | S57        | 3.97 | na   | na  | na   | na  | 61/39                  | >95 |
| F9A630B | 480               | 3.56                              | K       | S28        | 2.92 | S27        | 2.84 | S57        | 4.41 | na   | na  | na   | na  | 57/43                  | >95 |
| Q6B630A | 480               | 3.56                              | K       | S28        | 2.70 | S27        | 2.62 | S57        | 4.85 | na   | na  | na   | na  | 52/48                  | >95 |
| R7C380  | 480               | 3.00                              | K       | S28        | 4.79 | S27        | 4.67 | S57        | 2.60 | na   | na  | na   | na  | 78/22                  | 25  |
| P5D379  | 480               | 3.00                              | K       | S28        | 4.26 | S27        | 4.15 | S57        | 3.65 | na   | na  | na   | na  | 70/30                  | 48  |
| L4F378  | 480               | 3.00                              | K       | S28        | 3.73 | S27        | 3.63 | S57        | 4.70 | na   | na  | na   | na  | 61/39                  | 82  |
| N6Q651D | 510               | 4.86                              | K       | S28        | 2.59 | S27        | 2.52 | S57        | 2.71 | na   | na  | na   | na  | 65/35                  | 95  |
| F8R651C | 510               | 4.86                              | K       | S28        | 2.42 | S27        | 2.35 | S57        | 3.05 | na   | na  | na   | na  | 61/39                  | >95 |
| H2T651B | 510               | 4.86                              | K       | S28        | 2.24 | S27        | 2.18 | S57        | 3.39 | na   | na  | na   | na  | 57/43                  | >95 |
| K1L651A | 510               | 4.86                              | K       | S28        | 2.07 | S27        | 2.02 | S57        | 3.73 | na   | na  | na   | na  | 52/48                  | >95 |
| L3M644D | 510               | 4.43                              | K       | S28        | 2.84 | S27        | 2.76 | S57        | 2.96 | na   | na  | na   | na  | 65/35                  | >95 |
| O5N644C | 510               | 4.43                              | K       | S28        | 2.65 | S27        | 2.58 | S57        | 3.34 | na   | na  | na   | na  | 61/39                  | >95 |
| V6A644B | 510               | 4.43                              | K       | S28        | 2.46 | S27        | 2.39 | S57        | 3.71 | na   | na  | na   | na  | 57/43                  | >95 |
| W8D644A | 510               | 4.43                              | K       | S28        | 2.27 | S27        | 2.21 | S57        | 4.08 | na   | na  | na   | na  | 52/48                  | >95 |
| A9E637D | 510               | 4.08                              | K       | S28        | 3.08 | S27        | 3.00 | S57        | 3.22 | na   | na  | na   | na  | 65/35                  | 80  |

| 样品编号    | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦<br>(a.e.):<br>表面活性剂<br>(a.i.) | 盐<br>类型 | 表面活性剂<br>1<br>wt% | 表面活性剂<br>2<br>wt% | 表面活性剂<br>3<br>wt% | 组分4<br>wt% | 组分5<br>wt% | 牛油 / 椰油<br>(wt./wt.) | 浊点  |
|---------|-------------------|-----------------------------------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|------------|----------------------|-----|
| C4F637C | 510               | 4.08                              | K       | S28 2.88          | S27 2.80          | S57 3.63          | na         | na         | 61/39                | 93  |
| D6J637B | 510               | 4.08                              | K       | S28 2.67          | S27 2.60          | S57 4.03          | na         | na         | 57/43                | >95 |
| E7K637A | 510               | 4.08                              | K       | S28 2.47          | S27 2.40          | S57 4.44          | na         | na         | 52/48                | >95 |
| Q8L629D | 510               | 3.78                              | K       | S28 3.33          | S27 3.24          | S57 3.48          | na         | na         | 65/35                | 80  |
| L2M629C | 510               | 3.78                              | K       | S28 3.11          | S27 3.02          | S57 3.92          | na         | na         | 61/39                | 92  |
| P10629B | 510               | 3.78                              | K       | S28 2.89          | S27 2.81          | S57 4.35          | na         | na         | 57/43                | >95 |
| R3A629A | 510               | 3.78                              | K       | S28 2.66          | S27 2.59          | S57 4.79          | na         | na         | 52/48                | >95 |
| B4I650  | 540               | 5.14                              | K       | S28 2.56          | S27 2.49          | S57 2.68          | na         | na         | 65/35                | 68  |
| D6A649  | 540               | 5.14                              | K       | S28 2.39          | S27 2.33          | S57 3.01          | na         | na         | 61/39                | 80  |
| F2C648  | 540               | 5.14                              | K       | S28 2.22          | S27 2.16          | S57 3.35          | na         | na         | 57/43                | 91  |
| A3D647  | 540               | 5.14                              | K       | S28 2.05          | S27 1.99          | S57 3.69          | na         | na         | 52/48                | >95 |
| Q5F643  | 540               | 4.70                              | K       | S28 2.80          | S27 2.73          | S57 2.93          | na         | na         | 65/35                | 60  |
| L7R642  | 540               | 4.70                              | K       | S28 2.62          | S27 2.55          | S57 3.30          | na         | na         | 61/39                | 75  |
| M4Q641  | 540               | 4.70                              | K       | S28 2.43          | S27 2.37          | S57 3.67          | na         | na         | 57/43                | 88  |
| N5Z640  | 540               | 4.70                              | K       | S28 2.24          | S27 2.18          | S57 4.04          | na         | na         | 52/48                | 92  |
| O8Y635  | 540               | 4.32                              | K       | S28 3.05          | S27 2.97          | S57 3.19          | na         | na         | 65/35                | 48  |
| P9W634  | 540               | 4.32                              | K       | S28 2.85          | S27 2.77          | S57 3.59          | na         | na         | 61/39                | 66  |
| T2A633  | 540               | 4.32                              | K       | S28 2.64          | S27 2.57          | S57 3.99          | na         | na         | 57/43                | 80  |
| Z3V632  | 540               | 4.32                              | K       | S28 2.44          | S27 2.37          | S57 4.39          | na         | na         | 52/48                | 86  |
| A4C628  | 540               | 4.00                              | K       | S28 3.29          | S27 3.20          | S57 3.44          | na         | na         | 65/35                | 42  |
| F6D627  | 540               | 4.00                              | K       | S28 3.07          | S27 2.99          | S57 3.87          | na         | na         | 61/39                | 62  |

| 样品编号    | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦<br>(a.e.):<br>表面活性剂<br>(a.i.) | 盐<br>类型 | 表面活性剂<br>1 | wt%  | 表面活性剂<br>2 | wt%  | 表面活性剂<br>3 | wt%  | 组分 4 | wt%  | 组分<br>5 | wt%  | 牛油 / 椰油<br>(wt. / wt.) | 油点 |
|---------|-------------------|-----------------------------------|---------|------------|------|------------|------|------------|------|------|------|---------|------|------------------------|----|
| Q8E626  | 540               | 4.00                              | K       | S28        | 2.85 | S27        | 2.78 | S57        | 4.31 | na   | na   | na      | na   | 57/43                  | 77 |
| A1F625  | 540               | 4.00                              | K       | S28        | 2.63 | S27        | 2.56 | S57        | 4.74 | na   | na   | na      | na   | 52/48                  | 85 |
| D4L908  | 540               | 4.00                              | K       | S27        | 6.00 | S57        | 4.00 | C1         | 0.01 | C18  | 0.29 | C2      | 0.48 | 60/40                  | 61 |
| E7O909  | 540               | 4.32                              | K       | S27        | 5.74 | S57        | 3.52 | C1         | 0.01 | C18  | 0.29 | C2      | 0.48 | 62/38                  | 60 |
| F9P910  | 540               | 4.70                              | K       | S27        | 5.45 | S57        | 3.07 | C1         | 0.01 | C18  | 0.29 | C2      | 0.48 | 64/36                  | 58 |
| L6Q911  | 540               | 5.14                              | K       | S27        | 5.13 | S57        | 2.64 | C1         | 0.01 | C18  | 0.29 | C2      | 0.48 | 66/34                  | 61 |
| Z3A425  | 540               | 4.00                              | K       | S27        | 5.00 | S57        | 5.00 | C1         | 0.01 | C18  | 0.29 | C2      | 0.48 | 50/50                  | 81 |
| X5C426  | 540               | 4.00                              | K       | S27        | 5.50 | S57        | 4.50 | C1         | 0.01 | C18  | 0.29 | C2      | 0.48 | 55/45                  | 75 |
| B4A427  | 540               | 4.00                              | K       | S27        | 6.00 | S57        | 4.00 | C1         | 0.01 | C18  | 0.29 | C2      | 0.48 | 60/40                  | 59 |
| D6P419  | 480               | 4.00                              | K       | S27        | 6.75 | S57        | 2.13 | C1         | 0.01 | C18  | 0.26 | C2      | 0.44 | 76/24                  | 61 |
| F9L418  | 480               | 4.32                              | K       | S27        | 6.24 | S57        | 1.97 | C1         | 0.01 | C18  | 0.26 | C2      | 0.44 | 76/24                  | 68 |
| M2T417  | 480               | 4.71                              | K       | S27        | 5.88 | S57        | 1.66 | C1         | 0.01 | C18  | 0.26 | C2      | 0.44 | 78/22                  | 68 |
| N3R416  | 480               | 5.16                              | K       | S27        | 5.50 | S57        | 1.38 | C1         | 0.01 | C18  | 0.26 | C2      | 0.44 | 80/20                  | 57 |
| Q1F413A | 480               | 4.00                              | K       | S27        | 6.39 | S57        | 2.49 | C1         | 0.01 | C18  | 0.26 | C2      | 0.44 | 72/28                  | 83 |
| Z1Q413B | 480               | 4.00                              | K       | S27        | 6.75 | S57        | 2.13 | C1         | 0.01 | C18  | 0.26 | C2      | 0.44 | 76/24                  | 63 |
| X4G414  | 480               | 5.16                              | K       | S27        | 5.64 | S57        | 1.24 | C1         | 0.01 | C18  | 0.26 | C2      | 0.44 | 82/18                  | 59 |
| R7L913  | 540               | 4.00                              | K       | S28        | 6.00 | S57        | 4.00 | C1         | 0.01 | C18  | 0.29 | C2      | 0.48 | 60/40                  | 61 |
| F8M914  | 540               | 4.32                              | K       | S28        | 6.11 | S57        | 3.15 | C1         | 0.01 | C18  | 0.29 | C2      | 0.48 | 66/34                  | 60 |
| O8N013B | 480               | 4.00                              | K       | S28        | 6.39 | S57        | 2.49 | C1         | 0.01 | C18  | 0.26 | C2      | 0.44 | 72/28                  | 52 |
| L5P014B | 480               | 5.16                              | K       | S28        | 5.36 | S57        | 1.51 | C1         | 0.01 | C18  | 0.26 | C2      | 0.44 | 78/22                  | 51 |
| P7T915  | 540               | 4.00                              | K       | S58        | 5.00 | S57        | 5.00 | C1         | 0.01 | C18  | 0.29 | C2      | 0.48 | 50/50                  | 78 |

| 样品编号   | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦<br>(a.e.):<br>表面活性剂<br>(a.i.) | 盐<br>类型 | 表面活性剂<br>1 | wt%  | 表面活性剂<br>2 | wt%  | 表面活性剂<br>3 | wt%  | 组分 4 | wt%  | 组分 5 | wt%  | 牛油 / 椰油<br>(wt. / wt.) | 浊点 |
|--------|-------------------|-----------------------------------|---------|------------|------|------------|------|------------|------|------|------|------|------|------------------------|----|
| Q98916 | 540               | 4.00                              | K       | S58        | 5.50 | S57        | 4.50 | C1         | 0.01 | C18  | 0.29 | C2   | 0.48 | 55/45                  | 64 |
| Z6F917 | 540               | 4.00                              | K       | S58        | 6.00 | S57        | 4.00 | C1         | 0.01 | C18  | 0.29 | C2   | 0.48 | 60/40                  | 42 |
| W4G949 | 540               | 4.00                              | K       | S59        | 6.00 | S57        | 4.00 | na         | na   | na   | na   | na   | na   | 60/40                  | 77 |
| Y3I950 | 540               | 4.00                              | K       | S60        | 6.00 | S57        | 4.00 | na         | na   | na   | na   | na   | na   | 60/40                  | 72 |
| X1L951 | 540               | 4.00                              | K       | S61        | 6.00 | S57        | 4.00 | na         | na   | na   | na   | na   | na   | 60/40                  | 61 |
| Y2A952 | 540               | 4.00                              | K       | S62        | 6.00 | S57        | 4.00 | na         | na   | na   | na   | na   | na   | 60/40                  | 50 |
| A7D953 | 540               | 4.00                              | K       | S63        | 6.00 | S57        | 4.00 | na         | na   | na   | na   | na   | na   | 60/40                  | 74 |
| D8E954 | 540               | 4.00                              | K       | S64        | 6.00 | S57        | 4.00 | na         | na   | na   | na   | na   | na   | 60/40                  | 67 |
| E1F955 | 540               | 4.00                              | K       | S65        | 6.00 | S57        | 4.00 | na         | na   | na   | na   | na   | na   | 60/40                  | 58 |
| Q6A956 | 540               | 4.00                              | K       | S66        | 6.00 | S57        | 4.00 | na         | na   | na   | na   | na   | na   | 60/40                  | 47 |

### 实施例 11

制备含草甘膦钾盐和异丙胺盐的混合物（按 g a.e./升计）、表面活性剂（如前所示）和各种其它成分（如前所示）的含水浓组合物。

实施例 11  
表 10

| 样品编号    | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦<br>(a.e.):<br>表面活性剂<br>(a.i.) | 盐类型   | 比例<br>(K:IPA) | 表面活性剂<br>1 | wt%   | 表面活性剂<br>2 | wt%  | 表面活性剂<br>3 | wt%  | 组分 4 | wt%   | 组分 5 | wt% | 牛油 / 椰油<br>(wt./wt.) | 浊点 |
|---------|-------------------|-----------------------------------|-------|---------------|------------|-------|------------|------|------------|------|------|-------|------|-----|----------------------|----|
| Q4A389  | 540               | 5.1                               | K/IPA | 70/30         | S19        | 4.32  | S2         | 2.88 | S1         | 0.8  | C1   | 0.03  | na   | na  | 90/10                | 70 |
| W7D074A | 540               | 4.8                               | K/IPA | 75/25         | S19        | 4.59  | S2         | 3.06 | S1         | 0.85 | C1   | 0.03  | na   | na  | 90/10                | nm |
| Y2E349B | 540               | 4.15                              | K/IPA | 65/35         | S44        | 10    | na         | na   | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 88 |
| Z9F349F | 540               | 4.15                              | K/IPA | 75/25         | S44        | 10    | na         | na   | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 73 |
| B8Q349I | 540               | 5                                 | K/IPA | 90/10         | S44        | 8     | na         | na   | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 63 |
| C6L349J | 540               | 4                                 | K/IPA | 80/20         | S44        | 10.15 | na         | na   | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 74 |
| D5M349K | 540               | 5.1                               | K/IPA | 80/20         | S44        | 8     | na         | na   | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 83 |
| F3N360A | 540               | 4                                 | K/IPA | 80/20         | S2         | 10.16 | S1         | 1.02 | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 70 |
| I2O360B | 540               | 4                                 | K/IPA | 80/20         | S2         | 10.16 | S1         | 1.02 | na         | na   | C1   | 0.38  | na   | na  | 90/10                | 69 |
| M4T360D | 540               | 4                                 | K/IPA | 70/30         | S45        | 6.09  | S44        | 4.06 | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 61 |
| Z1A360E | 540               | 5.1                               | K/IPA | 70/30         | S45        | 4.8   | S44        | 3.2  | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 69 |
| Y5R360F | 540               | 5.1                               | K/IPA | 70/30         | S45        | 8     | na         | na   | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 55 |
| A6S366A | 540               | 5.1                               | K/IPA | 60/40         | S45        | 4.8   | S44        | 3.2  | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 78 |
| B3W366B | 540               | 5.1                               | K/IPA | 70/30         | S45        | 4.8   | S44        | 3.2  | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 71 |
| D9Y366C | 540               | 4.8                               | K/IPA | 75/25         | S45        | 5.53  | S44        | 2.98 | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 61 |
| F7Z368A | 540               | 5.1                               | K/IPA | 80/20         | S44        | 3.2   | S45        | 4.8  | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 52 |
| G4C385A | 540               | 4.8                               | K/IPA | 75/25         | S49        | 7.65  | S1         | 0.85 | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 61 |
| H2D497A | 540               | 135                               | K/IPA | 80/20         | S24        | 9     | S1         | 1    | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 53 |
| L1F497B | 540               | 120                               | K/IPA | 80/20         | S24        | 8.1   | S1         | 0.9  | na         | na   | C1   | 0.038 | na   | na  | 90/10                | 58 |

| 样品编号    | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦<br>(a.e.):<br>表面活性剂<br>(a.i.) | 盐类型   | 比例<br>(K:IPA) | 表面活性剂<br>1 | wt%   | 表面活性剂<br>2 | wt%  | 表面活性剂<br>3 | wt%   | 组分 4 | wt%   | 组分<br>5 | wt% | 牛油 / 椰油<br>(wt./wt.) | 浊点 |
|---------|-------------------|-----------------------------------|-------|---------------|------------|-------|------------|------|------------|-------|------|-------|---------|-----|----------------------|----|
| F86497C | 540               | 106                               | K/IPA | 80/20         | S24        | 7.2   | S1         | 0.8  | na         | 0.038 | C1   | 0.038 | na      | na  | 90/10                | 64 |
| A4C497D | 540               | 135                               | K/IPA | 70/30         | S18        | 9.23  | S1         | 1.02 | na         | 0.038 | C1   | 0.038 | na      | na  | 90/10                | 54 |
| Z6D497E | 540               | 120                               | K/IPA | 70/30         | S18        | 8.19  | S1         | 0.91 | na         | 0.038 | C1   | 0.038 | na      | na  | 90/10                | 59 |
| Y8F497F | 540               | 106                               | K/IPA | 70/30         | S18        | 7.2   | S1         | 0.8  | na         | 0.038 | C1   | 0.038 | na      | na  | 90/10                | 63 |
| W5I497G | 540               | 135                               | K/IPA | 70/30         | S24        | 10.25 | na         | na   | na         | 0.038 | C1   | 0.038 | na      | na  | 100                  | 49 |
| I3Q497H | 540               | 120                               | K/IPA | 70/30         | S24        | 9.1   | na         | na   | na         | 0.038 | C1   | 0.038 | na      | na  | 100                  | 55 |
| M2R497I | 540               | 106                               | K/IPA | 70/30         | S24        | 8     | na         | na   | na         | 0.038 | C1   | 0.038 | na      | na  | 100                  | 59 |
| 22B500A | 540               | 135                               | K/IPA | 70/30         | S24        | 9.23  | S1         | 1.03 | na         | 0.038 | C1   | 0.038 | na      | na  | 90/10                | 70 |
| N6T500B | 540               | 120                               | K/IPA | 70/30         | S24        | 8.19  | S1         | 0.91 | na         | 0.038 | C1   | 0.038 | na      | na  | 90/10                | 75 |
| P9Y500C | 540               | 106                               | K/IPA | 70/30         | S24        | 7.2   | S1         | 0.8  | na         | 0.038 | C1   | 0.038 | na      | na  | 90/10                | 79 |

## 实施例 12

制备含草甘膦钾盐或草甘膦钾盐和异丙胺盐的共混物（按 g a.e./升计）、表面活性剂（如前所示）和各种其它成分（如前所示）的含水浓组合物。通过加入异丙胺（C12）、氢氧化钾（C13）、含水氢氧化铵（C14）或三乙醇胺（C16）调节组合物的 pH 值。

实施例 12  
表 11

| 样品编号    | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦 (a.e.):<br>表面活性剂 (a.i.) | 盐类型   | 比例<br>(K:IPA) | 表面活性剂<br>1 | wt % | 表面活性剂<br>2 | wt % | 表面活性剂<br>3 | wt % | 组分4 | wt %  | 组分<br>5 | wt % | 牛油 / 椰油<br>(wt. / wt.) | pH   | 浊点 |
|---------|-------------------|-----------------------------|-------|---------------|------------|------|------------|------|------------|------|-----|-------|---------|------|------------------------|------|----|
| B4A929A | 540               | 4.5                         | K/IPA | 70/30         | S24        | 7.24 | S1         | 1.81 | na         | na   | C1  | 0.038 | C12     | 1    | 80/20                  | 4.91 | 69 |
| D7F929B | 540               | 4.5                         | K/IPA | 70/30         | S24        | 7.24 | S1         | 1.81 | na         | na   | C1  | 0.038 | C12     | 2    | 80/20                  | 5.07 | 55 |
| F9L929C | 540               | 4.5                         | K/IPA | 70/30         | S24        | 7.69 | S1         | 1.36 | na         | na   | C1  | 0.038 | C12     | 1    | 85/15                  | 4.89 | 65 |
| A6M929D | 540               | 4.5                         | K/IPA | 70/30         | S24        | 7.69 | S1         | 1.36 | na         | na   | C1  | 0.038 | C12     | 2    | 85/15                  | 5.07 | 51 |
| C2N957A | 540               | 4.5                         | K     | 100           | S52        | 8.9  | na         | na   | na         | na   | C1  | 0.05  | C12     | 1    | 60/40                  | 4.87 | 66 |
| L1P959A | 540               | 4.3                         | K/IPA | 70/30         | S24        | 7.6  | S1         | 1.9  | na         | na   | C1  | 0.05  | C12     | 1    | 80/20                  | 4.89 | 69 |
| M5Z959B | 540               | 4.3                         | K/IPA | 70/30         | S24        | 7.39 | S1         | 2.46 | na         | na   | C1  | 0.05  | C12     | 1    | 75/25                  | 4.92 | 71 |
| N6Q965A | 540               | 5.3                         | K     | 100           | S37        | 5.25 | S1         | 2.25 | na         | na   | C1  | 0.05  | C12     | 1.5  | 70/30                  | 4.93 | 65 |
| P8Y965B | 540               | 4.9                         | K     | 100           | S37        | 5.3  | S1         | 2.85 | na         | na   | C1  | 0.05  | C12     | 1.5  | 65/35                  | 4.95 | 66 |
| Y9Z965C | 540               | 4.7                         | K     | 100           | S37        | 5.53 | S1         | 2.98 | na         | na   | C1  | 0.05  | C12     | 1.5  | 65/35                  | 4.96 | 64 |
| X8L966A | 540               | 5.3                         | K     | 100           | S24        | 4.5  | S1         | 3    | na         | na   | C1  | 0.05  | C12     | 1.5  | 60/40                  | 4.94 | 70 |
| A7N966B | 540               | 4.9                         | K     | 100           | S24        | 4.89 | S1         | 3.26 | na         | na   | C1  | 0.05  | C12     | 1.5  | 60/40                  | 4.95 | 66 |
| B6P980A | 540               | 4.5                         | K     | 100           | S24        | 4.9  | S1         | 4.01 | na         | na   | C1  | 0.05  | C13     | 1.5  | 55/45                  | 4.77 | 67 |
| F2Y982A | 540               | 4.5                         | K     | 100           | S24        | 4.9  | S1         | 4.01 | na         | na   | C1  | 0.05  | C13     | 2    | 55/45                  | 4.88 | 63 |
| G3X018A | 540               | 4.5                         | K     | 100           | S24        | 4.9  | S1         | 4.01 | na         | na   | C1  | 0.05  | C14     | 2    | 55/45                  | 4.8  | 69 |
| H5A039  | 540               | 4.7                         | K     | 100           | S24        | 5.1  | S1         | 3.4  | na         | na   | C1  | 0.05  | C16     | 1.5  | 60/40                  | 4.79 | 65 |
| Y7D042A | 540               | 4.5                         | K     | 100           | S24        | 4.9  | S1         | 4.01 | na         | na   | C1  | 0.05  | C16     | 2.5  | 55/45                  | 4.88 | 76 |
| X9F056A | 540               | 4.7                         | K     | 100           | S52        | 8.5  | na         | na   | na         | na   | C1  | 0.05  | C12     | 1.5  | 60/40                  | 4.94 | 66 |
| Z8G056B | 540               | 4.7                         | K     | 100           | S55        | 8.45 | na         | na   | na         | na   | C1  | 0.05  | C13     | 2.3  | 55/45                  | 4.84 | 62 |

### 实施例 13

制备含草甘膦二铵盐（按 g a.e./升计）和表面活性剂（如前所示）的含水浓组合物。

实施例 13  
表 12

| 样品编号   | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦 (a.e.):<br>表面活性剂 (a.i.) | 盐类型                    | 表面活性剂<br>1 | wt%  | 表面活性剂<br>2 | wt%  | 表面活性剂<br>3 | wt% | 组分 4 | wt% | 组分<br>5 | wt% | 波点  |
|--------|-------------------|-----------------------------|------------------------|------------|------|------------|------|------------|-----|------|-----|---------|-----|-----|
| A1N572 | 450               | 4.5                         | 2 (NH <sub>3</sub> OH) | S50        | 8.13 | S27        | 4.48 | na         | na  | na   | na  | na      | na  | <RT |

#### 实施例 14

制备含草甘膦钾盐（按 g a.e./升计）、聚乙氧基化牛油胺表面活性剂（S34）和甘油（C3）的含水浓组合物。

实施例 14  
表 13

| 样品编号   | 草甘膦<br>(g a.e./L) | 草甘膦 (a.e.):<br>表面活性剂 (a.i.) | 盐类型 | 表面活性剂<br>1 | wt%  | 表面活性剂<br>2 | wt%  | 表面活性剂<br>3 | wt% | 组分 4 | wt% | 组分 5 | wt% | 牛油 / 椰油<br>(wt. / wt.) | 浊点 |
|--------|-------------------|-----------------------------|-----|------------|------|------------|------|------------|-----|------|-----|------|-----|------------------------|----|
| L4A012 | 360               | 120                         | K   | S34        | 9.47 | C3         | 4.8  |            |     |      |     |      |     | na                     | 91 |
| M6D013 | 380               | 120                         | K   | S34        | 9.47 | C3         | 4.8  |            |     |      |     |      |     | na                     | 72 |
| N8F034 | 360               | 103                         | K   | S34        | 8.13 | C3         | 6.55 |            |     |      |     |      |     | na                     | 85 |
| O7G033 | 360               | 90                          | K   | S34        | 7.12 | C3         | 4.98 |            |     |      |     |      |     | na                     | 90 |
| P2H036 | 360               | 90                          | K   | S34        | 7.12 | C3         | 6.96 |            |     |      |     |      |     | na                     | 88 |

## 实施例 15

本实施例详述所进行的测试,以评价如以上实施例 10 - 13 中所述的含外源试剂(即草甘膦盐)的喷洒组合物的除草有效性。

针对各种植物(苘麻(velvetleaf)、waterhemp、藜(lambsquarter)、稗(barnyardgrass)、大豆、洼地薯(pitted morningglory)、马齿苋(purslane)和刺黄花稔(prickly sida),确定这些组合物在各种施用率下相对于标准(Roundup® WeatherMAX)的有效性。对各种组合物进行多种测试。比较各种组合物(多种施用率和多种测试的合并)相对于 Roundup® WeatherMAX 的性能的 t-测试结果列在表 14 中。在样品性能不同于标准时,记录 95 % (\*) 和 99 % (\*\*) 置信水平下的平均差。

一般根据下面程序测试这些组合物。

将所述植物的种子种植到 85 mm 方形盆中的土壤混料中。可以事先将土壤混料蒸汽灭菌,并用例如 12-12-12 NPK 缓释肥料按大约  $3.6 \text{ kg/m}^3$  的量预先施肥。将这些盆放入带地下浇灌系统的温室中。大约在出苗 1 周之后,根据需要稀疏幼苗,包括除去任何不健康或异常的植株,以得到均一系列的测试盆。

这些植物在温室中保持测试所需的持续时间,在此它们每天接受最低 14 小时的光照。如果自然光不足以达到该日要求量,则采用强度约 600 微爱因斯坦的人造光来弥补不足。曝光温度没有精确控制,但白天平均约  $27^\circ\text{C}$ ,晚上平均约  $21^\circ\text{C}$ ,相对湿度为 25 % - 75 %。整个测试过程中对植物进行地下灌溉,以确保土壤具有足够的水含量。

通常用带有 Teejet 9501E 平扇形喷嘴的径迹喷雾器(track sprayer)在设定为最低 24 psi (165 kPa) 的空气压力下喷雾施用草甘膦组合物。喷嘴的高度一般在植物顶部以上约 16 英寸,并且一般经过校准以保证 93 升/公顷 (l/ha) 的喷雾体积。使用稀的含水组合物进行处理。这可以由其成分直接制备成喷雾组合物,或者通过用水稀释预制浓组合物来制得。草甘膦施加速率严格说不是关键,通常为  $75 \text{ g a.e./ha} - 800 \text{ g a.e./ha}$ 。处理之后,将盆送回温室,直至用于评价。

为评价除草有效性，通常由一位有经验的技术人员检查测试中的所有植物，他记录相对于未处理标准的控制百分比，以及与未经除草剂处理的植物的每个处理有效性的目测结果。

表 14

60 个实验的 T-测试成对平均比较结果

制剂与作为标准的 Roundup® WeatherMAX 的比较结果 - 汇总和按植物种类

|             |                          |
|-------------|--------------------------|
| ** ( 99 % ) | 制剂比标准更有效/效力不够 ( p<0.01 ) |
| * ( 95 % )  | 制剂比标准更有效/效力不够 ( p<0.05 ) |
| I           | 制剂效力类似于标准 ( p<0.05 )     |

| #试验 | 物种  | 组合物 (Roundup® WeatherMAX) | 平均   | 组合物平均 | 平均差    | P-值   | n   |
|-----|-----|---------------------------|------|-------|--------|-------|-----|
|     | All | F1D366B                   | 80.3 | 87.5  | -7.2** | 0.000 | 18  |
|     | All | F1E366C                   | 80.3 | 84.4  | -4.2** | 0.005 | 18  |
|     | All | Z1A360E                   | 80.3 | 83.6  | -3.3*  | 0.014 | 18  |
|     | All | C1B047A                   | 65.0 | 68.0  | -3.0   | 0.426 | 5   |
|     | All | C3B047C                   | 65.0 | 68.0  | -3.0   | 0.305 | 5   |
|     | All | E1A051A                   | 65.0 | 68.0  | -3.0   | 0.208 | 5   |
|     | All | Z2B500A                   | 71.4 | 74.1  | -2.7** | 0.002 | 210 |
|     | All | M2R497I                   | 69.7 | 72.0  | -2.4*  | 0.011 | 126 |
|     | All | M5Z959A                   | 72.9 | 74.9  | -2.0   | 0.193 | 54  |
|     | All | C4B047D                   | 65.0 | 67.0  | -2.0   | 0.178 | 5   |
|     | All | M4T360D                   | 80.3 | 81.9  | -1.7   | 0.250 | 18  |
|     | All | C2B047B                   | 65.0 | 66.0  | -1.0   | 0.704 | 5   |
|     | All | A6S366A                   | 80.3 | 80.6  | -0.3   | 0.772 | 18  |
|     | All | J1E926C                   | 54.6 | 54.2  | 0.4    | 0.759 | 24  |
|     | All | N6Q965A                   | 74.1 | 73.3  | 0.8    | 0.616 | 30  |
|     | All | H1A984B                   | 67.5 | 66.7  | 0.8    | 0.843 | 12  |

| #试验 | 物种        | 组合物 (Roundup® WeatherMAX) | 平均   | 组合物平均 | 平均差    | P-值   | n   |
|-----|-----------|---------------------------|------|-------|--------|-------|-----|
|     | All       | X9Z965C                   | 74.1 | 73.0  | 1.1    | 0.490 | 30  |
|     | All       | P9Y500C                   | 68.2 | 67.0  | 1.2    | 0.251 | 100 |
|     | All       | Y8F497F                   | 68.3 | 67.0  | 1.3    | 0.230 | 96  |
|     | All       | J1F943A                   | 76.4 | 74.9  | 1.5    | 0.204 | 173 |
|     | All       | J1D926A                   | 54.6 | 52.7  | 1.9    | 0.185 | 24  |
|     | All       | H1E984F                   | 67.5 | 65.4  | 2.1    | 0.435 | 12  |
|     | All       | N6T500B                   | 68.3 | 65.9  | 2.3*   | 0.028 | 96  |
|     | All       | J1C984J                   | 67.5 | 64.6  | 2.9    | 0.487 | 12  |
|     | All       | H1D984E                   | 67.5 | 64.2  | 3.3    | 0.180 | 12  |
|     | All       | F2Y982A                   | 76.4 | 72.5  | 3.9*   | 0.013 | 123 |
|     | All       | H1C984D                   | 67.5 | 61.3  | 6.3*   | 0.036 | 12  |
|     | All       | J1B984I                   | 67.5 | 61.3  | 6.3    | 0.146 | 12  |
|     | All       | H1B984C                   | 67.5 | 57.9  | 9.6**  | 0.003 | 12  |
| 12  | 苘麻        | L1P959A                   | 67.5 | 85.0  | -17.5  | 0.077 | 4   |
| 12  | " "       | B3W366B                   | 85.0 | 90.8  | -5.8** | 0.001 | 6   |
| 12  | " "       | Z2B500A                   | 75.4 | 78.4  | -3.1*  | 0.034 | 28  |
| 12  | " "       | P9Y500C                   | 75.4 | 77.7  | -2.4   | 0.105 | 28  |
| 12  | " "       | M2R497I                   | 79.2 | 80.6  | -1.5   | 0.254 | 36  |
| 12  | " "       | J1E926C                   | 62.9 | 64.2  | -1.3   | 0.389 | 12  |
| 12  | " "       | F1E366C                   | 85.0 | 85.8  | -0.8   | 0.363 | 6   |
| 12  | " "       | M4T360D                   | 85.0 | 85.0  | 0.0    | 1.000 | 6   |
| 12  | " "       | Z1A360E                   | 85.0 | 85.0  | 0.0    | 1.000 | 6   |
| 12  | " "       | A6S366A                   | 85.0 | 85.0  | 0.0    | 1.000 | 6   |
| 12  | " "       | N6T500B                   | 76.7 | 76.6  | 0.1    | 0.960 | 24  |
| 12  | " "       | Y8F497F                   | 76.7 | 75.4  | 1.3    | 0.247 | 24  |
| 12  | " "       | X9Z965C                   | 84.2 | 82.2  | 2.0    | 0.166 | 12  |
| 12  | " "       | J1D926A                   | 62.9 | 60.8  | 2.1    | 0.358 | 12  |
| 12  | " "       | N6Q965A                   | 84.2 | 80.5  | 3.7    | 0.066 | 12  |
| 12  | " "       | J1F943A                   | 63.8 | 58.9  | 4.9    | 0.250 | 24  |
| 12  | " "       | F2Y982A                   | 43.3 | 35.0  | 8.3    | 0.241 | 12  |
| 12  | Waterhemp | M5Z959A                   | 84.7 | 92.3  | -7.7*  | 0.025 | 6   |

| #试验 | 物种   | 组合物 (Roundup® WeatherMAX) | 平均   | 组合物平均 | 平均差    | P-值   | n  |
|-----|------|---------------------------|------|-------|--------|-------|----|
| 12  | " "  | Z2B500A                   | 88.4 | 93.3  | -4.9*  | 0.035 | 30 |
| 12  | " "  | J1F943A                   | 88.5 | 88.9  | -0.4   | 0.789 | 45 |
| 12  | " "  | F2Y982A                   | 89.1 | 84.8  | 4.3    | 0.139 | 45 |
| 12  | 藜    | Z2B500A                   | 73.2 | 78.4  | -5.2** | 0.010 | 62 |
| 12  | " "  | M5Z959A                   | 73.1 | 72.8  | 0.3    | 0.865 | 38 |
| 12  | " "  | J1F943A                   | 76.3 | 73.9  | 2.4    | 0.209 | 80 |
| 12  | " "  | F2Y982A                   | 73.8 | 71.0  | 2.8    | 0.122 | 66 |
| 3   | 稗    | Y8F497F                   | 64.3 | 63.3  | 1.0    | 0.680 | 24 |
| 3   | " "  | J1D926A                   | 46.3 | 44.6  | 1.7    | 0.368 | 12 |
| 3   | " "  | N6T500B                   | 64.3 | 62.3  | 2.0    | 0.128 | 24 |
| 3   | " "  | J1E926C                   | 46.3 | 44.2  | 2.1    | 0.376 | 12 |
| 3   | " "  | M2R497I                   | 64.3 | 62.1  | 2.2    | 0.319 | 24 |
| 3   | " "  | P9Y500C                   | 64.3 | 61.5  | 2.8    | 0.218 | 24 |
| 3   | " "  | Z2B500A                   | 64.3 | 61.3  | 3.0    | 0.152 | 24 |
| 2   | 大豆   | Z2B500A                   | 64.6 | 72.1  | -7.5** | 0.001 | 12 |
| 2   | " "  | J1F943A                   | 63.3 | 69.2  | -5.8   | 0.328 | 6  |
| 2   | " "  | L1P959A                   | 63.3 | 64.2  | -0.8   | 0.876 | 6  |
| 7   | 洼地薯  | M2R497I                   | 71.0 | 72.9  | -1.9   | 0.417 | 24 |
| 7   | " "  | Y8F497F                   | 71.0 | 67.9  | 3.1    | 0.213 | 24 |
| 7   | " "  | Z2B500A                   | 71.0 | 66.8  | 4.3    | 0.094 | 24 |
| 7   | " "  | P9Y500C                   | 71.0 | 63.3  | 7.7**  | 0.004 | 24 |
| 7   | " "  | N6T500B                   | 71.0 | 61.5  | 9.6**  | 0.000 | 24 |
| 1   | 马齿苋  | Z2B500A                   | 34.2 | 47.5  | -13.3  | 0.087 | 6  |
| 11  | 刺黄花稔 | L1P366B                   | 77.9 | 85.8  | -7.9** | 0.006 | 12 |
| 11  | " "  | M2R497I                   | 63.8 | 69.9  | -6.1** | 0.001 | 42 |
| 11  | " "  | F1E366C                   | 77.9 | 83.8  | -5.8** | 0.006 | 12 |
| 11  | " "  | Z1A360E                   | 77.9 | 82.9  | -5.0** | 0.004 | 12 |
| 11  | " "  | C1B047A                   | 65.0 | 68.0  | -3.0   | 0.426 | 5  |
| 11  | " "  | C3B047C                   | 65.0 | 68.0  | -3.0   | 0.305 | 5  |
| 11  | " "  | E1A051A                   | 65.0 | 68.0  | -3.0   | 0.208 | 5  |
| 11  | " "  | P9Y500C                   | 61.0 | 63.8  | -2.7   | 0.158 | 24 |

| #试验 | 物种  | 组合物 (Roundup® WeatherMAX) | 平均   | 组合物平均 | 平均差   | P-值   | n  |
|-----|-----|---------------------------|------|-------|-------|-------|----|
| 11  | " " | M4T360D                   | 77.9 | 80.4  | -2.5  | 0.214 | 12 |
| 11  | " " | N6T500B                   | 61.0 | 63.3  | -2.3  | 0.332 | 24 |
| 11  | " " | C4B047D                   | 65.0 | 67.0  | -2.0  | 0.178 | 5  |
| 11  | " " | N6Q965A                   | 67.4 | 68.5  | -1.1  | 0.631 | 18 |
| 11  | " " | C2B047B                   | 65.0 | 66.0  | -1.0  | 0.704 | 5  |
| 11  | " " | A6S366A                   | 77.9 | 78.3  | -0.4  | 0.754 | 12 |
| 11  | " " | Z2B500A                   | 61.0 | 61.5  | -0.4  | 0.836 | 24 |
| 11  | " " | Y8F497F                   | 61.0 | 61.3  | -0.2  | 0.933 | 24 |
| 11  | " " | J1F943A                   | 67.4 | 67.4  | 0.0   | 1.000 | 18 |
| 11  | " " | X9Z965C                   | 67.4 | 66.8  | 0.6   | 0.832 | 18 |
| 11  | " " | H1A984B                   | 67.5 | 66.7  | 0.8   | 0.843 | 12 |
| 11  | " " | H1E984F                   | 67.5 | 65.4  | 2.1   | 0.435 | 12 |
| 11  | " " | J1C984J                   | 67.5 | 64.6  | 2.9   | 0.487 | 12 |
| 11  | " " | H1D984E                   | 67.5 | 64.2  | 3.3   | 0.180 | 12 |
| 11  | " " | H1C984D                   | 67.5 | 61.3  | 6.3*  | 0.036 | 12 |
| 11  | " " | J1B984I                   | 67.5 | 61.3  | 6.3   | 0.146 | 12 |
| 11  | " " | H1B984C                   | 67.5 | 57.9  | 9.6** | 0.003 | 12 |

## 实施例 16

下面的表 15-30 提供了用于计算以上表 4-7 中所列表 2 中所述表面活性剂的峰化数据的数据。这些数据包括不同分子量 (MW)/不同 EO 取代 (EO/分子) 的同系物的重量比例。

表 26-30 提供了表 15-25 中所示数据的平均值,并用于计算表 4-7 中所列的峰化数据。

摩尔比例  $((mM)_i)$  根据下面表中提供的分子量 (MV) 和重量比例 (Wt. 比例) 计算。 $((mM)_i = (Wt. 比例 / MW) * 1000)$ 。由摩尔比例计算摩尔百分比,而摩尔百分比用来计算  $N_0$  (即取代基的重均值,本文也称作  $W_0$ ) 和  $k$  (例如第 97 段中定义的)。表 4-8 中所示余下的峰化参数 (例如,  $\alpha_1$ ) 按本文在其它地方 (包括例如第 97-99 段) 详述的那样计算。

表 15

| MW (道尔顿) |             | 314.34 | 358.37      | 402.4    | 446.43   | 490.46   | 534.49   | 578.52   | 622.55   | 666.58   | 710.61   | 754.64   |
|----------|-------------|--------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| EO/分子    |             | 1      | 2           | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       |
| S58      | 0.004659595 |        | 0           | 0.003447 | 0.005659 | 0.012375 | 0.025696 | 0.066933 | 0.119983 | 0.147302 | 0.175484 | 0.127694 |
| S58      | 0.004303171 |        | 0           | 0.002756 | 0.004416 | 0.010532 | 0.024548 | 0.066407 | 0.113465 | 0.166074 | 0.167391 | 0.136084 |
| S58      | 0.004470686 |        | 0.213049407 | 0.008372 | 0.007608 | 0.011304 | 0.025086 | 0.06168  | 0.09844  | 0.121493 | 0.133811 | 0.102306 |
| S58      | 0.004460556 |        | 0.201555153 | 0.010161 | 0.007839 | 0.011538 | 0.028024 | 0.060625 | 0.094581 | 0.109391 | 0.145412 | 0.088024 |
| S57      | 0.043220138 |        | 0.953115989 | 0.003664 | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| S57      | 0.045231254 |        | 0.951316155 | 0.003453 | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |

| MW (道尔顿) |          | 798.67   | 842.7    | 886.73   | 930.76   | 974.79   | 1018.82  | 1062.85  | 1106.88 | 1150.91 | 1194.94 | 1238.97 | 总 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---|
| EO/分子    |          | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19      | 20      | 21.00   | 22      |   |
| S58      | 0.116307 | 0.087776 | 0.047113 | 0.030888 | 0.017301 | 0.007575 | 0.007575 | 0.003808 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S58      | 0.113894 | 0.079652 | 0.050894 | 0.031073 | 0.016807 | 0.007453 | 0.004252 | 0.004252 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S58      | 0.096602 | 0.049882 | 0.032434 | 0.019446 | 0.008697 | 0.003337 | 0.001983 | 0.001983 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S58      | 0.095006 | 0.063062 | 0.041642 | 0.02286  | 0.009326 | 0.004329 | 0.002165 | 0.002165 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S57      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S57      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |

表 16

| MW (道尔顿) | 314.34      | 358.37      | 402.4    | 446.43   | 490.46   | 534.49   | 578.52   | 622.55   | 666.58   | 710.61   | 754.64   |
|----------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| EO/分子    | 1           | 2           | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       |
| S1       | 0.004178117 | 0.954587516 | 0.041234 | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| S1       | 0.003385644 | 0.956500021 | 0.040114 | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| S2       | 0.001350508 | 0.0025694   | 0.015491 | 0.058181 | 0.096441 | 0.133243 | 0.156962 | 0.16269  | 0.135503 | 0.099589 | 0.068779 |
| S2       | 0.001110162 | 0.002069202 | 0.016559 | 0.059577 | 0.106331 | 0.132005 | 0.152784 | 0.153871 | 0.134882 | 0.100943 | 0.069185 |
| S3       | 0.001438311 | 0.001398038 | 0.012674 | 0.047453 | 0.078543 | 0.111181 | 0.140189 | 0.150562 | 0.141961 | 0.117297 | 0.080643 |
| S3       | 0.00194547  | 0.001368616 | 0.012267 | 0.0478   | 0.081648 | 0.111067 | 0.13249  | 0.149388 | 0.140391 | 0.120591 | 0.082462 |
| S4       | 0.001809481 | 0.001179808 | 0.014224 | 0.051978 | 0.083959 | 0.114587 | 0.136016 | 0.158678 | 0.143592 | 0.113507 | 0.076343 |
| S4       | 0.001585028 | 0.001758825 | 0.01382  | 0.050644 | 0.089797 | 0.116152 | 0.141304 | 0.147081 | 0.145524 | 0.107886 | 0.077541 |

| MW (道尔顿) | 798.67   | 842.7    | 886.73   | 930.76   | 974.79   | 1018.82  | 1062.85  | 1106.88 | 1150.91 | 1194.94 | 1238.97 | 总 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---|
| EO/分子    | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19      | 20      | 21.00   | 22      |   |
| S1       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S1       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S2       | 0.039525 | 0.017705 | 0.007153 | 0.002999 | 0.001167 | 0.000383 | 0.000269 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S2       | 0.040239 | 0.018716 | 0.006957 | 0.003017 | 0.001209 | 0.000465 | 8.14E-05 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S3       | 0.053799 | 0.032149 | 0.017944 | 0.007675 | 0.003228 | 0.001335 | 0.000529 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S3       | 0.055129 | 0.032089 | 0.017933 | 0.009167 | 0.002658 | 0.001075 | 0.000532 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S4       | 0.048518 | 0.028561 | 0.015994 | 0.006867 | 0.002751 | 0.001047 | 0.000391 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S4       | 0.05118  | 0.02908  | 0.014363 | 0.007661 | 0.003441 | 0.000827 | 0.000355 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |

表 17

| MW(道尔顿)<br>EO/分子 | 314.34<br>1 | 358.37<br>2 | 402.4<br>3 | 446.43<br>4 | 490.46<br>5 | 534.49<br>6 | 578.52<br>7 | 622.55<br>8 | 666.58<br>9 | 710.61<br>10 | 754.64<br>11 |
|------------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| S5               | 0.001406252 | 0.001505371 | 0.014261   | 0.056182    | 0.093469    | 0.122443    | 0.141443    | 0.149044    | 0.139461    | 0.107866     | 0.082591     |
| S5               | 0.001312361 | 0.001568583 | 0.016261   | 0.05725     | 0.091528    | 0.123174    | 0.145578    | 0.157502    | 0.140723    | 0.108888     | 0.070624     |
| S6               | 0.002420349 | 0.003747637 | 0.04989    | 0.128463    | 0.157211    | 0.154997    | 0.13482     | 0.124871    | 0.090947    | 0.065333     | 0.042323     |
| S6               | 0.002442369 | 0.003678266 | 0.048518   | 0.137155    | 0.154923    | 0.16222     | 0.131647    | 0.12489     | 0.089132    | 0.066521     | 0.036023     |
| S7               | 0.002743145 | 0.017793062 | 0.116937   | 0.221309    | 0.192981    | 0.156819    | 0.107903    | 0.076118    | 0.046766    | 0.025459     | 0.016114     |
| S7               | 0.002620597 | 0.016779274 | 0.121876   | 0.205574    | 0.200662    | 0.155267    | 0.110525    | 0.075438    | 0.047196    | 0.0272       | 0.016425     |
| S8               | 0.000868357 | 0.000658123 | 0.011444   | 0.044058    | 0.070209    | 0.094715    | 0.117685    | 0.13848     | 0.135902    | 0.119294     | 0.096534     |
| S8               | 0.001160524 | 0.000841602 | 0.009001   | 0.037704    | 0.069915    | 0.092532    | 0.11871     | 0.139041    | 0.147466    | 0.124779     | 0.093834     |

| MW(道尔顿)<br>EO/分子 | 798.67<br>12 | 842.7<br>13 | 886.73<br>14 | 930.76<br>15 | 974.79<br>16 | 1018.82<br>17 | 1062.85<br>18 | 1106.88<br>19 | 1150.91<br>20 | 1194.94<br>21 | 1238.97<br>22 | 总 |
|------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---|
| S5               | 0.043928     | 0.025207    | 0.012173     | 0.005867     | 0.002255     | 0.000589      | 0.00031       | 0             | 0             | 0.00          | 0             | 1 |
| S5               | 0.043939     | 0.02416     | 0.010124     | 0.004768     | 0.001887     | 0.000419      | 0.000294      | 0             | 0             | 0.00          | 0             | 1 |
| S6               | 0.021465     | 0.012007    | 0.00619      | 0.003156     | 0.00145      | 0.000563      | 0.000145      | 0             | 0             | 0.00          | 0             | 1 |
| S6               | 0.01958      | 0.011247    | 0.006533     | 0.002884     | 0.00166      | 0.000683      | 0.000265      | 0             | 0             | 0.00          | 0             | 1 |
| S7               | 0.008609     | 0.005228    | 0.002732     | 0.001294     | 0.000759     | 0.000293      | 0.000144      | 0             | 0             | 0.00          | 0             | 1 |
| S7               | 0.009365     | 0.005105    | 0.003136     | 0.001584     | 0.000758     | 0.000279      | 0.000211      | 0             | 0             | 0.00          | 0             | 1 |
| S8               | 0.066297     | 0.047531    | 0.028391     | 0.014342     | 0.008546     | 0.003812      | 0.001234      | 0             | 0             | 0.00          | 0             | 1 |
| S8               | 0.073042     | 0.036526    | 0.026444     | 0.015663     | 0.00877      | 0.003322      | 0.001249      | 0             | 0             | 0.00          | 0             | 1 |

表 18

| MW (道尔顿) |  | 314.34      | 358.37      | 402.4    | 446.43   | 490.46   | 534.49   | 578.52   | 622.55   | 666.58   | 710.61   | 754.64   |
|----------|--|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| EO/分子    |  | 1           | 2           | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       |
| S9       |  | 0.000935588 | 0.001466597 | 0.015298 | 0.054576 | 0.091578 | 0.126043 | 0.149863 | 0.154515 | 0.138964 | 0.103758 | 0.073844 |
| S9       |  | 0.000825764 | 0.001526884 | 0.015113 | 0.054874 | 0.091044 | 0.12395  | 0.150476 | 0.151473 | 0.144532 | 0.107077 | 0.071841 |
| S10      |  | 0.001050956 | 0.000857765 | 0.00959  | 0.046435 | 0.071411 | 0.096394 | 0.125806 | 0.132753 | 0.14446  | 0.119585 | 0.0943   |
| S10      |  | 0.001288192 | 0.000919244 | 0.010593 | 0.041447 | 0.0698   | 0.096696 | 0.121822 | 0.141326 | 0.141914 | 0.123416 | 0.090692 |
| S11      |  | 0.001343143 | 0.001536865 | 0.01756  | 0.062435 | 0.094097 | 0.127564 | 0.148684 | 0.148181 | 0.145641 | 0.101541 | 0.069413 |
| S11      |  | 0.001491458 | 0.00187102  | 0.017022 | 0.058957 | 0.096007 | 0.12685  | 0.149838 | 0.151986 | 0.14017  | 0.103031 | 0.070179 |
| S58      |  | 0.005550676 | 0.001063963 | 0.0039   | 0.006043 | 0.009766 | 0.023101 | 0.056897 | 0.106457 | 0.138651 | 0.15702  | 0.150295 |
| S58      |  | 0.005236132 | 0.000566615 | 0.00341  | 0.006754 | 0.011267 | 0.024157 | 0.058382 | 0.10281  | 0.14178  | 0.153244 | 0.154276 |

| MW (道尔顿) |  | 798.67   | 842.7    | 886.73   | 930.76   | 974.79   | 1018.82  | 1062.85  | 1106.88 | 1150.91 | 1194.94 | 1238.97 | 总 |
|----------|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---|
| EO/分子    |  | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19      | 20      | 21.00   | 22      |   |
| S9       |  | 0.047142 | 0.023752 | 0.011404 | 0.004459 | 0.001618 | 0.000531 | 0.000253 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S9       |  | 0.046734 | 0.023854 | 0.009691 | 0.004066 | 0.001737 | 0.000701 | 0.000483 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S10      |  | 0.067439 | 0.042641 | 0.026637 | 0.011398 | 0.005966 | 0.002195 | 0.001082 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S10      |  | 0.06788  | 0.043004 | 0.02734  | 0.012732 | 0.005878 | 0.002251 | 0.001001 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S11      |  | 0.044229 | 0.021546 | 0.009579 | 0.004206 | 0.001446 | 0.000762 | 0.000237 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S11      |  | 0.042953 | 0.022876 | 0.010329 | 0.004099 | 0.001616 | 0.000469 | 0.000255 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S58      |  | 0.124328 | 0.096108 | 0.057108 | 0.035698 | 0.017274 | 0.007352 | 0.003388 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S58      |  | 0.122217 | 0.092055 | 0.060223 | 0.036542 | 0.016887 | 0.007568 | 0.002626 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |

表 19

| MW (道尔顿) |  | 314.34      | 358.37      | 402.4    | 446.43   | 490.46   | 534.49   | 578.52   | 622.55   | 666.58   | 710.61   | 754.64   |
|----------|--|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| EO/分子    |  | 1           | 2           | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       |
| S13      |  | 0.001647548 | 0.003356604 | 0.025697 | 0.06048  | 0.071719 | 0.13205  | 0.163068 | 0.172413 | 0.137994 | 0.093792 | 0.060801 |
| S13      |  | 0.001539873 | 0.003583953 | 0.028308 | 0.061831 | 0.069135 | 0.130626 | 0.16533  | 0.16855  | 0.142917 | 0.093251 | 0.059578 |
| S14      |  | 0.001945066 | 0.001784551 | 0.015046 | 0.030819 | 0.036182 | 0.082835 | 0.132557 | 0.168083 | 0.165128 | 0.134342 | 0.094864 |
| S14      |  | 0.002103391 | 0.001996665 | 0.011611 | 0.026063 | 0.036202 | 0.08193  | 0.136694 | 0.171504 | 0.166924 | 0.134243 | 0.091437 |
| S15      |  | 0.002626004 | 0.001113592 | 0.006076 | 0.013752 | 0.018429 | 0.041954 | 0.088248 | 0.133957 | 0.159492 | 0.162175 | 0.127939 |
| S15      |  | 0.002691698 | 0.001052209 | 0.005227 | 0.012392 | 0.017594 | 0.040865 | 0.086981 | 0.142092 | 0.16252  | 0.157014 | 0.135931 |
| S16      |  | 0.003036446 | 0.001415486 | 0.014643 | 0.03431  | 0.044245 | 0.095294 | 0.150092 | 0.175447 | 0.162434 | 0.120412 | 0.084459 |
| S16      |  | 0.002951764 | 0.00185491  | 0.015614 | 0.035277 | 0.046898 | 0.089624 | 0.141503 | 0.182124 | 0.164376 | 0.124165 | 0.083064 |

| MW (道尔顿) |  | 798.67   | 842.7    | 886.73   | 930.76   | 974.79   | 1018.82  | 1062.85  | 1106.88 | 1150.91 | 1194.94 | 1238.97 | 总 |
|----------|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---|
| EO/分子    |  | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19      | 20      | 21.00   | 22      |   |
| S13      |  | 0.036971 | 0.019674 | 0.011036 | 0.004907 | 0.002619 | 0.00116  | 0.000615 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S13      |  | 0.034917 | 0.019546 | 0.010897 | 0.005723 | 0.002653 | 0.001063 | 0.00055  | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S14      |  | 0.060377 | 0.036196 | 0.0204   | 0.010452 | 0.004971 | 0.002757 | 0.001261 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S14      |  | 0.062128 | 0.036318 | 0.02111  | 0.010437 | 0.00551  | 0.002722 | 0.001067 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S15      |  | 0.100358 | 0.06377  | 0.039861 | 0.022225 | 0.010411 | 0.005133 | 0.002481 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S15      |  | 0.097278 | 0.064938 | 0.038154 | 0.019356 | 0.009352 | 0.004424 | 0.002139 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S16      |  | 0.052674 | 0.030789 | 0.016593 | 0.008182 | 0.003794 | 0.001388 | 0.00079  | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |
| S16      |  | 0.05148  | 0.029886 | 0.015974 | 0.008419 | 0.003811 | 0.001872 | 0.001105 | 0       | 0       | 0.00    | 0       | 1 |

表 20

| MW (道尔顿) | 314.34      | 358.37      | 402.4    | 446.43   | 490.46   | 534.49   | 578.52   | 622.55   | 666.58   | 710.61   | 754.64   |
|----------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| EO/分子    | 1           | 2           | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       |
| S17      | 0.001724583 | 0.003848646 | 0.024787 | 0.054139 | 0.061851 | 0.122138 | 0.165599 | 0.174046 | 0.143783 | 0.104878 | 0.065193 |
| S17      | 0.001670928 | 0.002927736 | 0.023807 | 0.052916 | 0.059344 | 0.114601 | 0.168171 | 0.181264 | 0.147032 | 0.108827 | 0.05803  |
| S18      | 0.002027116 | 0.001419467 | 0.005216 | 0.012294 | 0.014851 | 0.034417 | 0.078217 | 0.134324 | 0.165869 | 0.167837 | 0.140231 |
| S18      | 0.002030029 | 0.000634687 | 0.004787 | 0.010722 | 0.015533 | 0.036318 | 0.081032 | 0.131283 | 0.169946 | 0.169917 | 0.135319 |
| S19      | 0.007047142 | 0.004322792 | 0.004813 | 0.012309 | 0.014829 | 0.030032 | 0.057993 | 0.10391  | 0.136725 | 0.156758 | 0.138738 |
| S19      | 0.007187536 | 0.002575303 | 0.0058   | 0.013481 | 0.017755 | 0.031781 | 0.059027 | 0.107935 | 0.137934 | 0.152836 | 0.142297 |
| S20      | 0.00168835  | 0.001472909 | 0.009774 | 0.023971 | 0.035328 | 0.073166 | 0.127339 | 0.16512  | 0.167468 | 0.144178 | 0.104405 |
| S20      | 0.001396726 | 0.001615905 | 0.008827 | 0.023551 | 0.033006 | 0.070541 | 0.121657 | 0.17077  | 0.168755 | 0.142139 | 0.106727 |

| MW (道尔顿) | 798.67   | 842.7    | 886.73   | 930.76   | 974.79   | 1018.82  | 1062.85  | 1106.88 | 1150.91 | 1194.94 | 1238.97 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| EO/分子    | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19      | 20      | 21.00   | 22      |
| S17      | 0.03628  | 0.021343 | 0.010679 | 0.005783 | 0.002465 | 0.001062 | 0.000399 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S17      | 0.03873  | 0.021303 | 0.011172 | 0.005841 | 0.002725 | 0.001209 | 0.000429 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S18      | 0.103543 | 0.066778 | 0.03905  | 0.019595 | 0.00962  | 0.003456 | 0.001254 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S18      | 0.106666 | 0.066875 | 0.036448 | 0.019191 | 0.008435 | 0.003522 | 0.001342 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S19      | 0.123033 | 0.091374 | 0.056838 | 0.033888 | 0.016994 | 0.007409 | 0.002987 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S19      | 0.118259 | 0.088504 | 0.055724 | 0.032852 | 0.016529 | 0.006599 | 0.002925 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S20      | 0.06465  | 0.040345 | 0.022032 | 0.010667 | 0.00532  | 0.00204  | 0.001038 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S20      | 0.068066 | 0.041313 | 0.0223   | 0.010718 | 0.005475 | 0.001994 | 0.001147 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| 总        |          |          |          |          |          |          |          |         |         |         | 1       |

表 21

| MW (道尔顿) |             | 314.34      | 358.37   | 402.4    | 446.43   | 490.46   | 534.49   | 578.52   | 622.55   | 666.58   | 710.61   | 754.64   |
|----------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| EO/分子    |             | 1           | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       |
| S21      | 0.003350381 | 0.001845952 | 0.013747 | 0.033768 | 0.044104 | 0.08535  | 0.148342 | 0.174816 | 0.163715 | 0.129333 | 0.084434 | 0.084434 |
| S21      | 0.003041773 | 0.001641866 | 0.014505 | 0.033658 | 0.044158 | 0.09048  | 0.143892 | 0.176552 | 0.161663 | 0.128804 | 0.086336 | 0.086336 |
| S22      | 0.001424751 | 0.002941719 | 0.023004 | 0.056266 | 0.064414 | 0.121998 | 0.158378 | 0.180939 | 0.139865 | 0.103311 | 0.064962 | 0.064962 |
| S22      | 0.001308603 | 0.002608305 | 0.024347 | 0.053012 | 0.064536 | 0.119457 | 0.169994 | 0.175166 | 0.14598  | 0.104617 | 0.061424 | 0.061424 |
| S1       | 0.021721451 | 0.950139733 | 0.01421  | 0.001153 | 0.003357 | 0.003475 | 0.005944 | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| S1       | 0.020024066 | 0.950234115 | 0.014256 | 0.002485 | 0.002066 | 0.003636 | 0.007298 | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| S24      | 0.00212616  | 0.002452365 | 0.009542 | 0.022951 | 0.03558  | 0.070332 | 0.129521 | 0.169662 | 0.174491 | 0.144468 | 0.103955 | 0.103955 |
| S24      | 0.001984304 | 0.002008068 | 0.010444 | 0.024572 | 0.032854 | 0.068845 | 0.139977 | 0.168797 | 0.167691 | 0.150373 | 0.098288 | 0.098288 |

| MW (道尔顿) |          | 798.67   | 842.7    | 886.73   | 930.76   | 974.79   | 1018.82  | 1062.85 | 1106.88 | 1150.91 | 1194.94 | 1238.97 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| EO/分子    |          | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18      | 19      | 20      | 21.00   | 22      |
| S21      | 0.052236 | 0.031329 | 0.017513 | 0.008715 | 0.004142 | 0.001902 | 0.001357 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S21      | 0.053456 | 0.029891 | 0.016393 | 0.008849 | 0.004256 | 0.001633 | 0.000791 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S22      | 0.038791 | 0.021731 | 0.011601 | 0.006036 | 0.00273  | 0.001065 | 0.000544 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S22      | 0.038301 | 0.020911 | 0.010598 | 0.004985 | 0.001999 | 0.000583 | 0.000174 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S1       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S1       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S24      | 0.066196 | 0.037869 | 0.0174   | 0.007759 | 0.003355 | 0.001532 | 0.00081  | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S24      | 0.064632 | 0.036169 | 0.019106 | 0.008828 | 0.003422 | 0.00142  | 0.000588 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |

表 22

| MW (道尔顿) |             | 314.34      | 358.37   | 402.4    | 446.43   | 490.46   | 534.49   | 578.52   | 622.55   | 666.58   | 710.61   | 754.64   |
|----------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| EO/分子    |             | 1           | 2        | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       |
| S58      | 0.005008676 | 0.003048997 | 0.004587 | 0.007937 | 0.010587 | 0.01572  | 0.024841 | 0.05382  | 0.101208 | 0.137199 | 0.158745 | 0.153884 |
| S58      | 0.005271586 | 0.005670631 | 0.003266 | 0.005954 | 0.011572 | 0.024457 | 0.05385  | 0.099992 | 0.13767  | 0.157208 | 0.151579 |          |
| S26      | 0.000856385 | 0           | 0.004312 | 0.008731 | 0.014945 | 0.038931 | 0.083327 | 0.134354 | 0.158848 | 0.166525 | 0.1405   |          |
| S26      | 0.000946779 | 0.000909504 | 0.005405 | 0.010154 | 0.015432 | 0.037506 | 0.081207 | 0.129917 | 0.162652 | 0.172098 | 0.138662 |          |
| S27      | 0.000595464 | 0.001865071 | 0.015584 | 0.033257 | 0.043058 | 0.083807 | 0.137874 | 0.198152 | 0.17941  | 0.135565 | 0.08172  |          |
| S27      | 0.000556655 | 0.002263978 | 0.014176 | 0.033711 | 0.042459 | 0.080298 | 0.138958 | 0.192382 | 0.183855 | 0.135538 | 0.083889 |          |
| S28      | 0.000496751 | 0.001446867 | 0.007581 | 0.017595 | 0.023684 | 0.052718 | 0.09784  | 0.166227 | 0.177592 | 0.167999 | 0.116279 |          |
| S28      | 0.000480063 | 0.001182859 | 0.008109 | 0.016543 | 0.022329 | 0.047552 | 0.101235 | 0.157675 | 0.189804 | 0.169168 | 0.121999 |          |

| MW (道尔顿) |          | 798.67   | 842.7    | 886.73   | 930.76   | 974.79   | 1018.82  | 1062.85 | 1106.88 | 1150.91 | 1194.94 | 1238.97 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| EO/分子    |          | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18      | 19      | 20      | 21      | 22      |
| S58      | 0.122529 | 0.089855 | 0.064018 | 0.034278 | 0.017298 | 0.00814  | 0.003016 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S58      | 0.129364 | 0.090499 | 0.060865 | 0.033735 | 0.017941 | 0.007603 | 0.003502 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S26      | 0.107541 | 0.067359 | 0.039174 | 0.019871 | 0.009041 | 0.003918 | 0.001766 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S26      | 0.102729 | 0.067959 | 0.040324 | 0.020598 | 0.008655 | 0.003601 | 0.001245 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S27      | 0.045674 | 0.024586 | 0.011874 | 0.004762 | 0.001559 | 0.000417 | 0.000243 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S27      | 0.04626  | 0.025789 | 0.012005 | 0.005234 | 0.001816 | 0.000594 | 0.000215 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S28      | 0.079881 | 0.046538 | 0.025538 | 0.012022 | 0.004508 | 0.001579 | 0.000475 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S28      | 0.077455 | 0.044293 | 0.024881 | 0.011277 | 0.004156 | 0.001423 | 0.000437 | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0       |

表 23

| MW (道尔顿) | 314.34      | 358.37      | 402.4    | 446.43   | 490.46   | 534.49   | 578.52   | 622.55   | 666.58   | 710.61   | 754.64   |
|----------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| EO/分子    | 1           | 2           | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       |
| S29      | 0.004132991 | 0.00119136  | 0.017731 | 0.046625 | 0.060708 | 0.06726  | 0.098773 | 0.119011 | 0.142103 | 0.135219 | 0.11051  |
| S29      | 0.003792571 | 0.000525977 | 0.017876 | 0.048694 | 0.059657 | 0.071574 | 0.09968  | 0.121937 | 0.132588 | 0.132754 | 0.112739 |
| S30      | 0.000966502 | 0.00166209  | 0.010705 | 0.024961 | 0.033696 | 0.068666 | 0.124876 | 0.160476 | 0.168772 | 0.151221 | 0.10231  |
| S30      | 0.000928828 | 0.00146769  | 0.010061 | 0.022051 | 0.031183 | 0.067861 | 0.119769 | 0.169174 | 0.173102 | 0.146159 | 0.109432 |
| S31      | 0.000918567 | 0.001609121 | 0.007485 | 0.016248 | 0.025779 | 0.061257 | 0.113244 | 0.156287 | 0.16942  | 0.156619 | 0.115967 |
| S31      | 0.001282574 | 0.001427275 | 0.006959 | 0.016364 | 0.027743 | 0.065313 | 0.114392 | 0.160532 | 0.163906 | 0.151949 | 0.11411  |
| S32      | 0.002302001 | 0.004117949 | 0.013812 | 0.025997 | 0.031162 | 0.068095 | 0.111749 | 0.160229 | 0.174858 | 0.154794 | 0.103914 |
| S32      | 0.002546301 | 0.001966045 | 0.012691 | 0.027893 | 0.032658 | 0.070737 | 0.117922 | 0.154212 | 0.171483 | 0.149344 | 0.107962 |

| MW (道尔顿) | 798.67   | 842.7    | 886.73   | 930.76   | 974.79   | 1018.82  | 1062.85  | 1106.88 | 1150.91 | 1194.94 | 1238.97 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| EO/分子    | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19      | 20      | 21      | 22      |
| S29      | 0.082616 | 0.054155 | 0.032012 | 0.015774 | 0.007832 | 0.002875 | 0.001471 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S29      | 0.081132 | 0.038667 | 0.031323 | 0.015717 | 0.006893 | 0.003142 | 0.001308 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S30      | 0.072627 | 0.040227 | 0.021929 | 0.010287 | 0.004071 | 0.00164  | 0.000908 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S30      | 0.070563 | 0.04079  | 0.020044 | 0.010487 | 0.004431 | 0.001957 | 0.000539 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S31      | 0.075967 | 0.047987 | 0.02755  | 0.013329 | 0.005961 | 0.002958 | 0.001414 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S31      | 0.078    | 0.049659 | 0.025237 | 0.013326 | 0.006347 | 0.002388 | 0.001066 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S32      | 0.067683 | 0.038148 | 0.020279 | 0.00987  | 0.004368 | 0.001532 | 0.000891 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S32      | 0.069897 | 0.041608 | 0.021456 | 0.01039  | 0.004389 | 0.00187  | 0.000976 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| 总        |          |          |          |          |          |          |          |         |         |         |         |

表 24

| MW(道尔顿)<br>EO/分子 | 314.34      | 358.37      | 402.4    | 446.43   | 490.46   | 534.49   | 578.52   | 622.55   | 666.58   | 710.61   | 754.64   |
|------------------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| S33              | 0.000904237 | 0.001821674 | 0.009346 | 0.018204 | 0.031213 | 0.061792 | 0.114983 | 0.16232  | 0.170505 | 0.149753 | 0.110211 |
| S33              | 0.001343235 | 0.001426388 | 0.009147 | 0.01894  | 0.02934  | 0.064322 | 0.1169   | 0.153928 | 0.170687 | 0.15492  | 0.11097  |
| S34              | 0.001015823 | 0.001706062 | 0.008758 | 0.019639 | 0.029661 | 0.061399 | 0.111688 | 0.156541 | 0.178453 | 0.154386 | 0.11637  |
| S34              | 0.000735678 | 0.001527946 | 0.009337 | 0.018763 | 0.028063 | 0.062702 | 0.113187 | 0.164515 | 0.175349 | 0.148129 | 0.113445 |
| S35              | 0.000350609 | 0.001388124 | 0.007012 | 0.014582 | 0.019355 | 0.049414 | 0.089684 | 0.144451 | 0.161817 | 0.162046 | 0.126906 |
| S35              | 0.000593395 | 0.001353229 | 0.008112 | 0.016007 | 0.019589 | 0.047638 | 0.093344 | 0.1457   | 0.170724 | 0.154796 | 0.126943 |
| S51              | 0.011998146 | 0.156177034 | 0        | 0        | 0.006533 | 0.019842 | 0.048089 | 0.090126 | 0.129382 | 0.136816 | 0.136081 |
| S51              | 0.012077913 | 0.165600056 | 0.002921 | 0.007761 | 0.010647 | 0.021829 | 0.046822 | 0.080519 | 0.11346  | 0.125364 | 0.124572 |

| MW(道尔顿)<br>EO/分子 | 798.67   | 842.7    | 886.73   | 930.76   | 974.79   | 1018.82  | 1062.85  | 1106.88 | 1150.91 | 1194.94 | 1238.97 |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| S33              | 0.077052 | 0.045687 | 0.024474 | 0.012197 | 0.005617 | 0.002455 | 0.001465 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S33              | 0.076724 | 0.046489 | 0.023558 | 0.012038 | 0.005661 | 0.002315 | 0.001292 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S34              | 0.073484 | 0.044664 | 0.022329 | 0.011435 | 0.005392 | 0.002136 | 0.000944 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S34              | 0.075014 | 0.043223 | 0.025296 | 0.012293 | 0.005338 | 0.002194 | 0.000887 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S35              | 0.099859 | 0.058337 | 0.036936 | 0.016006 | 0.00737  | 0.003134 | 0.001352 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S35              | 0.09304  | 0.058305 | 0.033027 | 0.018099 | 0.00809  | 0.003184 | 0.001455 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S51              | 0.111473 | 0.075242 | 0.044949 | 0.022002 | 0.008675 | 0.002212 | 0.000402 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S51              | 0.105874 | 0.07789  | 0.05278  | 0.029485 | 0.013847 | 0.006062 | 0.00249  | 0       | 0       | 0.00    | 0       |

表 25

| MW (道尔顿) | 314.34      | 358.37      | 402.4    | 446.43   | 490.46   | 534.49   | 578.52   | 622.55   | 666.58   | 710.61   | 754.64   |
|----------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| EO/分子    | 1           | 2           | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       |
| S37      | 0.001474417 | 0.003055098 | 0.02037  | 0.042194 | 0.057343 | 0.11711  | 0.170641 | 0.176153 | 0.161203 | 0.111591 | 0.067378 |
| S37      | 0.001558529 | 0.002489766 | 0.019575 | 0.043736 | 0.059541 | 0.120026 | 0.166995 | 0.18348  | 0.146282 | 0.11255  | 0.069235 |
| S58      | 0.0028143   | 0           | 0.003613 | 0.006875 | 0.011602 | 0.024713 | 0.056718 | 0.099534 | 0.140004 | 0.158986 | 0.143976 |
| S58      | 0.004661741 | 0           | 0.002696 | 0.006281 | 0.009662 | 0.026088 | 0.055527 | 0.094869 | 0.14172  | 0.159697 | 0.147496 |
| S58      | 0.001939005 | 0.001462611 | 0.005976 | 0.011651 | 0.016147 | 0.039064 | 0.075864 | 0.1252   | 0.156541 | 0.161439 | 0.139516 |
| S58      | 0.002333257 | 0.001382069 | 0.005447 | 0.011691 | 0.015504 | 0.036731 | 0.076624 | 0.1335   | 0.165743 | 0.159076 | 0.130394 |
| S58      | 0.004437906 | 0.003183178 | 0.002936 | 0.005328 | 0.010946 | 0.023352 | 0.057439 | 0.098882 | 0.134367 | 0.152626 | 0.150759 |
| S58      | 0.005259967 | 0           | 0        | 0.005765 | 0.010359 | 0.025218 | 0.058276 | 0.09988  | 0.134655 | 0.157799 | 0.147814 |

| MW (道尔顿) | 798.67   | 842.7    | 886.73   | 930.76   | 974.79   | 1018.82  | 1062.85  | 1106.88 | 1150.91 | 1194.94 | 1238.97 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| EO/分子    | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19      | 20      | 21.00   | 22      |
| S37      | 0.037983 | 0.018258 | 0.009159 | 0.003786 | 0.001461 | 0.000598 | 0.000246 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S37      | 0.038705 | 0.019278 | 0.009403 | 0.004178 | 0.001772 | 0.000537 | 0.00066  | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S58      | 0.130059 | 0.092769 | 0.060617 | 0.037729 | 0.018198 | 0.008157 | 0.003635 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S58      | 0.131734 | 0.095291 | 0.06049  | 0.036578 | 0.016644 | 0.006883 | 0.003683 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S58      | 0.10647  | 0.073757 | 0.044079 | 0.024564 | 0.010832 | 0.004171 | 0.001329 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S58      | 0.106427 | 0.073656 | 0.043096 | 0.022723 | 0.010187 | 0.003919 | 0.001569 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S58      | 0.13153  | 0.094241 | 0.063626 | 0.036622 | 0.018666 | 0.007504 | 0.003554 | 0       | 0       | 0.00    | 0       |
| S58      | 0.130079 | 0.09465  | 0.062965 | 0.036968 | 0.018389 | 0.008113 | 0.00381  | 0       | 0       | 0.00    | 0       |

总

表 26

| E0/ 分子 | 1           | 2           | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       |
|--------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| S58    | 0.004481383 | 0           | 0.003101 | 0.005038 | 0.011453 | 0.025122 | 0.06667  | 0.116724 | 0.156688 | 0.171437 |
| S58    | 0.004465621 | 0.20730228  | 0.009266 | 0.007723 | 0.011421 | 0.026555 | 0.061153 | 0.09651  | 0.115442 | 0.139611 |
| S57    | 0.044225696 | 0.952216072 | 0.003558 | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| S1     | 0.003781881 | 0.955543768 | 0.040674 | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| S2     | 0.001230335 | 0.002319301 | 0.016025 | 0.058879 | 0.101386 | 0.132624 | 0.154873 | 0.158281 | 0.135192 | 0.100266 |
| S3     | 0.001691891 | 0.001383327 | 0.012471 | 0.047626 | 0.080095 | 0.111124 | 0.13634  | 0.149975 | 0.141176 | 0.118944 |
| S4     | 0.001697255 | 0.001469317 | 0.014022 | 0.051311 | 0.086878 | 0.111537 | 0.13866  | 0.152879 | 0.144558 | 0.110697 |
| S5     | 0.001359306 | 0.001536977 | 0.015261 | 0.056716 | 0.092499 | 0.122809 | 0.143511 | 0.153273 | 0.140092 | 0.108377 |
| S6     | 0.002431359 | 0.003712952 | 0.049204 | 0.132809 | 0.156067 | 0.158609 | 0.133233 | 0.124881 | 0.090039 | 0.065927 |
| S7     | 0.002681871 | 0.017286168 | 0.119407 | 0.213442 | 0.196821 | 0.156043 | 0.109214 | 0.075778 | 0.046981 | 0.026329 |

| E0/ 分子 | 11       | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19 | 20 | 和    |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----|----|------|
| S58    | 0.131889 | 0.115101 | 0.083714 | 0.049003 | 0.030981 | 0.017054 | 0.007514 | 0.00403  | 0  | 0  | 1.00 |
| S58    | 0.095165 | 0.095804 | 0.056472 | 0.037038 | 0.021153 | 0.009011 | 0.003833 | 0.002074 | 0  | 0  | 1.00 |
| S57    | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0  | 0  | 1.00 |
| S1     | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0  | 0  | 1.00 |
| S2     | 0.068982 | 0.039882 | 0.018211 | 0.007055 | 0.003008 | 0.001188 | 0.000424 | 0.000175 | 0  | 0  | 1.00 |
| S3     | 0.081553 | 0.054464 | 0.032119 | 0.017939 | 0.008421 | 0.002943 | 0.001205 | 0.00053  | 0  | 0  | 1.00 |
| S4     | 0.076942 | 0.049849 | 0.02882  | 0.015178 | 0.007264 | 0.003096 | 0.000937 | 0.000373 | 0  | 0  | 1.00 |
| S5     | 0.076607 | 0.043934 | 0.024684 | 0.011148 | 0.005317 | 0.002071 | 0.000504 | 0.000302 | 0  | 0  | 1.00 |
| S6     | 0.039173 | 0.020523 | 0.011627 | 0.006361 | 0.00302  | 0.001555 | 0.000623 | 0.000205 | 0  | 0  | 1.00 |
| S7     | 0.01627  | 0.008987 | 0.005166 | 0.002934 | 0.001439 | 0.000758 | 0.000286 | 0.000177 | 0  | 0  | 1.00 |

表 27

| E0/ 分子 | 1           | 2           | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       |
|--------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| S8     | 0.001014441 | 0.000749862 | 0.010222 | 0.040881 | 0.070062 | 0.093623 | 0.118198 | 0.138761 | 0.141684 | 0.122036 |
| S9     | 0.000880676 | 0.001496741 | 0.015206 | 0.054725 | 0.091311 | 0.124997 | 0.150169 | 0.152994 | 0.141748 | 0.105417 |
| S10    | 0.001169574 | 0.000888505 | 0.010092 | 0.043941 | 0.070605 | 0.096545 | 0.123814 | 0.137039 | 0.143187 | 0.121501 |
| S11    | 0.0014173   | 0.001703943 | 0.017291 | 0.060696 | 0.095052 | 0.127207 | 0.149261 | 0.150083 | 0.142905 | 0.102286 |
| S58    | 0.005393404 | 0.000815289 | 0.003655 | 0.006398 | 0.010516 | 0.023629 | 0.057639 | 0.104633 | 0.140216 | 0.155132 |
| S13    | 0.00159371  | 0.003470278 | 0.027003 | 0.061156 | 0.070427 | 0.131338 | 0.164199 | 0.170481 | 0.140456 | 0.093521 |
| S14    | 0.002024228 | 0.001890608 | 0.013328 | 0.028441 | 0.036192 | 0.082383 | 0.134625 | 0.169794 | 0.166026 | 0.134293 |
| S15    | 0.002658851 | 0.0010829   | 0.005651 | 0.013072 | 0.018011 | 0.041409 | 0.087615 | 0.138025 | 0.161006 | 0.159595 |
| S16    | 0.002994105 | 0.001635198 | 0.015129 | 0.034793 | 0.045572 | 0.092459 | 0.145797 | 0.178786 | 0.163405 | 0.122288 |
| S17    | 0.001697756 | 0.003388191 | 0.024297 | 0.053528 | 0.060598 | 0.11837  | 0.166885 | 0.177655 | 0.145408 | 0.106853 |

| E0/ 分子 | 11       | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19 | 20 | 和    |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----|----|------|
| S8     | 0.095184 | 0.069669 | 0.042028 | 0.027417 | 0.015002 | 0.008658 | 0.003567 | 0.001242 | 0  | 0  | 1.00 |
| S9     | 0.072843 | 0.046938 | 0.023803 | 0.010548 | 0.004263 | 0.001678 | 0.000616 | 0.000368 | 0  | 0  | 1.00 |
| S10    | 0.092496 | 0.06766  | 0.042823 | 0.026988 | 0.012065 | 0.005922 | 0.002223 | 0.001041 | 0  | 0  | 1.00 |
| S11    | 0.069796 | 0.043591 | 0.022211 | 0.009954 | 0.004153 | 0.001531 | 0.000615 | 0.000246 | 0  | 0  | 1.00 |
| S58    | 0.152286 | 0.123273 | 0.094081 | 0.058665 | 0.03612  | 0.017081 | 0.00746  | 0.003007 | 0  | 0  | 1.00 |
| S13    | 0.06019  | 0.035944 | 0.01961  | 0.010967 | 0.005315 | 0.002636 | 0.001111 | 0.000582 | 0  | 0  | 1.00 |
| S14    | 0.093151 | 0.061253 | 0.036257 | 0.020755 | 0.010445 | 0.00524  | 0.002739 | 0.001164 | 0  | 0  | 1.00 |
| S15    | 0.131935 | 0.098818 | 0.064354 | 0.039007 | 0.02079  | 0.009882 | 0.004779 | 0.00231  | 0  | 0  | 1.00 |
| S16    | 0.083762 | 0.052077 | 0.030338 | 0.016284 | 0.008301 | 0.003803 | 0.00163  | 0.000948 | 0  | 0  | 1.00 |
| S17    | 0.061611 | 0.037505 | 0.021323 | 0.010925 | 0.005812 | 0.002595 | 0.001135 | 0.000414 | 0  | 0  | 1.00 |

表 28

| E0/ 分子 | 1           | 2           | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       |
|--------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| S18    | 0.002028572 | 0.001027077 | 0.005001 | 0.011508 | 0.015192 | 0.035367 | 0.079624 | 0.132804 | 0.167907 | 0.168877 |
| S19    | 0.007117339 | 0.003449047 | 0.005306 | 0.012895 | 0.016292 | 0.030906 | 0.05851  | 0.105923 | 0.13733  | 0.154797 |
| S20    | 0.001542538 | 0.001544407 | 0.009301 | 0.023761 | 0.034167 | 0.071854 | 0.124498 | 0.167945 | 0.168111 | 0.143159 |
| S21    | 0.003196077 | 0.001743909 | 0.014126 | 0.033713 | 0.044131 | 0.087915 | 0.146117 | 0.175684 | 0.162689 | 0.129069 |
| S22    | 0.001366677 | 0.002775012 | 0.023675 | 0.054639 | 0.064475 | 0.120728 | 0.164186 | 0.178052 | 0.142923 | 0.103964 |
| S1     | 0.020872758 | 0.950186924 | 0.014233 | 0.001819 | 0.002712 | 0.003555 | 0.006621 | 0        | 0        | 0        |
| S24    | 0.002055232 | 0.002230217 | 0.009993 | 0.023761 | 0.034217 | 0.069588 | 0.134749 | 0.169229 | 0.171091 | 0.147421 |
| S58    | 0.005140131 | 0.004359814 | 0.003927 | 0.006946 | 0.011079 | 0.024649 | 0.053835 | 0.1006   | 0.137435 | 0.157976 |
| S26    | 0.000901582 | 0.000454752 | 0.004859 | 0.009442 | 0.015188 | 0.038219 | 0.082267 | 0.132136 | 0.16075  | 0.169311 |

| E0/ 分子 | 11       | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19 | 20 | 和    |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----|----|------|
| S18    | 0.137775 | 0.105105 | 0.066826 | 0.037749 | 0.019393 | 0.009028 | 0.003489 | 0.001298 | 0  | 0  | 1.00 |
| S19    | 0.140517 | 0.120646 | 0.089939 | 0.056281 | 0.03337  | 0.016761 | 0.007004 | 0.002956 | 0  | 0  | 1.00 |
| S20    | 0.105566 | 0.066358 | 0.040829 | 0.022166 | 0.010692 | 0.005398 | 0.002017 | 0.001093 | 0  | 0  | 1.00 |
| S21    | 0.085385 | 0.052846 | 0.03061  | 0.016953 | 0.008782 | 0.004199 | 0.001768 | 0.001074 | 0  | 0  | 1.00 |
| S22    | 0.063193 | 0.038546 | 0.021321 | 0.011099 | 0.00551  | 0.002364 | 0.000824 | 0.000359 | 0  | 0  | 1.00 |
| S1     | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0  | 0  | 1.00 |
| S24    | 0.101122 | 0.065414 | 0.037019 | 0.018253 | 0.008294 | 0.003389 | 0.001476 | 0.000699 | 0  | 0  | 1.00 |
| S58    | 0.152732 | 0.125947 | 0.090177 | 0.062441 | 0.034006 | 0.017619 | 0.007871 | 0.003259 | 0  | 0  | 1.00 |
| S26    | 0.139581 | 0.105135 | 0.067659 | 0.039749 | 0.020235 | 0.008848 | 0.003759 | 0.001505 | 0  | 0  | 1.00 |

表 29

| E0/分子 | 1           | 2           | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       |
|-------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| S27   | 0.000576059 | 0.002064524 | 0.01488  | 0.033484 | 0.042758 | 0.082052 | 0.138416 | 0.195267 | 0.181632 | 0.135552 |
| S28   | 0.000488407 | 0.001314863 | 0.007845 | 0.017069 | 0.023006 | 0.050135 | 0.099538 | 0.161951 | 0.183698 | 0.168584 |
| S29   | 0.003962781 | 0.000858669 | 0.017803 | 0.04766  | 0.060182 | 0.069417 | 0.099226 | 0.120474 | 0.137345 | 0.133987 |
| S30   | 0.000947665 | 0.00156489  | 0.010383 | 0.023506 | 0.032439 | 0.068263 | 0.122323 | 0.164825 | 0.170937 | 0.14869  |
| S31   | 0.00110057  | 0.001518198 | 0.007222 | 0.016306 | 0.026761 | 0.063285 | 0.113818 | 0.158409 | 0.166663 | 0.154284 |
| S32   | 0.002424151 | 0.003041997 | 0.013251 | 0.026945 | 0.032139 | 0.069416 | 0.117706 | 0.15722  | 0.17317  | 0.152069 |
| S33   | 0.001123736 | 0.001624031 | 0.009246 | 0.018572 | 0.030276 | 0.063057 | 0.115942 | 0.158124 | 0.170596 | 0.152337 |
| S34   | 0.000875751 | 0.001617004 | 0.009048 | 0.019201 | 0.028862 | 0.062051 | 0.112438 | 0.160528 | 0.176901 | 0.151257 |
| S35   | 0.000472002 | 0.001370676 | 0.007562 | 0.015295 | 0.019472 | 0.048526 | 0.091514 | 0.145075 | 0.16627  | 0.158421 |

| E0/分子 | 11       | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19 | 20 | 和    |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----|----|------|
| S27   | 0.082804 | 0.045967 | 0.025187 | 0.011939 | 0.004998 | 0.001687 | 0.000505 | 0.000229 | 0  | 0  | 1.00 |
| S28   | 0.119139 | 0.078668 | 0.045416 | 0.02521  | 0.011649 | 0.004332 | 0.001501 | 0.000456 | 0  | 0  | 1.00 |
| S29   | 0.111624 | 0.081874 | 0.056411 | 0.031668 | 0.015746 | 0.007363 | 0.003009 | 0.001389 | 0  | 0  | 1.00 |
| S30   | 0.105871 | 0.071595 | 0.040509 | 0.020987 | 0.010387 | 0.004251 | 0.001799 | 0.000723 | 0  | 0  | 1.00 |
| S31   | 0.115039 | 0.076984 | 0.048823 | 0.026394 | 0.013327 | 0.006154 | 0.002673 | 0.00124  | 0  | 0  | 1.00 |
| S32   | 0.105938 | 0.06879  | 0.039878 | 0.020868 | 0.01013  | 0.004379 | 0.001701 | 0.000934 | 0  | 0  | 1.00 |
| S33   | 0.110591 | 0.076888 | 0.046088 | 0.024016 | 0.012118 | 0.005639 | 0.002385 | 0.001379 | 0  | 0  | 1.00 |
| S34   | 0.114908 | 0.074249 | 0.043943 | 0.023812 | 0.011864 | 0.005365 | 0.002165 | 0.000915 | 0  | 0  | 1.00 |
| S35   | 0.126924 | 0.096449 | 0.058321 | 0.034982 | 0.017052 | 0.00773  | 0.003159 | 0.001403 | 0  | 0  | 1.00 |

表 30

| E0/ 分子 | 1           | 2           | 3        | 4        | 5        | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       |
|--------|-------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| S51    | 0.01203803  | 0.160888545 | 0.00146  | 0.003881 | 0.00859  | 0.020836 | 0.047456 | 0.085323 | 0.121421 | 0.13109  |
| S37    | 0.001516473 | 0.002772432 | 0.019972 | 0.042965 | 0.058442 | 0.118568 | 0.168818 | 0.179816 | 0.153742 | 0.112071 |
| S58    | 0.003738021 | 0           | 0.003155 | 0.006578 | 0.010632 | 0.0254   | 0.056123 | 0.097201 | 0.140862 | 0.159341 |
| S58    | 0.002136131 | 0.00142234  | 0.005711 | 0.011671 | 0.015825 | 0.037897 | 0.076244 | 0.12935  | 0.161142 | 0.160258 |
| S58    | 0.004848937 | 0.001591589 | 0.001468 | 0.005547 | 0.010653 | 0.024285 | 0.057858 | 0.099381 | 0.134511 | 0.155212 |

| E0/ 分子 | 11       | 12       | 13       | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19 | 20 | 和    |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----|----|------|
| S51    | 0.130327 | 0.108673 | 0.076566 | 0.048865 | 0.025744 | 0.011261 | 0.004137 | 0.001446 | 0  | 0  | 1.00 |
| S37    | 0.068307 | 0.038344 | 0.018768 | 0.009281 | 0.003982 | 0.001617 | 0.000567 | 0.000453 | 0  | 0  | 1.00 |
| S58    | 0.145736 | 0.130896 | 0.09403  | 0.060554 | 0.037154 | 0.017421 | 0.00752  | 0.003659 | 0  | 0  | 1.00 |
| S58    | 0.134955 | 0.106449 | 0.073707 | 0.043588 | 0.023643 | 0.010509 | 0.004045 | 0.001449 | 0  | 0  | 1.00 |
| S58    | 0.149287 | 0.130804 | 0.094445 | 0.063296 | 0.036795 | 0.018528 | 0.007808 | 0.003682 | 0  | 0  | 1.00 |