



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0702764-8 B1

(22) Data do Depósito: 05/06/2007

(45) Data de Concessão: 10/04/2018



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE CURA DE POLIAMIDAS, E COMPOSIÇÃO DE EPÓXI

(51) Int.Cl.: C08F 20/54; C08L 63/00; C08L 77/00

(30) Prioridade Unionista: 09/02/2007 US 11/672,994, 09/06/2006 US 11/450,834

(73) Titular(es): AIR PRODUCTS AND CHEMICALS , INC.

(72) Inventor(es): GAMINI ANANDA VEDAGE; STEPHEN FRANCIS MONAGHAN; MICHAEL IAN COOK; MICHAEL PAUL POPULE; WILLIAMS RENÉ EDOUARD RAYMOND

COMPOSIÇÃO DE CURA DE POLIAMIDAS, E COMPOSIÇÃO DE EPÓXI

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os agentes de cura de poliamidas são amplamente utilizados em muitos mercados para agentes de cura de epóxi
5 incluindo revestimentos, adesivos, compósitos, e aplicações de pavimentação. Os agentes de cura de poliamidas compreendem os produtos de reação de ácido graxo dimerizado (ácido dimérico) e polietilenoaminas, e habitualmente uma certa quantidade de ácido graxo monomérico que auxilia no
10 controle de peso molecular e viscosidade. Os termos e expressões relativos a ácido graxo "dimerizado" ou "dimérico" ou "polimerizado" referem-se, na generalidade, a ácidos polimerizados obtidos de ácidos graxos insaturados. Os mesmos são descritos de forma mais detalhada no trabalho
15 de T. E. Breuer, 'Dimer Acids' [*Ácidos Diméricos*], em J. I. Kroschwitz (ed.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4^a Ed., Wiley, Nova York, 1993, Vol. 8, páginas 223-237.

O ácido dimérico é normalmente preparado mediante
20 oligomerização catalisada com ácido, sob pressão, de determinados ácidos graxos insaturados monoméricos, normalmente ácido graxo de óleo de sebo ("Tall Oil Fatty Acid" - TOFA), muito embora sejam por vezes utilizados outros ácidos vegetais tais como ácido graxo de soja ou
25 ácido graxo de semente de algodão. Os produtos comerciais consistem geralmente em uma maioria (>70%) de espécies diméricas, com o restante consistindo principalmente em

trímeros e oligômeros superiores, juntamente com pequenas quantidades (geralmente inferiores a 5%) de ácidos graxos monoméricos. Os ácidos graxos com 16 até 22 átomos de carbono, insaturados, monofuncionais comuns igualmente
5 empregados com os ácidos diméricos na fabricação de poliamidas incluem ácido graxo de óleo de sebo (TOFA), ácido graxo de soja, ácido graxo de semente de algodão e similares.

Qualquer uma das poliaminas de polietileno
10 superiores pode ser empregada na preparação de agentes de cura de poliamidas, tais como dietilenotriamina (DETA), trietilenotetramina (TETA), tetraetilenopentamina (TEPA), pentaetilenohexamina (PEHA), hexaetilenohexamina (HEHA), e similares, muito embora na prática comercial real a
15 poliamina de polietileno mais habitualmente empregada é a TETA.

Adicionalmente, outros ácidos carboxílicos monofuncionais ou difuncionais, ou outras aminas multifuncionais, podem ser incorporados ao processo de
20 condensação para provisão de aperfeiçoamentos especializados de propriedades.

As poliaminas de polietileno são atualmente fabricadas a partir da reação de amônia com dicloreto de etileno ou com etanolamina. À medida que são construídas
25 novas instalações de fabricação para produção de poliaminas de polietileno, existe uma tendência para favorecimento do processo de etanolamina, já que o mesmo é menos corrosivo

para os equipamentos de fabricação, sendo dessa forma mais econômico. Infelizmente, o processo de etanolamina produz geralmente menos TETA que o processo de dicloreto de etileno, e dessa forma os preços da TETA aumentam
5 relativamente aos preços de outras poliaminas de polietileno. Existe portanto uma necessidade de alternativas mais econômicas que a TETA na fabricação de agentes de cura de poliamidas. Entretanto, seria vantajoso que uma tal amina tivesse um peso molecular, uma
10 funcionalidade de hidrogênio de amina, e uma estrutura química semelhantes à TETA de forma a minimizar as dificuldades de reformulação de produtos de uso final tais como revestimentos e adesivos.

O documento norte americano nº US 2.705.223
15 descreve resinas de epóxi curadas com poliamidas baseadas em ácidos graxos poliméricos e polietilenoaminas.

O documento britânico nº GB 2.031.431 revela resinas de epóxi curadas com misturas de poliaminas de polioxialquileno de alto peso molecular e N,N'-bis(3-
20 aminopropil)etilenodiamina.

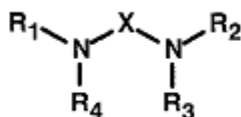
O documento norte americano nº US 4.463.157 revela resinas de aminouréia contendo grupos amida auto-curáveis produzidas de uma poliaminoamida que foi produzida de polialquileno-poliamicinas reagidas com ácidos graxos e/ou de
25 polialquileno-poliamicinas reagidas com ácidos graxos diméricos. A Tabela 1 da presente patente ilustra o produto da reação de N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina com

ácido graxo de ricineno.

O documento n° EP 134.970 descreve poliaminoamidas similares.

BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção proporciona composições de agentes de cura de poliamidas compreendendo o produto de reação de (1) um componente de amina compreendendo pelo menos uma amina multifuncional de estrutura 1



em que R_1 é $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; R_2 , R_3 e R_4 são independentemente
10 H ou $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; e X é CH_2CH_2 ou $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ com (2) um componente de éster ou ácido graxo dimérico, opcionalmente, contendo um ácido graxo monofuncional

Em um aspecto da invenção R_2 e R_3 não são simultaneamente H.

15 Em um outro aspecto da invenção, o componente de amina que é reagido com o componente de éster ou ácido graxo dimérico compreende uma mistura de aminas mono-, di-, tri- e tetra-substituídas de estrutura 1 em uma razão de partes por peso (ppp) de 0 até 50 ppp de amina mono-
20 substituída, 50 até 95 ppp de amina di-substituída, e 0 até 50 ppp de amina tri-substituída e 0 até 25 ppp de amina tetra-substituída, preferencialmente uma razão de 0 até 20 ppp de amina mono-substituída, 60 até 95 ppp de amina di-substituída, 0 até 20 ppp de amina tri-substituída e 0 até

10 ppp de amina tetra-substituída.

Em um aspecto adicional da invenção, a composição de agentes de cura de poliamidas, isto é, o produto de reação do componente de amina e do componente de ácido graxo dimérico, compreende pelo menos 15 mol% de componentes contendo tetrahidropirimidina.

Em um outro aspecto ainda da invenção, são providos sistemas de epóxi, ou composições, compreendendo o produto de contato do agente de cura de poliamida referido acima, ou curativo, e uma resina de epóxi.

Como vantagem da presente invenção, as composições de agentes de cura de poliamidas para resinas de epóxi proporcionam freqüentemente uma velocidade de cura mais rápida que os agentes de cura de poliamidas da técnica atual. Como outra vantagem da presente invenção, são providas composições de agentes de cura que não contêm trietilenotetramina, porém apresentam propriedades físicas incluindo viscosidade, peso molecular e peso equivalente de hidrogênio de amina que se assemelham muito às propriedades das poliamidas derivadas de trietilenotetramina.

As composições de agentes de cura são úteis para reticulação de resinas de epóxi para produção de revestimento, adesivos, produtos para pavimentação e outros artigos. Assim, uma outra configuração da invenção compreende revestimentos, adesivos, produtos para pavimentação, e outros artigos de epóxi curados preparados mediante cura de resinas de epóxi com utilização dos

referidos agentes de cura.

Como outra vantagem adicional, quando a composição de agentes de cura de poliamidas compreende pelo menos 15 mol% de componentes contendo tetrahidropirimidina, a
5 composição de agentes de cura proporciona revestimento de poliamida de 2 componentes que apresentam uma boa aparência de revestimento e velocidades de secagem rápidas, com secagem, em muitos casos, em períodos inferiores a 24 horas.

10 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

As denominações de ácidos graxos "dimerizados" ou "diméricos" ou "polimerizados" referem-se, de uma forma geral, a ácidos polimerizados obtidos de ácidos graxos insaturados. Os mesmos são descritos com mais detalhes no
15 trabalho de T. E. Breuer, conforme referido acima, cuja descrição é aqui incorporada a título de referência. Os ácidos graxos insaturados monofuncionais comuns utilizados na fabricação das composições de ácidos diméricos incluem ácido graxo de óleo de sebo (TOFA), ácido graxo de soja e
20 ácido graxo de semente de algodão. Os ácidos diméricos são preparados mediante polimerização dos ácidos graxos sob pressão, com subsequente remoção, por destilação, dos mono-ácidos graxos não reagidos. O produto final compreende preponderantemente ácidos diméricos, porém inclui ácidos
25 triméricos bem como alguns ácidos superiores. A razão de ácidos diméricos para ácidos triméricos e superiores é variável, e depende das condições de processamento e da

matéria-prima de ácido insaturado. O ácido dimérico pode também ser adicionalmente processados, por exemplo, por hidrogenação, o que reduz o grau de insaturação e a cor do produto.

5 São considerados adequados para os propósitos da presente invenção os ácidos diméricos com um teor dimérico conforme medido por GC situada numa faixa desde cerca de 50% por peso até cerca de 95% por peso, e um teor de ácido trimérico e superior desde cerca de 3% por peso até cerca
10 de 40% por peso, com o restante consistindo em ácidos graxos monoméricos. Entretanto, à medida que a quantidade de ácido trimérico é aumentada, será necessário aumentar a quantidade de poliamina e/ou a quantidade de mono-ácido graxo para manutenção da viscosidade desejada do produto
15 final, já que a maior funcionalidade dos ácidos graxos triméricos e superiores causará maior ramificação e aumentará o peso molecular do produto, podem inclusive gelificar o produto, conforme poderá ser apreciado por aqueles que são versados na técnica. Podem igualmente ser
20 empregados na presente invenção ésteres de ácidos diméricos, particularmente os ésteres de alquila C1 até C4.

Os componentes de ácidos diméricos preferenciais são aqueles com uma faixa de ácidos diméricos desde 75% por peso até 90% por peso, incluindo os produtos Empol® 1018 e
25 Empol 1019® (Cognis Corp.), Haridimer 250S (Harima M.I.D., Inc.) Yonglin YLD-70 (Jiangsu Yonglin Chemical Oil Co.), e Unidyme® 18 (Arizona Chemical Co.).

Os ácidos graxos utilizados na presente invenção em combinação com os ácidos diméricos incluem ácidos monocarboxílicos com 8 até 22 átomos de carbono, preferencialmente com 16 até 22 átomos de carbono contendo desde 0 até cerca de 4 unidades de insaturação. Habitualmente, esses ácidos graxos consistirão em misturas derivadas de triglicerídeos de produtos naturais, tais como óleos de babaçu, rícino, coco, milho, semente de algodão, semente de uva, semente de cânhamo, paina, semente de linho, mostarda silvestre, oiticica, oliva, ouricuri, palma, semente de palma, amendoim, perila, semente de papoula, semente de colza, açafrão, gergelim, semente de soja, cana de açúcar, girassol, sebo, semente de chá, tungue, uchuba, ou noz de noqueira. Os ácidos graxos puros ou misturas de ácidos graxos puros, tais como ácidos esteárico, palmítico, oléico, linoleico, linolênico, etc. podem ser igualmente empregados, como podem ser empregados diversos ésteres de qualquer um destes ácidos graxos, particularmente os ésteres com 1 até 4 átomos de carbono. O ácido isoesteárico, também conhecido como ácido monomérico, é igualmente útil. O ácido monomérico constitui a maioria da corrente de mono-ácido graxo com 18 átomos de carbono derivada da preparação do ácido dimérico.

Os ácidos graxos preferenciais a serem misturados com os ácidos diméricos são o ácido graxo de óleo de sebo e o ácido graxo de soja.

Se assim for desejado, outros ácidos carboxílicos

monofuncionais e multifuncionais podem ser incorporados à parte de ácido dimérico da composição de reação.

As aminas multifuncionais de estrutura 1 da presente invenção incluem N-3-aminopropil etilenodiamina; N,N'-bis(3-aminopropil) etilenodiamina; N,N-bis(3-aminopropil) etilenodiamina; N,N,N'-tris(3-aminopropil) etilenodiamina; N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropil) etilenodiamina; dipropileno triamina; N-3-aminopropil-1,3-diaminopropano; N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-diaminopropano; N,N-bis(3-aminopropil)-1,3-diaminopropano; e N,N,N'-tris(3-aminopropil)-1,3-diaminopropano; tetrakis(3-aminopropil)-1,3-diaminopropano; e misturas destas aminas. Estas aminas multifuncionais podem ser preparadas mediante reação de Michael de etileno diamina ou 1,3-diaminopropano com acrilonitrila, seguida de hidrogenação sobre catalisadores metálicos conforme é bem conhecido daqueles que são versados na técnica.

Uma amina multifuncional preferencial para utilização como componente de amina é a N,N'-bis(3-aminopropil) etilenodiamina. Mais preferencial como o componente de amina é uma mistura compreendendo 0 - 20 ppp de N-3-aminopropil etilenodiamina, 60 - 95 ppp de N,N'-bis(3-aminopropil) etilenodiamina, 0 - 20 ppp de N,N,N'-tris(3-aminopropil) etilenodiamina e 0 - 10 ppp de N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropil) etilenodiamina. Uma tal mistura pode ser preparada pela seqüência de reação descrita acima para fabricação da amina multifuncional sem

necessidade de realização de uma destilação ou outro processo de separação, com exceção da remoção opcional de produtos de baixo peso molecular derivados da reação que são mais voláteis que a N-3-aminopropil etilenodiamina.

5 Deverá ser reconhecido por aqueles que são versados na técnica que pequenas quantidades de outros produtos de hidrogenação poderão encontrar-se presentes na mistura.

Se assim for desejado, a composição de agentes de cura pode ser modificada mediante incorporação de outras

10 aminas multifuncionais. Exemplos das mesmas incluem etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, polietilenoaminas superiores, aminoetilpiperazina, meta-xilileno diamina, os diversos isômeros de diamina-ciclohexano, isoforona diamina, 3,3'-

15 dimetil-4,4'-diaminodiciclohexil metano, 4,4'-diaminodiciclohexil metano, 2,4'-diaminodiciclohexil metano, a mistura de aminas poli(ciclohexil-aromáticas) com ponte de metileno ("Methylene Bridged PolyCyclohexyl Aromatic Amines" - MBPCAA) descrita no documento n° US

20 5.280.091, 1,2-propileno diamina, 1,3-propileno diamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,3-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 3,3,5-trimetil-1,6-hexano-diamina, 3,5,5-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, bis-(3-amino-propil)amina, N,N'-bis-(3-

25 aminopropil)-1,2-etanodiamina, N-(3-aminopropil)-1,2-etanodiamina, 1,2-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diamino-ciclohexano, as diaminas e

triaminas de poli(alquileno óxido) (tais como por exemplo, Jeffamine D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-2000, Jeffamine D-4000, Jeffamine T-403, Jeffamine EDR-148, Jeffamine EDR-192, Jeffamine C-346, Jeffamine ED-600, 5 Jeffamine ED-900, Jeffamine ED-2001 e igualmente etileno glicóis aminopropilados, propanodióis, butanodióis, hexanodióis, polietileno glicóis, polipropileno glicóis e polibutanodióis. A composição de cura de poliamida pode ser alternativamente modificada por incorporação destas 10 poliaminas na reação de condensação com o ácido dimérico, ou mediante adição das mesmas à poliamida após a reação de condensação ter sido completada. No primeiro caso, é então necessário ajustar a razão molar de poliamina para equivalentes de ácido para adequação às diretrizes 15 fornecidas abaixo.

A porcentagem de equivalentes de mono-ácidos graxos para equivalentes totais de ácidos monofuncionais e ácidos multifuncionais pode ser variada desde 0 até 30%, preferencialmente desde 3% até 20%. Os equivalentes de 20 ácido podem ser obtidos por titulação dos materiais de partida com hidróxido alcoólico, conforme é bem conhecido na técnica. Aqueles que são versados na técnica poderão reconhecer que o aumento da porcentagem de ácido monofuncional irá causar um decréscimo de peso molecular e 25 viscosidade da poliamida. Os mesmos técnicos poderão reconhecer que um aumento do teor de ácido trimérico e superior no ácido dimérico irá aumentar o peso molecular e

a viscosidade da poliamida.

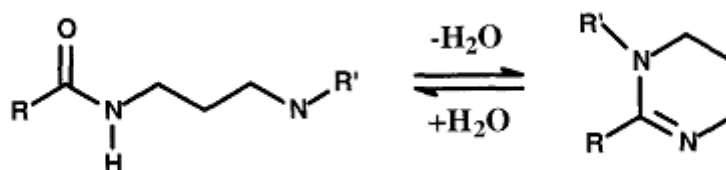
A razão molar total de amina multifuncional para equivalentes de ácido, juntamente com a funcionalidade da amina multifuncional, constituem parâmetros cruciais para
5 determinação do peso molecular, viscosidade, e outras propriedades das poliamidas resultantes. De fato, se a razão de amina para ácido não for suficientemente grande, a composição inteira poderá formar um gel. Adicionalmente, esta proporção influencia também o peso equivalente de
10 hidrogênio de amina ("Amine Hydrogen Equivalent Weight" - AHEW) do produto final, e tem um efeito sobre a quantidade de amina multifuncional não reagida que se encontra presente após a reação de condensação ter sido completada. A amina multifuncional não reagida pode ter efeitos
15 prejudiciais quanto à aparência superficial e adesão entre inter-revestimento. As razões adequadas de mols de amina multifuncional para equivalentes de ácido situam-se em uma faixa desde cerca de 0,4:1 até cerca de 1,2:1, preferencialmente de 0,5:1 até 1:1. Os mols de amina são
20 calculados da média numérica de peso molecular, se for empregada uma mistura de aminas.

As poliamidas da presente invenção podem ser fabricadas mediante utilização de qualquer número de processo conhecidos daqueles que são versados na técnica.
25 Normalmente, as aminas e os ácidos são combinados a temperaturas situadas em faixas desde uma temperatura aproximadamente correspondente a uma temperatura ambiente,

até cerca de 100° C. É então fornecido calor para elevar a temperatura enquanto é condensada água da mistura de reação. O aquecimento é normalmente prosseguido até ser removida a quantidade de água especificada que irá proporcionar como resultado um produto com o teor desejado de amida e imidazolina ou tetrahidropirimidina. Opcionalmente, poderá ser aplicado vácuo, particularmente nos últimos estágios do processo, para auxiliar a remoção de água da mistura. Para reduzir a formação de espuma, que pode constituir um problema particularmente em condições de vácuo, poderão ser adicionadas à composição de poliamida pequenas quantidades de agentes de des-espumação. Os agentes de des-espumação apropriados incluem diversos copolímeros acrílicos contendo 2-etilhexil acrilato como parte da composição de copolímero, diversos copolímeros de polisiloxano, e similares.

Durante a reação de condensação, é possível causar a ciclização de algumas das amidas com funcionalidade de amina com uma perda adicional de água para formação de tetrahidropirimidinas, conforme é ilustrado abaixo para tetrahidropirimidinas. Influenciando-se a reação com o objetivo de formar níveis mais elevados de tetrahidropirimidinas, poderão ser influenciadas as propriedades do agente de cura de poliamida, tais como, por exemplo, aperfeiçoando-se a velocidade de cura e aperfeiçoando-se a aparência do revestimento. Todos os níveis possíveis de funcionalidade de tetrahidropirimidina

dos agentes de cura de poliamidas são considerados integrantes da presente invenção. Entretanto, em um aspecto desejável, a composição de agentes de cura de poliamidas compreende pelo menos 15 mol% de componentes contendo tetrahidropirimidina, preferencialmente pelo menos 20 mol% e particularmente pelo menos 25 mol% de componentes contendo tetrahidropirimidina, conforme determinado por um exame de ressonância magnética nuclear ^{13}C RMN. Em alguns aspectos, um limite superior para os componentes contendo tetrahidropirimidina será de 75 mol%.



O agente de cura de poliamida, ou endurecedor, é combinado com uma resina de epóxi que é um composto de poliepóxi contendo cerca de 2 ou mais grupos 1,2-epóxi por molécula. Esses epóxidos são descritos no trabalho de Y. Tanaka, "Synthesis and Characteristics of Epoxides" [*Síntese e Características de Epóxidos*], em C. A. May, ed., Epoxy Resins Chemistry and Technology (Marcel Dekker, 1988), que são aqui incorporados a título de referência. Essa combinação de agente de cura de poliamida de resina de epóxi compõe um sistema de epóxi curável.

Os compostos poliepóxi preferenciais são os éteres diglicidílicos de bisfenol-A, os éteres diglicidílicos

avançados de bisfenol-A, os éteres diglicidílicos de bisfenol-F, e as resinas de epóxi novolac.

Para reduzir a viscosidade de uma determinada
formulação de poliamidas de acordo com a presente invenção
5 com uma resina de epóxi di-funcional ou multifuncional, a
resina de epóxi deverá ser modificada com uma parte de
epóxido monofuncional. Desta forma a viscosidade é
adicionalmente reduzida, o que poderá ser vantajoso em
certos casos, tal como por exemplo para aumento do nível de
10 pigmento em uma formulação permitindo ainda uma fácil
aplicação, ou para permitir a utilização de uma resina de
epóxi de maior peso molecular. Exemplos de monoepóxidos
úteis incluem óxido de estireno, óxido de ciclohexeno,
óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, e
15 os éteres glicidílicos de fenol, os cresóis, terc-
butilfenol e outros alquilfenóis, butanol, 2-etil-hexanol,
e álcoois com 8 até 14 átomos de carbono e similares.

As poliamidas de acordo com a presente invenção
seriam normalmente formuladas com resinas de epóxi em
20 razões estequiométricas de grupos epóxi para hidrogênio de
amina em uma faixa desde cerca de 1,5 para 1 até cerca de 1
para 1,5. As faixas mais preferenciais são de 1,2 para 1
até 1 para 1,2.

É igualmente possível modificar as poliamidas da
25 presente invenção mediante reação de uma parte modesta do
hidrogênio de amina com resinas de epóxi difuncionais e
monofuncionais conforme aquelas descritas acima. Esta é uma

prática comum bem conhecida daqueles que são versados na técnica, geralmente referida como "adução". Mediante adução com resinas de epóxi difuncionais e monofuncionais, é possível aperfeiçoar a compatibilidade da poliamida com resina de epóxi e dessa forma reduzir problemas tais como manchas, carbonação e exsudação conforme descritos acima, e aumentar a vida útil em armazenagem. Por outro lado, essas modificações tendem a aumentar a viscosidade, particularmente no caso das resinas de epóxi difuncionais, e poderão em alguns casos reduzir igualmente a taxa de cura. As resinas de epóxi particularmente úteis para adução incluem os éteres diglicidílicos de bisfenol-A, os éteres diglicidílicos avançados de bisfenol-A, os éteres diglicidílicos de bisfenol-F, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, e os éteres glicidílicos de fenol, os cresóis, terc-butilfenol e outros alquilfenóis, butanol, 2-etilhexanol, e álcoois C8 até C14 e similares. É igualmente possível realizar um nível modesto de adução mediante mistura dos componentes de epóxi e amina permitindo que os mesmos fiquem em repouso durante um certo período de tempo conhecido como tempo de indução por aqueles que são versados na técnica, normalmente de 15 até 60 minutos, anteriormente à aplicação.

Em certas circunstâncias poderá ser vantajoso incorporar os assim designados aceleradores para a reação de cura de epóxi-amina em formulações baseadas em poliamidas de acordo com a presente invenção. Esses

aceleradores são descritos no trabalho de H. Lee e K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins [Manual de Resinas de Epóxi]*, McGraw-Hill, Nova York, 1967. Os aceleradores adequados incluem diversos ácidos orgânicos, álcoois, 5 fenóis, aminas terciárias, hidroxilaminas, e similares. Os aceleradores particularmente úteis incluem álcool benzílico, fenol, fenóis substituídos com alquila tais como nonilfenol, octilfenol, t-butilfenol, cresol e similares, bisfenol-A, ácido salicílico, dimetilaminometilfenol, 10 bis(dimetilaminometil)fenol, e tris(dimetilaminometil)fenol. Normalmente, esses aceleradores são utilizados em níveis de 10% ou menos com base no peso total de aglutinante, e mais habitualmente em níveis inferiores a 5%.

15 Em algumas circunstâncias poderá ser vantajoso incorporar agentes de plastificação para a rede de epóxi-amina em formulações baseadas em poliamidas de acordo com a presente invenção. Isto é particularmente útil em casos nos quais, na ausência de um tal plastificante, a temperatura 20 de transição de vitrificação, Tg, da composição excede significativamente a temperatura ambiente antes de ter sido alcançado o grau de reação necessário para atendimento de determinados requisitos tais como resistência a solventes e produtos químicos e resistência de tração. Esses 25 plastificantes são bem conhecidos daqueles que são versados na técnica, e são descritos mais detalhadamente no trabalho de D. F. Cadogan e C. J. Howick, 'Plasticizers'

[*Plastificantes*], em J. I. Kroschwitz, ed., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4^a Ed., Wiley, Nova York, 1996, Vol. 19, páginas 258-290. São particularmente úteis os plastificantes que incluem álcool benzílico, nonilfenol, e diversos ésteres de ácido ftálico. Os plastificantes de ésteres serão normalmente incorporados na mesma embalagem com a resina de epóxi para minimizar a reação com o agente de cura de amina. Uma outra classe particularmente útil de plastificantes inclui as resinas de hidrocarbonetos, que incluem condensados de tolueno-formaldeído tal como o produto Epodil® L, condensados de xileno-fomaldeído tal como o produto Nikanol® Y50, resinas de cumarona-indeno, e muitos outros modificadores de resina de hidrocarboneto bem conhecidos daqueles que são versados na técnica.

Os revestimentos preparados das poliamidas de acordo com a presente invenção e as resinas de epóxi podem ser formulados com uma ampla variedade de ingredientes bem conhecidos daqueles que são versados na técnica de formulação de revestimentos, incluindo solventes, agentes de preenchimento, pigmentos, agentes de dispersão de pigmentos, modificadores de reologia, tixotropos, auxiliares de fluxo e comportamento reológico, agentes desespumantes, etc. Serão freqüentemente selecionadas misturas de solventes para proporcionar o melhor perfil de taxa de evaporação possível para o sistema mantendo simultaneamente a solubilidade dos componentes aglutinantes. Os solventes

adequados incluem solventes aromáticos, alifáticos, ésteres, cetonas, éteres, álcoois, glicóis, glicol éteres, e similares. São particularmente úteis na formulação certos níveis de cetonas tais como acetona, metil etil cetona, 5 metil isoamil cetona, metil propil cetona, metil amil cetona, álcool de diacetona e similares, que podem ser utilizados para melhorar o tempo de vida útil em armazenagem com pouco ou nenhum sacrifício de velocidade de secagem. Se forem incluídos solventes de éster na 10 formulação, é normalmente necessário formular os mesmos no conjunto que contém a resina de epóxi, para minimizar sua reação com o agente de cura de amina. Por vezes as resinas de epóxi utilizadas na prática da presente invenção serão fornecidas em versões cortadas com solvente, e 15 similarmente, poderá ser útil utilizar as poliamidas da presente invenção, ou outros agentes de cura utilizados em combinação com estas poliamidas, na forma de versões cortadas com solvente.

Os revestimentos da presente invenção podem ser 20 aplicados mediante a utilização de qualquer número de técnicas incluindo aspersão, aplicação com pincel, rolo, luva de pintar, e similares. Numerosos substratos são adequados para aplicação dos revestimentos da presente invenção com uma preparação adequada da superfície, 25 conforme é bem entendido na técnica. Esses substratos incluem, sem limitações, muitos tipos de metais, particularmente aço e alumínio, bem como concreto.

Os revestimentos da presente invenção podem ser aplicados e curados a temperaturas ambientes situadas em faixas desde cerca de 0° C até cerca de 50° C, sendo preferenciais temperaturas de 10° C até 40° C. Caso for
5 desejado, estes revestimentos podem ser igualmente submetidos a cura forçada a temperaturas de até 150° C ou superiores.

EXEMPLO 1

Síntese de 3-aminopropil-1,3-diaminopropano

10 Foram adicionados, a um reator de lote, 510,4 g de acrilonitrila e 6 g de água. O conteúdo foi aquecido até 60° C. A esta mistura foram adicionados 85 g de amônia ao longo de 5 horas. A pressão do reator foi mantida a 2,4 MPa para manter a amônia em estado líquido. Quando a adição de
15 amônia foi completada a temperatura do reator foi mantida durante mais duas horas. O reator foi então resfriado e o conteúdo foi retirado, produzindo como resultado 572,5 g do produto intermediário.

Um reator de lote de 1 litro foi carregado com 100
20 g de isopropanol e 3,9 g de catalisador Raney Co. O reator foi submetido a ciclos de pressão, em primeiro lugar com nitrogênio, e subseqüentemente com hidrogênio, para remoção de quaisquer resíduos de ar arrastado. Após os ciclos de pressão, o reator foi preenchido com hidrogênio a 5,5 MPa e
25 foi aquecido até 120° C. Foram então adicionados ao reator 260 g de produto da etapa anterior ao longo de 4 horas. Durante este período a pressão do reator foi mantida a 5,5

MPa mediante fornecimento de hidrogênio ao mesmo a partir de um tanque de lastro de um litro de capacidade. Após o término da adição a temperatura foi mantida a 120° C durante uma hora adicional para assegurar a completação da
5 hidrogenação.

O reator foi resfriado até a temperatura ambiente, e o produto foi filtrado. O produto foi analisado por percentual de área de GC e apresentou um conteúdo de 74% de 3-aminopropil-1,3-diaminopropano e 14% de 1,3-
10 diaminopropano.

EXEMPLO 2

Síntese de Poliamida do Exemplo 1

Foram adicionados, a um reator de vidro de um litro de capacidade, 380,6 g de ácido dimérico (Pripol 1012, 15 Uniqema) com simultânea purga lenta do sistema utilizando nitrogênio. O agitador foi acionado após a adição de ácido dimérico e foram lentamente adicionados a este sistema 47,3 g de TOFA (Sylfat FA-1, Arizona Chemical Co.). Em seguida, 110,4 g do produto do Exemplo 1 foram adicionados ao longo
20 de dez minutos e a taxa do agitador foi aumentada para 100 rpm. O conteúdo foi então aquecido até 250° C e foram removidos por destilação 36,5 g de água. O reator foi refrigerado para 140° C e neste ponto foram adicionados 263,3 g de xileno e o reator foi adicionalmente refrigerado
25 para menos de 80° C e foram finalmente adicionados 122,5 g de álcool isobutílico. O produto final apresentava uma coloração marrom-dourada. O produto tinha um valor AHEW de

502.

EXEMPLO 3

Síntese de Mistura de N-3-aminopropil etilenodiamina, N,N'-bis(3-aminopropil) etilenodiamina e N,N,N'-tris(3-aminopropil) etilenodiamina

Foram adicionados a um reator de lote de 1 litro de capacidade, 236 g de etilenodiamina e foram adicionados 5 g de água, e o conteúdo foi aquecido até 60° C. A esta mistura foram adicionados ao longo de 5 horas 417 g de acrilonitrila. Quando a adição de acrilonitrila foi completada, a temperatura do reator foi mantida durante um período adicional de 1,5 hora.

Um reator de lote de 1 litro de capacidade foi carregado com 100 g de isopropanol, 6,6 g de água e 7,5 g de catalisador Raney Co. O reator foi submetido a ciclos de pressão, em primeiro lugar com nitrogênio e subsequente com hidrogênio, para remoção de quaisquer resíduos de ar arrastado. Após os ciclos de pressão, o reator foi preenchido com 5,5 MPa de hidrogênio e foi então aquecido até 120° C. Os 500 g de produto da etapa anterior foram adicionados ao reator ao longo de 4 horas. Durante este período de tempo a pressão do reator foi mantida a 5,5 MPa mediante fornecimento de hidrogênio para o mesmo a partir de um tanque de lastro de um litro de capacidade. Após o término da adição a temperatura foi mantida a 120° C durante um período adicional de uma hora para ser assegurada a completação da hidrogenação.

O reator foi refrigerado para a temperatura ambiente, e o produto foi filtrado. O produto foi analisado por porcentagem de área de GC e apresentou um conteúdo de 6% de N-3-aminopropil etilenodiamina, 80% de N,N'-bis(3-aminopropil) etilenodiamina, e 11% de N,N,N'-tris(3-aminopropil) etilenodiamina e 2% de N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropil) etilenodiamina.

EXEMPLO 4

Síntese de Poliamida do Exemplo 3

Foram adicionados a um reator de vidro de um litro de capacidade, 445,0 g de ácido dimérico (Yonglin YLD-70) enquanto o sistema era lentamente purgado com nitrogênio. O agitador foi ativado após a adição do ácido dimérico e foram lentamente adicionados a este sistema 51,0 g de TOFA (Sylfat FA-1). Em seguida foram adicionados 299,4 g do produto do Exemplo 3 ao longo de dez minutos e a taxa de agitação foi aumentada para 100 rpm. O conteúdo foi então aquecido para 265° C e foram removidos por destilação 56,0 g de água. O reator foi refrigerado para 65° C e o conteúdo foi esvaziado para uma garrafa de vidro. O produto final tinha um valor de amina de 361 mg de KOH/g, uma viscosidade de 30.000 mPa.s, uma coloração Gardner de valor 8 e um peso equivalente de hidrogênio de amina (AHEW) calculado em 110.

EXEMPLO 5

Síntese de Poliamida de uma Mistura do Exemplo 3 e

Etilenodiamina

Foram adicionados a um reator de vidro de um litro de capacidade, 234,9 g de ácido dimérico Empol 1018 (Cognis) enquanto o sistema era lentamente purgado com nitrogênio. O agitador foi ativado e foram lentamente adicionados 26,7 g de TOFA (Sylfat FA-2). Em seguida foram adicionados 124,8 g da mistura de amina do Exemplo 3 e 15,6 g de etilenodiamina durante dez minutos e a taxa de agitação foi aumentada para 100 rpm. O conteúdo foi então aquecido até 265° C e foram removidos por destilação 27,6 g de água. O reator foi refrigerado para 65° C e o conteúdo foi vertido para uma garrafa de vidro. O produto final tinha um valor de amina de 341 mg de KOH/g e uma viscosidade de 36.640 mPa.s.

15 EXEMPLO 6

Síntese de Poliamida de Alto Peso Molecular do Exemplo 3

Foram adicionados a um reator 232 g do produto do Exemplo 3, 106 g de TOFA (Sylfat FA-2) e 572 g de ácido dimérico Empol 1018 (Cognis). A mistura foi aquecida até 160° C, e nesse ponto foi iniciada a destilação de água. Durante 2 horas, a mistura foi aquecida até 215° C, e nesse ponto a pressão foi reduzida para 150 torr (0,2039 kgf/cm²). A temperatura foi elevada para 230° C ao longo de 30 minutos. A temperatura foi mantida até terem sido removidos 53,0 g de água, e nesse ponto o conteúdo foi refrigerado. O produto final tinha um valor de amina de 150 mg de KOH/g e uma viscosidade de 473.600 mPa.s.

EXEMPLOS 7 - 9

Formulações de Revestimento e Propriedades

Uma base de resina pigmentada foi preparada de forma convencional mediante carregamento de 98,8 g de resina de epóxi DER® 331 (Dow Chemical Co., EEW = 190) e 3,5 g de Nuosperse® 657 (Elementis plc) em um recipiente de dispersão. O recipiente foi equipado com um misturador de alta velocidade empregando uma lâmina Cowles. Foram então adicionados 100,8 g de dióxido de titânio TiPure® R900 (E.I. DuPont de Nemours Co.) e 74,8 g de Luzenac® 10M2 (Luzenac Group) sob alto cisalhamento (aproximadamente 4000 rpm) ao longo de um período de 5-10 minutos com um período adicional de 20-30 minutos de dispersão anteriormente à diluição com 71,7 g de xileno e 17,9 g de butanol seguida por mistura adicional durante cerca de 5 minutos a uma taxa de cisalhamento menor (1000 rpm). Esta base de resina formulada tinha uma viscosidade de 200-300 mPa.s e um peso equivalente de epóxi de aproximadamente 710.

A base de resina foi combinada com os agentes de cura indicados na Tabela 1 a seguir por mistura manual. Após a mistura e um tempo de indução de 15 minutos os revestimentos foram aplicados a painéis de vidro com espessura de filme úmido de 175 micrometros mediante utilização de um aplicador de barra tipo "bird-bar". Os painéis de vidro revestidos foram avaliados relativamente a:

a) Tempo de Cura de Filme Fino utilizando um

dispositivo de registro de tempo de secagem Beck Koller a uma temperatura constante de 23° C e com uma umidade relativa de 60%. Os tempos de secagem de Fase II e Fase III foram atribuídos de acordo com a norma ASTM D5895.

- b) Dureza pendular Persoz utilizando um dispositivo de teste de dureza pendular BYK de acordo com a norma ISO 1522.
- c) O brilho especular foi medido com utilização de um dispositivo BYK Micro Tri Gloss modelo n° 4520 de acordo com a norma ISO 2813.

Todos os resultados são ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1

Exemplo		7	8	9
Agente de Cura de Poliamida		Ancamide® 350A	Exemplo 4	Exemplo 5
Formulação	Peso (g) Agente de Cura	6,0	6,0	6,0
	Peso (g) Base Resina	37,2	37,2	37,2
	% PVC	25	25	25
	Sólidos Mistura (peso & vol. %)	78 & 65	78 & 65	78 & 65
Propriedades de Manuseio	Viscosidade Mistura @ 23°C (mPa.s)			
	0 minutos	455	415	390
	30 minutos	610	690	640
Desempenho de Revestimento	Cura de Filme Fino @ 23° C			
	BK - Fase II (horas)	6,5	3,0	3,5
	BK - Fase III (horas)	8,0	3,5	4,0
	Dureza Persoz @ 23° C			
	1 dia	40	70	85
	2 dias	110	105	115
	7 dias	155	140	155
	Brilho Especular			
	20°/60°	24/70	25/73	10/45

O produto Ancamide® 350A de cura é um agente de cura de poliamida baseado em ácido dimérico, TOFA e TETA que é disponibilizado pela empresa Air Products and

Chemicals, Inc., com uma viscosidade de 15.000 mPa.s, uma cor Gardner de valor 7, um valor de amina de 360 a 390 mg de KOH/g, e um valor AHEW de 110.

Os Tempos de Cura de Filme Fino a 23° C dos
5 revestimentos derivados da presente invenção (Exemplos 8 e 9) são significativamente mais rápidos que o Exemplo 7; com os tempos necessários para alcançar a Fase II e a Fase III correspondendo aproximadamente a metade dos tempos da poliamida baseada em TETA convencional (Ancamide® 350A).
10 Isto constitui uma indicação de que a presente invenção apresenta um desenvolvimento de dureza mais antecipado que poderá proporcionar a possibilidade de manipular mais cedo os componentes revestidos e proporcionar maior rapidez de aplicação de camada de revestimento, proporcionando uma
15 oportunidade de aumento de produtividade na aplicação de revestimentos. O desenvolvimento antecipado de dureza é igualmente ilustrado pelo fato de a dureza ao final de um dia ser significativamente mais elevada nos Exemplos 8 e 9 em comparação com o Exemplo 7, com a dureza após 7 dias
20 sendo comparável. O agente de cura do Exemplo 4, entretanto, apresentava um valor de AHEW e um valor de amina situados dentro da faixa especificada da poliamida comparativa baseada em TETA disponível comercialmente. Muito embora a viscosidade da poliamida do Exemplo 4 fosse
25 mais elevada que a do endurecedor comparativo, a mesma proporcionou surpreendentemente uma viscosidade misturada levemente menor. É a viscosidade após mistura que determina

a aplicabilidade do produto, e portanto o teor de solvente definitivo ou VOC do revestimento, indicando nesse caso uma vantagem adicional das poliamidas da presente invenção relativamente às da técnica atual.

5 EXEMPLO 10

Foram misturados entre si, 576 g de ácido dimérico (Uniquema Pripol 1017, 366 g de composição de N,N'-bis-(3-aminopropil) etilenodiamina (produto de reação do Exemplo 3) e 70 g de TOFA (Sylfat FA-2), e os mesmos foram então
10 aquecidos até 166° C. Quando foram alcançados 166° C, foram removidos 18 g de água mediante utilização de uma coluna de destilação. Quando não existia mais água na coluna, a temperatura do reator foi aumentada para 214° C e foram adicionalmente removidos 10 g de água para um total de
15 extração de 28 g de água. Além disso, 300 g do produto de reação (Amostra 1) foram removidos para trabalho analítico. Quando não restava água na coluna, a temperatura foi elevada para 232° C, e a pressão do reator foi reduzida para 150 mm Hg (0,2039 kgf/cm²). Nestas condições foram
20 removidos mais 10 g de água que foram coletados no meio de recebimento, tendo como resultado uma extração total de 38 g de água. Neste ponto, foi obtida uma outra amostra de 100 g de material de poliamida para análise (Amostra 2). Finalmente, o reator foi aquecido até 240° C, e a pressão
25 foi reduzida para 25 mm Hg (0,0339 kgf/cm²). Nestas condições foram removidos mais 10 g de água (49 gramas no total) e foi colhida uma amostra final da poliamida

(Amostra 3). As amostras 1, 2 e 3 foram submetidas a análise ^{13}C RMN para determinação dos teores de poliamida e pirimidina.

Cada amostra do produto de reação de poliamida foi
 5 misturada com resina Epon 828 (resina de éter diglicidílico bisfenol A; 190 EEW) a 55 partes por peso por centena de partes de resina Epon 828 (phr) até ser obtida uma mistura homogênea e após um período de maturação de 30 minutos as misturas foram lançadas sobre uma placa de vidro de um
 10 dispositivo registrador BK utilizando um aplicador de cunho a 150 micrometros para formação de um filme de poliamida-epóxi. A escala do registrador BK foi estabelecida para 24 horas. As observações para valores de secagem com endurecimento e tempo de secagem foram registrados de
 15 acordo com o método ASTM para tempos de secagem (ASTM D 5895-96).

Os resultados analíticos das respectivas propriedades encontram-se ilustrados abaixo.

N° da Amostra	1	2	3
Composição de Produto de Poliamida			
Teor de poliamida-amida (mol%)	100	87	76
Teor de tetrahidropirimidina por RMN (mol%)	0	13	24
Desempenho de Revestimento			
Secagem até Endurecimento (hr)	10	8	6,5
Tempo de Secagem (hr)	> 24	> 24	12,5
Aparência	opaca	opaca	boa

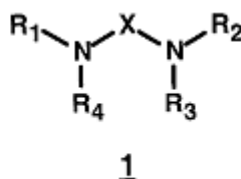
Conforme se encontra ilustrado nos resultados
 20 acima, é claramente aparente que os revestimentos, ou filmes de poliamida-epóxi de 2 componentes que contêm

níveis entre zero e níveis baixos de estrutura de anel de pirimidina não proporcionam propriedades de revestimento desejáveis, tais como aparência, tempos de secagem até endurecimento e tempos de endurecimento. É muito importante na indústria de revestimentos que os revestimentos de poliamida de 2 componentes apresentem boa aparência de revestimento e velocidades de secagem rápidas a temperaturas ambientes para aperfeiçoamento do retorno ao serviço do artigo que foi submetido a pintura. Desta forma, a obtenção de sistemas de epóxi com tempos de secagem final inferiores a 24 horas constitui um benefício de desempenho reconhecido na indústria. Os resultados demonstraram claramente que para propriedades desejáveis, são necessárias composições de agentes de cura de poliamidas com um teor de estrutura de pirimidina de valor superior a cerca de 15 mol%, conforme determinado por exame de ressonância ^{13}C RMN.

Assim, uma outra característica de um aspecto da invenção reside no fato de a composição de agente de cura apresentar um tempo de secagem inferior a 24 horas de acordo com a norma ASTM D 5895-96 quando misturada com resina de epóxi de éter diglicidílico Bisfenol A líquido (Epon 828 ou DER 331) possuindo um valor EEW de 190 a 55 phr até alcançar um estado homogêneo, sendo deixada em maturação durante 30 minutos e sendo revestida com 150 micrometros.

- REIVINDICAÇÕES -

1. COMPOSIÇÃO DE CURA DE POLIAMIDAS, caracterizada por compreender um produto de reação de (1) um componente de amina compreendendo pelo menos uma amina multifuncional de estrutura 1



em que R_1 é $CH_2CH_2CH_2NH_2$; R_2 , R_3 e R_4 são independentemente H ou $CH_2CH_2CH_2NH_2$; e X é CH_2CH_2 ou $CH_2CH_2CH_2$ com (2) um componente de éster ou ácido graxo dimérico, opcionalmente, contendo um ácido graxo monofuncional, a composição de cura de poliamida compreendendo pelo menos 15 mol% de componentes contendo tetrahidropirimidina.

2. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o componente de amina compreender uma mistura de aminas mono-, di-, tri- e tetra-substituídas de estrutura 1 em uma razão de partes por peso (ppp) de 0-20 ppp de amina mono-substituída, 65-95 ppp de amina di-substituída, 0-20 ppp de amina tri-substituída, e 0-10% de amina tetra-substituída.

3. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada por a mistura de aminas compreender N-3-aminopropil etilenodiamina, N,N'-bis(3-aminopropil) etilenodiamina, N,N,N'-tris(3-aminopropil) etilenodiamina, N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropil)

etilenodiamina.

4. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o componente dimérico compreender igualmente um ácido graxo monofuncional.

5 5. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o componente de ácido dimérico ter um teor de ácido dimérico situado em uma faixa desde 50% por peso até 95% por peso, e um teor de ácido trimérico e superior desde 3% por peso até 40% por peso,
10 com o restante consistindo em ácido graxo monomérico.

6. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por o ácido dimérico ser preparado de ácido graxo de óleo de sebo, ácido graxo de soja, ou ácido graxo de semente de algodão.

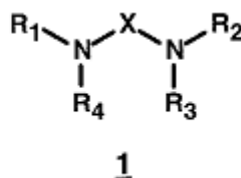
15 7. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada por o ácido graxo monofuncional ser um ácido monocarboxílico C16-C22 possuindo de 0 até 4 unidades de insaturação.

8. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o componente de amina
20 compreender N,N'-bis(3-aminopropil) etilenodiamina.

9. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada por a porcentagem de equivalentes de mono-ácidos graxos para o total de
25 equivalentes de ácidos monofuncionais mais ácidos multifuncionais ser de 0 até 30%.

10. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por uma parte dos hidrogênios de amina da poliamida serem reagidos com uma resina de epóxi difuncional ou monofuncional, ou ambas.

5 11. COMPOSIÇÃO DE CURA DE POLIAMIDAS, de acordo com a composição da Reivindicação 1, compreendendo um produto de reação de (1) um componente de amina compreendendo pelo menos uma amina multifuncional de estrutura



10 em que R_1 é $CH_2CH_2CH_2NH_2$; R_2 , R_3 e R_4 são independentemente H ou $CH_2CH_2CH_2NH_2$; e X é CH_2CH_2 ou $CH_2CH_2CH_2$ com (2) um componente de éster ou ácido graxo dimérico, opcionalmente, contendo um ácido graxo monofuncional, o componente de amina (1) compreendendo uma mistura de aminas mono-, di-,
 15 tri- e tetra-substituídas de estrutura 1 em uma razão de partes por peso (ppp) de 0-20 ppp de amina mono-substituída, 65-95 ppp de amina di-substituída, 0-20 ppp de amina tri-substituída, e 0-10 partes de amina tetra-substituída, o componente de amina (1) e o componente
 20 dimérico (2) sendo reagidos em uma razão de mols de amina multifuncional para equivalentes de ácido de 0,4:1 até 1,2:1.

12. Composição de cura, de acordo com a

reivindicação 11, caracterizada por X ser CH₂CH₂.

13. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada por a mistura de amins compreender N-3-aminopropil etilenodiamina, N,N'-bis(3-aminopropil) etilenodiamina, N,N,N'-tris(3-aminopropil) etilenodiamina, N,N,N',N'-tetrakis(3-aminopropil) etilenodiamina.

14. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada por o componente dimérico compreender igualmente um ácido graxo monofuncional.

15. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada por o componente de ácido dimérico ter um teor de ácido dimérico situado em uma faixa desde 50% por peso até 95% por peso, e um teor de ácido trimérico e superior desde 3% por peso até 40% por peso, com o restante consistindo em ácido graxo monomérico.

16. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada por o ácido dimérico ser preparado de ácido graxo de óleo de sebo, ácido graxo de soja, ou ácido graxo de semente de algodão.

17. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada por o ácido graxo monofuncional ser um ácido monocarboxílico C₁₆-C₂₂ possuindo de 0 até 4 unidades de insaturação.

18. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada por o componente de amina

compreender N,N'-bis(3-aminopropil) etilenodiamina.

19. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada por a porcentagem de equivalentes de mono-ácidos graxos para o total de 5 equivalentes de ácidos monofuncionais mais ácidos multifuncionais ser de 0 até 30%.

20. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada por uma parte dos hidrogênios de amina da poliamida serem reagidos com uma 10 resina de epóxi difuncional ou monofuncional, ou ambas.

21. COMPOSIÇÃO DE EPÓXI, caracterizada por compreender o produto de contato de uma composição de cura de poliamidas de acordo com a reivindicação 1 e uma resina de epóxi em uma razão estequiométrica de grupos epóxi para 15 hidrogênios de amina situada em uma faixa de 1,5:1 até 1:1,5.

22. Composição de epóxi, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada por a resina de epóxi consistir em um éter diglicidílico de bisfenol-A, um éter 20 diglicidílico avançado de bisfenol-A, um éter diglicidílico de bisfenol-F, uma resina de epóxi novolac, ou uma mistura dos mesmos.

23. COMPOSIÇÃO DE CURA DE POLIAMIDA, de acordo com a composição da Reivindicação 1, caracterizada por 25 compreender um produto de reação de (1) um componente de amina compreendendo N,N'-bis(3-aminopropil) etilenodiamina

com (2) um componente de ácido graxo dimérico que é preparado de ácido graxo de óleo de sebo, ácido graxo de soja ou ácido graxo de semente de algodão, opcionalmente, contendo um ácido monocarboxílico C₁₆-C₂₂ possuindo de 0 até 4 unidades de insaturação, o produto de reação compreendendo componentes contendo pelo menos 15 mol% de tetrahidropirimidina.

24. Composição de cura, de acordo com a reivindicação 23, caracterizada por apresentar um tempo de secagem inferior a 24 horas de acordo com a norma ASTM D 5895-96 quando misturada com resina de epóxi de éter diglicidílico de Bisfenol A líquida possuindo um valor de EEW de 190 a 55 phr até alcançar um estado homogêneo, deixada em maturação durante 30 minutos e revestida a 150 micrômetros.