

五、發明說明 (1)

本發明乃有關含少量二鹵丙醇及其他表鹵醇(或1-鹵2,3-環氧丙烷)副產物之表鹵醇及聚烷撐多胺之聚合物,及以本聚合物樹脂安定化之"紙膠料分散液"(paper size dispersions)。

已知有衍生自表鹵醇,如表氯醇,及聚烷撐多胺,如乙二胺(EDA),雙-六甲撐三胺(BHMT)及六甲撐二胺(HMDA)反應所得水可溶陽離子樹脂,例如記載於諸專利,如I.M.Baggett氏之美國專利3,655,506號及Daniel(丹尼爾)等氏之其他專利如美國專利3,248,353號及2,595,935號,於是有所謂之"丹尼爾樹脂"。

典型上此等材料之工業製法是利用過量的表鹵醇,如環氧氯丙烷,使多胺完全烷化。然後在高溫另加入多胺,以促進交連。過量的表鹵醇會使製程中產生表鹵醇副產物。在典型的製程中,使顯著量的表氯醇轉變成單體副產物,如二氯丙醇類(DCP)(在商業產物中往往>3.0%)及其他表氯醇副產物。某些此等氯化烴可能有致癌性。由於環保意識逐漸漲,故目前需求產物中不含對環境會造成污染的副產物,如1,3-二氯-2-丙醇及1-氯-2,3-丙二醇,以及未反應之表氯醇。

使含水反應產物混合物脫除1,3-二氯-2-丙醇及1-氯-2,3-丙二醇雜質之物理方法已知有以水相溶之溶劑萃取,或以活性碳固體吸附劑吸附。然而此等已知的方法會同時

五、發明說明 (2)

損失反應產物，回收及純製溶劑及吸附劑之操作費用昂貴，而且仍無法完全收拾雜質。

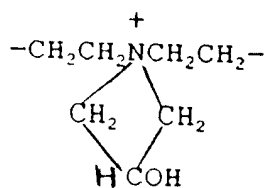
亦已知利用化學方法，如以鹼處理成甘油，而自含水混合物中移除1,3-二氯-2-丙醇及1-氯-2,3-丙二醇。然而，此種處理會破壞對鹼敏感之反應產物。

於是目前要求儘量的避免表氯醇轉變成單體副產物。

此型陽離子水可溶樹脂可做為絮凝劑及助留劑。陰離子膠體物質，如紙漿纖維，及一般的礦物填充料，如黏土及碳酸鈣之絮凝是利用電荷中和。此種操作往往稱之為"塊狀絮凝"，例如記載於美國專利2,969,302號及3,577,313號。此物質適用於水處理，及在製紙過程，於形成紙張之前，加入紙漿中。

此等樹脂亦可用於清除聚合物膠體，及在製紙中做為補強劑及在水處理中做為添加劑。在此應用中，此樹脂利用絮凝架橋作用加強高分子量絮凝劑如高分子量聚丙烯醯胺之效率。利用此兩種物質可加強保持力，故往往稱之為雙聚合物或雙成分保持系統。

在製備某些此等物質時，表氯醇會和主鏈上的氮原子形成四員環，即所謂的吡丁錠離子。



五、發明說明 (3)

此種基可和紙漿羧基，及樹脂中殘留之仲及伯胺氮反應（可能是利用其他較生疏的交連機構）。加熱可加速此種反應，而此種熱固樹脂可做為紙之濕強度增強劑，例如記載於美國專利 2,595,935 號。

若配用反應性紙膠料，則此物質已知可幫助紙之上膠，可促進上膠速率及提高絕對之上膠量。一部分之此項改良歸因於在紙漿中同時加入樹脂及紙膠料，則樹脂可幫助紙膠料保留於紙張中。此等樹脂亦往往可加強上膠，即所謂的促進上膠。此項效應對於某些紙漿如高產率紙漿及無合適可溶鹼度之紙漿（離造紙機後，往往不會用反應性膠料上膠者）特別顯著。在此場合下，此物質可分別使用，或做為膠料分散安定化系統中之一成分，以促進上膠。此等物質記載於 Lindstrom 氏，"北歐紙漿及紙張研究期刊"，2期 39-45 頁，1986 年，及美國專利 4,522,686 號。

配合非反應性膠料，如松香，強化松香，萜烯樹脂，烴樹脂等，則在某些條件下，此物質可強化疏水性。詳而言之，其效果可擴展至高 pH 值之範圍，只需較少量的明礬或可水解之鋁鹽，即可上膠。如美國專利 3,966,654 號等所述，此項應用係在膠料中加入樹脂。

此種物質可做為單一或主要的安定化成分，以形成疏水物質之水分散液。此種方式之應用均可用於反應性或非反應性型紙膠料之分散液。文獻上所熟知的強化松香

五、發明說明 (4)

分散液 (美國專利 3,966,654 號) 及 烷 酮 烯 二 聚 物 分 散 液 (美國專利 3,483,077 號, 用類似的聚醯胺型陽離子樹脂), 本文中列出做為參考。許多其他疏水物料和此型樹脂之分散液為已知。此等樹脂除如前述可強化上膠, 促進上膠及保持膠料外, 尚可改善水分散液之安定性。其可配合靜電及硬脂或聚合物之安定化, 以強化對剪切及泵送之安定性, 改善對鹽的容忍性及抗凝結及絮凝, 所有的此等改良均可提高分散液之操作性。

此等物質在前述的應用及其他應用中之重要性在於能消除反應過程中非所欲的副產物, 以避免的環境的污染及避免接近產物之人員之健康受到不良的影響。

本發明目的之一是使衍生自 表 鹵 醇 之單體副產物顯著的減少。結果是巨幅的縮減, 這是以往的經驗所無法作到的。利用 BHMT 樹脂可使 DCP 含量由大於 30,000 ppm 降至 3,000 ppm 以下。進一步的縮減亦是可能的。利用本發明之技術, 以 HMDA 樹脂, 可使 DCP 降至 1,000 ppm 以下。無論如何, 此等樹脂均可在所欲的最後應用中保持其效果。

本發明之方法係在低溫, 於 表 鹵 醇 中加入聚烷撐多胺。詳而言之, 在 表 鹵 醇 中加入聚烷撐聚胺之大部分的時間內, 溫度均不可超過 60°C。較佳為溫度為約 25°C 至約 45°C。在整個添加過程中維持溫度在約 45°C 以下, 使得幾乎完全烷化, 而不明顯轉變成 表 鹵 醇 副

五、發明說明 (5)

產物。

依本發明，樹脂之製備是利用化學計量的表鹵醇，使得正好聚烷撐多胺之所有胺位置完全烷化成三級胺。詳而言之，表鹵醇和聚烷撐多胺之比率使得50至100%的存在的胺氮位置烷化成三級胺。但超過使所有的胺位置完全烷化之過量表鹵醇則須避免。較佳為約50至80%存在之完全胺氮位置烷化成三級胺。

在本發明的一較佳實施例中，在特定的時間內，於表鹵醇中加入聚烷撐多胺，並保持前述本發明所要求的溫度範圍及成分比。較佳為在添加前90%重量的聚烷撐多胺之時間不要超過約150分鐘，尤佳為約120分鐘內，最好是在約100分鐘以內。在前述之添加時間範圍內，時間必須足夠長，以便使胺和表鹵醇之反應完成。

本發明必須有效率之裝置以便使聚烷撐多胺和表鹵醇結合之反應熱能有效地移除，而將反應溫度控制在在本發明之要求之範圍內。添加時間要有上限可避免因時間太長而使得未反應之表鹵醇曝露於鹼之環境下；以及避免表鹵醇轉變成非所欲之副產物。

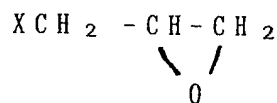
依本發明聚烷撐多胺是加至所有或幾乎所有的表鹵醇中。本發明的優點是在主要的烷化反應時間內，沒有過剩的未反應之多胺，於在添加胺時之pH值不會太高，而避免導致產生非所欲之副產物。此點之其他好處是在表鹵醇中加入胺時，可避免1莫耳的表鹵醇

五、發明說明 (6)

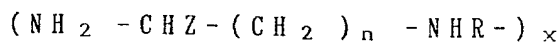
和 1 莫耳的多胺做高反應性的結合。

在短時間內，於低溫及表鹵醇對聚烷撐多胺之低比率條件下，於表鹵醇中加入聚烷撐多胺，則所得產物中表鹵醇所衍生之副產物大幅減少。在任何已知的表鹵醇用量下，低溫及短添加時間對於減少副產物之效果比單獨降低表鹵醇為大。

本發明之陽離子水溶性樹脂乃由表鹵醇及聚烷撐多胺反應而得，此聚合反應之條件之選擇是使得實質上減少二鹵丙醇及其他表鹵醇副產物之量為準。表鹵醇如下式所示：



式中 X=氯或溴。聚烷撐多胺可選自如下分子式形式的聚烷撐多胺：



式中 $n = 1-7$

$x = 1-6$

$R = \text{H}$ 或 $\text{CH}_2 \text{ Y}$,

$Z = \text{H}$ 或 CH_3 ,

及 $\text{Y} = \text{CH}_2 \text{ Z}$, H , NH_2 或 CH_3 ; 聚烷撐多胺亦可為：



式中 $m = 1-6$, $n = 1-6$, $m+n = 2-7$

$R = \text{H}$ 或 $\text{CH}_2 \text{ Y}$,

$Z = \text{H}$ 或 CH_3 ,

及 $\text{Y} = \text{CH}_2 \text{ Z}$, H , NH_2 或 CH_3 ,

五、發明說明 (7)

以及其混合物。

在表鹵醇之水液混合物中加入聚烷撐聚胺，而在添加時，混合物之溫度不可超過60℃。較低多溫度會有更好的結果。但太低的溫度會有在系統中形成危險的潛反應性。較佳之溫度為約25℃至約60℃，尤佳為約30℃至約45℃。

多胺之烷化會迅速進行，而形成二級胺及三級胺，端賴於表鹵醇和多胺之相對量而定。選用表鹵醇及多胺之量使得約50%至100%之存在之胺氮位置烷化成三級胺。較佳為約50至80%之胺氮位置烷化。必須避免使用超過所有的胺位置均烷化所需的表鹵醇。

較佳為多胺和表鹵醇結合的時間需最小化。反應物結合時間最小化，如此在未結合之表鹵醇之存在下，仍有顯著量的未烷化或部分烷化之多胺。但此種條件在鹼性系統中會加速表鹵醇轉變成副產物。若副產物DCP量要保持在上限以下，則在反應溫度下，至少約90%多胺要反應所需之添加時間必須不可超過150分鐘，尤佳為120分鐘以下，最好是100分鐘以內。一旦約90%多胺加入後，則其餘的加入時間就顯得不重要。此條件可為多胺和表鹵醇間之烷化反應完全，亦即實質上所有的表鹵醇的消耗在多胺的烷化中。

多胺加入及烷化完成後，可提高混合物之溫度，以便引起交連。交連速率為濃度，溫度，攪盪及多胺加入條

五、發明說明 (8)

件之函數，行家即可試出此等條件。在或接近交連之溫度時，加入少量的本發明之多胺或其他多胺，或加入各種鹼，可促進交連速率。

加入酸及／或以水稀釋可使樹脂安定化而不會進一步交連而凝膠化。通常合適的是酸化至 pH 5.0 或以下。

在製造本發明之陽離子水溶性樹脂時，表鹵醇可為表氯醇或表溴醇。

一般用於製造本發明之樹脂之聚烷撐多胺包含直鏈型，如聚乙撐多胺，聚丙撐多胺，聚丁撐多胺等。可用具末胺基之二胺，如乙二胺，丙二胺，丁二胺，戊二胺，己二胺 (1,6-己二胺) 等。多胺含二級或三級內胺，如二乙撐三胺，三乙撐四胺，四乙撐五胺，二丙撐三胺，甲基雙-(3-胺丙基)胺，甲基雙(3-胺乙基)胺等等。亦可用胺基間有較長烴鏈之多胺，如雙六甲撐三胺及具類似性質之其他聚烷撐多胺。亦可用具某些內分枝之聚烷撐多胺，如 2-甲基-1,5-戊二胺及 4,7-二甲基三乙撐四胺。亦可採用聚烷撐多胺混合物，例如其不規則重覆單元之多胺混合物。

本發明之製程特別要求在含有所有或幾乎所有的表鹵醇容器中加入胺。亦要求在胺添加時，有某些溶劑存在於表鹵醇中，水為較佳的溶劑，然而亦可採用其他水相溶溶劑。此等溶劑例如是低級烷醇，如甲醇，乙醇及異丙醇等，亦可為水相溶之溶劑有乙二醇，二丙

五、發明說明 (9)

二醇及其他低分子量二醇，二甲基甲醯胺，二噁烷及四氫呋喃。若胺是呈溶液方式取得，則其中之溶劑可和胺一起加入，但較佳為反應器中之介質為水。待初期所有多胺均加入後，反應固體含量須小於75%，較佳為40至65%。若固體含量較低，則交連時間較長；但若固體含量很高，則反應太快，熱傳導不易。

多胺加入時間必須小於約150分鐘，在大部分的時間內溫度均不可超過60°C，直到足夠的胺引入，和所有存在的表鹵醇有效地進行烷化反應。此法可確保表鹵醇實質上是定量地和胺反應，而不會導致出現表鹵醇衍生之副產物。較佳為在任何時間內，溫度均不超過45°C，而且至少約90%的多胺加入時間不超過約120分鐘。達成此點後，才再加入胺，以降低表鹵醇對胺之比至所欲之值。在交連步驟中，可在較高的溫度下再加入胺。

交連是為提高黏度至所欲值。在此步驟中，可依溶劑沸騰之特性變化溫度。交連溫度以及連帶之交連速率端賴於反應固體，聚胺加入法及表鹵醇／胺比。若採用較佳的溶劑-水，及採用較佳比例，得50-80%胺轉化率，則較佳之交連溫度為約50°C至約85°C，最好是約60°C至約75°C。在交連時，往往另加入水以控制隨溫度變化之交連速率。此時另加入多胺可提供交連位置，故會促進交連。同樣地，加入鹼，如無機鹼，例如氫氧化鈉，

五、發明說明 (10)

碳酸鈉或氫氧化鉀，或胺鹼，如氫氧化鉍，亦會促進反應。

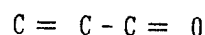
當到達所欲的最後黏度時，可加入大量的溶劑及或加入酸，以降低 pH 至約 5.0 以下，即可中止反應。其後必須儘速的冷卻產物，以防止劣解。

適用的酸包含普通的無機酸，如硫酸，氫氯酸，氫溴酸，氫氟酸，磷酸，硝酸等。亦可為簡單的有機酸，如甲酸或醋酸，及其和前述酸之混合物。

本樹脂可做為普通的可分散疏水膠料之安定劑。其比以往的物質更進步的地方是最後產物中實質上含有較少量的 1,3-DCP，故使用時更為安全。

亦適用於反應性膠料，如烷酮烯二聚物等。烷酮烯二聚物包含普通型，如富有硬脂酸，棕櫚及山茶酸者，以及和脂肪酸之混合物，或烷鏈之末端為苯基者。可分散之其他反應性膠料有酸酐及有機異氰酸酯，本樹膠做為膠料安定劑時，用量是佔分散液中固體量的約 15 至約 200%。利用類似的樹脂之陽離子膠料分散液例可參閱美國專利 4,407,994 及 4,478,682 號。

可用本樹脂安定化之非反應性膠料為衍生自 "妥爾油" (tall oil) 樹膠製程或木材萃取製程之典型松香；由普通的松香和具有下列官能基之酸性化合物：



如反丁烯二酸，順丁烯二酸，順丁烯二酸，甲叉丁二酸

五、發明說明 (11)

，丙烯酸等及其酐反應所得之強化松香。除松香外，亦可用環及球軟化點為45至150°C之其他萜烯及烴樹脂。非反應性物料，如蠟及瀝青產物可混入，而形成分散相之一部分。在應用此等樹脂為膠料安定劑時，其用量佔分散液中固體部分的約4至約30%，此等物料之細節可參閱美國專利3,941,736, 3,966,654, 4,017,431及4,109,053號。

在形成本發明之陽離子膠料分散液時，本發明樹脂可配用其他安定劑。此種物質之包含其他陽離子樹脂，如記載於上段之專利中，實質上不含表鹵醇所衍生之副產物。亦可用各種類型的陽離子澱粉，少量的陰離子澱粉，兩價及三價陽離子物料，如明礬，及各種低分子量界面活性劑及分散劑。本發明之目的乃利用本發明之樹脂提供分散液實質上部分的安定性。

可利用各種方法形成本發明之陽離子膠料分散液；例如使固體物料熔融，分散於水相中，加入樹脂，接著均化及冷卻；另法是使本樹脂混入無顯著量的二鹵丙醇之預先形成之分散液中。第三法是使固體物料溶於溶液中，然後和樹脂形成預混合物，均化，汽提溶劑，冷卻分散液。最後又加入樹脂或不含顯著量的二鹵丙醇之其他物料，而得具有改良性質之膠料。

本發明提供表鹵醇和聚烷撐多胺反應所得之聚合物及此製程，最後產物中實質上含有較少量的表鹵

五、發明說明 (12)

醇副產物，尤指1,3-二氯丙醇(DCP)，較佳的例子為環氯丙烷和BHMT或HMDA反應所得之聚合物，在35%以上的樹脂固體含量下，1,3-DCP之含量少於0.5%。

本發明另一目的是提供需要樹脂安定化，及具有上膠效果之膠料分散液。最後以本樹脂安定化之膠料分散液中含0.1%以下的DCP(在典型工業應用之分散固體量之條件下；陽離子松香膠料分散液為25%或以上；陽離子反應性膠料分散液為10%或以上)。

茲以非限制本發明範圍之最佳的實施例進一步說明本發明。

例 1

在裝有攪拌器及冷凝器之反應燒瓶中加入192.5份表氯醇及207.5份水。在攪拌的混合物中加入146.8份70%六甲撐二胺(HMDA)之水溶液(每莫耳HMDA對應2.35莫耳的表氯醇)；在添加時，溫度不超過35°C。HMDA溶液之添加時間為30分鐘。HMDA添加完畢後，使反應燒瓶溫度升至80°C。利用嘉納-赫特(Gardner-Holdt, "G-H")起泡管偵測反應之進展。在"G-H"的R階段，加入95.1份的水，以幫助交連速率的控制。然後將反應混合物帶至"G-H"之P階段，加入135.0份水及7.67份濃硫酸以安定化樹脂(pH為2.75)。冷卻樹脂至室溫，儲存之。樹脂之全部固體含量為39.5%，在室溫之轉筒式粘度(Brookfield LVT 粘度計，2號轉子，60轉/分鐘)為

五、發明說明 (13)

142.5厘泊。G.l.c.氣液層析分析表氯醇副產物知有 < 10ppm的表氯醇，639ppm的1,3-DCP，< 10 ppm的2,3-DCP及85ppm 2,3-氯丙二醇(CPD)。

例 2

在裝有攪拌器及冷凝器之反應燒瓶中，加入192.5份表氯醇及207.5份水。在攪拌混合物中加入146.8份70%六甲撐二胺(HMDA)之水溶液(每莫耳HMDA對應2.35莫耳的表氯醇)；添加時溫度不超過45°C。HMDA溶液添加時間為27分鐘。HMDA添加完畢後，使反應燒瓶之溫度升至80°C。以嘉納-赫特("G-H")起泡管偵測反應的進展。在"G-H"之R階段，加入95.1份水以幫助交連速率。然後使反應混合物帶到"G-H"之N階段，加入135.1份水及7.85份濃硫酸，以安定化樹脂(pH為2.75)。冷卻樹脂至室溫，儲存之。樹脂之全部固體含量為39.0%，室溫之轉筒式粘度(LVT粘度計，2號轉子，60轉/分鐘)為130厘泊。分析表氯醇衍生物知含< 10ppm表氯醇，824ppm的1,3-DCP，< 10 ppm 2,3-DCP及109ppm 2,3-氯丙二醇(CPD)。

例 3

在裝有攪拌器及冷凝器之反應燒瓶中，加入164.4份表氯醇及80份水。在攪拌混合物中加入290.7份市售(胺氮含量為7.61%)之52.8%取雙-六甲撐三胺水溶液(每莫耳BHMT對應3.83莫耳的表氯醇)，在添加時溫

五、發明說明 (14)

度不要超過 53°C。BHMT 溶液之加入時間為 43 分鐘。BHMT 添加完畢後，使反應燒瓶升溫至 70°C。以嘉納-赫特 ("G-H") 起泡管偵測反應進展。在 "G-H" 之 A⁺ 階段，加入 35.1 份 BHMT 溶液以加速反應。在 "G-H" 之 E 階段，又加入 17.4 份 BHMT 溶液。在 "G-H" 之 R 階段，加入 95.0 份水，以幫助控制交連速率。在 "G-H" 之 K 階段，加入其餘的 10.1 份 BHMT 溶液，以達到最後的莫耳比為 3.0，然後使反應混合物帶至 "G-H" 之 R⁺ 階段，加入 166.9 份水及 15.1 份濃硫酸，以安定化樹脂 (pH 2.30)。冷卻樹脂至室溫，儲存之。樹脂之全部固體含量為 37.1%，室溫之轉筒式粘度 (LVT 粘度計，2 號轉子，60 轉 / 分鐘) 為 230 厘泊。分析表氯醇副產物知含 < 10 ppm 表氯醇，2,700 ppm 的 1,3-DCP，< 100 ppm 2,3-DCP 及 200 ppm 2,3-氯丙二醇 (CPD)。在此特例中，更低的添加溫度導至更低的 DCP 含量。

例 4

在裝有攪拌器及冷凝器之大型反應器中，加入 3933 份表氯醇及 4216 份的水。在攪拌的混合物中加入 3080 份 69.1% 六甲撐二胺 (HMDA) 之水溶液 (每莫耳 HMDA 對應 2.32 莫耳表氯醇，添加時溫度不超過 53°C。HMDA 溶液添加時間為 80 分鐘。HMDA 添加完畢後，使反應燒瓶加熱至 75°C。以嘉納-赫特 ("G-H") 起泡管偵測反應的進展。在 "G-H" 之 R 階段，加入 1944 份水以幫助控制交連速

五、發明說明 (15)

率。然後使反應混合物帶至 "G-H" 之 N 階段，加入 2747 份水及 220 份濃硫酸，以安定化樹脂 (pH 為 2.70)。冷卻樹脂至室溫，儲存之。樹脂之全部固體含量為 38.8%，室溫的轉筒式粘度 (LVT 粘度計，2 號轉子，60 轉 / 分鐘) 為 177 厘泊。表氯醇副產物知含 < 10 ppm 的表氯醇，1,522 ppm 的 1,3-DCP，< 10 ppm 2,3-DCP 及 265 ppm 2,3-氯丙二醇 (CPD)。

例 5

在此例中，依美國專利 3,655,506 號所述，在多胺之添加時，不考慮溫度。在裝有攪拌器及冷凝器之反應燒瓶中，加入 192.5 份表氯醇及 207.5 份水。在攪拌的混合物中加入 146.8 份 70% 六甲撐二胺 (HMDA) 水溶液 (每莫耳 HMDA 對應 2.35 莫耳的表氯醇，於是溫度上升至 74°C；添加時保持在約 70°C。HMDA 溶液添加時間為 35 分鐘。HMDA 添加完畢後，使反應燒瓶升至 80°C。以嘉納 - 赫特 ("G-H") 起泡管偵測反應的進展。在 "G-H" 之 Q 階段，加入 95.1 份水，以幫助控制交連速率。然後使反應混合物帶到至 "G-H" 之 L 階段，加入 135.1 份水及 14.85 份濃硫酸，以安定化樹脂 (pH 為 2.75)。冷卻樹脂至室溫。樹脂之全固體含量為 38.0%，室溫之轉筒式粘度 (LVT 粘度計，2 號轉子，60 轉 / 分鐘) 為 190 厘泊。分析表氯醇副產物知含 < 10 ppm 表氯醇，18,100 ppm 1,3-DCP，< 100 ppm 2,3-DCP 及 900 ppm 2,3-氯丙二醇 (CPD)。

五、發明說明 (16)

例 6

在裝有攪拌器及冷凝器之反應燒瓶中，加入 192.5 份表氯醇及 207.5 份水。在攪拌的混合物中加入 146.8 份 70% 六甲撐二胺 (HMDA) 之水溶液 (每莫耳 HMDA 對應 2.35 莫耳的表氯醇)。迅速加入 HMDA 溶液，使得溫度平均為 50°C，但在添加過程曾上升至 75°C。HMDA 溶液添加時間為 30 分鐘。HMDA 添加完畢後，使反應燒瓶溫度升至 80°C。以嘉納-赫特 ("G-H") 起泡管。在 "G-H" 之 R 階段，加入 95.1 份水以控制交連速率。然後使反應混合物帶到 "G-H" 之 M 階段，加入 135.1 份水及 7.60 份濃硫酸，以安定化樹脂 (pH 2.75)。冷卻樹脂至室溫，儲存之。樹脂之全固體含量為 38.5%，轉筒式粘度 (LVT 粘度計，2 號轉子，60 轉/分鐘) 為 127.5 厘泊。分析表氯醇副產物知含 < 100 ppm 表氯醇，3500 ppm 的 1,3-DCP，< 100 ppm 2,3-DCP 及 100 ppm 2,3-氯丙二醇 (CPD)。

例 7

表 I 比較例 1-6 樹脂製備過程中之多胺添加溫度及加入時間，氣液層析 g.l.c. 分析表氯醇副產物之結果：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本)

裝訂線

五、發明說明 (17)

表 I 胺添加溫度及 DCP 之關係			
樹脂 例號	胺的添加時之 最高溫度 (°C)	多胺之添加 時間 (分鐘)	DCP (ppm)
1	35	30	639
2	45	27	824
3	53	43	2700
4	53	80	1522
5	74	35	18100
6	75	30	3500
23	41	302	12600
24	41	144	3950

例 8

本例係依美國專利 3,655,506 號及目前之工業製法採用過剩的表氯醇，但按照本發明採用較低的溫度，以製造樹脂。在裝有攪拌器及冷凝器之反應燒瓶中加入 486.0 份表氯醇及 301.6 份水。在攪拌的混合物中，加入 567.6 份市售 52.8% 雙-六甲撐三胺 (BHMT) 水溶液 (胺氮含量 7.61%，每莫耳 BHMT 對應 5.1 莫耳表氯醇，添加時，溫度不超過 49°C。加入 BHMT 溶液 30 分鐘。待 BHMT 添加完畢後，使反應燒瓶升至 80°C。以嘉納-赫特 ("G-H") 起泡管偵測反應進展。在 "G-H" 之 A-階段，加入 60 份 BHMT 溶液以促進反應。在 "G-H" 之 A⁺ 階段，又加入 20 份 BHMT 溶液，然後在 "G-H" 之 C 及 H 階段，又加入 10

五、發明說明 (18)

份 BHMT 溶液。進一步加速反應，最後的莫耳比為 4.33。在 "G-H" 之 T^+ 階段，加入 240 份水以幫助控制交連速率。接著將反應混合物帶至 "G-H" 之 K 階段，加入 646.4 份水及 20.8 份濃硫酸，以安定化樹脂 (pH 2.20)。冷卻樹脂至室溫，儲存之。樹脂之全部固體含量為 39.5%，轉筒式粘度 (LVT, 2 號轉子，60 轉 / 分鐘，室溫) 為 160 厘泊。分析表氯醇副產物知含 < 100 ppm 表氯醇，28,200 ppm 1,3-DCP，200 ppm 2,3-DCP 及 2,800 ppm 2,3-氯丙二醇 (CPD)。

例 9

仿例 8，在裝有攪拌器及冷凝器之反應燒瓶中，加入 137.9 份表氯醇及 99.2 份水。在攪拌混合物中，加入 250 份市售 (胺氮含量 7.61%) 52.8% 雙-六甲撐三胺 (BHMT) 水溶液 (每莫耳 BHMT 對應 5.1 莫耳表氯醇)，添加時，溫度不超過 46°C。BHMT 溶液之添加時間為 33 分鐘。BHMT 溶液添加完畢後，使反應燒瓶升溫至 80°C。以嘉納-赫特 ("G-H") 起泡管偵測反應進展。在 "G-H" 之 A^- 階段，加入 24.2 份 BHMT 溶液，以促進反應。在 "G-H" 之 A 階段，又加入 15.0 份 BHMT 溶液，在 "G-H" 之 J^+ 階段也加入 15.0 份 BHMT 溶液。使得最後表氯醇 / BHMT 莫耳比為 4.0。在 "G-H" 之 T^+ 階段，加入 99.2 份水，以控制交連速率。然後將反應混合物帶至 "G-H" 之 N 階段，加入 166.9 份水及 9.68 份濃硫酸，以安定化樹脂 (pH 2.30)。

五、發明說明 (19)

冷卻樹脂至室溫，儲存之。樹脂之全部固體含量為 36.0 %，轉筒式粘度 (LVT, 2 號轉子，60 轉 / 分鐘，室溫) 為 127 厘泊。分析表氯醇副產物知含 < 100 ppm 表氯醇，19,300 ppm 1,3-DCP，< 100 ppm 2,3-DCP 及 900 ppm 2,3-氯丙二醇 (CPD)。

例 10

為測定此等樹脂對於反應性膠料之內上膠促進效果，可在實驗室之連續造紙機上試驗。使漂白之硬木牛皮紙漿 (Weyerlauser) 和漂白之軟木牛皮紙漿 (Rayonier) 依 70:30 混合，在脫礦質水中以 "瓊斯" 12 吋圓盤勻漿機精製至 425 厘米³ 加拿大標準打漿度 (CSF)。利用連續製紙機將紙漿製成 40 磅 / 令 (即 500 張 24 × 36 吋) 之紙張。依常法將紙張溼壓及鼓式乾燥。利用 7 鼓乾燥，以油加熱至 150 至 190°F，而得含 3.9-4.3% 溼氣之紙張。在機腔中加入含 15% 水洗過之填充用粘土 (Klondyke®) 之紙料。煮陽離子澱粉 (Stalok® 400)，以 0.75% 之濃度加入濃稠紙料中，接著以 0.15% 之濃度加入反應性膠料，並利用扇泵於稀紙料中加入 0.0125% 濃度之高分子量陰離子保持劑 (Retene® 1523p)。在加入澱粉之前，先於濃稠紙漿中加入稀氫氧化鈉，以控制流料箱之 pH 為 7.6 至 8.2。所有添加劑均呈稀釋之形式。實施例所製之樹脂依 0.225% 濃度在線上加入稀反應性膠料溶液中，然後才加入紙漿。所有的添加率均對全部製妥後之固體

五、發明說明 (20)

重量而言，只有粘土是對纖維而言，Klondyke® 粘土購自 Englehard 號公司，Stalok® 400 購自 A.E. Staley 公司；Retene® 購自 Herculis 公司。反應性膠料乃烷酮烯二聚物之分散液，可參閱美國專利 3,130,118 號之例 1，此型之分散液為非促進型分散液。

本例所述的製紙系統係模擬高級紙張之製程均需促進上膠，使得正離開製紙機時，可影響上膠，主要的差異在於缺乏可溶的鹼性，以強化反應性膠料之膠料擴展速率。在此型的系統中，和製紙工業一樣，未促進之反應性膠料單獨是沒辦法提供離開製紙機後之上膠。經老化或熱處理後，膠料無擴展。

表 II 比較例 2, 3 及 9 樹脂對於促進上膠之性能比較。利用 "赫克力上膠試驗儀" (以下略為 HST)，以 2 號試驗油墨得 80% 的反射之時間評估上膠效果。老化之試樣乃在試驗前，先在 70°F 及 50% 相對溼度下調理 7 天。離機試樣乃在離開製紙機 10 分鐘內，於周遭條件下做試驗者。

表 II：上膠促進之比較

樹脂例號	DCP (ppm)	HST (赫克力上膠試驗) (秒)	
		離機	自然老化
2	824	140	760
3	2704	136	762
9	19300	189	912
反應性膠料 (對照)		0	580

五、發明說明 (21)

例 11

利用手工抄紙比較例 2, 3 及 9 樹脂之濕強度效果。手工抄紙之製法是採用漂白硬木牛皮紙漿 (Weyerhaeuser) 和漂白軟木牛皮紙漿 (Rayonier) 50:50 混合物於含有 100ppm 硬度如碳酸鈣及 50ppm 鹼度如碳酸鈣之標準水中在循環打漿機 (Noble & Wood®) 打成 500 厘米³ 之加拿大標準打漿度 (CSF)。在攪盪器中稀釋紙漿至 0.27% 濃度，然後加入 0.5% 樹脂。取一部分紙漿利用手工抄紙機 (Noble & Wood®，約 0.025% 框濃度) 製成 8 吋 × 8 吋的手工抄紙 (40 磅 / 令)。以硫酸調整所有的稀釋水至 pH 7.5。採用密閉的水系統，捨棄前 5 張紙，以達穩定狀態。將所形成的紙張壓成 33% 固體，在 240°F 的蒸氣加熱鼓式乾燥器上乾燥。切取 1/2 吋之長條，以拉力機 (Thwing-Albert®) 測試溼及乾抗張強度，初期之夾距為 6 吋，拉張速率為 2-3 吋 / 分鐘。使試樣先在 80°C 爐中熱化 30 分鐘後，或在 70°F 及 50% 相對溼度下自然老化 14 天後，才做試驗。求溼對乾抗張強度之比，結果列於表 III 中。不含樹脂之紙張之溼 / 乾抗張強度比率為 3.1% (熱化後) 及 4.1% (自然老化)。

表 III：樹脂對紙張溼強度之影響

樹脂例號	DCP (ppm)	溼 / 乾抗張強度 (%)	
		熱化後	自然老化後
2	824	13.9	12.5
3	2,700	14.6	12.8
9	19,300	14.7	13.0

五、發明說明 (22)

以下實施例說明以此等樹脂做為膠料分散液安定劑。膠料分散液乃陽離子型，例如記載於美國專利 3,966,654 號(松香及強化松香)，及美國專利 3,483,077 號及相關之專利(烷酮稀二聚物)。其好處是二鹵丙醇及其他表氯醇副產物之顯著減少；於是操作的確較安定，而且對環境較無污染。

例 12

本例說明強化松香的製法，在 205°C，於甲醛處理之妥爾油松香中加入 6.5 份反丁烯二酸。反丁烯二酸溶於熔融之妥爾油松香中，反應而得反丁烯二酸強化之妥爾油樹脂。實質上所有反丁烯二酸均和妥爾油松香反應後，冷卻所得之強化松香至室溫。所得強化松香含有約 6.5% 結合之反丁烯二酸。

例 13

在 217 份二氯甲烷中，溶解 325 份例 12 所製之強化松香。使此溶液充分地與 76.2 份例 3 所製之樹脂(37.1% 固體)混合。但在混合前，先以 608.2 份水稀釋例 3 之樹脂溶液，並以稀氫氧化鈉溶液稀釋。此預混物混合 3 分鐘後，然後以實驗室均化器(Manton-Gaulin[®])在 3000 psig 下均化 2 次。在大氣壓下，使此安定之乳化液於攪拌之容器中蒸餾汽提除去二氯甲烷。分析所得安定之分散液知含 32.7% 固體，轉筒式粘度為 35 厘泊，pH 2.9，以顆粒尺寸分析儀(NiComp[®] HN 5-90 型)知平均顆粒尺寸為 0.62 微米。利

五、發明說明 (23)

用實驗室離心機 (Damon/IEC® , IEC-HN-SII型) 在 1900 轉 / 分鐘離心 20% 溶液 30 分鐘, 知此產物含 0.2 毫升析出液。

例 14

在 400 份例 13 之分散液中, 混入 29.3 份 50% 固態硫酸鋁 (明礬。分析產物和含 32.3% 固體, pH2.3。在造紙時, 另加入明礬, 例 13 及 14 之分散液均可在 pH 4.0 至約 7.2 使紙上膠。

例 15

在 217 份二氯甲烷中溶解 325 份例 12 所製之強化松香。使所得溶液充分和 72.9 份例 4 所製之樹脂 (38.8% 固體) 混合。混合前, 先以 611.5 份水稀釋例 4 之樹脂溶液, 並以稀氫氧化鈉調至 pH4.2。使此預混合物混合 3 分鐘, 利用實驗室均化器 (Manton-Gaulin®) 於 3000 磅 / 吋² (計示) 均化兩次。在大氣壓下, 使安定的乳化液蒸餾汽提除去二氯甲烷。分析所得安定分散液知含 33.0% 固體, 轉筒式粘度為 13 厘泊, pH3.4, 以顆粒分析儀分析 (NiComp® HN 5-90 型) 知平均顆粒尺寸為 0.51 微米。以實驗室離心機 (Damon/IEC® IEC HN-SII 型) 在 1900 轉 / 分鐘離心 20% 溶液 30 分鐘, 知產物中含 0.2 毫升析出液。

例 16

在 400 份例 15 之分散液中, 混入 29.3 份 50% 固體之硫

五、發明說明 (24)

酸鋁溶液(明礬)。分析知產物含33.3%固體，pH2.7。
若在造紙時另加入明礬，則例15及16兩分散液在pH4.0
至約7.2均可用於紙張之上膠。

例 17

仿例15，但所用的樹脂類似例9而得自不同的來源。
仿例16在分散液中加入硫酸鋁。此例為美國專利3,966,654
號所述陽離子松香膠料分散液之代表例。

例 18

利用例10所述之製紙機製造40磅/令的紙張，評估例
14，16及17之紙膠料。仿例11以標準水打漿。所有紙料
中，在機腔中均加入12%水洗過之填充料粘土，在加入
澱粉後馬上於濃稠紙料中加入0.75%明礬，在扇泵中，
於稀紙料中加入0.025%的高分子量陽離子保持劑(Retan®
1232)。流料箱之pH為5.0，料溫為110°F。所有添加劑
均依稀釋之形式加入。在明礬添加後立即在濃稠的紙料
中加入0.375%的前例所製之分散松香膠料。所有的添
加量均對最後全部的固體而言，只有粘土係對纖維而言。
依前法，以HST評估上膠情況。結果列於表IV。

表 IV：在松香膠料分散液中之效果

膠料例號	HST* (秒)
13	93
16	84
17	83

註*：自然老化1星期後。

五、發明說明 (25)

例 19

在 700 份水中煮 21.8 份陽離子蠟狀玉米粉和 4 份木質硫酸鈉分散劑 (Lignoslo[®] XD) 而得預混物。以 0.5 份硫酸調 pH，在澱粉溶液中加水，回復混合物至原重，冷卻至 70°C。在煮過之澱粉中依序加入 105.9 份依美國專利 3,13,118 號所述之棕櫚酸和硬脂酸混合物所製之烷酮烯二聚物片，62.1 份例 4 所得之樹脂溶液 (全固體含量 38.8%) 及 0.5 份殺生物劑。加熱預混物至 65°C，使二聚物熔融，然後在 3000 磅/吋² (計示) 均化一次。以 3 份 20% 製紙用明礬及 105.2 份水處理產物，使分散液中含 15.5% 固體。分析知產物中全部固體含量為 15.5%，轉筒式粘度為 11 厘泊，放置 4 星期以上仍很安定，以氣液層析知含 80 ppm 1.3 DCP。

例 20

仿例 19 製造膠料分散液，但不用陽離子樹脂，而得非促進之反應性膠料分散液。在此場合下，陽離子澱粉是做為分散液安定劑之用。

例 21

另一製法是混合 17.0 份例 4 樹脂 (全部固體含量 38.8%)，70.0 份例 20 分散液及 13.0 份水。此種組合使得膠料特別適用於正好離造紙機後之膠料擴展。分析環表氣醇副產物知含 < 10 ppm 表氣醇，244 ppm 1,3-DCP，< 10 ppm 2,3-DCP 及 31 ppm 2,3-氯丙二醇 (CPD)。由慣用

五、發明說明 (26)

的表氯醇 / 聚烷撐多胺樹脂所製造之類似的市售產物經分析知含 < 10ppm 表氯醇，6268ppm 1,3-DCP, 39ppm 2,3-DCP及 245ppm 2,3-氯丙二醇 (CPD)。

例 22

利用例 10 所述的製紙設備製造 40 磅 / 令的紙張，以評估例 19, 20 及 21 所製之紙膠料。仿例 11 在標準水中打漿。在機腔的紙漿中加入 "沈澱之碳酸鈣紙填充料" (以下略為 PCC, 即 Albacar® H0)。煮陽離子澱粉 (Stalok® 400)，依 0.75% 之濃度加入濃稠紙料中，在扇泵於稀紙料中加入 0.025% 的高分子量保持劑 Reten® 1523p。流料箱之 pH 在 7.6 至 8.2 之間。所有的添加劑均依稀釋之形式加入。繼澱粉之後，於濃稠紙料中加入 0.1% (以二聚物為準) 的膠料，所有添加量比率均對最後全部固體而言，只有 PCC 是對纖維而言。做為對照用之例 20 分散液仍典型的非促進之烷烯酮二聚物分散液。如前法，以 HST 評估上膠之效果。結果列於表 V 中。

表 V：反應性膠料分散液之性能

膠料例號	HST* (秒)
19	86
21	146
20	100

註：* 離機數據。

本例所用的製紙系統模擬高級紙之製程，剛離開製紙

五、發明說明 (27)

機後，不需要膠料促進操作而逕行上膠。重要的差異在於可溶鹼度存在下，可加強反應性膠料的擴展速率。在此型系統中，和造紙工業一樣，非促進之反應性膠料可促進剛離機之上膠。經老化或熱處理後，膠料可進一步擴展。

例 23

以例 2 之製程及配方在工業規模的裝置施行，但 HMDA 溶液之加入時間為 302 分鐘，添加之最大溫度為 41.0℃。所得樹脂之全部固體含量為 38.2%，轉筒式粘度為 248 厘泊，pH 為 2.61，經分析知 1,3-DCP 含量為 12,600 ppm。

例 24

以例 23 之製程及配方在工業規模的裝置施行，但 HMDA 溶液加入時間為 144 分鐘，添加時最高溫度為 41.4℃。樹脂之全部固體含量為 38.7%，轉筒式粘度為 197 厘泊，pH 3.19。分析知 1,3-DCP 含量為 3,950 ppm。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本)

裝
訂
線

81年12月 修正

申請日期	81. 3. 20
案 號	81102103
類 別	C08E 6P/40

(以上各欄由本局填註)

公告本

A4
C4

發明專利說明書 (81年12月修正發明名稱)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱	中 文	含有低量二鹵丙醇之表鹵醇 / 多胺聚合物，其製法及由其所製之紙膠料
	英 文	"Epihalohydrin/polyamine polymers containing low levels of dihalopropanols, process for making the same, and paper sizes made therefrom"
二、發明人創作	姓 名	1. 蘇珊 M. 依爾哈特 Susan M. Ehrhardt 2. 約翰 C. 加斯特 John C. Gast 3. 約瑟夫 L. 利華道斯奇二世 Joseph L. Lewandowski Jr.
	籍 貫 (國籍)	1. 美國 2. 美國 3. 美國
	住、居所	1. 美國紐澤西州 08033 哈登菲爾德歐基里德 213 2. 美國德拉威爾州 19707 霍克辛赫明 531 3. 美國德拉威爾州 19711 紐華克麥克康路 7
三、申請人	姓 名 (名稱)	赫克力士公司 Hercules Incorporated
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國德拉威爾州 19894 威敏頓市赫克力士廣場
	代表人 姓 名	米契爾 B. 基漢 Michael B. Keenan

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)中4規格(210×297公釐)

修正
81年199173
補充

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：含有低量二鹵丙醇之表鹵醇／多胺)

聚合物，其製法及由其所製之紙膠料

本發明提供之陽離子樹脂可做為絮凝劑，助留劑，溼強度增強劑，上膠促進劑及分散安定劑。本樹脂是由表鹵醇和聚烷撐多胺，依能實質上減少現場形成之二鹵丙醇及其所衍生之表鹵醇副產物之方式進行聚合反應而得。具有較少量的表鹵醇副產物之本樹脂可做為分散液安定劑，用於紙膠料分散液中。此種膠料具顯著低量的二鹵丙醇及其他表鹵醇副產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：:Epihalohydrin/polyamine polymers containing low levels of dihalopropanols, process for making the same, and paper sizes made therefrom)

Cationic resins useful as flocculants, retention aids, wet strengthening agents, size promoters, and dispersion stabilizers are provided. The resins are produced by reaction of an epihalohydrin and a polyalkylene polyamine in a polymerization reaction, in a manner that substantially reduces the level of dihalopropanols and other epihalohydrin by-products formed in-situ. The resins having a reduced level of epihalohydrin by-products are used in paper sizing dispersions as the dispersion stabilizer. Such sizing materials have significantly lower levels of dihalopropanols and other epihalohydrin by-products.

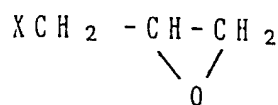
附註：本案已向 美 國(地區) 申請專利，申請日期： 業號：
1991年3月25日 673895
1992年2月21日 839865

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

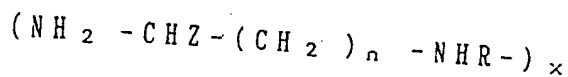
六、申請專利範圍

第 81102103 號「含有低量二鹵丙醇之表鹵醇／聚胺聚合物，其製法及由其所製之紙膠料」專利案 (81年12月修正發明名稱)

1. 一種製造降低量表鹵醇副產物之表鹵醇和聚烷撐多胺的縮合產物之方法，其包括使具下式表鹵醇：



(式中 X 係氯或溴) 和聚烷撐多胺反應；其中表鹵醇用量不超過完全烷化該聚烷撐多胺之所有胺位置為三級胺所需的量；將該聚烷撐多胺添加至該表鹵醇和溶劑所成的溶液，其中該溶劑為水或水－相容溶劑，及該聚烷撐多胺選自具有下列各分子式的聚烷撐多胺：



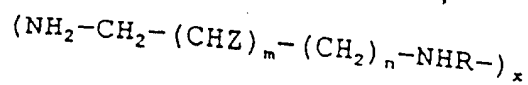
式中 $n = 1 - 7$

$x = 1 - 6$

$Z = \text{H}$ 或 CH_3 .

$R = \text{H}$ 或 CH_2 Y, 及

$Y = \text{CH}_2$ Z, H , NH_2 或 CH_3 ;



六、申請專利範圍

式中 $m = 1-6, n = 1-6, m+n = 2-7$

$X = 1-6,$

$Z = \text{H 或 } \text{CH}_3$

$R = \text{H 或 } \text{CH}_2 \text{ Y},$

及 $Y = \text{CH}_2 \text{ Z}, \text{H}, \text{NH}_2 \text{ 或 } \text{CH}_3,$

以及其混合物,

反應溫度近於 $25^\circ \sim 45^\circ \text{C}$ 間; 由是表鹵醇副產物含量下降。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法, 其中溶劑為水。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法, 尚包含使所得縮合產物交連而形成樹脂。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法, 其中縮合產物是在 50°C 至 85°C 之溫度交連。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法, 其中縮合產物是在 60°C 至 75°C 之溫度交連。
6. 根據申請專利範圍第 3 項之方法, 尚包含加入酸以水稀釋, 或兩者均使用, 以安定樹脂以免進一步交連。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法, 其中加酸使 pH 降為 5.0 或以下以安定化樹脂而防止進一步交連。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法, 其中表鹵醇之烷化量為使 50% 至 100% 之該聚烷撐多胺之可用胺氮位置烷化成三級胺之量。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法, 其中該表鹵醇副產物為 1,3-二氯丙醇, 2,3-二氯丙醇, 2,3-氯丙二醇, 及其混合

六、申請專利範圍

物。

10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中表鹵醇副產物含量降至4500ppm以下。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中表鹵醇為表氯醇。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中聚烷撐多胺為1,6-己二胺。
13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中聚烷撐多胺為雙六甲撐三胺。
14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中聚烷撐多胺為2-甲基-1,5-戊二胺。
15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中有90%重量的聚烷撐多胺係在少於150分鐘內加入表鹵醇溶液中。
16. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中90%重量的聚烷撐多胺係在少於120分鐘內加入表鹵醇溶液中。
17. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中90%重量的聚烷撐多胺係在少於100分鐘內加入表鹵醇溶液中。
18. 一種上膠紙組成物，包含如根據申請專利範圍第3項所形成之樹脂，其用量是使得固體含量為15%以上之分散液中之1,3-二氯丙醇含量少於0.1%。
19. 根據申請專利範圍第18項之方法，包含強化松香膠料之陽離子水分散液，其中以4至30%固體含量之樹脂安定之。
20. 根據申請專利範圍第19項之組成物，其中膠料為用反丁烯

六、申請專利範圍

、二酸強化之膠料。

21. 根據申請專利範圍第19項之組成物，其中樹脂為表鹵醇和1,6-己二胺之縮合產物。
22. 根據申請專利範圍第19項之組成物，其中樹脂為表鹵醇和雙-六甲撐三胺之縮合產物。
23. 根據申請專利範圍第19項之組成物，其中樹脂為表鹵醇和2-甲基-1,5-戊二胺之縮合產物。
24. 根據申請專利範圍第18項之組成物，包含具該樹脂之15至200的烷酮烯二聚物之陽離子水分散液為其固體含量。
25. 根據申請專利範圍第24項之組成物，其中樹脂為表鹵醇和1,6-己二胺之縮合產物。
26. 根據申請專利範圍第24項之組成物，其中樹脂為表鹵醇和雙-六甲撐三胺之縮合產物。
27. 根據申請專利範圍第24項之組成物，其中樹脂為表鹵醇和2-甲基-1,5-戊二胺之縮合產物。
28. 根據申請專利範圍第1項之組成物，其中在添加第一次的90%聚烷撐多胺時，溫度不超過近45℃。