Daniele Bigiavi
Basell Poliolefine Italia Srl
Ferrara

POLIBUTENE-1

SVILUPPI DI UNA VECCHIA POLIOLEFINE GRAZIE AD UNA NUOVA TECNOLOGIA

Basell ha sviluppato ed industrializzato un nuovo processo "massa soluzione" per la produzione di polibutene-1 mediante l'uso di sistemi catalitici Ziegler-Natta ad alta resa ad elevata stereospecificità. Tale processo ha consentito da un lato di eliminare le problematiche ambientali connesse con l'utilizzo di catalizzatori a bassa resa e, nel contempo, ha migliorato notevolmente le caratteristiche qualitative della precedente gamma prodotti, oltre a consentire l'introduzione di nuovi tipi di polibutene-1. Facendo tesoro dell'esperienza maturata in questo progetto, Basell sta ora valutando la possibilità di estendere questa tecnologia alla produzione di altri copolimeri poliolefinici.

Il polibutene-1 (da non confondersi con il poli-iso-butene, che a seconda del peso molecolare ha consistenza di un olio o di un grasso), è una "vecchia" poliolefina: la sua invenzione risale al 1954, di poco posteriore a quella del polipropilene isotattico, ed è dovuta anch'essa a Giulio Natta.

Al contrario del polipropilene, nel caso del polibutene-1 furono necessari decenni per giungere ad una vera e propria industrializzazione.

Le cause sono molteplici; tra esse citiamo:

- inadeguatezza dei primi sistemi catalitici Ziegler-Natta (ZN) a produrre un polibutene sufficientemente puro e stereoregolare, e quindi con caratteristiche applicative accettabili;
- difficoltà nella messa a punto di un processo produttivo economicamente sostenibile;
- scarsissima disponibilità ed alto costo del monomero, almeno nel periodo iniziale.

Lo sviluppo dei sistemi catalitici ZN a sufficiente stereoregolarità (pur nell'ambito della cosiddetta "bassa resa") consentì la messa a punto di prodotti con caratteristiche commercialmente appetibili, mentre, in relazione all'alta solubilità del polibutene in idrocarburi, ci si orientò sin dall'inizio su processi di polimerizzazione in "massa-soluzione", in cui il butene-1 liquido funge sia da monomero che da mezzo di reazione, mentre il polimero formato si dissolve nel butene stesso.

I primi risultati industriali sono da attribuire alla Huels, che negli anni Sessanta costruì in Germania una piccola unità produttiva.

Negli anni Settanta la Mobil sviluppò ed industrializzò nel sito di Taft (LA, USA) una valida tecnologia, che negli anni seguenti sarà acquistata e migliorata prima da Witco e poi da Shell.

Sul finire degli anni Novanta l'impianto di Taft, operante su due linee, raggiunse una capacità nominale di circa 30 kt/a.

Nel 2000 Basell Polyolefins, che aveva ereditato il business del polibutene-1 da Shell, decise di chiudere il vecchio sito di Taft e di sviluppare ed industrializzare una nuova tecnologia.

Un'attività di ricerca e sviluppo condotta a tempo di record consentì di realizzare a Moerdijk (NL) un nuovo impianto, avviato nel 2003. Esso ha una capacità nominale di 50 kt/a, è basato su una singola linea, è estremamente più flessibile del vecchio impianto di Taft e può produrre una gamma di prodotti molto più vasta e con prestazioni migliorate.

Mantenendosi nel quadro della tecnologia "massa soluzione", sono stati inseriti moltissimi aspetti innovativi, quali:

- uso di catalisi di ultima generazione in grado di fornire altissime rese, stereoregolarità delle catene e randomizzazione dei comonomeri, ove utilizzati;
- elevatissima flessibilità nel costruire catene polimeriche differenziate, sia per quel che riguarda la distribuzione dei pesi molecolari che il tipo e la distribuzione di comonomeri;
- ottimizzazione degli step di "solution work-up", con particolare riferimento alla devolatilizzazione, che consente di ottenere tenori di volatili residui estremamente bassi;
- utilizzo di un innovativo processo per la finitura, che consente l'eliminazione dell'uso di estrusori per il compounding (ove richiesto) e per la granulazione.

Produzione e mercato

Nonostante l'apprezzabile crescita di mercato registrata negli ultimi anni, il polibutene rimane un prodotto di nicchia. Oltre a Basell, al mondo c'è solo un altro produttore, Mitsui. La capacità produttiva mondiale non supera 70 kt/a.

In relazione alla prossima saturazione della propria capacità produttiva, Basell ha programmato per il prossimo anno uno sbottigliamento a 60 kt/a del proprio impianto di Moerdijk.

Proprietà ed applicazioni

Le principali caratteristiche intrinseche del polibutene sono le seguenti:

- il polimorfismo della sua struttura cristallina: il polibutene cristallizza da fuso in una forma meno compatta (detta forma II) che progressivamente si trasforma nella più compatta e termodinamicamente più stabile forma I (Fig. 1);
- una catena densamente ramificata con ramificazioni etiliche, che limitano lo scorrimento intermolecolare del materiale allo stato solido sotto carico.

Ne conseguono ottime proprietà meccaniche, con particolare riferimento al creep, a confronto con le altre poliolefine (Fig. 2), fino a temperature prossime a quella di fusione (che nell'omopolimero

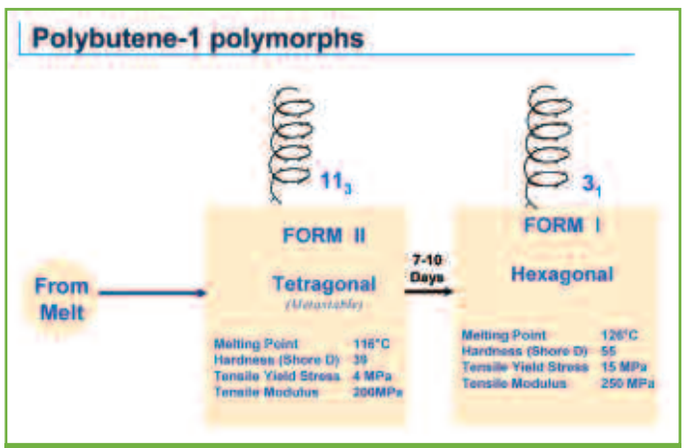

Fig. 1

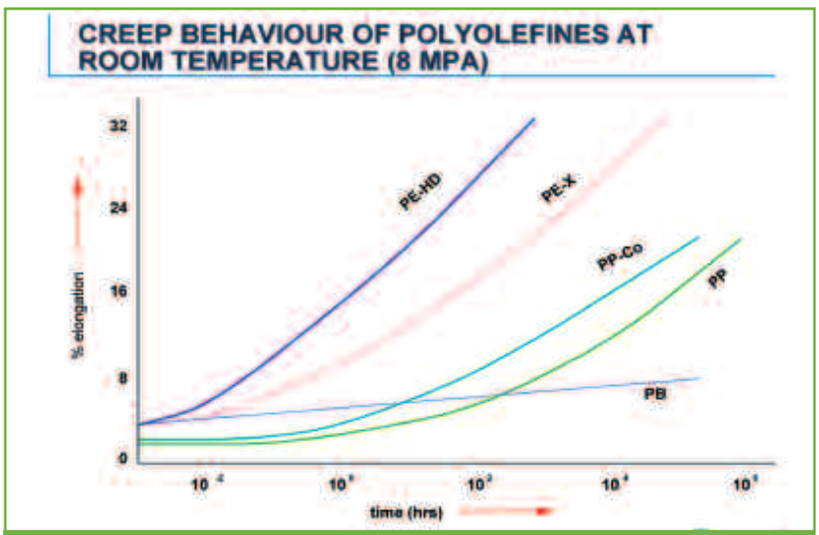

Fig. 2

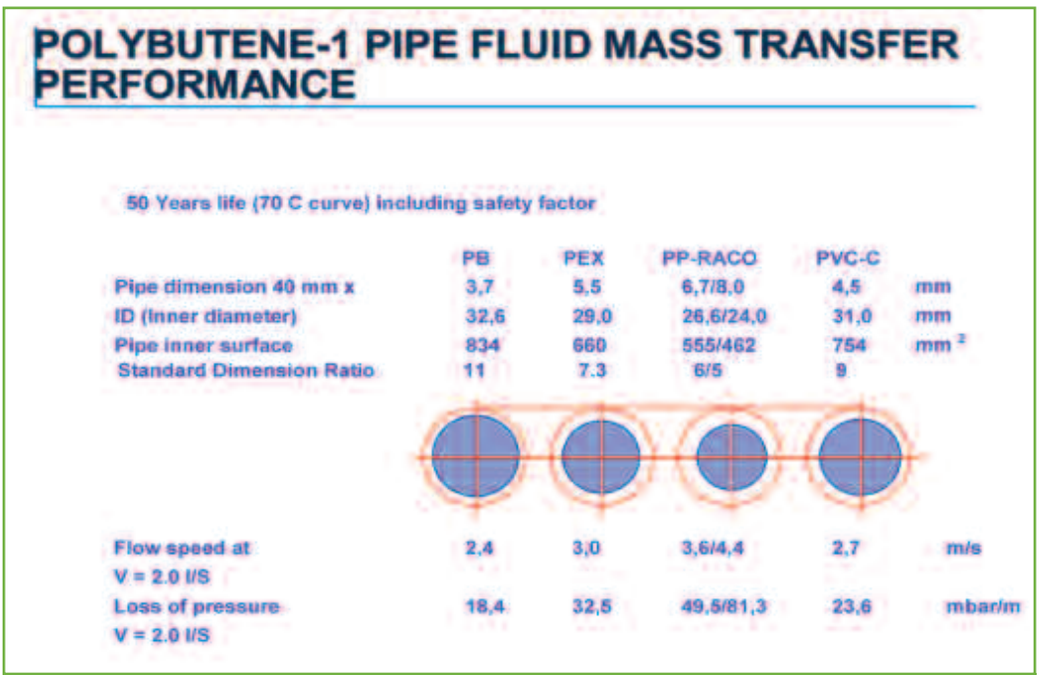

Fig. 3

cristallizzato in forma I è dell'ordine di 125-128 °C, a seconda della stereoregolarità del materiale).

Per contro, per ottenere il meglio di queste proprietà il materiale deve essere "maturato" in forma I prima di essere sottoposto a carico.

Applicazioni tipiche del polibutene sono le seguenti:

- tubazioni idrosanitarie e per riscaldamento: in questo caso fa premio la possibilità di ridurre gli spessori od ottenere tubi con maggior diametro interno e migliore flessibilità (Fig. 3); quest'ultima caratteristica consente una facile e rapida realizzazione dell'impianto, minimizzando il numero dei raccordi;
- utilizzo come modificante di altri polimeri, in particolare polipropileni e polietileni: in questo caso viene sfruttata l'incompatibilità del polibutene nei confronti del polietilene, ed al contrario la sua compatibilità nei confronti del polipropilene.

L'incompatibilità con il polietilene è sfruttata per la realizzazione di strati saldanti-pelabili (seal-peel) in film multistrato per l'imballaggio alimentare: in questo caso si sfruttano le microdiscontinuità che si vengono a creare tra la fase continua polietilene e le "isole" di polibutene (Fig. 4). Il rapporto tra le due fasi e la reciproca dispersione regolano la forza di apertura della confezione.

L'eccellente compatibilità con il polipropilene e la bassa temperatura di fusione dei suoi compolimeri rispetto a quella del polipropilene stesso è utilizzata per svariati scopi:

- abbassamento della temperatura di inizio saldabilità (SIT) in strati bassosaldanti di film trasparenti multistrato per svariati usi
- modifica di materiali per film e fibre, per conferire morbidezza ed elasticità;
- componenti di mescole per hot melt adhesives;
- supporti polimerici per concentrati concentrati di pigmenti ed additivi.

Sinteticamente, il ventaglio delle possibilità d'impiego è rappresentato in Fig. 5.

Sviluppi in fase di implementazione

La nuova tecnologia messa a punto da Basell ha consentito di sviluppare nuovi modelli di prodotti, la cui industrializzazione è in corso, o è prevista a breve, sull'impianto di Moerdijk. Tra di essi si citano:

- copolimeri e terpolimeri modificati con propilene: l'uso del propilene consente di ottenere molteplici effetti, quali: forte accelerazione della trasformazione da forma cristallina II a forma cristallina I; abbassamento del modulo elastico a flessione senza apprezzabile calo del punto di fusione e delle proprietà tensili, nel caso di terpolimeri, ottimizzazione della randomizzazione;
- copolimeri "duali": consistono di una fase molto modificata con un comonomero e di una a modifica limitata. Si ottengono

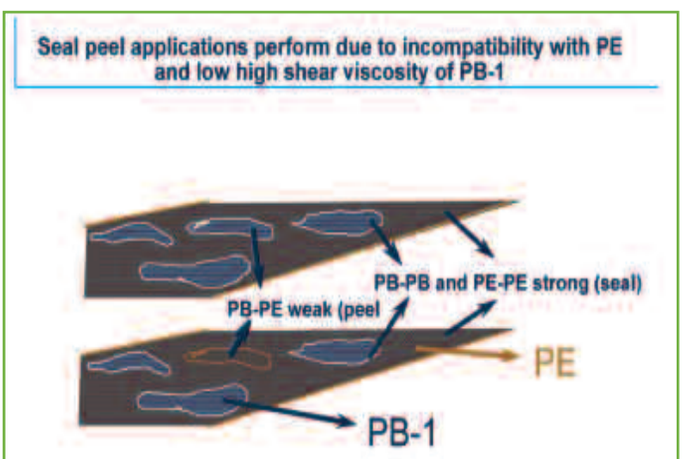

Fig. 4

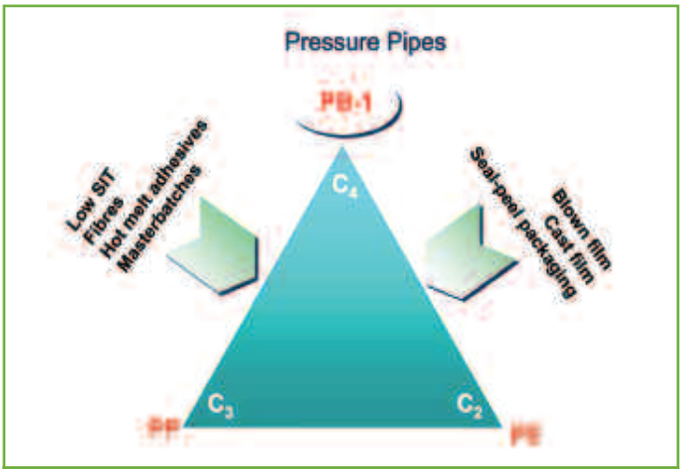

Fig. 5

così: punto di fusione elevato associato ad un ampliamento delle proprietà termiche e di finestra di processabilità, durezza inferiore, buone proprietà tensili;

- polimeri derivanti da catalisi metallocenica: si ottengono polimeri a distribuzione di pesi molecolari molto stretta, privi di oligomeri e producibili anche ad altissima fluidità via sintesi;
- "plastomeri" (polimeri elasto-plastici) a base butene: sono in corso di sviluppo diverse strutture, sia derivanti da catalisi ZN che metallocenica. Si sono ottenuti profili di proprietà che, a seconda dei tipi, comprendono: bassa durezza, ottima elasticità in compressione, anche ad alta temperatura, ottimo bilancio durezza-proprietà tensili, superiore a copolimeri eterofasici su base polipropilienica a durezza confrontabile.

Ulteriori linee di sviluppo

Prendendo spunto dall'evidente flessibilità della nuova tecnologia per la produzione di polibutene-1, Basell ha varato un programma di ricerca per l'adattamento di questa tecnologia alla produzione di copolimeri poliolefinici a base etilene ed a base propilene, oltre alla gamma produttiva del polibutene-1. Questo programma è in avanzato stadio di sviluppo.

Tale programma prevedeva l'identificazione di appositi sistemi catalitici, la definizione di un processo multipurpose in tutti i suoi aspetti, la messa a punto di una gamma prodotti e la verifica delle loro prestazioni in relazione alle esigenze applicative.

Gli ottimi risultati ottenuti in questo programma di ricerca consentono di finalizzare un impianto produttivo per specialties poliolefiniche "multipurpose" di medie dimensioni (indicativamente 100 kt/a), sul quale anche produzioni che singolarmente sarebbero di volumi limitati possono beneficiare di adeguate economie di scala.