

MARIA WEJCHAN-JUDEK, IZABELA POLUS,  
BEATA DOCZEKALSKA, HANNA PERTEK

Poznań University of Technology  
Institute of Chemical Technology Engineering  
Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

## Trimerization of 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate (IPDI)

### RAPID COMMUNICATION

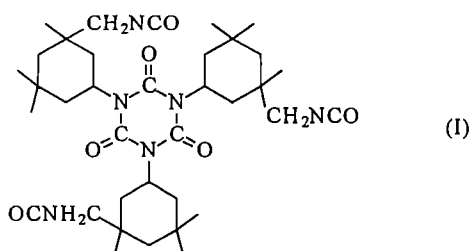
**Summary** — Trimerization of IPDI was studied in relation to catalyst type and reaction temperature. 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol (DMP-30), potassium acetate (K 64), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), tetrabutyl orthotitanate (TBT), and a DMP-30/K 64 binary system were used as catalysts (used in 1, 2 or 5% based on IPDI weight). When dissolved in butyl acetate and stirred for 1 h at 80°C with 5% of DMP-30, IPDI yielded a trimer melting at 286–289°C (Table 1). The most active catalyst was K 64 (added 1% by wt., as a solution in ethyl acetate containing 15% of K): in 1 h at 80°C, a trimer was obtained in 98% yield. TBT (1%, 5%), DMP-30 (1%), DABCO, and K 64 (1%, 23°C) proved to be inactive as catalysts. In the binary system studied, the DMP-30 was found to inhibit the catalytic action of the K 64 constituent.

**Key words:** diisocyanate, trimerization, trimerization catalyst, isophorone diisocyanate (3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate).

Cyclization and polymerization of diisocyanates has been described [1]. Diisocyanate oligomers are widely used, because they are highly reactive and slightly toxic owing to low vapor pressure at ambient temperature. Diisocyanate trimers are used in the synthesis of polyurethane coatings and adhesives. These materials exhibit a high fire and a high thermal resistance [2].

The effect of catalysts on the cyclization reaction of diisocyanates has been described elsewhere [3–5]. Usually, diisocyanates are trimerized in the presence of basic catalysts like alkali metal carboxylates, quaternary ammonium salts [6], sodium methylate with DMF [7], and 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol triacetate or triethylenediamine diacetate [8].

Cyclotrimerization of IPDI has not been described. A trimer of IPDI in a butyl acetate solution has been produced by Hüls, AG (trade-named Vestenat T 1890 E). The trimer has the following structure:



This paper sets out to describe our investigation on the effect of catalysts on trimerization of 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate (isophorone diisocyanate), *viz.*, *cis*-isomers (72%) and *trans*-isomers (28%), in anhydrous butyl acetate as solvent.

### EXPERIMENTAL

The trimer of IPDI was prepared in the form of a 40% solution in butyl acetate. The reaction was studied in the presence of the following catalysts: 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol (DMP-30), potassium acetate (K 64) (solution in ethyl acetate containing 15% potassium), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), and tetrabutyl orthotitanate (TBT).

Isophorone diisocyanate (50 g, 0.23 mole) solution in butyl acetate was placed in a three-necked flask. Then one of the catalysts described was added (in an amount of 1%, 2% or 5% of IPDI weight). The catalysts were also used in combinations. The reaction was carried out for 1 h and the reaction mixture was stirred intensively at a temperature of 80°C. Then the solvent was evaporated, the residue was allowed to crystallize, and the crystallized trimer was washed with heptane and dried in air.

The content of isocyanate groups was determined by using the reaction with 0.5 N dibutylamine. The unreacted

ted dibutylamine was titrated back with 1 N HCl. The melting point was determined with a Boëtius hot stage. IR spectra exhibited absorption bands of isocyanate groups in the range of 2270–2240  $\text{cm}^{-1}$  and of isocyanurate groups in the ranges of 1720–1625  $\text{cm}^{-1}$  and 1460–1420  $\text{cm}^{-1}$  [9].

## RESULTS AND DISCUSSION

Results are presented in Table 1.

In the presence of 1% DMP-30 as catalyst, IPDI failed to trimerize. With the 5% catalyst and at 80°C, the reaction yielded a polymeric product melting at 286–298°C.

zed by the catalyst K 64. The inhibitive influence of DMP-30 is associated with its high basicity.

Under the experimental conditions, K 64 was the most active trimerization catalyst. In the presence of K 64 (1%) in 1 h at 80°C the trimer of IPDI was prepared in good yield (98% of theory). The trimer contained about 14% (theoretical content 18.9%) (Table 1) of the isocyanate groups. In the presence of this catalyst at 23°C no trimer was produced during 48 h.

The good solubility of IPDI trimer in butyl acetate can be utilized in the synthesis of polyurethane elastomer coatings.

*This work was supported by BW 32/273/98.*

**Table 1.** Trimerization of IPDI in the presence of various catalysts

Catalyst and concentration	Reaction		Appearance	Melting point, °C	Contents of NCO groups	IR spectra, $\text{cm}^{-1}$
	temp., °C	time, h				
DMP-30 1%	23	48	liquid	—	—	2240, 1720
DMP-30 5%	80	1	yellow powder	286–298	—	3310, 2240, 1680, 1610, 1520
K 64 1%	23	48	liquid	—	—	2240, 1730, 1450
K 64 1%	80	1	white powder	115–120	13.4	3320, 2240, 1700, 1610, 1540
K 64 2%	80	1	white powder	110–120	14.8	2240, 1700, 1660
K 64 5%	80	1	white powder	115–120	13.8	3300, 2240, 1700, 1620
TBT 1%	80	1	white powder	70–75	—	3330, 2250, 1620
TBT 5%	80	1	white powder	85–90	—	3300, 2250, 1620
DABCO 1%	23	48	liquid	—	—	2250, 1720
DABCO 1%	80	1	liquid	—	—	2250, 1700
DMP-30/K 64 1%/1%	23	48	liquid	—	—	2250, 1720
DMP-30/K 64 1%/1%	80	1	liquid	—	—	3300, 2240, 1680
DMP-30/K 64 2%/2%	80	0.5	yellow powder	145–155	13.9	3320, 2250, 1700, 1630

The broad bands observed at 3310  $\text{cm}^{-1}$  and 1610  $\text{cm}^{-1}$  were ascribed to amide groups. The IR spectrum revealed also a band at 1520  $\text{cm}^{-1}$  attributable to biuret groups. The wide band observed at 1660–1680  $\text{cm}^{-1}$  was due to the isocyanurate ring.

The catalyst K 64 (1%) was very active. The IPDI trimers were obtained at 80°C in 1 h. The IR spectrum showed bands at 3320  $\text{cm}^{-1}$  and 1540  $\text{cm}^{-1}$ , attributable to NH group and to biuret group, respectively.

Tetrabutyl orthotitanate (1% and 5%) did not reveal catalytic properties in the reaction of trimerization of IPDI. In this reaction no trimer was formed, but the reaction product contained biuret groups. DABCO did not catalyze the trimerization process.

The system composed of catalysts DMP-30 and K 64 was also studied. In this system, the DMP-30 catalyst was found to inhibit the process of trimerization cataly-

## REFERENCES

1. Sheshuoa V. E.: *J. Chem. Soc.* 1956, **81**, 315.
2. Ball G. W., Haggis G. A.: *J. Cell. Plast.* 1968, **4**, 248.
3. *US Pat.* 2 801 244 (1956).
4. Hsieh K. H., Kresta J. E.: *Amer. Chem. Soc. Polymer. Prepr.* 1981, **22**, 44.
5. Kresta J. E., Hsieh K. H.: *Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr.* 1980, **21**, 126.
6. Grimminger J., Muha K.: *Technology Urethanes* 1995, **12**, 28.
7. Bakhitov M. I. et al.: *Khimiya Tekhnol. Elementoorg. Soed. Polim.* 1976, **5**, 59–61.
8. *Polish Pat.* 147 342 (1989).
9. Iwakura I.: *J. Polym. Sci. Part A* 1968, **6**, 1087.

Received 2 VIII 2000.

## ARTYKUŁ PROMOCYJNY (COMMERCIAL PAPER)

# Polipropylen wytwarzany w PKN ORLEN SA



**Polski Koncern Naftowy ORLEN**  
Spółka Akcyjna

Polski Koncern Naftowy ORLEN SA jest jedynym krajowym producentem polipropylenu (PP), który jest wytwarzany z surowca otrzymywanego na drodze pirolitycznej przeróbki produktów naftowych. W niniejszym artykule podano informacje dotyczące wytwarzania polipropylenu w PKN ORLEN SA oraz stosowany sposób oznaczania produkowanych asortymentów PP i kierunki zastosowań tego tworzywa.

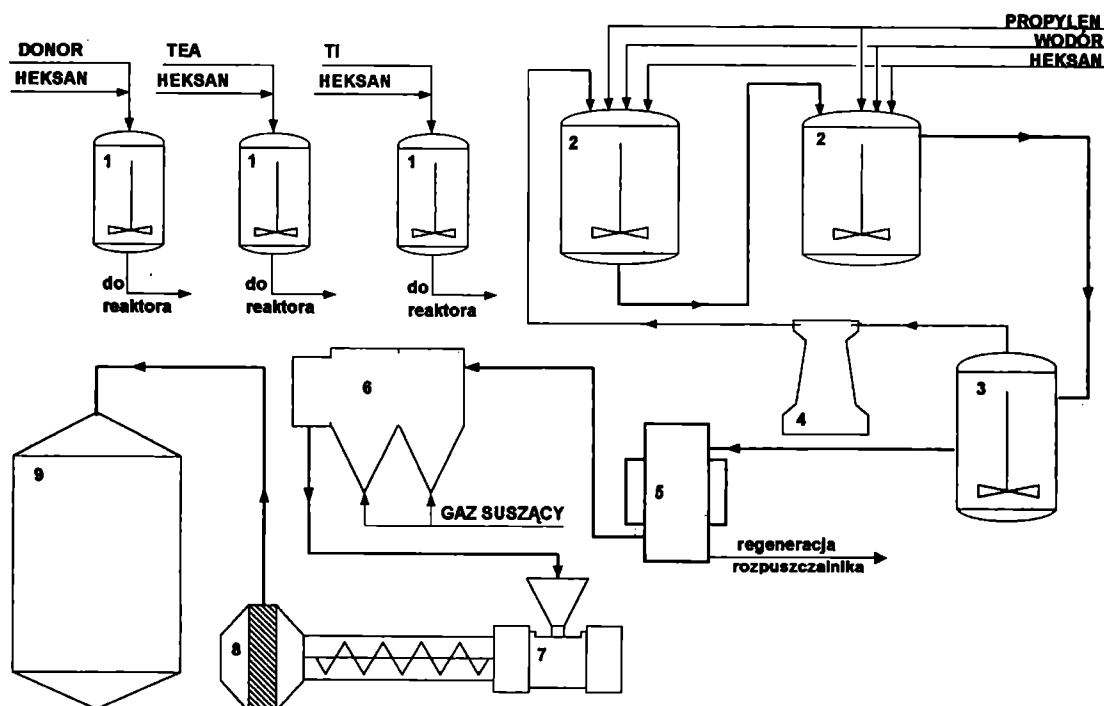
## PROCES TECHNOLOGICZNY

Produkcję polipropylenu w Polskim Koncernie Naftowym ORLEN SA realizuje się w dwu instalacjach produkcyjnych opartych na zawieszinowym procesie polimeryzacji stanowiącym licencję japońskiej firmy Mitsui Petrochemical Ltd (schemat). Pierwsza z tych instalacji, o zdolności projektowej 30 tys. ton PP/r., została uruchomiona w roku 1974, natomiast drugą jednostkę pro-

dukcyjną o takiej samej wydajności oddano do eksploatacji w roku 1977.

Stosowane wówczas licencyjne katalizatory Zieglera—Natty umożliwiały uzyskiwanie ok. 1 kilograma PP z grama katalizatora. Wdrożenie we współpracy z Instytutem Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie-Koźlu katalizatorów najnowszej generacji pozwoliło na osiągnięcie z jednostki katalizatora wydajności 30—40 kg PP, co w powiązaniu z dokonaną modernizacją instalacji przyczyniło się do znacznego zwiększenia zdolności produkcyjnej — do ok. 115 tys. t/r. — oraz do polepszenia wskaźników technologicznych i zmniejszenia energochłonności procesu. Obecna skala produkcji dwukrotnie przekracza projektowe zdolności produkcyjne. Kolejny etap modernizacji pozwoli na osiągnięcie w roku 2001 wydajności rocznej wynoszącej 140 tys. ton PP.

Niezależnie od prac modernizacyjnych związanych z intensyfikacją produkcji polimeru, w roku 1994 została



Schemat procesu produkcji polipropylenu: 1 — mieszalnik, 2 — reaktor, 3 — odgazowywacz, 4 — kompresor, 5 — wirówka, 6 — suszarka, 7 — wyciarczarka, 8 — granulator, 9 — zbiornik granulatu

Scheme of polypropylene production: 1 — mixer, 2 — reactor, 3 — degasifier, 4 — compressor, 5 — centrifuge, 6 — dryer, 7 — extruder, 8 — granulator, 9 — tank of granulated product

uruchomiona linia do modyfikacji i napełniania polipropylenu z zastosowaniem jako surowca podstawowego PP w postaci proszku, stanowiącego półprodukt w istniejącej wytwórni polipropylenu. Linia ta umożliwia wprowadzanie do PP do 60% napełniaczy mineralnych.

#### SPOSÓB OZNACZENIA I CHARAKTERYSTYKA WYTWARZANYCH ASORTYMENTÓW POLIPROPYLENU

Stosowany system oznaczeń wytwarzanych asortymentów PP pozwala na jednoznaczną identyfikację produkowanych typów polimeru i określenie zarówno zaleczonego kierunku przetwórstwa, jak i podstawowych właściwości poszczególnych odmian tworzywa. Wszystkie wytwarzane przez PKN ORLEN SA typy polipropylenów mają nazwę handlową **Malen P**, podawaną przed literowo-cyfrowym oznaczeniem polimeru.

Oznaczenie literowe następujące po nazwie handlowej tworzywa określa kierunek przetwórstwa polipropylenu, przy czym litera "B" odpowiada przeznaczeniu do wytłaczania pojemników, rur i profili, litera "F" — odmianom foliowym, litera "J" — odmianom do przetwórstwa wtryskowego, a litera "S" — przeznaczeniu na włókna.

Pierwsza cyfra w trzycyfrowym bloku oznaczeń po symbolu literowym określa zakres nominalnej wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia PP (oznaczonego w temp. 230°C pod obciążeniem 2,16 kg) w sposób następujący:

- 2 : 0,3—0,8 g/10 min
- 3 : 0,8—2,0 g/10 min
- 4 : 2,0—5,0 g/10 min
- 6 : 5,0—10,0 g/10 min
- 7 : 10—16,0 g/10 min
- 8 : 16—25,0 g/10 min
- 9 : > 25 g/10 min

Druga cyfra "0" oznacza homopolimer.

Trzecia cyfra (wartości od 0 do 9) jest informacją o sposobie stabilizacji i ewentualnych modyfikacjach recepturowych polipropylenu.

Wprowadzone dodatkowe oznaczenia literowe (jedno lub dwuliterowe) określają rodzaj zastosowanego modyfikatora; np. litera "K" oznacza obecność kredy w kompozycji, litera "T" — użycie talku. Kolejny dwucyfrowy blok oznaczeń określa procentową zawartość napełniacza (modyfikatora) i numer recepturowy kompozycji.

Tak więc, na przykład, oznaczenie **Malen P, J-400 T20** oznacza polipropylen do przetwórstwa wtryskowego, o masowym wskaźniku szybkości płynięcia 4,0 g/min, będący homopolimerem stabilizowanym podstawowo, zawierającym 20% mas. talku w charakterze napełniacza.

#### ZAKRES STOSOWANIA WYTWARZANYCH ODMIAN POLIPROPYLENU

W porównaniu z polietylenem małej gęstości, polipropylen charakteryzuje się znacznie większą sztywnością i wytrzymałością cieplną. Dzięki temu PP w znacznie szerszym zakresie wykorzystuje się do przetwórstwa wtryskowego. Poza standardowo wytwarzanymi odmianami wtryskowymi o wartościach masowych wskaźników szybkości płynięcia zawartych w przedziale od 1,5 g/10 min do ok. 15 g/min, do produkcji wprowadzono odmiany PP o masowym wskaźniku szybkości płynięcia wynoszącym 25—30 g/10 min i zawężonym rozkładzie ciężaru cząsteczkowego, doskonale nadające się do produkcji cienkościennych detali wtryskowych o długiej drodze płynięcia podczas formowania wtryskowego. PKN ORLEN SA dostarcza również odmiany PP o zwiększonym stopniu przezroczystości.

Na potrzeby rynku farmaceutycznego wytwarza się obecnie odmianę polipropylenu medycznego o składzie recepturowym odpowiadającym jego zastosowaniu do produkcji cylindrów strzykawek jednorazowego użytku.

Foliowe odmiany polipropylenu wykorzystuje się najszerzej do otrzymywania tasiemek orientowanych, stanowiących półprodukt do wytwarzania sznurów, tkanin technicznych i innych wyrobów tkanych.

Modyfikacje użytkowej i przetwórczej charakterystyki wytwarzanych w PKN ORLEN SA odmian PP są dokonywane również na drodze specyficznego doboru zarówno warunków, jak i katalizatorów polimeryzacji propylenu. Umożliwia to wytwarzanie PP o zróżnicowanej zawartości frakcji ataktycznej i różnym stopniu polidispersyjności. Polipropylen o specyficznym dobranej zawartości frakcji ataktycznej i poszerzonym rozkładzie ciężaru cząsteczkowego stosuje się do produkcji orientowanych folii PP i doskonale nadaje się do wytwarzania folii do termoformowania.

Odmienne możliwości modyfikowania właściwości wytwarzanych odmian PP wynikają z rozbudowy instalacji produkcyjnej o sekcję napełniania tworzywa. Oferowane klientom napełniane talkiem lub kredą odmiany są stosowane w następujących dziedzinach:

- motoryzacja,
- meble ogrodowe,
- artykuły galanterijne i sprzęt gospodarstwa domowego,
- wyroby techniczne i elektrotechniczne.

Dzięki wdrożeniu technologii preparacji kredy, PKN ORLEN SA wytwarza również specjalne odmiany polipropylenów napełnianych, nadające się do produkcji wyrobów takich jak tkaniny techniczne, sznury itp. i zapewniające im korzystną charakterystykę użytkową.

Lech Stolarski, Maria Kurkowska  
Polski Koncern Naftowy ORLEN SA