Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie di Scienze Fisiche e Naturali
ISBN 978-88-548-xxxx-x
DOI 10.4399/97888548xxxxx10
pag. 147–157

Storia e successo del polipropilene: un materiale in continua evoluzione

Mara Destro, Andreas Neumann

Summary

Isoctactic polypropylene is very versatile plastic material, relatively inexpensive and with limited environmental impact and this is the reason why, although being passed more than 50 years from its discovery, it is widely used and new and innovative applications are ahead. Thanks to new high–yield and high–stereospecificity catalytic systems developed over the recent years, coupled to new production technologies, outstanding final performances can be achieved opening–up new frontiers in the application landscape.

Riassunto

Un breve viaggio celebrativo nella storia industriale e nel futuro del polipropilene (PP), il materiale inventato dal Prof. Giulio Natta nel 1954 e che gli valse, per gli studi pioneristici sui metodi di polimerizzazione sterespecifici, il Premio Nobel per la Chimica nel 1963.

Dai pochi grammi di una polvere mista ad olio generata in una autoclave nel Politecnico di Milano l'11 Marzo del 1954 ad oggi, il percorso scientifico e industriale è stato enorme e continua ancora.

Il polipropilene isottatico è un materiale plastico molto versatile, a basso costo e limitato impatto ambientale ed è questo il motivo per cui, benché siano passati più di 50 anni dalla sua scoperta, è tra i materiali più utilizzati con 52 milioni di tonnellate /anno, una base produttiva mondiale con un valore di investimenti stimato di oltre 50 MLD di dollari americani e un fatturato annuo di oltre 100 MLD di dollari americani.

Alla base di questo successo c'è la continua ricerca sui catalizzatori ad alta resa e stereospecificità e sui processi industriali che hanno consentito nel tempo di migliorare le proprietà e la resa del prodotto.

Introduzione

Gli studi innovativi sulla polimerizzazione stereospecifica, che portarono all'importante scoperta del polipropilene cristallino, meritarono a Giulio Natta e Karl Ziegler il premio Nobel per la Chimica nel 1963.

L'ottenimento del polipropilene isotattico dimostrava che la polimerizzazione stereospecifica era possibile; infatti nelle motivazione del Premio Nobel viene pubblicamente riconosciuto al Prof. Natta di aver "rotto questo monopolio" (ndr monopolio della Natura).

Con quest'invenzione, che avveniva in un momento storico maturo da permetterne lo sfruttamento industriale, si apriva un nuovo scenario per l'industria chimica. Fino ad allora, infatti, erano noti polimeri stereoregolari come la cellulosa e la gomma naturale: da quel momento parte una vera esplosione di nuovi processi e nuovi prodotti che trasformarono in brevissimo tempo il mondo industriale della petrolchimica. Mentre nel 1950 nessuno aveva mai visto il polipropilene cristallino, intorno al 1960 c'erano già alcuni produttori capaci di immetterne sul mercato 50'000 tonnellate da convertire in applicazioni del tutto nuove in sostituzione di materiali consolidati come legno, metallo, carta, vetro, ecc. La catalisi Ziegler–Natta (ZN) riuscì a cambiare un materiale inutile (fino a quel momento si realizzavano solo oli e cere inservibili), difficile da polimerizzare in una interessante combinazione di proprietà dando vita al polipropilene isotattico.

Dopo solo tre anni dalla sua scoperta, nel 1957 nello stabilimento produttivo della Montecatini a Ferrara, attualmente sede del Centro Ricerche 'Giulio Natta' di Basell Poliolefine Italia S.r.l. (gruppo LyondellBasell), veniva avviata la produzione del polipropilene isotattico. Uno dei reattori originali, parte di un impianto la cui capacità era di 5'000 tonnellate/anno — precursore di tutti gli impianti produttivi di polipropilene isotattico nel mondo — è ancora oggi presente come monumento industriale all'interno dello stabilimento di Ferrara di LyondellBasell (Fig. 1), azienda leader mondiale nella produzione di poliolefine e che racchiude e unisce le eredità dei due scienziati: Ziegler e Natta.

L'eredità tecnologica dei due emeriti professori — pur seguendo strade industriali diverse — hanno trovato un punto di unione a partire dal 2000 quando è stata formata Basell che, successivamente, nel 2007, è diventata LyondellBasell. (Il polipropilene è nato in Italia con la Montecatini, i cui asset aziendali sono, a seguito di varie acquisizioni e riassetti societari, passati da Montedison, a Basell e da ultimo a LyondellBasell. Mentre il polietilene è nato in Germania con Hoechst, i cui asset aziendali sono passati a Elenac e a Basell, oggi LyondellBasell).

Passato, Presente e Futuro del Polipropilene

Nel 1957 parte a Ferrara l'attività produttiva del PP e nello stesso anno la Montecatini partecipa alla 35° Fiera di Milano, presentando al pubblico "la nuova materia plastica", il *Moplen,* nome commerciale del PP: si tratta del 'debutto' in società del nuovo materiale. Da quel momento parte una vera e propria rivoluzione. Il polipropilene isotattico è il materiale che ha registrato la più grande crescita di mercato nell'industria della plastica grazie alle sue peculiari proprietà, quali bassa densità, ottima resistenza chimica e alla temperatura, durezza, lavorabilità e 'orientabilità'. Il polipropilene, tra le prime applicazioni, venneutilizzato nel settore delle fibre rivelandosi un materiale di indubbio successo, basti considerare che il mercato mondiale del polipropilene nel 2012 per l'applicazione fibre è stato intorno a 14.4 Milioni di tonnellate [3].

Nella prima metà degli anni '60, nel pieno boom economico, il nuovo materiale plastico è oramai sul mercato ed entra nelle case di tutti gli italiani grazie alla famosa pubblicità interpretata da Gino Bramieri. Il prodotto che avrebbe rivoluzionato il secolo, la plastica — colorata, leggera e resistente — di lì a poco avrebbe cambiato le abitudini degli italiani attraverso i prodotti di uso comune — a basso costo e quindi accessibili alla maggior parte della popolazione — quali: giocattoli, bacinelle, siringhe, pannolini, indumenti usa e getta, penne, spazzolini, elettrodomestici, casalinghi. . . e tanto, tanto altro ancora trasformando in poco tempo la vita quotidiana degli italiani, e non solo.

Kresser, Theodore O.J. nella sua pubblicazione — *Polypropylene* nel 1960 — così dichiarava

> In order to come anywhere near the expectations held for it, polypropylene

> must grow as no plastic has ever grown in history. All things considered the billion–pound goal is very conservative, and polypropylene will probably exceed this goal eventually. [2]

Le previsioni di crescita della domanda di allora sono state ben presto sorpassate: il polipropilene offriva vantaggi applicativi unici.

Il bilancio di proprietà offerto, a metà strada fra il polietilene e il polistirene, allargò l'orizzonte dei potenziali campi applicativi, cosicché la sua rapida crescita è legata alla rivoluzione nell'uso della 'plastica' in applicazioni fin ad allora riservate a materiali come legno o metallo, così come alla scoperta di nuove applicazioni che potevano beneficiare delle proprietà del polipropilene, come ad esempio il campo dei film per imballaggio.

Vi era però un altro lato della medaglia: a dispetto di questo repentino successo e altrettanto buone previsioni di crescita, la realtà produttiva iniziava a ravvisare alcune importanti difficoltà: la resa di produzione e la selettività dei catalizzatori di fine anni '50 erano scarse; la morfologia del polimero prodotto era difficile da controllare con conseguenze sulla operabilità degli impianti; i costi di produzione erano molto alti; le proprietà del polimero finale erano buone, ma non ottime. Grazie allo stretto rapporto creato tra ricerca e ingegneria, si riuscì ad aumentare la resa e la stereospecificità del catalizzatore, eliminando in questo modo le operazioni di disattivazione del catalizzatore residuo e rimozione della frazione atattica. Questo continuo miglioramento dei catalizzatori fu applicato dalle maggiori aziende di allora; dopo la realizzazione del catalizzatore di 'seconda generazione' basato su $TiCl_3$ — che già presentava dei vantaggi rispetto il catalizzatore precedente — seguì un sistema catalitico di 'terza generazione' che per la prima volta combinava alta resa ed alta stereospecificità.

L'evoluzione nel tempo dei sistemi catalitici 'Ziegler–Natta' ha avuto come scopo, come citato poco fa, l'aumento di resa di produzione e un incremento dell'indice di isottaticità del polipropilene; in questo modo la rimozione della parte atattica (amorfa e quindi di poca utilità) non è più necessaria. Dal primo sistema catalitico usato da Natta a seguito della scoperta di Ziegler sulla capacità della miscela $TiCl_4/AlR_3$ di polimerizzare etilene, venne preparato il polipropilene con un contenuto di frazione isotattica del 30–40%; una successiva modifica e uso del δ–$TiCl_3$ nel catalizzatore di prima generazione

conduceva a 80–90% di frazione isotattica prodotta. Nel catalizzatore di seconda generazione, l'area superficiale del $TiCl_3$ era massimizzata così da raggiungere indici di isotatticità del 95% uniti a una produttività molto più alta del catalizzatore precedente.

A fine anni '60 inizi anni '70 quando il $TiCl_4$ viene supportato su $MgCl_2$ 'attivato', si assiste ad una rivoluzione nella catalisi Ziegler–Natta. Questo sistema catalitico era già noto, tanto che nel 1972 Montedison aveva avviato un impianto per la produzione di polietilene dove il catalizzatore alta resa impiegato era composto da $MgCl_2$ / $TiCl_4$ co–macinati. La stereospecificità di questo catalizzatore era però bassa, quindi andava bene solo per il polietilene. Per il polipropilene si superò questo problema attraverso l'aggiunta di una base di Lewis, anche chiamata 'donor interno' e successiva ulteriore aggiunta di Al–trialchile come co–catalizzatore e una seconda base di Lewis chiamata 'donor esterno'; la morfologia sferica del catalizzatore si dimostrò una leva importante per migliorare l'operabilità di impianto. Questa scoperta portò alla produzione di polipropilene con ottime rese e indici di isotatticità del 95–97%. Più avanti venne sviluppata una versione ancor più migliorata di questo sistema catalitico dove la base di Lewis era etil–benzoato come donor interno, e metil–*p*–toluene come donor esterno; a Ferrara venne messo in funzione nel 1978 un impianto di produzione che utilizzava questo catalizzatore. All'inizio degli anni '80 viene scoperta una nuova combinazione di 'donors': alchil–ftalato come donor interno e alcossi–silano come donor esterno. Tale combinazione, ancora in uso in numerosi processi industriali moderni per la produzione di polipropilene, era anche chiamata la 'super–active third generation' ma di fatto costituisce la quarta generazione di catalizzatori Ziegler–Natta. Di seguito, a metà degli anni '80 venne scoperto un nuovo tipo di donor interno che forniva alte rese e isotatticità anche in assenza di donor esterno: 1,3–dietere. L'uso del 1,3–dietere che costituisce la quinta generazione nel mondo della catalisi Ziegler–Natta, ma anche un più recente sviluppo dei gruppi succinato come donor interno,. unito ad alte attività e stereospecificità mai viste prima, permette di ottenere polipropilene con proprietà finali leggermente diverse dai precedenti e esteso ulteriormente le oppurtunità applicative, [4].

Lo sviluppo di nuovi catalizzatori in grado di produrre polipropilene con proprietà sempre migliori andava di pari passo con lo sviluppo

di materiali e applicazioni sempre più sfidanti. Analogamente allo sviluppo del 'high impact polystirene', i ricercatori del Centro Ricerche 'Giulio Natta' di Ferrara misero a punto un sistema eterofasico dove polipropilene e 'gomma' EPR erano prodotti sequenzialmente nello stesso impianto così da ottenere un materiale bifasico che assicurava la durezza del polipropilene ad alta stereoregolarità e le proprietà di impatto, anche a bassa temperatura, date dalla fase gommosa. Le proprietà innovative di questo materiale vennero sfruttate nel campo applicativo dell'automobile in grande crescita in quel momento. Nel 1978 venne presentata la nuova Fiat Ritmo, la prima vettura al mondo con paraurti in polipropilene. La Fiat Ritmo, così innovativa e rivoluzionaria nei materiali e nello stile, segna un'epoca e l'inizio massivo dell'uso della plastica come materiale di elezione per i componenti dell'abitacolo e parti esterne dell'automobile. Attualmente, le automobili moderne, sono costituite da circa 170–180 Kg di plastica, di cui circa 60Kg sonopolipropilene; questo consente una riduzione del peso complessivo dell'automobile stessa, ad esempio, rispetto al solo uso di metallo, con conseguente riduzione di consumi di carburante e emissioni di CO_2 nell'atmosfera.

Così come per le automobili, il consumo di polipropilene continua a crescere grazie a diversi fattori, tra cui: capacità di innovazione; risparmio energetico nella fase di impiego; realizzazione di prodotti a costi contenuti; miglioramento del tenore di vita nei paesi in via di sviluppo [1].

Le tecnologie industriali di produzione

I primi processi per la produzione industriale del polipropilene comprendevano vari passaggi per la rimozione del catalizzatore e della frazione atattica. I primi processi commercializzati da Montecatini e poi da Hercules negli Stati Uniti, si basavano sull'uso di diluenti idrocarburici adatti a sospendere la frazione cristallina del polimero mentre dissolvevano la parte amorfa. I resisui catalitici venivano distattivati e quindi disciolti con alcol. Il polimero cristallino veniva separato dal diluente per filtrazione o centrifugazionee quindi essiccato. I primi impianti si basavano su una tecnologia semi–batch con aggiunta all'inizio del diluente, catalizzatore e alluminio alchile,

quindi alimentazione continua di propilene monomero e idrogeno per il controllo del peso molecolare.

Con l'aumentare della domanda di PP si fece neccessario il passaggio a processi operanti in continuo. Più avanti, lo sviluppo di catalizzatori ad alta resa ead alta stereospecificità permise di eliminare il passaggio di rimozione dei residui catalitici e frazione amorfa. Questi processi eliminarono l'uso di diluenti dato che la reazione veniva condotta in monomero liquido o gassoso. La riduzione dei costi associata a questi nuovi processi contribuì all'espansione dell'uso del PP.

Il vero balzo tecnologico che consentì di affermare il polipropilene come uno dei materiali di maggiore successo tra quelli di largo consumo fu l'invenzione del processo *Spheripol*, tecnologia sviluppata a Ferrara alla fine degli anni '70 e installata industrialmente per la prima volta a Brindisi nel 1982, seguito — dopo pochi mesi — da un altro impianto dello stesso tipo anche a Ferrara –Fig. 2–.

Tra i principali vantaggi del processo *Spheripol*, rispetto ai precedenti processi slurry ad alta resa, vi erano un rapporto costo/prestazioni assolutamente vantaggioso, la produzione di polimeri con prestazioni molto migliorate ed inoltre un'affidabilità, una sicurezza ed impatto ambientale di riferimento per l'industria [4]. La tecnologia *Spheripol* permette la produzione di polipropilene omopolimero, copolimero random con etilene e copolimeri eterofasici con varie strutture e fluidità per le applicazioni desiderate.

Alcuni numeri della tecnologia *Spheripol*:

— 115 impianti licenziati in ogni parte del mondo;
— 25 milioni di tonnellate/anno di capacità mondiale
— approssimativamente il 40% della capacità mondiale di polipropilene è prodotta con tecnologia *Spheripol*;
— ad oggi, circa 1400 anni equivalenti senza episodi di incidenti rilevanti.

Lo *Spheripol* è la tecnologia di riferimento per gli Standard Europei BREFs (Migliori Tecnologie Disponibili).

Le attività del Centro Ricerche "G. Natta" continuano in maniera costante: nel 2002 venne sviluppata una nuova tecnologia — *Spherizone* — a fase mista per la produzione del polipropilene talmente avanzata

ed innovativa che permette di ampliarne ulteriormente la gamma di applicazioni. La tecnologia *Spherizone* permette infatti la produzione di copolimeri random con l'incorporazione nella catena macromolecolare di alfa–olefine non convenzionali diverse dall'etilene. Strutture macromolecolari comprendenti certe alfa olefine modificano e migliorano notevolmente le proprietà finali del materiale. Ad esempio l'uso del 1–esene come comonomero permette di raggiungere proprietà di resistenza all'invecchiamento in pressione nell'applicazione tubi mai registrata prima. È questo l'inizio dello sviluppo di materiali sempre più innovativi e che spingono sempre più in avanti i limiti di applicazione del polipropilene. Le nuove frontiere vedono il nuovo polipropilene modificato con 1–esene nell'applicazione vasi di espansione per autoveicoli, dove da 150 ore di resistenza all'invecchiamento si è passati a ben 1000 ore di invecchiamento prima della rottura; altro esempio sono i tubi a pressione di alta prestazione dove i nuovi copolimeri random modificati con 1–esene consentono risparmi di peso che vanno dal 14% al 50% a seconda della tipologia di tubazione e della pressione di esercizio [5].

Il primo impianto *Spherizone* industriale è stato messo in funzione a Brindisi nel 2002–Fig. 3–: un successo confermato dalla presenza, ad oggi, di oltre 10 impianti nel mondo basati su questa tecnologia.

A distanza di quasi sessant'anni dalla sua invenzione, il polipropilene, la 'plastica nata in Italia' continua a stupire per la sua capacità di evolversi grazie alla ricerca e allo sviluppo di nuovi catalizzatori, da un lato, e alle tecnologie dall'altro che permettono di migliorarne le proprietà, riducendo nel contempo l'impatto ambientale grazie a un minor fabbisogno energetico.

Figura 1. Il primo impianto industriale per la produzione di polipropilene.

Figura 2. Il primo impianto industriale *Spheripol*.

Figura 3. Il primo impianto *Spherizone* installato a Brindisi nel 2002.

Bibliografia

[1] Covezzi M., 2013, *Il successo del polipropilene tra innovazione e coraggio*, presentato a *Cinquantenario del premio Nobel a Giulio Natta*, Politecnico di Milano

[2] Kresser T.O.J., 1960. *Polypropylene,* Reinhold Publishing Corporation

[3] *Nexant POPS–Report,* 2012

[4] Pasquini N. (ed), 2005. *Polypropylene handbook,* 2nd Ed, Hanser Publisher

[5] Roda E., 2013. Polipropilene: Innovazione e Sostenibilità, *La Chimica e l'Industria*, 01, 26–28

Mara Destro, Andreas Neumann
Basell Poliolefine Italia S.r.l.
P.le Privato Donegani, 12
44122 Ferrara
andreas.neumann@lyondellbasell.com