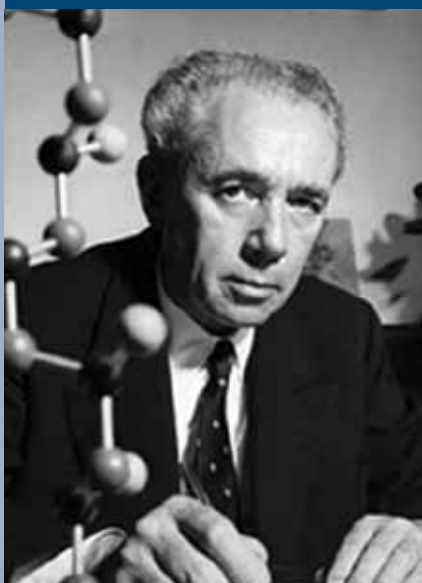


Il cinquantenario di un Premio Nobel e il polipropilene

In occasione del cinquantenario del conferimento a Giulio Natta del Premio Nobel per la Chimica “La Chimica & l’Industria” ha voluto dedicare un numero speciale al grande scienziato, con le testimonianze di alcuni dei suoi più stretti collaboratori e mettendo in evidenza l’importanza delle sue scoperte, oltre che sul piano scientifico, anche su quello applicativo.



Imperia, 26 febbraio 1903

Nasce Giulio Natta, ricercatore chimico, docente e accademico. I suoi studi sui composti macromolecolari lo portarono alla sintesi del polipropilene (divenuta una materia plastica fra le più comuni) per cui conseguì il premio Nobel nel 1963

Giulio Natta è universalmente ritenuto il “padre” della polimerizzazione stereospecifica, nell’epoca definita una “rivoluzione” nel campo della chimica macromolecolare, che ha presto coinvolto l’intero mondo scientifico e industriale specialistico del settore. Ma Giulio Natta è dai più ricordato come lo scopritore del polipropilene, un prodotto tra i più importanti dell’intero panorama chimico industriale.

La produzione di polipropilene ha raggiunto a livello mondiale le 60 milioni di tonnellate all’anno. Le varie tipologie di polipropilene (isotattico) trovano oggi applicazioni nei più svariati settori: auto (paraurti e altri componenti esterni e interni), elettrodomestici, oggetti per la casa, edilizia (pluviale, murale, impermeabilizzazione tetti), fibre (tessuti non tessuti per ospedali, uso agricolo, capi tecnici), tempo libero (mobili da giardino, valige, giocattoli, equipaggiamenti sportivi), imballaggi rigidi e flessibili per alimenti, apparecchiature scientifiche per usi ospedalieri e strumentazione.

La sintesi del polipropilene isotattico, risalente al marzo 1954, si può ritenere l’ultima grande scoperta – in termini di importanza economica – ancora possibile nel campo della chimica industriale tradizionale.



IL POLIPROPILENE NELLA NOSTRA VITA QUOTIDIANA

Il polipropilene è il secondo polimero più consumato al mondo: sul mercato se ne trovano con diverse denominazioni che differiscono per natura chimica e per morfologia

I diversi tipi di polipropilene

I polipropileni che si differenziano per la loro natura chimica sono i seguenti: polipropilene omopolimero (100% propilene essenzialmente isotattico), la cui caratteristica è la rigidità e in piccolissime quantità atattico utilizzato solo come additivo, per esempio in miscele con bitume; copolimero eterofasico cosiddetto "blend reactor grade", con la presenza fino al 30% di un comonomero e che consiste in una miscela di reazione di omopolimero con copolimeri etilene-propilene, ma anche con altri polimeri in genere elastomerici, con buona resistenza agli urti, a temperature sotto i -20°C e con maggiore flessibilità; copolimero eterofasico con etilene dal 7 al 15%; polipropilene copolimero random (con etilene da 1 a 6 % o 1-butene inseriti preferenzialmente in modo isolato nella catena polipropilenica), che presenta maggiore trasparenza ed è resistente a bassa temperatura; polipropilene compound, una miscela di omopolimero o copolimero con cariche inorganiche; copolimeri elastomerici etilene-propilene o con anche un terzo monomero a base di un diene con 60% di etilene.

I polipropileni diversi per la loro morfologia e che possono essere sia omopolimeri che copolimeri hanno le seguenti denominazioni: polipropilene compatto (in lastre o fogli); polipropilene espanso (con cellule chiuse piene d'aria); polipropilene alveolare (con due strati di fogli di polipropilene con all'interno degli alveoli vuoti); fibre di polipropilene (filo o fiocco).

Le proprietà meccaniche, termiche, elettriche e chimiche che portano alla scelta del polipropilene, comuni alle diverse tipologie di polimero e utili a tutti gli usi e che ne hanno decretato il successo, sono: la resistenza agli agenti chimici (non attaccato da acidi, basi, solventi organici, petrolio e grassi); la resistenza agli agenti atmosferici, all'abrasione e all'usura; la possibilità di essere riutilizzato più volte, la riciclabilità al 100% e la lunga durabilità; la bassa densità (è molto leggero); il buon isolamento termico; l'alto punto di fusione con buona resistenza ad alta temperatura; l'inattaccabilità dall'acqua (è idrorepellente); la buona resistenza

meccanica e all'urto; è facilmente processabile e stampabile; ha un buono aspetto superficiale e un buon rapporto costi/prestazioni; la possibilità di modificarne le caratteristiche attraverso l'utilizzo di una vastissima gamma di cariche, rinforzi e additivi.

Gli eventuali svantaggi del polipropilene sono la bassa resistenza alle radiazioni UV, la degradazione ossidativa in presenza di alcuni metalli, l'alterazione da parte di solventi clorurati e aromatici, la difficoltà all'incollaggio, la scarsa resistenza alla fiamma e il forte ritiro post stampaggio. Il polipropilene può essere lavorato tramite tutti i principali processi di trasformazione: il soffiaggio, l'estrusione (film, fogli, termoformatura), lo stampaggio per estrusione, soffiaggio e iniezione, lo stiramento e la filatura. Lo stampaggio a iniezione è più usato per manufatti per case farmaceutiche e macchine, mentre il soffiaggio per bottiglie e flaconi.

L'omopolimero è utilizzato in gran parte per oggetti casalinghi; copolimeri e compound, che migliorano le proprietà dell'omopolimero isotattico soprattutto a bassa temperatura, sono impiegati soprattutto in manufatti che vanno all'esterno.

In Europa il 73% del propilene è prodotto dallo steam-cracking della nafta come sottoprodotto della produzione di etilene, mentre il 27% dalla deidrogenazione del propano e come sottoprodotto della raffineria. In Europa il 67% del propilene va nella produzione di polipropilene e se ne producono 8400 kt/a.

I primi dieci produttori al mondo di polipropilene (molti dei quali sono attivi anche in Europa) sono in scala di quantità prodotta:

LyondellBasell, Sinopec, Sabic, Braskem, PetroChina, Reliance, Total, Formosa, Exxon Mobil e Borealis.

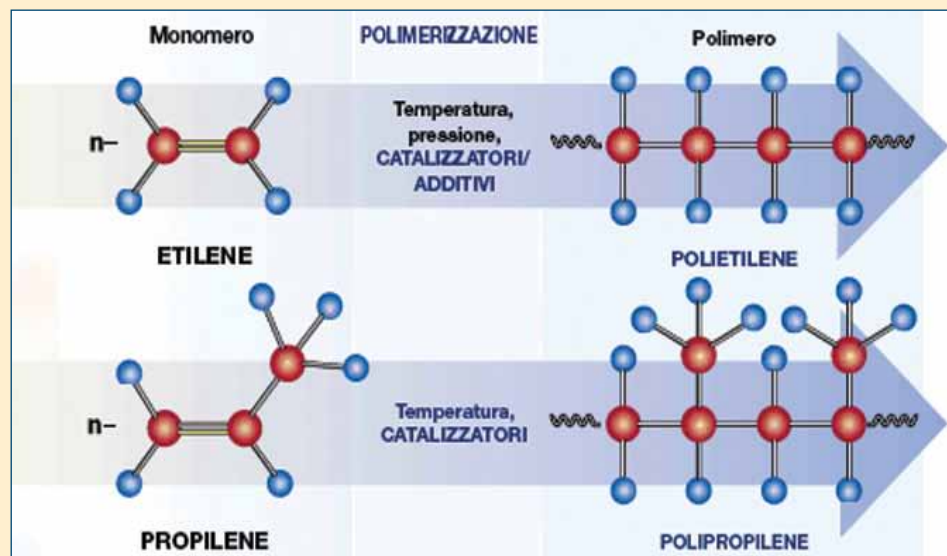
Altre aziende attive in Europa sono Ineos, MOL, Dow, Repsol e Sibur.

In Italia il polipropilene è prodotto da LyondellBasell a Ferrara e Brindisi e da Borealis, che produce solo compound, a Monza.

Le aziende associate a Federchimica che offrono polipropilene (come film, resine, fibre, atattico, gomma) sono:

LyondellBasell, Arkema, Dow Italia, Basf, Esso italiana e Radicafil.

CHE COS'È IL POLIPROPILENE



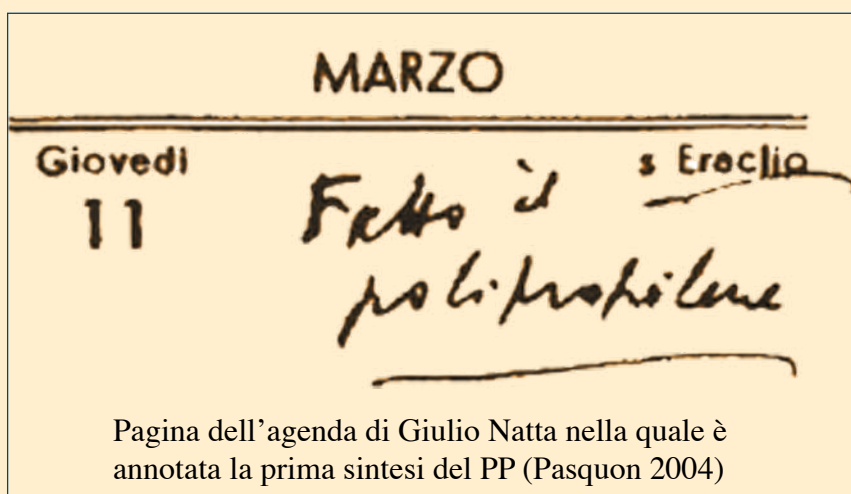
Polipropilene In chimica, prodotto di polimerizzazione del propilene. Dopo il polietilene è la più importante poliolefina dal punto di vista delle applicazioni. A seconda delle condizioni adottate per la polimerizzazione, le unità del monomero possono assumere configurazioni spaziali diverse nelle quali le singole molecole sono tutte orientate nello stesso modo (polimero isotattico, secondo lo schema riportato in fig.) o in modo disordinato e casuale. Il p. isotattico è il più interessante dal punto di vista pratico; la regolarità della configurazione consente di realizzare un'elevata cristallinità alla quale corrispondono migliori caratteristiche chimiche, fisiche e mecca-

niche del polimero. Si prepara per polimerizzazione stereospecifica, partendo dal propilene (ottenuto dal cracking dei petroli, da gas naturale ecc.) con processi di catalisi eterogenea in presenza di speciali catalizzatori contenenti metalli di transizione e legami metallo-alchilici. In particolare, elevata attività catalitica e ottima stereospecificità presentano i catalizzatori costituiti da alogenuri di titanio su supporto di composti di magnesio in presenza di alluminio trialchile.

La polimerizzazione può avvenire in sospensione, in soluzione o in fase vapore, a temperature di 50-80 °C e a pressioni che, a seconda dell'attività del catalizzatore, variano fra 4 e 40 bar (a parità di attività catalitica, aumentando la pressione diminuisce la quantità di forma isotattica, ma aumenta la resa di polimerizzazione). Il p. è caratterizzato da un'elevata resistenza al calore, bassa densità, notevoli caratteristiche meccaniche (elevato carico di snervamento, allungamento a rottura, resilienza, durezza ecc.) e buone caratteristiche dielettriche alle alte frequenze. Poiché la resistenza all'attacco di agenti ossidanti (e in particolare dell'ossigeno dell'aria) peggiora al crescere della temperatura, causando il deterioramento delle proprietà meccaniche del p., per molti usi si ricorre all'aggiunta di opportuni stabilizzatori antiossidanti; altri additivi (per es. nerofumo) sono aggiunti per stabilizzare il polimero rispetto all'azione della radiazione ultravioletta. Il p. si lavora, come i prodotti analoghi, per estrusione, per iniezione, per stampaggio a compressione e così via.

Per le sue ottime proprietà, ha trovato vaste applicazioni per condutture, contenitori, parti di apparecchi elettrici, parti di apparecchiature resistenti sia agli agenti chimici sia al calore, per la preparazione di fibre tessili. L'aspetto più importante che caratterizza l'evoluzione del processo di polimerizzazione del p. è rappresentato dal progressivo miglioramento delle prestazioni dei sistemi catalitici:

le rese arrivano a circa 120 kg di p. per grammo di catalizzatore; l'indice di isotatticità è cresciuto da circa il 90% a oltre il 98%; le nuove tecnologie produttive consentono altresì un miglior controllo della morfologia del polimero e della distribuzione dei pesi molecolari. Ha trovato larga diffusione anche un processo di produzione del p. in due stadi, nel primo dei quali la polimerizzazione avviene con il propilene in fase liquida, mentre nel secondo ha luogo una copolimerizzazione (per es. con etilene) in fase gassosa in reattori a letto fluido o agitati meccanicamente; il processo a due stadi è particolarmente adatto per ottenere un'ampia gamma di prodotti di alta qualità.



Pagina dell'agenda di Giulio Natta nella quale è annotata la prima sintesi del PP (Pasquon 2004)

CREARE VALORE PER LA SOCIETÀ



FRANCESCO VACCA,
Direttore Generale di Borealis Italia S.p.A.

Gli stabilimenti di produzione Borealis sono veri e propri centri di innovazione che offrono un contributo fondamentale per la società e lo sviluppo sostenibile. Ne parliamo insieme all'Ing. Francesco Vacca, direttore generale di Borealis Italia S.p.A., che quest'anno vanta anche all'interno del Gruppo Borealis un ricercatore premiato con il prestigioso premio Giulio Natta e Nicolò Copernico per la Ricerca scientifica e l'innovazione tecnologica

Borealis vanta oltre 50 anni di esperienza nel settore delle poliolefine, e grazie alle sue tecnologie esclusive Borstar® e Borlink™, è in grado di fornire materiali plastici per i mercati degli imballaggi, delle infrastrutture e Automotive in tutta Europa, il Medio Oriente e l'Asia

Borealis è tra i leader nella produzione di polipropilene e promotrice del premio indetto in memoria di Natta. Sono passati cinquant'anni dal Nobel al chimico italiano. Da allora l'industria nazionale ha fatto grandi passi. Potrebbe delineare i maggiori risultati raggiunti e gli obiettivi futuri?

“L'industria chimica, fiore all'occhiello del panorama tecnico-produttivo italiano a metà del secolo scorso, ha vissuto picchi di eccezionale splendore ma è anche scesa in profonde valli. La globalizzazione del panorama competitivo ha portato a una sperequazione sempre più netta tra le realtà industriali a elevato contenuto manageriale rispetto alle realtà con strategie impostate su un orizzonte temporale più ristretto. Premianti sono stati l'ottica di lungo termine, non solo affrontando la diversificazione da un lato e la razionalizzazione degli asset, del portafoglio clienti e dei prodotti dall'altro, ma anche impostando politiche di sostenibilità e di approccio alle tematiche sociali. Borealis ricopre un ruolo di leader nell'innovazione nel panorama internazionale e fa dell'eccellenza il punto fondamentale per la corretta applicazione della propria strategia, rimasta invariata negli ultimi anni, mirata all'offerta di soluzioni innovative attraverso la ricerca. Crediamo che società come Borealis, responsabili e rispettose dell'ambiente, attraverso i propri prodotti per la distribuzione dell'acqua o dell'energia, nel settore automotive, nel packaging avanzato o nella crescita dei requisiti in ambito alimentare, abbiano contribuito significativamente al miglioramento della qualità della vita”.



Innovation Center Borealis, Centro di Ricerca e Sviluppo a Linz in Austria

Che cosa è avvenuto nell'industria del polipropilene negli ultimi anni?
Ritiene l'innovazione un punto di forza del settore in generale e della vostra azienda in particolare?

“La storia del polipropilene, a causa della sfida all'attuazione di economie di scala e della necessità competitiva di proporre soluzioni tecniche di prodotto, è senza dubbio legata a doppio filo con le fluttuazioni della situazione economico-finanziaria e dei trend dell'industria petrolifera. Nel recente passato abbiamo visto attori principali del settore impostare una strategia di crescita superiore ai trend d'incremento dei consumi a medio termine per sfruttare le opportunità globali di riduzione dei costi di prodotto. Il sur-plus di capacità produttiva conseguente ha portato a dover affrontare la duplice sfida in ambito di disponibilità di risorse finanziarie e di necessità di differenziazione dell'offerta per fronteggiare la globalizzazione del panorama competitivo e aggredire nuovi mercati con applicazioni avanzate. Gioco forza i player europei hanno dovuto costruire un solido know-how tecnico e sviluppare le competenze in ambito di gestione dell'innovazione spostando il focus delle strategie di mercato su prodotti a più alto valore aggiunto. Borealis, attore principale nel panorama europeo, ha fatto dell'innovazione la propria missione dichiarando di voler diventare il fornitore leader di soluzioni innovative per la chimica e la plastica che creino valore per la società”.



Stabilimento Borealis Italia S.p.A. a Monza



Dal 2008 Borealis ha aderito al programma “Responsible Care”, puntando allo sviluppo di un business sostenibile

Che cosa significa investire nel chimico in Italia? L'industria nostrana lo fa? Come?

“Il panorama economico internazionale è svantaggioso rispetto al passato e non favorisce la crescita. Ciononostante, esistono ampi spiragli per mantenere competitiva la struttura industriale del comparto attraverso investimenti mirati all'ottimizzazione delle risorse, all'innovazione tecnica e alla flessibilità. La situazione del costo del lavoro e le dinamiche tra domanda e offerta, soprattutto per quel che riguarda il settore dei fornitori di tecnologia, rendono molto spesso competitivi gli investimenti in Italia rispetto a gran parte del resto dell'Europa. Lo sviluppo passa, però, attraverso un' oculata gestione del capitale investito e un' attenta analisi dei rischi”.

Parlando di sostenibilità, può il chimico essere sostenibile? Quali sono i vostri progetti in tal senso?

“La sostenibilità per Borealis si esplicita nei concetti di “sviluppo sostenibile” e “Responsible care” che sono profondamente integrati nei valori chiave della nostra mission. I nostri prodotti danno un sostanziale contributo affrontando le sfide globali come l'energia, il clima, la sanità, la comunicazione, il cibo e l'acqua. Dal 2008 Borealis ha aderito al programma “Responsible Care”, puntando allo sviluppo di un business sostenibile attraverso l'attuazione di strategie di miglioramento delle performance nell'ambito della salute, della sicurezza e dell'ambiente. Borealis, attraverso il miglioramento continuo, è divenuta una delle aziende più sicure del panorama industriale internazionale. Nel 2010 ha raggiunto il minimo storico con una frequenza d'incidenti di 1 ogni milione di ore lavorate!

La politica dell'Etica è il cuore dell'impegno della responsabilità del gruppo Borealis. Per Borealis responsabilità non è solo investire nel business ma anche nella società in generale. Dal 2007 Borealis e Borouge hanno lanciato il programma “Water for the World” nel quale, tramite soluzioni avanzate, know-how ed esperienza si affronta la sfida globale della distribuzione delle risorse idriche”.

Il Premio Giulio Natta per la chimica 2012

Il premio “Giulio Natta” è rivolto a un ricercatore affermato che con la sua attività scientifica abbia contribuito positivamente a migliorare la qualità della nostra vita e lasciato un segno tangibile nella nostra civiltà. Il premio è stato istituito a Ferrara nel febbraio del 2003, in occasione del centenario della nascita di Giulio Natta, insieme al premio “Nicolò Copernico”, che viene dato a ricercatori italiani e stranieri segnalatisi al mondo scientifico per importanti risultati innovativi ottenuti nei diversi settori di ricerca.

I premi sono nati da un'idea del Lions Club di Portomaggiore-San Giorgio con lo scopo principale di contribuire alla divulgazione della scienza e della tecnica e stimolare e sostenere la ricerca. Il premio è sostenuto da organizzazioni pubbliche e private e in particolare da Basell Poliolefine Italia e Borealis Group, che operano entrambe nella produzione di polipropilene.

Il premio Natta per il 2012 è stato dato al Dr. Peter Denifl, il leader dello sviluppo dell'innovativa tecnologia di produzione dei catalizzatori per poliolefine “Sirius” presso la Borealis, azienda nella quale opera dal 1999. Questa tecnologia, di cui Borealis è proprietaria, rappresenta il più grande cambiamento nella tecnologia industriale dei catalizzatori poliolefinici fin dallo sviluppo dei catalizzatori Ziegler-Natta ad alta resa avvenuto diversi decenni fa.

La tecnologia Sirius apre delle nuove frontiere alla produzione commerciale di nuovi e innovativi materiali ottenibili con i catalizzatori Single Site e rende disponibili nuovissimi tipi di prodotti idonei a nuovi settori applicativi, ottenuti con processi particolarmente affidabili, economicamente convenienti, nel totale rispetto dell'ambiente con significativi benefici per il miglioramento del modo di vivere dell'umanità. La tecnologia è già commercializzata e per Borealis rappresenta la piattaforma per tutto lo sviluppo delle nuove famiglie di catalizzatori. Oggi 780 kt PP/anno vengono prodotti con il catalizzatore Sirius. Nel 2014 un altro impianto di kt 480 di PP, prodotto con catalizzatore Sirius entrerà in funzione, il che porterà a un totale di 1,22 Mt di PP. Uno dei maggiori vantaggi della tecnologia è il miglior controllo della distribuzione del sito attivo in catalizzatori Ziegler Natta che comporta un migliore controllo delle reazioni di polimerizzazione. Nella tecnologia Sirius con catalizzatori metallocenici l'attività del catalizzatore ha raggiunto anche 150 kg PP/g catalizzatore x h. Peter Denifl lavora dal 1999 presso la Borealis Polymers Oy, Finlandia e ha ottenuto il dottorato nel 1995 alla Leopold-Franzens-University di Innsbruck.



I DIVERSI USI DEL POLIPROPILENE

Gli utilizzi dei diversi tipi di polipropilene riguardano il settore dell'auto, della casa, dell'edilizia, della salute e dell'igiene, del tempo libero, del tessile, dell'imballaggio, dell'industria e della cartoleria. La scelta del polipropilene per tutti questi usi è dovuta alle sue proprietà, ottimali per i diversi tipi di applicazione.



Nel settore dell'auto il polipropilene viene utilizzato per la realizzazione di più di una quarantina di componenti: esterni (paraurti, prese d'aria, pannelli laterali, parafranghi e griglie di aerazione), interni (batticalcagno, pannelli porta, braccioli, rivestimenti, plance e addobbi interni) e sottocofano (cassette di batterie e serbatoi). Le caratteristiche specifiche del polimero per questi utilizzi, oltre la resistenza all'urto, sono la resistenza agli agenti atmosferici, l'aspetto superficiale, la libertà di design e la verniciabilità. L'uso del polipropilene ha contribuito alla riduzione del peso delle autovetture, diminuendo quindi i consumi di carburante, è stato recentemente annunciato che l'auto del futuro sarà tutta di polipropilene espanso. Le applicazioni del polipropilene nel settore della casa riguardano la produzione di secchi, bottiglie, vaschette e contenitori vari, coperture esterne di piccoli elettrodomestici, vasche per lavatrici, cassetti e ripiani di frigoriferi, carcasse per cappe aspiranti, sedie, oggettistica, tavolini e contenitori. Inoltre, non si può non ricordare il Moplen, pubblicizzato in televisione da Gino Bramieri, che invase negli anni '60 le case degli italiani. Le proprietà ottimali per queste applicazioni sono la trasparenza, la morbidezza, la flessibilità, l'aspetto superficiale e la resistenza a basse e alte temperature (per utilizzi nel forno a microonde e in frigorifero). Nel settore dell'edilizia il polipropilene è impiegato nelle realizzazioni di tubazioni domestiche per acqua calda e fredda, in pluviali, guaine protettive per impermeabilizzazione tetti, canali e scariche, consolidamento dei suoli, impermeabilizzazione e rafforzamento del calcestruzzo. Le proprietà specifiche del polipropilene per queste applicazioni sono la resistenza alla pressione, le proprietà organolettiche, la resistenza alla perforazione e la resistenza alle correnti disperse.

Nel settore tessile il polipropilene è utilizzato nella produzione di prodotti igienici (pannolini, abbigliamento monouso per ospedali e lenzuola), di moquette e tappeti e di indumenti intimi e sportivi. Le proprietà specifiche per gli utilizzi in questo settore sono l'idrorepellenza,



la leggerezza, la tenacità e la morbidezza al tatto. Nel settore dell'imballaggio flessibile e rigido il polipropilene è utilizzato nella produzione di film per alimenti surgelati e per merendine e per recipienti per il trasporto di generi alimentari. Le principali caratteristiche del polipropilene per queste applicazioni sono la resistenza alla perforazione e alla lacerazione, la saldabilità a bassa temperatura, le buone proprietà organolettiche e la capacità di creare barriere all'umidità, all'ossigeno e agli aromi. Le applicazioni nel settore dell'igiene, della salute e del biomedicale riguardano la produzione di siringhe, contenitori sangue e liquidi medicali, contenitori a uso farmaceutico e strato filtrante degli assorbenti intimi e protesi. Le caratteristiche che rendono ottimale il polipropilene in queste applicazioni sono l'elevata purezza e la trasparenza. Nel settore del tempo libero le principali appli-

cazioni sono nella produzione di mobili da giardino, equipaggiamenti sportivi, articoli tecnici, valigie e giocattoli. Le proprietà specifiche ottimali sono la resistenza all'urto, al graffio e alle basse temperature, la rigidità, la processabilità, la morbidezza, l'atossicità, la brillantezza, la leggerezza e la trasparenza. Nel settore dell'industria le applicazioni riguardano la produzione di tappeti, arredamento per uffici, sacchi di tessuto, cestini, nastri, corde, vassoi, filtri industriali, tubazioni di gas e acqua, regolatori di livello galleggianti, protezione di culture nel settore agricolo, placche per interruttori elettrici, calotte copri motore, custodie di condensatori elettrici, cisterne sotto terra, ventilatori, parti di pompe sommerse, anelli, flange, pulegge, ingranaggi e riduzioni. Nella cartoleria è impiegato nella produzione di portacarte, cartelle trasparenti e strumenti per scrivere.



POLIPROPILENE: INNOVAZIONE E SOSTENIBILITÀ



MASSIMO COVEZZI,
Senior Vice President R&S
Ricerca e Sviluppo LyondellBasell

Sono passati cinquant'anni dal Nobel a Natta. Da quel momento grandi passi sono stati fatti in materia di sviluppo del settore chimico in Italia. Potrebbe delineare le principali fasi di sviluppo e i risultati più importanti raggiunti?

“Dobbiamo innanzitutto partire dalle motivazioni che sono alla base del Premio Nobel conferito a Giulio Natta: “la Natura sintetizza molti polimeri stereoregolari, per esempio la cellulosa e la gomma. Si pensava finora che questo fosse un monopolio della Natura, che operava con biocatalizzatori noti come enzimi. Ma adesso il prof. Natta ha rotto questo monopolio”. Con quest’invenzione si apriva un nuovo scenario per l’industria chimica. Dal lontano 1957, anno in cui per la prima volta è stato prodotto e commercializzato il polipropilene a Ferrara, la tecnologia alla base della produzione di questo materiale, così come lo sviluppo del know-how, hanno trovato in Italia, nel Centro Ricerche Giulio Natta di Ferrara, un centro di eccellenza a livello mondiale.

Le scoperte di Giulio Natta hanno aperto un nuovo scenario per l’industria chimica. Ne parliamo insieme all’Ing. **Massimo Covezzi**, Senior Vice President R&S di LyondellBasell, che ci aiuta a tracciare una mappa delle innovazioni che hanno permesso lo sviluppo del settore chimico in Italia. Il polipropilene rappresenta un motivo di vanto per il nostro Paese, perché la storia tecnologica di questo materiale è prevalentemente italiana. Anche la storia di questa azienda produttrice di polipropilene è strettamente legata all’Italia: è infatti a Ferrara che si trova il sito più grande al mondo della società per lo sviluppo e la produzione di catalizzatori Ziegler-Natta; la sua forza risiede nell’integrazione esistente tra ricerca di base, tecnologie di processi e produzione finale.

I momenti salienti sono stati la scoperta di base nel marzo 1954, la prima produzione industriale nel 1957, la continua evoluzione dei catalizzatori, con un punto di svolta significativo alla fine degli anni settanta con la creazione degli “alta resa” anche in “spherical form”, l’affermazione del rivoluzionario processo produttivo Spheripol negli anni ’80-’90. A seguire si sono sviluppati il processo Catalloy negli anni ’90 e il processo Spherizone negli ultimi dieci anni. Attualmente sono oltre 120 gli impianti nel mondo basati sulle tecnologie sviluppate presso il Centro Ricerche Giulio Natta di Ferrara. Il continuo sviluppo di catalizzatori in grado di offrire prestazioni, rese sempre più elevate e miglior qualità del polimero ha poi portato, in tempi più recenti, al lancio dei cosiddetti catalizzatori di quinta generazione. Oggi siamo orgogliosi di poter affermare che i catalizzatori inventati e prodotti nello stabilimento di Ferrara di Basell Poliolefine Italia S.r.l. (gruppo LyondellBasell) servono fino al 40% della capacità installata globale di polipropilene (PP) e che i brevetti e il know how sviluppati nel Centro Ricerche Natta rappresentano un punto di riferimento nel mondo per la produzione del polipropilene, il cui consumo mondiale è stimato essere 52 milioni di tonnellate/anno.

Nel settore delle plastiche il polipropilene rappresenta un punto di riferimento: si produce con tecnologie estremamente efficienti e sostituisce in molte applicazioni i materiali più tradizionali, con minor peso e uguale efficacia

Grazie a questi continui progressi tecnologici, il Polipropilene è passato dalle prime “semplici” applicazioni degli anni '60 (ricordate le bacinelle del comico Bramieri?) a un utilizzo sempre più diffuso e qualificato che comprende applicazioni che vanno dall'imballaggio alimentare al settore medicale, dall'edilizia al mondo dell'auto. Questa crescita è avvenuta grazie al vantaggio “energetico” che il polipropilene offre in confronto ai materiali alternativi e alla sua sicurezza. Per parlare di un esempio significativo di sviluppo su un'applicazione, possiamo citare gli attuali paraurti di ultima generazione, leggeri e sicuri, che hanno sostituito l'acciaio cromato in tutte le autovetture, consentendo un significativo risparmio di peso e quindi di consumi e di emissioni. Ci piace ricordare ai lettori che il primo paraurti in PP è stato sviluppato con prodotti studiati nel Centro Ricerche Natta di Ferrara e montato, in collaborazione con la nota azienda automobilistica torinese, sulla prima Ritmo, alla fine degli anni '70. Nel corso di questi quarant'anni l'evoluzione è stata costante e continua e oggi la maggior parte delle auto, inclusi i segmenti superiori, sono dotate di paraurti in polipropilene. Sarebbe comunque riduttivo parlare dei risultati di questo materiale citando solo un'applicazione o un settore, ma piuttosto è doveroso riconoscere che il polipropilene, che a noi piace definire come “la plastica nata in Italia”, ha modificato la qualità della nostra vita quotidiana, migliorandola radicalmente”.



Monumento al Primo Impianto di Produzione
- 1957, Centro Ricerche Giulio Natta di Ferrara

Facendo riferimento in particolare allo sviluppo negli ultimi anni, qual è il trend? L'innovazione è ancora un punto di forza e un obiettivo da raggiungere?

“Prima di tutto è importante tener conto di alcuni dati: come detto, la domanda globale di PP è oggi di 52 milioni di tonnellate, che si prevede arriverà nel 2017 intorno ai 67 milioni, pari al 26% del consumo totale di materie plastiche nel mondo.

La crescita dei volumi si è verificata, però, in maniera disomogenea nelle diverse aree geografiche, pertanto esistono oggi significativi differenziali di crescita a seconda della regione. Mentre in Europa e nel mondo occidentale in generale il consumo pro-capite di PP ha raggiunto la soglia di circa 20 kg/anno, nei paesi emergenti il consumo è decisamente inferiore. In India il consumo pro-capite è di circa 5 kg/anno, mentre in Cina si aggira intorno ai 12 kg/anno. Questi dati testimoniano un elemento importante, e cioè il ruolo che il PP può svolgere in queste regioni, contribuendo al miglioramento della qualità della vita in quei paesi ancora in forte crescita.

Oggi il concetto di innovazione nel campo dei materiali presenta diverse dimensioni: miglioramento delle prestazioni, sostenibilità, bilancio energetico del materiale, riduzione di peso, ambiente e sicurezza. E ciò implica lo sviluppo continuo di nuove tecnologie in grado di realizzare prodotti che migliorano le prestazioni in tutte le dimensioni sopra citate. Ne sono un esempio i tubi in polipropilene utilizzati per il trasporto di acqua calda e fredda nelle nostre case. L'ultimo prodotto industrializzato nel nostro stabilimento di Brindisi, con tecnologia Spherizone, consente in particolare un risparmio di circa il 15% del peso del tubo aumentandone, al tempo stesso, le caratteristiche di durata.

Un altro esempio di applicazione innovativa nel settore dell'edilizia è l'impiego del polipropilene da tecnologia Catalloy nella realizzazione delle membrane impermeabilizzanti che, oltre ad essere di facile installazione, rendono le coperture molto più leggere rispetto a quelle tradizionali, migliorandone l'efficienza energetica degli edifici e diminuendo i consumi di elettricità. In altre parole, il successo di un materiale - il PP ne è un esempio - si può solo ricondurre alla sua efficacia nei termini detti: prestazioni, sicurezza e bilancio (basso) energetico nell'intero Ciclo di Vita in confronto alle possibili alternative. E' chiaro che l'innovazione tecnologica è alla base di questo successo”.



L'industria chimica italiana continua a investire?

A questo riguardo quali progetti sono ora sul vostro tavolo e quali le vostre “ricette”?

“Purtroppo, in generale, dobbiamo dire che in Italia, nella ricerca, si spende poco più dell'1% del prodotto interno lordo, un dato decisamente più basso rispetto agli investimenti effettuati in ricerca negli Stati Uniti o in altri Paesi Europei, il cui rapporto di spesa si colloca tra il 2 e il 3% e questo trend dovrebbe cambiare se si vuole sostenere la modernità e competitività del paese. La nostra azienda continua a investire energie e risorse sia in ricerca che in commercializzazione dell'innovazione. Abbiamo recentemente investito nel nostro stabilimento di Brindisi, per aumentare la capacità produttiva e ampliare il portafoglio prodotti dell'impianto con la tecnologia più moderna per la produzione di PP (Spherizone). Nel contempo, anche a Ferrara è stata aumentata la capacità produttiva degli impianti di catalizzatori di ultima generazione. In generale, l'industria chimica italiana lamenta costi dell'energia molto elevati e complessità procedurali rispetto agli altri paesi europei. Va detto che la nostra attività di sviluppo tecnologico ha come mercato il mondo intero, visto il posizionamento della nostra azienda”.

Ora si parla molto di sostenibilità. Cosa significa essere sostenibile per il chimico italiano e quali sono gli strumenti da implementare in tal senso?

“Abbiamo già sottolineato l'importanza della dimensione energetica per un materiale: questo è vincente quando è intrinsecamente a minor contenuto energetico sul suo intero Ciclo di Vita. Per essere sostenibile, il materiale deve, cioè, prevedere il minor utilizzo possibile di energia e risorse nella fase di produzione, consentire un significativo risparmio energetico durante il suo utilizzo nella specifica applicazione ed infine essere smaltibile o riciclabile con facilità al termine del suo utilizzo. In altre parole, la misura delle emissioni di CO₂ relative al suo ciclo di vita deve essere inferiore a quello del materiale alternativo, qualunque esso sia. Basti pensare ancora una volta all'industria dell'auto: la sostituzione di materiali convenzionali a favore di quelli plastici ha permesso, nel corso degli anni, di alleggerire l'automobile di 100-200 kg, con un risparmio di circa 750 litri di combustibile sul ciclo di vita media di un'autovettura e conseguente minor emissione di anidride carbonica, pari a una riduzione di 30 milioni di tonnellate all'annuo di CO₂ in Europa. In questo senso il polipropilene rappresenta un punto di riferimento: si produce con tecnologie estremamente efficienti e sostituisce in molte applicazioni i materiali più tradizionali, con minor peso e uguale efficacia. Essendo una poliolefina può essere efficacemente destinato al recupero energetico, così come al riciclo. Credo che la storia tecnologica di questo materiale, prevalentemente italiana, a partire dalla scoperta di base di Natta, offra tuttora molti spunti di riflessione, non solo al chimico italiano”.

Moplen, Spheripol, Spherizone, Catalloy sono marchi di proprietà o usati dalle società del gruppo LyondellBasell



Impianti Spheripol e Spherizone - Brindisi



Per applicazioni di sicurezza in zone a rischio di esplosione per polveri e gas

Manometri Digitali

Manometri digitali a sicurezza intrinseca

Trasmettitori di Pressione

Trasmettitori di pressione a sicurezza antideflagrante

Trasmettitori di pressione a sicurezza intrinseca per applicazioni industriali

Tel. 800 78 17 17

officeitaly@keller-druck.com

www.keller-druck.com



IL MERCATO DEL POLIPROPILENE IN ITALIA

Riportiamo le attività di alcune aziende che producono o vendono in Italia diversi tipi di manufatti a base di polipropilene.



Polipropilene compatto - È costituito da omopolimero o da copolimero e viene estruso in lastra per l'industria grafica e la cartotecnica (pubblicità, etichette, imballaggio e confezioni, oggettistica varia e giochi) e può essere stampato, fustellato, saldato e incollato. È un materiale a fogli flessibili da 0,2 a 3 mm, ma abbastanza rigido e con una buona resistenza alla trazione, alla piegatura e allo schiacciamento. Il polipropilene compatto può subire un trattamento superficiale su entrambi i lati e questo permette l'ancoraggio di inchiostri serigrafici, offset e flessografici. Alcune delle aziende che offrono questo polipropilene sono: Art&Co. Service, Tecnitalia, Sicimax, Melnik, Mapal, Fiore, Albertini prodotti industriali e SIR Visual.

Polipropilene alveolare - È costituito da due lastre piene di polipropilene omopolimero o copolimero, in cui tra i due strati ci sono spazi vuoti (alveoli). Questa tipologia di plastica è un'alternativa al cartone o al legno e le sue proprietà specifiche sono l'estrema leggerezza, che dà sicurezza nel suo uso, l'elevata resistenza agli urti anche violenti, allo strappo, alla graffiatura e alla piega multipla e l'idoneità al contatto alimentare. Le doppie lastre possono essere tagliate, fustellate, fissate con chiodi e viti e scritte sulle due facce con stampa serigrafica. Le lastre vengono impiegate nella cartellonistica, in supporti per cartotecnica, nella grafica e pubblicità, in imballi per tipologie merceologiche diverse, in recipienti per rifiuti speciali, in carte nautiche (è impermeabile e galleggia), carte geografiche ed etichette. Alcune delle aziende che offrono questo tipo di polipropilene in Italia sono Tecnoitalia, Karton, Danielli Materie Plastiche, Union Pak, Sicimax, Akraplast, Sanvido, Seres Importexport, Resinex e Art&Co. Service.

Polipropilene espanso - Si ottiene da sfere di polipropilene che vengono fatte rigonfiare sino a 50 volte il loro volume iniziale, mettendole in contatto con vapore d'acqua caldo. È quindi un polimero a celle chiuse, le cui particelle sferoidali piene di aria determinano le sue caratteristiche principali, che sono la leggerezza, l'elasticità e le buone prestazioni termiche. Inoltre, questo polipropilene ha la capacità di assorbire urti ripetuti riacquistando la forma iniziale e un'elevata capacità d'assorbimento di energia e basso peso dei manufatti stampati. I film ottenuti sono particolarmente indicati per la trasformazione in nastri decorativi (fiocchi, stelle, rotoli e strisce), come base per l'incarto d'effetto e supporti estetici con caratteristiche di resistenza alla trazione (manici per imballi temoretraibili o cesti di prodotti alimentari).

Altri utilizzi sono l'imballaggio industriale, vassoi per la movimentazione, contenitori termici, assorbitori di energia, componenti per isolamento termico, complementi d'arredo, riempimenti strutturali, articoli per l'infanzia, materiali fonoassorbenti e drenanti in particolare nell'edilizia. Questo tipo di polipropilene è adatto a usi ripetuti in quanto, i prodotti possono essere tranquillamente lavati ad alte temperature e disinfettati. Ottime sono le prestazioni per il mantenimento del prodotto caldo poiché il materiale ha una buona resistenza alle alte temperature (fino a 130°C). Sono realizzate con polipropilene espanso moltissime componenti di un'automobile: paraurti, rivestimento del vano bagagli, plancia e altre parti dell'abitacolo, protezioni esterne e rinforzi strutturali interni. Alcune aziende che propongono questo tipo di polipropilene in Italia sono Viganò Vittorio, Industria Espansi sinterizzati, Bazzica, Poliespanse, GMG, Nastrificio Angelo Bolis e MPE.

Polipropilene compound - È un polipropilene omopolimero o copolimero additivato con cariche di origine minerale come talco, wollastonite, carbonato di calcio, mica, caolino, solfato di bario, fibre o sfere di vetro, con concentrazioni di queste cariche che vanno dal 20 al 60% e oltre e additivato anche con adeguati principi attivi per ritardare ed estinguere la propagazione della fiamma.

Alle volte viene chiamato compound anche l'omopolimero additivato con altri polimeri. I settori di utilizzo di questo polipropilene sono l'industria automobilistica (paraurti, plancia, interno abitacolo e portiere), il settore elettrodomestico (coperture esterne di piccoli elettrodomestici, vasche per lavatrici, cassetti e ripiani di frigoriferi, carcasse per cappe aspiranti), l'arredamento (sedie, oggettistica, tavolini e contenitori), l'elettrico e l'elettronico (placche per interruttori elettrici, calotte copri motore e custodie di condensatori elettrici). l'edilizia e il tempo libero.

Le aggiunte di queste cariche danno la possibilità di modificare le proprietà del polipropilene, aumentandone la resistenza alla fiamma, agli agenti atmosferici, ai raggi UV, a solventi aggressivi e alle degradazioni provocate dai metalli. Le aziende attive in questo settore sono: Rialti, Resinex, SO.F.T.E.R., Mepol, A.D. Compound, Sire, LATI Industria Termoplastici e Network plastic compound.

Copolimero random - Costituito da catene di propilene con un'inserzione prevalentemente in sequenze isolate di molecole di etilene o di 1-butene o entrambe e con concentrazioni da 1 a 6 %, questo copolimero ha una temperatura di fusione inferiore all'omopolimero e quindi può operare a più bassa temperatura ed è più trasparente. Le sue applicazioni principali sono in film per imballaggi alimentari, ma anche per tappi, chiusure, cassette, casalinghi, contenitori, cassette, casse e scatole, tappi e chiusure, fibre e filati di rayon, film, tubi e condotti, fogli e profili, casalinghi, giocattoli, elettrodomestici, flaconi, vasi, pannelli, interni auto e materiali di consumo. Questi polimeri devono comunque essere protetti da radiazioni UV tramite opportuna additivazione o isolamenti o coperture assorbenti e deve essere evitata la presenza di olii liquidi e corrosivi.

Questo copolimero è atossico, igienicamente perfetto, non si corrode, non si scheggia e non si frantuma e ha una bassa conducibilità elettrica, quindi offre una grande resistenza alle correnti vaganti. Alcune aziende attive in Italia in questo settore sono Prandelli, PipeTech Italia, Bucchi, Dea, Nicoli e Tangram Technology.

Polipropilene copolimero - Molte aziende che nei loro manufatti utilizzano un copolimero non specificano la sua natura. Riportiamo qui di seguito solo alcune aziende che invece caratterizzano il loro copolimero come eterofasico o a blocchi o semplicemente come copolimero etilene-propilene.

Il copolimero eterofasico, costituito da una miscela di polipropilene isotattico e di altri polimeri in particolare etilene-propilene, è utilizzato per esempio per fabbricare pavimenti per volley, basket, pallamano, hockey a rotelle, bordi piscine, prati di erba sintetica e per produrre compound in miscela con fibre di vetro. Il polipropilene eterofasico è prodotto da Lyondell Basell, Borealis e Seri (quest'ultima dal riciclaggio delle batterie esauste) ed è utilizzato per produrre manufatti da CMP (creative modular pavements), TPS, Printfu e Rialti. Il copolimero a blocchi polietilene-etilene è utilizzato per produrre tubazioni dalla ditta Simona, Darplast Extrusion e Daire. Infine l'azienda Ottoblock produce protesi per gambe, utilizzando semplicemente un polipropilene copolimero etilene-propilene.

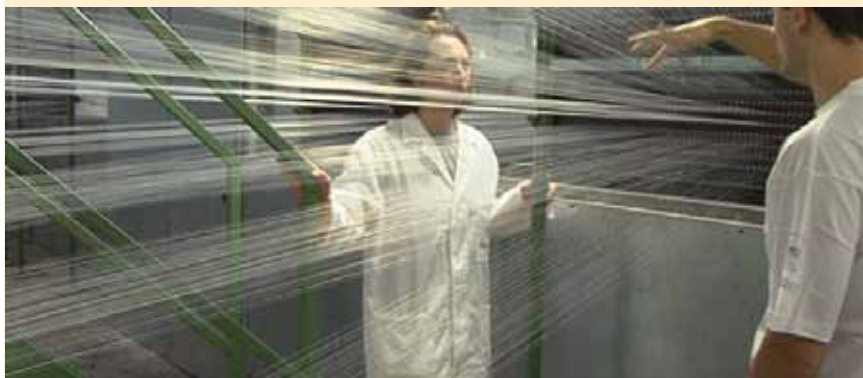




RadiciGroup è oggi una tra le realtà chimiche italiane più attive a livello internazionale. Le attività di RadiciGroup, strutturate a livello globale, si diversificano e si focalizzano sulla Chimica, sulle Materie Plastiche e sulla filiera delle Fibre sintetiche. L'integrazione sinergica e verticale, in particolar modo nella filiera della poliammide, costituisce uno dei punti di forza del Gruppo. RadiciGroup ha infatti il controllo della sua catena produttiva, dagli intermedi chimici come l'acido adipico sino alla poliammide 6 e 6.6, ai tecnopolimeri plastici e ai filati sintetici. Attenzione alle esigenze dei propri clienti, volontà di anticipare i loro bisogni, di dare loro prodotti su misura. E ancora, focus sull'efficienza e la qualità dei processi di produzione, dei prodotti e dei servizi, utilizzando nuove tecnologie, sistemi innovativi che risultino essere compatibili con la sicurezza e la salvaguardia dell'ambiente.



Una gamma infinita - Nel settore delle Fibre, RadiciGroup è in grado di rispondere alle richieste più esigenti da parte del mercato. L'integrazione a monte della filiera produttiva con l'area chimica, permette di creare prodotti specificamente pensati per soddisfare le richieste dell'industria. La gamma di fibre proposte spazia dalla poliammide al poliestere, all'acrilico, al polipropilene. Le applicazioni sono praticamente infinite, dall'abbigliamento e arredo fino agli impieghi industriali più impegnativi. Dal morbidissimo all'ultraresistente - Il contenuto tecnologico delle fibre RadiciGroup è in costante sviluppo. Nel settore dell'abbigliamento e dell'arredo, per fare un esempio, ha realizzato microfibre dalle caratteristiche innovative, molto vicine a quelle delle fibre naturali in termini di comfort e di trattamento. Nel settore industriale l'attenzione degli ultimi anni si è concentrata sui filati ad alta tenacità, con elevata stabilità al calore e proprietà meccaniche superiori, per utilizzi industriali. Questi gli elementi di successo di RadiciGroup. I prodotti di RadiciGroup, esportati in tutto il mondo, sono utilizzati nei settori dell'abbigliamento, dello sport, dell'arredamento, dell'automobile, nei settori elettrico ed elettronico e degli elettrodomestici. RadiciGroup, con le sue aree di business - Chimica, Materie Plastiche e Fibre sintetiche - è parte di una più ampia struttura industriale che include anche il business Meccanotessile e quello dell'Energia.



Polipropilene fibre - In questo settore vengono prodotte fibre per usi industriale e fili e fiocco per abbigliamento e arredamento. Non si può non ricordare che Meraklon è il nome commerciale della prima fibra ottenuta dal polipropilene nel 1960 e caratterizza il fiocco. Il fiocco viene utilizzato nel settore del tessuto non tessuto, particolarmente quello igienico e geotessile, nel tessile, nell'arredamento e nella filtrazione. Il filo continuo viene utilizzato nella produzione di tappeti, abbigliamento intimo e sportivo, corde e nastri. I vantaggi nell'utilizzare una fibra di polipropilene nel vestiario intimo o sportivo sono nella maggiore permeabilità al vapore acqueo, che assicura il rapido trasferimento dell'umidità che garantisce la traspirazione, l'essere anallergica, antibatterica e più leggera fra tutte le fibre esistenti. Inoltre l'utilizzo di questa fibra offre maggiore comfort termico, in quanto il corpo rimane caldo per la coibenza della fibra e per il non ristagno del sudore sulla pelle oppure il corpo rimane più fresco in rapporto alla temperatura esterna per l'isolamento termico che la fibra offre, per l'elevata capacità di liberarsi dell'umidità e per l'ottimo grado di traspirazione. Gli utilizzi di questo filo e fiocco sono nell'intimo termico, giacche e calzoncini con stile sportivo per sciare, arrampicarsi e altri sport, ma anche per abbigliamento casual, formale e protettivo. Le fibre di polipropilene aggiunte al calcestruzzo o alle malte si disperdono molto rapidamente, si ripartiscono uniformemente e vengono incorporate senza che si debba modificare il tempo di miscelamento o il dosaggio dell'acqua d'impasto. Le fibre vengono aggiunte direttamente in autobetoniera, avendo cura di mescolare per cinque minuti a partire dalla loro introduzione, e costituiscono un rinforzo tridimensionale nel corso della presa del calcestruzzo, in quanto si oppongono alla fessurazione da ritiro plastico, grazie alla loro resistenza alla trazione, e riducono la permeabilità. Dopo l'indurimento del calcestruzzo, le fibre ne migliorano la resistenza all'abrasione, agli urti e ai cicli gelo-disgelo e aumentano la sua durabilità in ambiente aggressivo. I settori di utilizzo di questa applicazione del polipropilene sono nella preparazione di pavimenti a lastra, pavimenti industriali, massetti, elementi prefabbricati, serbatoi, calcestruzzi pompati, calcestruzzi proiettati e intonaci. Alcune ditte attive nella commercializzazione di questo tipo di prodotti sono **Mapei, Maccaferri, Grace Construction products, Hunter, Durocem Italia, Ideal Work, MWAsport, Sivam e Radicifil.**



Meraklon®

È un'azienda di Terni che deve il suo nome al suo prodotto principale: Meraklon è infatti la prima fibra sintetica polipropilenica sviluppata e commercializzata nel mondo nel 1960. Ha iniziato la sua storia come Polymer del gruppo Montecatini e nel 1998 si è costituita come azienda indipendente.

Grazie alla sua quarantennale esperienza, Meraklon ha sviluppato nel campo del fiocco una vasta gamma di prodotti nel settore del tessuto non tessuto, in particolare quello igienico e geotessile. Notevole successo ha avuto la fibra prodotta per il settore edilizio in virtù delle sue capacità antifessurative. Nel campo del filo continuo l'azienda ha concentrato la sua ricerca verso prodotti a più alto valore aggiunto nel settore del carpet, quali fibre MBS, ritorte e termofissate.

Chiusa dal 2011, Meraklon sta per ripartire. Lo scorso 22 gennaio sono state aperte le buste con le offerte d'acquisto da parte di diversi gruppi. Sembra che le offerte da ritenersi valide siano solo due: quella del gruppo internazionale Beaulieu (società con sede in Belgio, che detiene il 25% delle quote di mercato europeo nel settore del filato in polipropilene) e quella presentata dall'ingegner Italo Fabro, direttamente o tramite società a lui riferibili. C'erano state cinque manifestazioni d'interesse: un gruppo di quattro società italiane operanti nel settore geotessile per l'acquisto solo del filo e quattro aziende interessate all'acquisto del filo e del fiocco. La procedura di valutazione delle offerte da parte del commissario prevede un'analisi del prezzo d'acquisto e l'assicurazione che ci sia continuità e sviluppo delle attività imprenditoriali, che dovranno essere mantenute dall'acquirente per almeno due anni. Ci si augura che Meraklon, un'altra delle eredità di Natta, possa ritornare al livello produttivo di qualche anno fa.

Fondata nel 1937 a Milano, **Mapei** oggi è il maggior produttore mondiale di adesivi e prodotti complementari per la posa di pavimenti e rivestimenti di ogni tipo ed è anche specialista in altri prodotti chimici per l'edilizia come impermeabilizzanti, malte speciali e additivi per calcestruzzo, prodotti per il recupero degli edifici storici. La produzione Mapei si riassume in questi dati: 2,1 miliardi di euro è il fatturato totale del 2011; oltre 7500 sono i dipendenti diretti del Gruppo.

Mapei ha costruito la sua strategia su tre linee guida:

- **SPECIALIZZAZIONE:** Mapei offre una vasta gamma di prodotti specifici, tecnologicamente avanzati, che cercano di soddisfare la maggior parte delle esigenze dei propri clienti nel settore dell'edilizia.
- **RICERCA E SVILUPPO:** Mapei investe ogni anno circa il 5% del fatturato e destina circa il 12% dei propri addetti alla ricerca. Oltre ai 62 laboratori di controllo qualità, Mapei dispone di 18 laboratori centrali: Milano, Villadosola, Treviso (Italia), Laval (Canada), Deerfield Beach, Winterhaven e Dalton (Stati Uniti), Sagstua (Norvegia), Wiesbaden e Augustdorf (Germania), Langgang (Austria), Sorens (Svizzera), Trzebinia (Polonia), Tolosa (Francia), Singapore (Singapore), Shanghai e Guangzhou (Cina), Jincheon (Corea).
- **INTERNAZIONALIZZAZIONE:** a partire dagli anni '60 Mapei ha iniziato la sua strategia di internazionalizzazione per avere una maggiore vicinanza alle esigenze locali e riduzione al minimo dei costi di trasporto.

Attualmente il Gruppo industriale è composto da 65 aziende consociate con 62 stabilimenti produttivi operanti in 30 paesi nei cinque continenti.





Vincenzo Busico si è laureato con lode in Chimica all'Università di Napoli sotto la supervisione di Paolo Corradini. Dopo un periodo di post-dottorato presso l'Accademia Nazionale dei Lincei, ha cominciato la carriera accademica nel 1987 all'Università di Napoli Federico II, dove attualmente è professore ordinario di Chimica Generale ed Inorganica. Dal 2004 è Chairman Scientifico del Dutch Polymer Institute (DPI) per l'Area Tecnologica "Poliolefine". Dal 2007 al 2011 è stato inoltre Visiting Professor di Chimica delle Poliolefine all'Eindhoven University of Technology. I suoi interessi scientifici vertono in generale sulla catalisi organometallica stereoselettiva, con particolare attenzione alle polimerizzazioni di olefine, sull'applicazione di

metodologie di High Throughput Experimentation e High Throughput Computation allo studio cinetico molecolare di processi catalitici, e sulla caratterizzazione microstrutturale di polimeri vinilici. Ha pubblicato oltre 150 lavori in riviste internazionali, ed è co-autore di 8 brevetti industriali internazionali. Ha ricevuto numerosi premi per l'attività di ricerca, fra i quali il prestigioso Ziegler-Natta Lectureship Award della Società Chimica Tedesca nel 2009.

TECNOLOGIE DI PRODUZIONE DI MATERIALI A BASE POLIPROPILENICA

Premessa

Questa breve rassegna si rivolge a un pubblico non specializzato, in un'occasione celebrativa importante; scriverla in italiano è stata per l'autore una scelta ponderata di valenza simbolica. Il futuro della chimica di base in Italia è probabilmente segnato, indipendentemente dalle vicende politiche che ne hanno anticipato il declino, ma molte realizzazioni hanno avuto e tuttora mantengono grandissimo valore. I materiali a base polipropilenica sono il caso più rappresentativo, dalla rivoluzionaria scoperta dell'omopolimero isotattico nel marzo 1954 al sogno ormai realizzato delle leghe eterofasiche da impianto. Negli anni '50 l'Italia era il centro del mondo per chiunque si occupasse di poliolefine stereoregolari, e larga parte della letteratura dell'epoca su catalizzatori e polimeri è in italiano; quasi sei decenni dopo, e a cinquant'anni esatti dal conferimento del Premio Nobel per la Chimica a Giulio Natta, raccontare nella lingua di Dante la storia della produzione industriale del polipropilene vuol essere un riconoscimento a due generazioni di chimici e ingegneri chimici italiani che quella storia hanno scritto.

Polipropilene: evoluzione e prospettive¹

L'evoluzione della capacità produttiva globale installata di materiali a base polietilenica (PE) e polipropilenica (PP) dagli esordi della catalisi Ziegler-Natta (ZN) ai giorni nostri è mostrata in Figura 1-A.

La tendenza a una crescita esponenziale, ben evidente nonostante la nota ciclicità del mercato, non ha ancora conosciuto cedimenti, e nel 2010 è stata superata la soglia di 150 milioni di tonnellate/anno, di cui circa 60 sono PP. L'aumento e il miglioramento delle condizioni di vita della popolazione mondiale sono certamente due elementi importanti alla base di questo exploit, ma non gli unici; infatti, il tasso di crescita delle poliolefine, e in particolare del PP, è largamente superiore a quello di tutti gli altri polimeri sintetici di largo volume (es. polistirene, polietilentereftalato, polivinilcloruro).

Questa specificità delle poliolefine è legata alla loro eccezionale capacità di sostituire altri materiali (polimerici e non), grazie all'espansione del ventaglio di proprietà e della gamma di possibili applicazioni che investimenti ancora piuttosto sostenuti in ricerca e innovazione continuano ad assicurare.

Nonostante la profonda crisi finanziaria che ha colpito larga parte dell'economia mondiale, si ha ragione di pensare che questa tendenza possa mantenersi nel futuro prevedibile; la Figura 1-B è utile per capire le basi di tale affermazione.

D'altro canto, lo scenario industriale sta cambiando profondamente dal punto di vista geo-politico. La grande produzione petrolchimica e chimica di base sta concentrandosi rapidamente là dove le materie prime sono disponibili a basso costo.

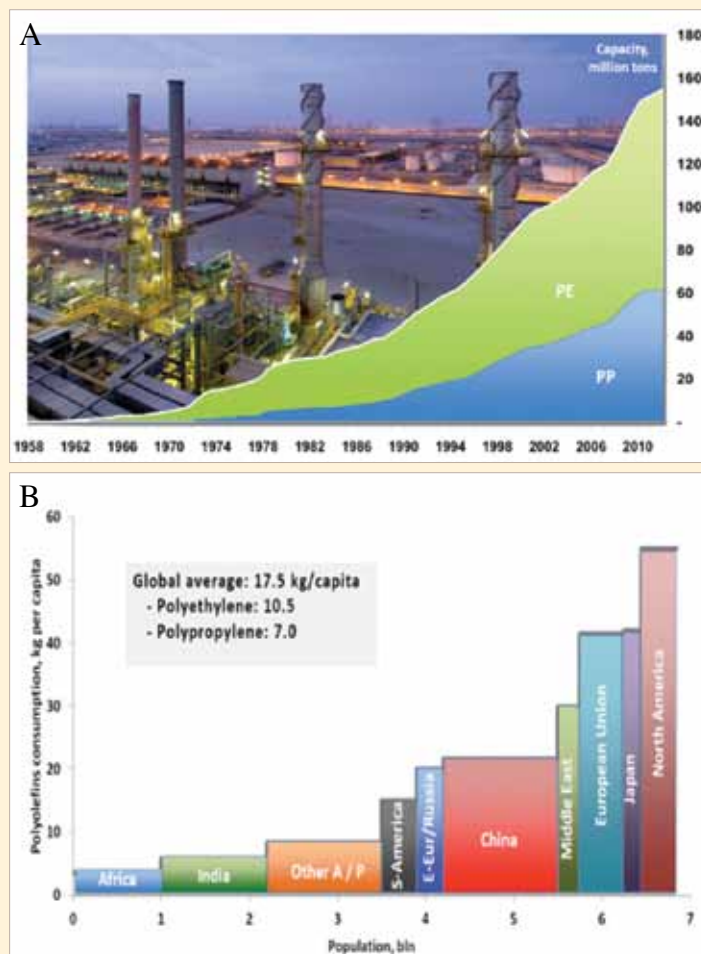


Figura 1. Capacità produttiva globale installata (1958-2012) e consumo pro-capite per area geografica (2012) di materiali a base polietilenica (PE) e polipropilenica (PP).¹

Al momento, i Paesi del Golfo Persico hanno assunto una posizione dominante grazie alle grandi riserve di greggio, e la crescita di Figura 1-A negli ultimi anni è da ricondurre principalmente a quella regione. L'importanza crescente del carbone (principalmente in Cina), del gas naturale (incluso quello intrappolato negli scisti) e delle sabbie bituminose farà emergere nuovi attori, e potrà consentire una significativa ripresa di Stati Uniti e Canada. A meno di radicali avanzamenti tecnologici, è invece molto improbabile che nuove linee di produzione di PE e PP vengano installate in Europa nei prossimi due o tre decenni, e già il mantenimento in esercizio di quelle esistenti è una sfida difficile, che può essere sostenuta con migliori prospettive nel caso di prodotti a maggior valore aggiunto; in quest'ottica, il PP ha margini superiori al PE (almeno ad alta densità).

L'evoluzione della tecnologia per la produzione di PP isotattico²

Il polipropilene isotattico (iPP) è un caso eclatante di trasferimento di un'invenzione dalla scala di laboratorio all'applicazione industriale.

I primi due impianti di produzione (uno della Montecatini a Terni, un secondo della Hercules negli Stati Uniti su licenza Montecatini) sono stati messi in marcia a soli tre anni dalla famosa annotazione "Fatto il polipropilene" nell'agenda di Natta dell'11 marzo 1954. Il carattere rivoluzionario del polimero ha contribuito certamente molto di più che non l'efficienza, relativamente modesta, dei primi sistemi catalitici a base di TiCl_3 "violetto" (i.e. in una delle modificazioni cristalline con struttura a strati) in combinazione con AlEt_3 . A riprova di questa affermazione, l'iPP da catalisi metallocenica, frutto di una scoperta scientifica elegantissima ma non particolarmente innovativo come prodotto, lotta da quasi trent'anni per conseguire una quota di mercato superiore al 2%.³ La Figura 2 illustra schematicamente un impianto per iPP degli anni '60. I reattori di polimerizzazione, del tipo che oggi si definisce "Continuous Stirred Tank (CST)", ne costituivano una parte relativamente modesta, dal momento che una complessa sequenza di operazioni a valle era resa necessaria dalla limitata produttività e stereoselettività del catalizzatore. Una resa di 3-5 kg/g obbligava a eseguire un costoso trattamento di eliminazione dei residui catalitici dal prodotto, a causa del carattere acido dei legami Ti-Cl la cui idrolisi libera HCl; ciò richiedeva lo spegnimento del catalizzatore con alcol, e una successiva neutralizzazione con basi. A questo seguiva una filtrazione a caldo, per separare la frazione non trascurabile (15-20%) di prodotto poco stereoregolare (per semplicità definito "atattico") dalla parte più stereoregolare (convenzionalmente definita "isotattica"). L'utilizzo di un diluente idrocarburico alifatico, motivato anche dalla scarsa solubilità del PP "atattico" in monomero liquido, aggiungeva costi ulteriori legati al suo riciclo. Nonostante i miglioramenti del sistema catalitico conseguenti all'introduzione di AlEt_2Cl (un cocatalizzatore in grado di innalzare notevolmente la stereoselettività rispetto ad AlEt_3 , seppure a scapito della produttività) e di una seconda generazione di TiCl_3 "violetto" (Solvay) ad alta area superficiale e superiore produttività (10-15 kg/g), non è mai stato possibile semplificare la tecnologia in modo risolutivo.

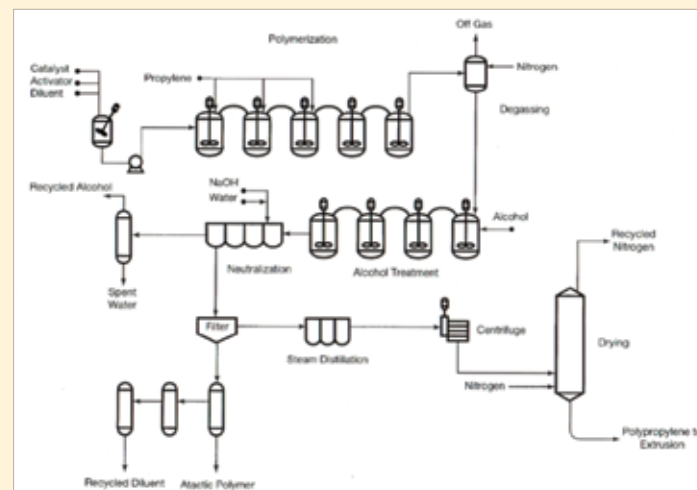


Figura 2. Schema di impianto per la produzione di iPP con catalizzatori a base di TiCl_3 "violetto" di prima generazione (Hercules). Adattato dal Rif. 2d.

Tabella 1. Prestazioni tipiche di catalizzatori ZN per iPP supportati su $MgCl_2$

Anni	DI	DE	Produttività ^(a)	Indice Isotattico ^(b)	M_w/M_n ^(c)
1970	Monoestere aromatico (es. etilbenzato)	Monoestere aromatico (es. metil-paratoluato)	0.5	~95	5-6
1980	Diestere aromatico (es. dibutil-ortoftalato)	Alcossi-silano (es. $R^1R^2Si(OMe_2)$)	1-2	>97	5-6
1990	1,3-dietere (es. 2,2-dialchil- 1,3-dimetossipropano)	Alcossi-silano (es. $R^1R^2Si(OMe_2)$)	>2	>98	3-4
2000	Diestere alifatico (es. dialchil-succinato)	Alcossi-silano (es. $R^1R^2Si(OMe_2)$)	1-2	>98	>7

(a) $10^3 Kg(PP) g(Ti)^{-1}$. (b) % di polimero "isotattico". (c) Polidispersità del polimero.

L'idea apparentemente ovvia di supportare il metallo di transizione su una matrice inerte ha, nel caso dei catalizzatori ZN per iPP, un problema concettuale. È stato dimostrato che il Ti attivo sulle superfici laterali, coordinativamente insature, di cristalli di $TiCl_3$ "violetto" è chirale, e ha un intorno locale in grado di discriminare le due enantiofacce del propene, per effetto della particolare struttura a strati del reticolo; la parte interna dei cristalli non è quindi un "auto-supporto" innocente, ma è funzionale al conseguimento della stereoselettività nella reazione di poli-inserzione. Ciò spiega perché depositare $TiCl_3$ (tipicamente risultante dall'adsorbimento di $TiCl_4$ seguito da riduzione a opera di un Al-trialchile) su comuni matrici amorfe porose come silice o allumina non porta all'ottenimento di catalizzatori di polimerizzazione stereoselettivi. Una soluzione al problema, talora descritta come frutto di ragionamento ma in realtà identificata empiricamente, è utilizzare un supporto cristallino strutturalmente affine a $TiCl_3$ "violetto" ma chimicamente inerte; fra quelli possibili, $MgCl_2$ è l'opzione migliore.

L'ipotesi che la struttura a strati di $MgCl_2$ funga da template per il chemisorbimento epitassiale di $TiCl_4$, formulata sul finire degli anni 1970, è sostanzialmente corretta ma più complessa di quanto si fosse inizialmente immaginato; nella formulazione dei moderni catalizzatori per iPP supportati su $MgCl_2$, infatti, in aggiunta alla matrice e al composto precursore di Ti è essenziale includere una o più basi di Lewis per il conseguimento della necessaria stereoselettività. Nella maggioranza dei casi una prima base di Lewis (Donor Interno, DI) entra a far parte del precatalizzatore solido, mentre una seconda (Donor Esterno, DE) viene aggiunta insieme con il cocatalizzatore Al-trialchilico. La Tabella 1 illustra quanto la prestazione catalitica nel suo complesso dipenda in modo cruciale dalla scelta di tali molecole; fino agli anni '80, lo sviluppo è stato guidato da Himont e Mitsui in collaborazione, mentre a partire dagli anni '90 la ricerca vincente è stata principalmente italiana, sia pure in parte nell'ambito di aziende multinazionali (Montell, Basell). I precatalizzatori modificati con ftalati sono attualmente quelli di più ampio utilizzo industriale. I dettagli del meccanismo di modificazione superficiale con basi di Lewis sono ancora in parte controversi, ma è generalmente accettato che queste molecole si chemisorbono sulle particelle primarie di $MgCl_2$, stabiliz-

zandole e impartendo al tempo stesso ingombro sterico alle specie di Ti co-adsorbite, intrinsecamente chirali ma altrimenti troppo esposte. In casi tipici, il contenuto in peso di Ti è compreso fra l'1 e il 4%, e quello di DI fra il 5 e il 20%; studi spettroscopici e calorimetrici hanno portato concordemente a concludere che Ti e DI sono legati indipendentemente alla matrice di $MgCl_2$ e non fra di loro. Traducendo questi valori in rapporti molarli Mg/Ti e Mg/DI, si trova che oltre il 10% del Mg è impegnato in interazioni extra-reticolari, il che è possibile solo per particelle di $MgCl_2$ nano-strutturate (di dimensioni cioè dell'ordine di pochi nm, al limite inferiore di quello che può ancora definirsi "cristallo"); della morfologia degli aggregati secondari si tratterà più avanti.

I dati della Tabella 1 evidenziano una produttività riferita al Ti superiore di circa 2 ordini di grandezza rispetto a quella di $TiCl_3$ "violetto", coniugata con un'elevatissima stereoselettività; tutto ciò consente di eliminare le operazioni di purificazione del polimero dai residui catalitici, oltre che di separazione della frazione "atattica" da quella "isotattica". I moderni reattori per la produzione di iPP sono fondamentalmente di due tipi, a seconda che il processo di polimerizzazione avvenga in monomero liquido o in fase gas. Nel primo caso in genere ci si avvale di reattori tubolari configurati ad anello (loop), in cui la sospensione di polimero viene fatta fluire velocemente mediante pompe in modo da consentire lo smaltimento del calore di reazione attraverso le pareti incamiciate; nel secondo, invece, si utilizzano reattori a letto fluido (Figura 3). Non è infrequente l'impiego di due o più reattori in cascata con differenti pressioni parziali di H_2 (che ha funzione di trasferitore di catena), al fine di modulare la distribuzione delle masse molecolari del polimero; negli impianti più moderni, una singola linea può produrre oltre 300 KT/anno, con formidabili economie di scala. Anche quando ottenuto con buon controllo di morfologia (vedi oltre), il prodotto viene in genere sottoposto a estrusione, durante la quale è additivato con una larga varietà di sostanze organiche e/o inorganiche funzionali (es. pigmenti, stabilizzanti, cariche minerali ecc.), e ridotto in granuli (pellets) per l'utilizzazione finale. In taluni casi, l'estrusione avviene in presenza di perossidi organici che inducono una parziale depolimerizzazione (estrusione reattiva), al fine di modificare ex post la distribuzione delle masse molecolari del polimero e di conseguenza il suo comportamento reologico allo stato fuso.

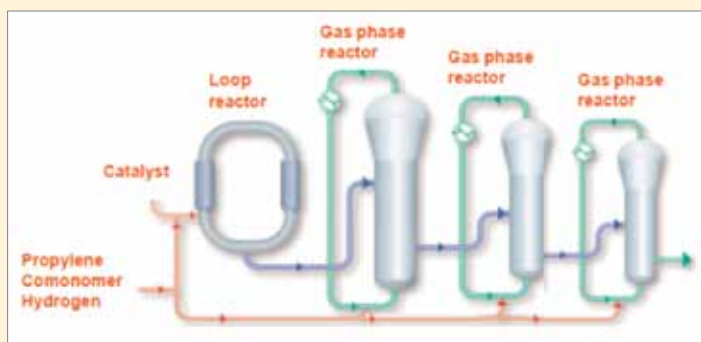


Figura 3. Rappresentazione schematica di un impianto per iPP eterofasico, con un reattore di polimerizzazione “loop” in monomero liquido e reattori in fase gas in cascata. Adattato da <http://www.borouge.com/aboutus/Pages/ProcessOverview.aspx>.

È importante sottolineare a questo punto che l'iPP è un materiale semi-cristallino con alta temperatura di fusione (~165°C) ed elevata rigidità, ma ha una limitata risposta elastica, soprattutto a freddo (la transizione vetrosa è di poco superiore a 0°C). Materiali polipropilenici antiurtizzati (Impact PP) possono essere ottenuti mescolando l'iPP, a valle della polimerizzazione, con gomma etilene/propilene (Ethylene/Propylene Rubber, EPR), ma la scarsa compatibilità delle due fasi e i problemi cinetici del mescolamento limitano fortemente questa soluzione.

Un'alternativa di gran lunga migliore è quella di produrre leghe iPP/EPR “in situ” mediante polimerizzazione sequenziale (ad es. omopolimerizzazione del propene in un primo reattore, e copolimerizzazione propene/etene in un secondo); in questo caso, le due fasi possono dar luogo a una dispersione molto più fine, il che si traduce in proprietà meccaniche superiori della lega. Ciò ha richiesto però di superare grandissime difficoltà tecniche, connesse con la tendenza della fase copolimérica a sciogliersi nel mezzo di reazione nel caso di polimerizzazione in monomero liquido, o a rendere comunque le particelle di polimero in accrescimento “appiccicose” e tendenti quindi a coalescere in quello di processo in fase gas. La chiave di volta per questo tipo di produzioni è stata l'ottenimento di precatalizzatori ZN supportati a morfologia controllata, che consentono di sfruttare a pieno il fenomeno di “replica”, in base al quale i granuli di polimero riproducono in scala maggiore la morfologia delle particelle secondarie di catalizzatore sulle quali si formano. La matrice di $MgCl_2$ è ottenuta da un composto precursore solubile o basso-fondente (es. MgR_2 , $MgCl_2 \cdot nROH$), dal quale la fase organica viene poi rimossa tipicamente mediante attacco con $TiCl_4$ in eccesso in presenza del DI; con tecniche di emulsione, “spray-cooling” o “spray-drying” è possibile generare aggregati secondari porosi di nanoparticelle primarie con morfologia sferica altamente controllata. Tali aggregati, troppo friabili per sopportare le sollecitazioni meccaniche in un reattore di polimerizzazione, vengono sottoposti a un blando processo di pre-polimerizzazione, in cui una modesta quantità di polimero (non necessariamente iPP) viene formata al fine di “incollare” fra loro le particelle primarie. Dopo attivazione con AlR_3/DE e immissione nel reattore, ogni nanoparticella primaria si trasforma in una sorgente di polimero, e l'accumulo di quest'ultimo all'interno degli aggregati secondari ne comporta l'espansione radiale in modo

progressivo e regolare. Le microfotografie di Figura 4 testimoniano la perfezione e fedeltà del fenomeno di replica, che riguarda tutti gli aspetti morfologici, inclusa la porosità. Questo risultato è importante già in fase di omopolimerizzazione del propene, dal momento che la morfologia regolare del prodotto è benefica per il controllo fluidodinamico del reattore, consentendo gradi di conversione maggiori e minimizzando il rischio di fenomeni di incrostazione (in genere connessi con la presenza di polveri sottili, cosiddette “fines”, particolarmente soggette ad accumulo di cariche elettrostatiche).

È nell'eventuale fase di copolimerizzazione a valle, tuttavia, che il controllo morfologico è fondamentale; infatti, esso consente di confinare la componente elastomerica all'interno dei singoli granuli di omopolimero, assicurandone la perfetta dispersione ed evitando i catastrofici effetti che un suo deflusso all'esterno comporterebbe (primo fra tutti la coalescenza dei granuli).

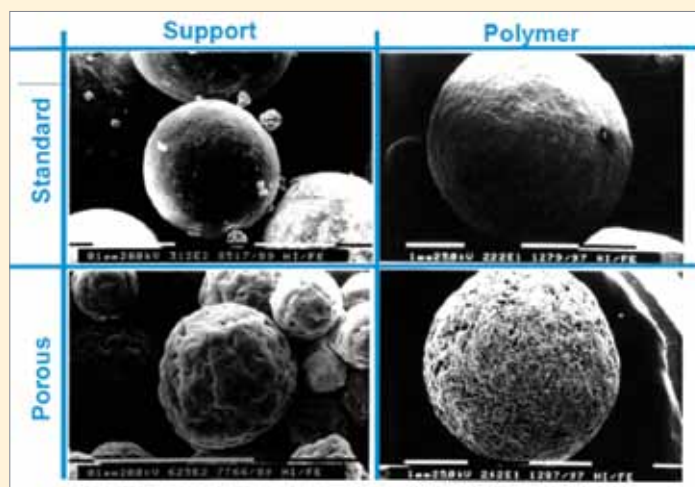


Figura 4. Immagini al microscopio elettronico a scansione che documentano la replica da parte del polimero della morfologia di catalizzatori ZN supportati su $MgCl_2$ (cortesia di J. Pater, Lyondellbasell).

È oggi possibile produrre leghe eterofasiche iPP/EPR (“heterophasic PP”) “in situ” sia in reattori “loop” che a letto fluido. La configurazione di processo più comune, peraltro, è una cascata costituita da uno o più reattori “loop” per l'omopolimerizzazione del propene, seguiti da uno o più reattori a letto fluido per la copolimerizzazione etene/propene (Figura 3). Normalmente l'iPP costituisce la matrice continua e il copolimero la fase dispersa, sebbene sia possibile ottenere prodotti contenenti anche fino al 70% di copolimero, le cui proprietà meccaniche si avvicinano a quelle di elastomeri termoplastici.

I copolimeri del propene non sono peraltro necessariamente eterofasici. Bassi ammontari di unità etileniche (2-5% in moli) possono essere introdotti in catene di iPP al fine di disturbarne la cristallizzabilità, aggiungendo l'opportuna quantità di etene nel reattore di polimerizzazione. L'effetto è una profonda modifica delle proprietà fisico-mecchaniche del materiale, che fonde a una temperatura inferiore, è meno rigido e più elastico, e (anche con l'ausilio di agenti chiarificanti) più trasparente. Questi copolimeri cosiddetti “random” (una qualificazione non del tutto rigorosa dal punto di vista della statistica di distribuzione

delle sequenze costituzionali) trovano applicazione soprattutto come componenti di film multistrato, o nella manifattura di contenitori semirigidi per alimenti e bevande. Ad esempio, un film costituito da uno strato di copolimero "random" sovrapposto a uno di iPP omopolimero può essere termosaldato, fondendo e co-ricristallizzando regioni dello strato copolimero, relativamente basso-fondente, senza che lo strato omopolimerico raggiunga il punto di fusione (la mancanza di gruppi funzionali rende i materiali poliolefinici in generale non suscettibili di incollaggio).

Il contributo più recente della tecnologia italiana (dal punto di vista della proprietà intellettuale) nel settore è lo sviluppo di una innovativa tipologia di reattore "loop multi-zona a circolazione" in fase gas (Spherizone; Figura 5).⁴ In questo reattore vengono stabilite due sezioni a diverso rapporto di alimentazione dei co-monomeri e/o pressione parziale di H₂, mediante una barriera trasversale di monomero che si oppone al mescolamento, così da realizzare l'equivalente di una cascata con un reattore singolo.

Il vantaggio non è solo la semplificazione dell'impianto, ma anche – o soprattutto – una superiore uniformità intra- e inter-granulo del prodotto, che tipicamente è una lega eterofasica. I granuli di polimero in accrescimento circolano infatti nel reattore attraversando molte volte in sequenza le due zone; ciò assicura una dispersione estremamente fine delle due fasi, e annulla di fatto gli effetti di disuniformità connessi alla distribuzione del tempo di residenza dei granuli in ciascun reattore (inevitabile in processi convenzionali in cascata). L'aggiunta in serie di uno o più reattori in fase gas convenzionali (Figura 5) aumenta ulteriormente le opzioni applicative di questa nuova tecnologia, la cui prima linea di produzione è stata installata presso l'impianto Basell (oggi Lyondellbasell) di Brindisi nel 2002.

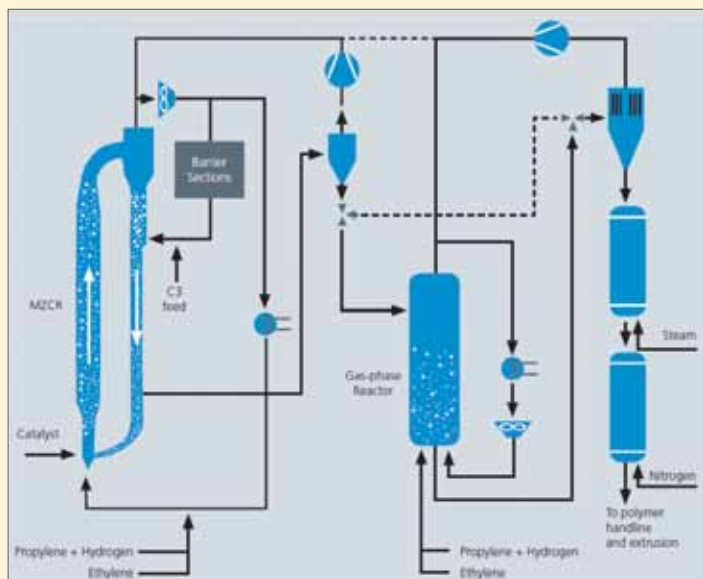


Figura 5. Schema di impianto per materiali multifasici a base di iPP basato sulla tecnologia Spherizone⁴

Questa rassegna non sarebbe completa senza citare i contributi, sia pure di nicchia, della catalisi molecolare. iPP omopolimero e copolimeri "random" con distribuzione stretta delle masse molecolari ($M_w/M_n < 3$) e microstruttura uniforme sono prodotti per applicazioni particolari con *ansa*-zirconoceni a simmetria C_2 o C_1 ; il maggior costo dei catalizzatori rispetto a quelli ZN e le difficoltà connesse con la loro immobilizzazione su un supporto a morfologia controllata (es. silice amorfa porosa impregnata con metilalluminossano), imprescindibile per le ragioni di cui si è detto più sopra, limitano fortemente una diffusione maggiore.³ Alcuni catalizzatori "post-metallocenici" (es. a base di Hf con leganti ancillari piridilammidici) sono in grado di polimerizzare il propene ad alta temperatura ($>100^\circ\text{C}$) a iPP omopolimero e copolimero "random" con massa molecolare media e grado di stereoregolarità elevati; questo consente di operare con tecnologie in soluzione (Dow).⁵ Anche in questo caso, gli ammontari prodotti sono piuttosto modesti.

Non solo iPP

La stereochimica isotattica non è l'unica possibile per il polipropilene. Fin dagli esordi della catalisi ZN, l'omopolimero sindiotattico (sPP) è stato identificato come componente minoritario nei prodotti di polimerizzazione ottenuti con catalizzatori a base di TiCl_3 "violetto".⁶ In quelli da catalizzatori supportati su MgCl_2 , la frazione di sPP può essere molto abbondante in presenza di particolari DE.⁷ Va detto tuttavia che la stereoregolarità di queste frazioni è sempre piuttosto modesta, e la bassa cristallinità del materiale non ne consente applicazioni utili. Anche i catalizzatori ZN omogenei a base di V, identificati negli anni '60 e primi a fornire sPP come prodotto primario, sono caratterizzati da bassa stereo- e regioselettività.⁷ Soltanto nella seconda metà degli anni '80, a seguito della scoperta della catalisi *ansa*-metallocenica del gruppo 4, è stato possibile ottenere sPP altamente stereoregolare con *ansa*-zirconoceni a simmetria C_s .^{7,8} Il polimero ottenuto con questi catalizzatori a bassa temperatura ha un punto di fusione prossimo all'iPP; quello prodotto in condizioni di processo più compatibili con applicazioni pratiche è tuttavia meno stereoregolare, e fonde a $130\text{-}140^\circ\text{C}$. Materiali a base di sPP omopolimero hanno proprietà interessanti; in particolare, la dimensione relativamente modesta dei domini cristallini è associata a elevata trasparenza, e la possibilità delle sequenze sindiotattiche di subire sotto stiro una transizione conformazionale da elica 2_1 a zig-zag planare⁹ conferisce una risposta elastica molto superiore a quella dell'iPP. Una lunga controversia brevettuale ha assegnato i diritti di questa catalisi alla Fina (oggi nel gruppo Total), ma il mercato ha reagito in modo molto tiepido, al punto che la produzione non ha mai superato 100 KT/anno.

Molto più rilevanti sono le applicazioni di materiali polipropilenici amorfi o debolmente cristallini. Il polipropilene atattico (aPP) in senso stretto è stato fin qui prodotto solo con catalizzatori molecolari (in particolare

metallocenici).^{7,8} Quando è di alta massa molecolare media, le proprietà dell'aPP sono quelle di un discreto elastomero¹⁰, ma la transizione vetrosa prossima a 0°C ne penalizza l'utilizzo a freddo. Se di bassa massa molecolare media, d'altro canto, una caratteristica "appiccicosità" consente l'impiego dell'aPP come adesivo (ad es., materiali quasi perfettamente amorfi con microstruttura solo leggermente arricchita in senso sindiotattico, prodotti in soluzione con *ansa*-zirconoceni a simmetria C_2 , sono stati commercializzati dalla 3M).⁷ Come si è già osservato, la frazione cosiddetta "atattica" del PP ottenuto mediante catalisi ZN eterogenea a base di Ti ha una microstruttura chiaramente deviante in senso isotattico ("isotattoide")⁷ ed è di fatto debolmente cristallina. Tale frazione, recuperata dagli scarti degli impianti per iPP di vecchia generazione (Figura 2), ha trovato largo utilizzo in mescola con bitume per la produzione di manti impermeabilizzanti, ai quali il PP isotattoide disperso conferisce una struttura simile a quella dei geli. Con il progressivo esaurimento delle discariche (non più alimentate dagli impianti per iPP di nuova tecnologia), si è assistito al fenomeno paradossale della crescita di valore del PP isotattoide di scarto fino a superare quello dell'iPP di prima scelta. Le fortune di questo materiale, tuttavia, sono state limitate dalla disponibilità di alternative (es. SBS), e dagli alti costi di investimento ed esercizio per eventuali nuovi impianti di produzione di polimero "vergine". Un'altra strategia di produzione di PP amorfo è quella di copolimerizzare il propene con elevati ammontari di altre olefine (es. etene, 1-butene, 1-alcheni superiori). Produzioni di nicchia, alcune delle quali ancora utilizzano catalizzatori ZN a base di $TiCl_3$ violetto, resistono ad esempio in Europa (Evonik Degussa) e Stati Uniti (Rextac), per gli utilizzi descritti nei paragrafi precedenti.

Conclusioni^{1,2}

A oltre mezzo secolo dalle scoperte iniziali, i materiali a base di PP sono ancora giovani e dinamici. I catalizzatori e le tecnologie di produzione sono tuttora in evoluzione. Le profonde trasformazioni socio-economiche conseguenti alla globalizzazione si riflettono sul mercato del PP, i cui protagonisti cambiano continuamente anche – ma non solo – per effetto di acquisizioni e alleanze. I maggiori produttori allo stato attuale

sono mostrati in Figura 6; alcuni "nascondono" gloriosi marchi produttivi (ad es. Spheripol e Catalloy, ora in Lyondellbasell; Unipol, in Dow), altri hanno portato al successo processi più o meno recenti (Borstar, IPIC Group; Innovene, Ineos; Spherizone, Lyondellbasell).

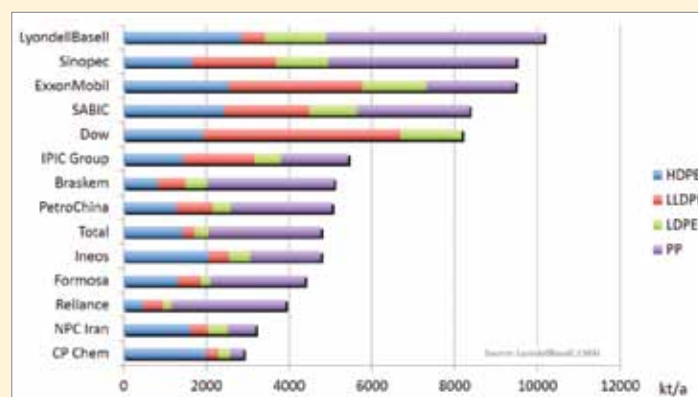


Figura 6. Principali produttori globali di materiali a base polietilenica (High-Density, HDPE; Low-Density, LDPE; Linear-Low-Density, LLDPE) e polipropilenica (PP)¹

Le applicazioni crescono incessantemente, per tipo e impatto. I materiali a base di PP hanno ruoli di primo piano nei settori dei film per imballaggio (soprattutto alimentare), dell'industria automobilistica (in media un'autovettura oggi contiene 60 kg di PP, ormai utilizzato per intere parti come ad es. il frontale integrato), dei contenitori per alimenti e bevande, dei presidi medico-chirurgici monouso. Sono in PP oggetti dei più disparati, dalle valigie ai mobili da giardino, dai tubi per acqua calda sanitaria ai pannolini. Inoltre va ricordato il contributo fondamentale delle tecnologie di trasformazione, che hanno raggiunto livelli incredibilmente sofisticati (si pensi ad es. ai film multistrato con orientamento biassiale). Il "miracolo" più grande del PP (come e meglio del PE) è peraltro il fatto che la nobilitazione delle proprietà e delle applicazioni, che ormai in molti casi si avvicinano a quelle di un tecnopolimero, è avvenuta mantenendo prezzi di mercato tipici di materiali "commodity". Non è facile prevedere se nuovi *breakthrough* siano probabili, o almeno possibili, ma è certo che anche in assenza la rivoluzione silenziosa del PP continuerà ancora a lungo.

Riferimenti

- 1) J. Jansz, *Fifth Annual India Chemical Industry Outlook Conference, Mumbai*, 23-24 February 2012; www.chemweek.com/Assets/Session3_EBB_Jansz.pdf (ultima verifica 28 gennaio 2013).
- 2) (a) *Tailor-Made Polymers via Immobilization of Alpha-Olefin Polymerization Catalysts*, edito da J. R. Severn e J. C. Chadwick, Wiley-VCH, Weinheim, 2008. (b) T.F. McKenna, J.B.P. Soares e L.C. Simon, *Macromol. Mat. Eng.*, 2005, 290, 507-510. (c) G. Cecchin, G. Morini e A. Pelliconi, *Macromol. Symp.*, 2001, 173, 195-209. (d) *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Applications*, edito da E. P. Moore, Jr., Hanser Publishers, Munich, 1996.
- 3) A.H. Tullo, *C&EN*, 2010, 88(42), 10-16.
- 4) G. Mei, P. Herben, C. Cagnani e A. Mazzucco, *Macromol. Symp.*, 2006, 245/246, 677-680.
- 5) P. D. Hustad, *Science*, 2009, 325(5941), 704-707.
- 6) J. Boor, Jr., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, 1979.
- 7) V. Busico e R. Cipullo, *Progr. Polym. Sci.*, 2001, 26, 443-533.
- 8) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait e F. Piemontesi, *Chem. Rev.*, 2000, 100(4), 1253-1346.
- 9) C. De Rosa e F. Auriemma, *Progr. Polym. Sci.*, 2006, 31, 145-237.
- 10) L. Resconi, R.L. Jones, A.L. Rheingold e G.P.A. Yap, *Organometallics*, 1996, 15, 998-1005.

LUCI E OMBRE DELLA CHIMICA ITALIANA



GIUSEPPE ROSSI,
Presidente Consorzio Corepla

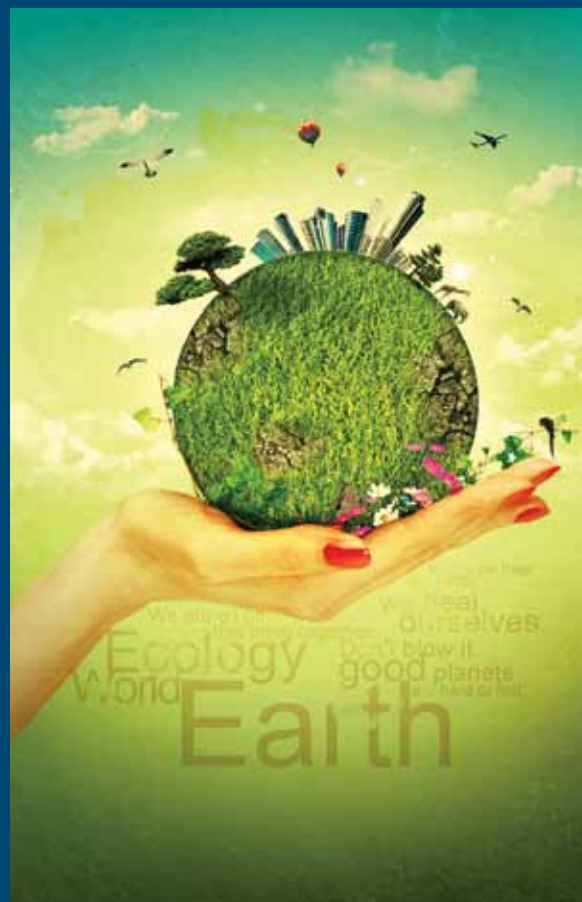
L'Italia è il secondo paese manifatturiero in Europa, dopo la Germania. Nel 2012 si è verificato un rafforzamento dell'esportazione, in linea con i maggiori competitori a livello europeo, che ha in buona parte controbilanciato la contrazione della domanda interna. Inoltre il nostro Paese vanta una grande capacità di innovazione ed è riconosciuto per la creatività dei suoi ricercatori. Caratteristiche, queste, apprezzate da tutte le più importanti società internazionali del settore. Negli ultimi anni sono stati fatti molti passi avanti nella direzione della Green Economy o Chimica Verde, con settori quali la produzione di energia da fonti rinnovabili e di plastiche biodegradabili e il riciclo dei materiali provenienti dalla raccolta differenziata dei rifiuti d'imballaggi.

Il comparto chimico nostrano presenta numerose eccellenze e leadership mondiali in alcuni settori, ma al tempo stesso l'Italia è costretta a importare molti prodotti chimici di base soprattutto per la mancanza di disponibilità di materie prime. Ne parliamo con l'Ing. Giuseppe Rossi, Presidente del Consorzio Corepla



L'industria chimica ha sicuramente segnato il boom economico del nostro Paese, ma allo stesso tempo è vista come un settore "pericoloso". Dal suo punto di vista qual è un'immagine realista del comparto chimico italiano oggi?

“Il settore dell'industria chimica è per ogni paese un comparto fondamentale perché la chimica è molto pervasiva e praticamente alla base di molte attività manifatturiere: dall'agroalimentare alla farmaceutica, al settore dell'imballaggio, all'edilizia, all'aeronautica, all'auto, al settore tessile, alla meccanica ecc. Basti pensare che la chimica ha un ruolo indispensabile per migliorare le condizioni di vita dell'uomo, per combattere le malattie più disparate, per allungare la vita stessa, per mettere a disposizione dell'umanità maggiori risorse alimentari, per utilizzare tantissime risorse naturali, per sviluppare nuove tecnologie e nuovi materiali. L'industria chimica è ancora percepita da tanta gente come un settore “pericoloso” perché in passato ci sono stati alcuni incidenti eclatanti che hanno fortemente segnato l'opinione pubblica, come i disastri di Seveso (1976) e Bophal (1984); ma da allora si è fatta tanta strada sia nelle conoscenze scientifiche che nello studio dei rischi e della loro prevenzione. Si è voltato pagina in maniera sostanziale, tanto che oggi anche nel nostro Paese il settore chimico è uno dei più “sicuri” ed è al penultimo posto nella graduatoria per gli infortuni sul lavoro e le malattie professionali, seguito soltanto dal settore petrolifero. Questo grazie allo sviluppo scientifico e tecnologico, che ha permesso di automatizzare adeguatamente gli impianti chimici, nonché all'impegno costante dell'industria nel diffondere una cultura di attenzione al rischio e una forte sensibilizzazione alla prevenzione. Il comparto chimico in Italia è oggi caratterizzato da diverse luci ma anche da altrettante ombre. Ha delle eccellenze e leadership mondiali in alcuni settori della chimica delle specialità tra i quali principi attivi farmaceutici, ausiliari per l'industria tessile e del cuoio, adesivi, vernici e prodotti per l'edilizia, derivati del fluoro e catalizzatori per poliolefine. Ha leadership mondiali in tecnologie di processo per la produzione di Polietilentereftalato (PET) e di Polipropilene (PP) e conserva alcune leadership europee in settori quali il Butadiene e gli elastomeri. Vi sono purtroppo delle lacune in tanti prodotti chimici di base che l'Italia è costretta a importare soprattutto per la non disponibilità di materie prime e l'esagerato costo dell'energia che rendono scarsamente competitive le produzioni nazionali. Tra questi prodotti dobbiamo annoverare anche molte materie plastiche di base, quali il Polietilene (PE), il Polivinilcloruro (PVC), il PP e il PET: a fonte di una domanda complessiva del mercato italiano di circa 7 milioni di t/a si producono nel nostro paese poco meno di 3 milioni di t/a per cui l'importazione dagli altri paesi europei ed extraeuropei supera di gran lunga la produzione locale. Non mancano però alcuni esempi di sviluppi positivi basati sulla ricerca e l'innovazione e dalle promettenti prospettive, come le plastiche biodegradabili o gli intermedi chimici di origine vegetale o i biocarburanti di seconda generazione. Il nostro Paese deve continuare a puntare sulle nostre doti migliori, che sono la capacità d'innovazione e la creatività dei ricercatori italiani, riconosciute e apprezzate da tutte le più importanti società internazionali del settore”.





Il settore chimico rappresenta uno dei più importanti per il nostro Paese. Come si stanno trasformando le aziende alla luce della crisi economica mondiale e dell'emergere di nuovi fenomeni come quello della Green Economy ?

“È evidente come l'industria chimica sia davvero rilevante anche per l'Italia, che è il secondo paese manifatturiero in Europa, dopo la Germania. Di fronte a questa crisi molto profonda la chimica italiana, a differenza di altri settori, non vive una crisi irreversibile e i suoi parametri chiave sono senza dubbio migliori della media industriale. In particolare, l'anno scorso c'è stato un rafforzamento dell'esportazione in linea con i maggiori competitori a livello europeo, che ha in buona parte controbilanciato la contrazione della domanda interna, tanto che la riduzione della produzione nazionale nel 2012 è stata limitata a meno 4% da confrontare con una crescita mondiale dell'1%. Questo grazie al fatto che l'industria chimica italiana già da tempo, e prima di altri comparti, aveva avviato un significativo processo di internazionalizzazione, offrendo le proprie specialità a nuovi mercati inclusi i Paesi emergenti. L'altro fattore determinante è dovuto al fatto che già da un decennio l'industria chimica ha basato la propria azione sulle attività di ricerca e sviluppo e scelto di concentrarsi sui prodotti a più elevato contenuto tecnologico e quindi a più alto valore aggiunto. Questo ha riguardato sia le principali multinazionali che producono nel nostro paese sia i più importanti gruppi italiani privati operanti nel settore. Il costo elevato delle materie prime e dell'energia hanno costretto il nostro settore a perseguire continui miglioramenti di processo, che hanno portato a ottimizzare i consumi di energia e gli impatti ambientali. In questo senso va visto positivamente l'interesse della chimica italiana verso la Green Economy o Chimica Verde, con settori che si sono fortemente sviluppati negli ultimi dieci anni quali la produzione di energia da fonti rinnovabili, la produzione di plastiche biodegradabili e il riciclo dei materiali provenienti dalla raccolta differenziata dei rifiuti d'imballaggio. In quest'ultimo comparto l'Italia, anche spinta dalla già citata scarsità di materie prime, ha visto e vede un'opportunità per far crescere nuove filiere industriali e nel contempo ridurre la dipendenza da materie prime e combustibili fossili d'importazione”.

COREPLA è sicuramente un partner fondamentale per l'industria della plastica. Quali sono i servizi più importanti che offre alle aziende del settore?

“Corepla nasce per dare applicazione al principio di legge che vuole che i produttori (cioè le imprese che producono materie plastiche e quelle che fabbricano gli imballaggi) siano responsabili del corretto “fine vita” dei propri prodotti. Ciò significa che i produttori devono assicurare il raggiungimento degli obiettivi di legge per quanto concerne il riciclo e il recupero degli imballaggi in plastica immessi sul mercato nazionale. La creazione di “consorzi di materiale”, quale appunto è COREPLA per la plastica, rappresenta la modalità più funzionale e più praticata per assolvere a questo obbligo, pur prevedendo la stessa legge altre forme di adempimento. Ciò premesso, il Consorzio costituisce un'espressione fondamentale dell'intera filiera dell'imballaggio in plastica. Vi possono infatti partecipare, seppure in forma del tutto volontaria in quanto non direttamente responsabili del raggiungimento degli obiettivi, anche gli utilizzatori (“autoproduttori” di imballaggi e importatori di merci imballate), i riciclatori e i recuperatori dei rifiuti di imballaggi in plastica. COREPLA, quindi, svolge una pluralità di funzioni che altrimenti sarebbero a carico delle singole imprese:

- assicura il raggiungimento degli obiettivi di riciclo e recupero previsti dalla normativa;
- garantisce il ritiro della raccolta differenziata degli imballaggi in plastica effettuata dai Comuni, riconoscendo loro un corrispettivo a copertura dei maggiori oneri sostenuti per la sua organizzazione e gestione (7.300 Comuni convenzionati per 57 milioni di cittadini; più di 170 milioni di euro versati nel 2012 a fronte del materiale conferito);
- offre alle imprese utilizzatrici che devono disfarsi di rifiuti di imballaggi in plastica di origine non domestica, non conferiti al servizio pubblico di raccolta differenziata, la disponibilità a riceverli gratuitamente presso una propria rete di piattaforme, svolgendo in questo caso un ruolo sussidiario rispetto al mercato;
- collabora con università, centri di ricerca e istituzioni pubbliche per promuovere il riciclo dei materiali provenienti dalla raccolta differenziata e, al contempo, per estendere le conoscenze su nuove applicazioni industriali e aprire ulteriori opportunità di mercato delle plastiche riciclate;
- fornisce informazioni e supporti educativi sull'intero ciclo di vita dell'imballaggio in plastica: prevenzione per favorire la progettazione ecocompatibile degli imballaggi e per favorirne un utilizzo responsabile e rispettoso dell'ambiente; sensibilizzazione della cittadinanza per una corretta raccolta differenziata; promozione dell'utilizzo delle plastiche riciclate”.

In particolare come viene trattato il polipropilene?

“Il sistema della raccolta differenziata e del riciclo degli imballaggi in plastica è nato in Italia agli inizi degli anni '90 e, fino al 2001, è stato finalizzato ai soli contenitori per liquidi, quindi esclusivamente alle bottiglie in PET e ai flaconi in HDPE. L'estensione della raccolta a tutte le tipologie di imballaggi in plastica è stata una grande sfida, perché ha ovviamente reso molto più eterogeneo e complesso il novero dei materiali da gestire, elevando quindi il grado di complessità. Da quel momento, è diventato fondamentale individuare quali altre tipologia di imballaggi era possibile e/o opportuno selezionare, tenuto conto delle possibilità di sbocco sul mercato del riciclo e dei volumi in gioco. Grazie alla continua evoluzione dei sistemi di selezione automatica tramite detettori ottici, sul piano tecnico è oggi possibile “spingere” molto la selezione. Rimangono comunque problemi da affrontare. Alcuni polimeri sono presenti nella raccolta in quantitativi troppo limitati e quindi sono, di fatto, non gestibili sul piano industriale; inoltre una certa quota di imballaggi presenta comunque caratteristiche di eterogeneità tali da impedirne di fatto la riciclabilità. L'unico sbocco per queste frazioni è il recupero energetico. Ciò premesso, nel corso del 2012 la nostra attenzione si è concentrata in particolare sugli imballaggi in polipropilene, un polimero versatile e selezionabile con relativa facilità, presente nel mondo dell'imballaggio sia in forma flessibile che in forma rigida. Una volta individuati i riciclatori potenzialmente interessati a questo tipo di materiale e le applicazioni compatibili, è stata avviata la sperimentazione della selezione degli imballaggi in polipropilene che ha dato risultati molto interessanti. COREPLA dispone ora di un nuovo “prodotto”, commercializzato per il momento tramite vendite dirette a singoli riciclatori, ma che, una volta consolidata la qualità e allargato il novero delle imprese in grado di riciclarlo, potrà entrare nel mercato delle aste telematiche aperte alle imprese di riciclo operanti nel territorio dell'UE, come già ora avviene con il PET, l'HDPE e il Film”.



Quali sono gli impatti sociali e ambientali dell'attività del Consorzio? Quali i vostri progetti di sviluppo?

“Questa è una domanda complessa e articolata, che mi offre l'opportunità di toccare temi che ritengo fondamentali. Comincio quindi proprio dal Rapporto di Sostenibilità, che rappresenta per COREPLA qualcosa di abbastanza diverso da quello che normalmente si intende. Nel nostro caso, infatti, così come per organizzazioni a noi simili, la tutela ambientale rappresenta la primaria finalità istituzionale, per cui tutto il nostro agire è necessariamente orientato a tale scopo. Non solo: essendo Corepla un soggetto privato, senza scopo di lucro e con finalità di evidente interesse collettivo, che si pone al servizio della comunità, è per noi requisito imprescindibile una modalità di azione completamente orientata al pieno e assoluto rispetto delle leggi, alla trasparenza, alla qualità, al coinvolgimento dei tanti stakeholders. In casi come il nostro, l'azione va valutata non solo con il metro quantitativo rispetto agli obiettivi, ma anche con quello qualitativo rispetto alle modalità adottate nel perseguirli. Il Rapporto di Sostenibilità vuole pertanto essere lo strumento che rende conto di questo duplice impegno (per il “quanto” e per il “come”), impostando un percorso di confronto e apertura verso tutti i soggetti che gravitano intorno a COREPLA: dalle amministrazioni locali alle imprese del settore di riferimento, dal mondo della ricerca alle forme organizzate della società civile (in primis ambientalisti e consumatori), dai decisori nazionali al nuovo settore industriale del recupero e del riciclo che è andato crescendo grazie allo sviluppo della raccolta differenziata, ai cittadini in quanto attori primari di questa grande mobilitazione civile che diviene anche fattore di cambiamento e crescita economica. Per dare qualche riferimento numerico, abbiamo fatto svolgere a una società di ricerca specializzata una valutazione degli impatti economici e ambientali che l'attività di COREPLA ha avuto e continua ad avere: ebbene, in estrema sintesi, utilizzando la metodologia della cost-benefit analysis, sono stati stimati gli effetti diretti e indiretti delle attività che fanno riferimento a COREPLA per la collettività.



La raccolta differenziata urbana

Sono stati presi in considerazione i dieci anni che vanno dal 2002 al 2011, con il proposito di procedere annualmente a un aggiornamento inserendo i dati dell'anno successivo per mantenere la visione su di un decennio. In dieci anni, confrontando tutti i costi diretti e indiretti sostenuti con i costi evitati, l'indotto e il valore generato, si ottiene per l'intera filiera della raccolta, selezione, riciclo e recupero degli imballaggi in plastica gestiti dal Consorzio un beneficio netto pari a 1.870 milioni di euro e 6,5 milioni di tonnellate di CO2 evitate, oltre a 2,9 milioni di tonnellate di imballaggi in plastica sottratte allo smaltimento in discarica e a 2 milioni di Giga Joule di energia recuperati. Se riferiti al solo 2011 (la valutazione per il 2012 comincia adesso), si hanno i seguenti valori:

- benefici economici netti: 271 milioni di euro;
- CO2 evitata: 798.000 tonnellate;
- costi di smaltimento evitati: 35 milioni di euro;
- valore generato in materie seconde: 123 milioni di euro.

Con quasi 700.000 tonnellate di imballaggi raccolti e conferiti al Consorzio, quasi 400.000 tonnellate riciclate e circa 250.000 recuperate sottoforma di energia e calore (per limitarsi ai soli flussi gestiti direttamente da COREPLA), il 2012 ha visto il sistema crescere ancora. Non è poco, se si tiene conto della situazione di gravissima crisi economica e di conseguente calo dei consumi. Tuttavia restano ancora notevoli margini di miglioramento. In primo luogo permane il gap territoriale della raccolta differenziata tra regioni avanzate e regioni in ritardo; questo è purtroppo un problema strutturale del Paese, che va ben al di là della raccolta differenziata e, quindi, delle possibilità di intervento di COREPLA, ma vogliamo fare tutto ciò che è in nostro potere.

L'altra grande sfida è quella dell'estensione delle opportunità di sbocco a riciclo per i materiali sinora meno appetibili per il mercato, fondamentale per elevare il tasso percentuale di riciclo.

Infine, nel pieno rispetto della gerarchia delle forme di gestione dei rifiuti prevista dalla normativa comunitaria e nazionale, deve essere reso possibile lo sviluppo di un vero mercato dei combustibili di qualità ottenuti dai rifiuti. Ciò per agevolare l'avvio a recupero energetico, in primis in cementifici e impianti termici esistenti in sostituzione di combustibili fossili, quella quota di rifiuti di imballaggi in plastica che non trova possibilità di collocazione nel mercato del riciclo meccanico. "Rifiuti zero" è solo uno slogan, ma "discarica zero" può e deve divenire in breve tempo una realtà anche per il nostro Paese".



Un impianto di selezione

3

ANNI DI GARANZIA

CALDAIE E RISCALDATORI INDUSTRIALI



Qualità

Innovazione

Esperienza



Gruppo multiplo di riscaldatori industriale a gas metano per olio diatermico fino a 300°C, dimensioni ridotte, peso contenuto, installabile a bordo macchina.

Termoregolatore elettrico per olio diatermico fino a 200°, facile installazione, tipo modulare.



Refrigeratore ad aria a circuito aperto potenza frigorifera fino a 10 kw, sistema di accumulo acqua fredda pompa alta prevalenza e dimensioni ridotte.

Riscaldatori elettrici da 3 a 2500 kw con temperature dai 100° a 400°
Refrigeratori da 5 a 140 kw con campo di lavoro dai 7° ai 90°
Generatori di vapore fino a 22 T/h con pressione 25 bar
Caldaie a gas da 20 a 5000 kw ad olio diatermico
Miscelatori ad olio e ad acqua da 10 a 2000 kw
Recuperatori di calore da 100 a 2500 KW
Progettazione e realizzazione impianti industriali

WWW.TWKBOILER.IT



TWK srl

Boilers and thermic systems

Via C. Calzavara, 17 - 22078 TORATE (Cn)

tel. 03 86754882 - fax 03 86754879

E-mail: twk@twkboiler.it

ENERGIA PULITA PER L'INDUSTRIA