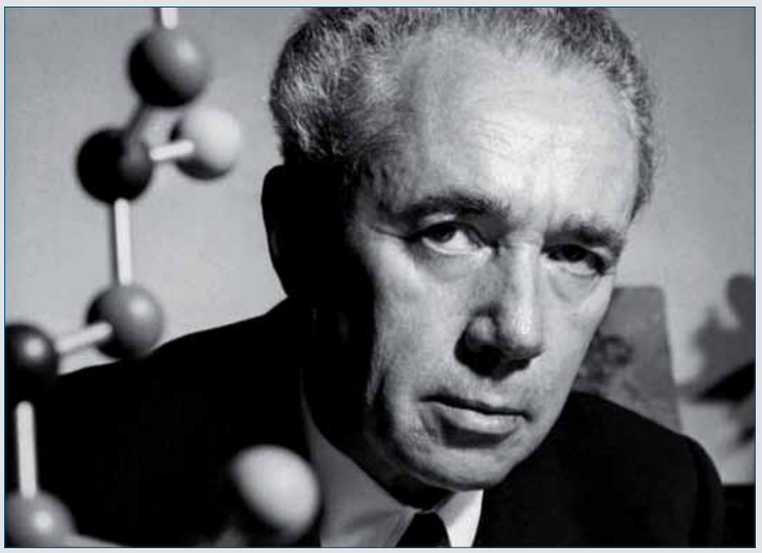


*Giorgio Mazzanti*

# MARZO-DICEMBRE 1954: I DIECI MESI DELLA RIVOLUZIONE DELLE POLI-α-OLEFINE

*Nel 1954, in dieci mesi, Giulio Natta e la sua scuola riuscirono a ottenere nuovi alti polimeri lineari testa-coda del propilene e di altre α-olefine. La cristallinità riscontrata in certe frazioni fu da loro attribuita a una struttura stericamente regolare (isotattica), all'epoca nuova e inaspettata. Trovarono anche sistemi catalitici per l'ottenimento selettivo di polimeri isotattici e, rispettivamente, di quelli atattici. Soltanto tre anni dopo, con un enorme impegno di risorse finanziarie e di ricercatori, la Montecatini realizzò la prima produzione di polipropilene isotattico (10.000 t/anno) che oggi è la seconda materia plastica nel mondo (60 milioni t/anno).*

Dal marzo al dicembre del 1954, nel breve periodo di dieci mesi, si verificò nel campo della polimerizzazione delle α-olefine una profonda rottura, addirittura una rivoluzione. Ciò che è stato fatto in quei mesi costituisce la scintilla iniziale di quella *Revolution in Polymer Chemistry* descritta da Arthur V. Tobolsky nel suo libro del 1957 su tutte le ricerche svolte da Giulio Natta e dalla sua scuola nella chimica macomolecolare.

## I moti prerivoluzionari

Nel maggio1952 al Convegno della Achema a Francoforte, Karl Ziegler comunicò di aver trovato che l'etilene poteva reagire con alluminio trietile fornendo degli idrocarburi paraffinici lineari con differenti lunghezze della catena costituiti da oligomeri liquidi o da polimeri a basso peso molecolare di consistenza cerosa, a seconda delle condizioni e della durata della reazione che avveniva per inserimento step-wise di molecole di etilene su legame alluminio-carbonio.

Erano presenti alla conferenza Piero Pino, assistente di Giulio Natta per la chimica organica, e Roberto Magri, neolaureato in chimica organica e distaccato dalla Montecatini all'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico.

Piero Pino segnalò a Giulio Natta l'originalità insita nella reazione descritta da Ziegler, che fu immediatamente invitato a tenere una conferenza al Politecnico.

Subito dopo Giulio Natta propose a Piero Giustiniani di far acquisire dalla Montecatini una licenza esclusiva per l'Italia sulle ricerche e i brevetti di Ziegler già esistenti e sui suoi lavori futuri.

La risposta più probabile da parte dell'amministratore delegato di un grande gruppo industriale poteva essere:

- questa reazione non conduce ad alcun prodotto di interesse industriale;
- si usa l'alluminio trietile, molto difficile da produrre industrialmente anche per la sua alta pericolosità;
- non si riesce a immaginare un'applicazione industriale e una possibilità di ritorno economico;
- quindi lasciamo perdere o, se proprio volete, continuate a tenervi informati sulle ricerche svolte da Ziegler e se verrà fuori qualche cosa di più concreto potremo riparlarne.

Anche oggi, vorrei dire oggi più di allora, questa sarebbe la risposta più probabile da aspettarsi.

La risposta di Piero Giustiniani fu invece del tutto diversa: l'Ufficio Brevetti della Montecatini stipulò molto rapidamente un contratto di licenza con Ziegler. Giustiniani concordò inoltre con Natta un programma per studiare in modo approfondito la nuova reazione e acquisire il know-how necessario per la produzione e l'impiego dell'alluminio trietile (che esplode a contatto dell'aria o dell'umidità). A questo scopo due chimici, Paolo Chini e Roberto Magri, e un ingegnere chimico, Giovanni Crespi, furono inviati al Max Planck Institut di Mülheim.

La scelta di Giustiniani va certamente attribuita alla sua non comune capacità di intuizione, ma anche all'atmosfera generale esistente nel nostro Paese agli inizi degli anni Cinquanta. È utile ricordare che fra il '50 e il '55 il Pil dell'Italia registra un incremento anno del 5-6%, mentre la produzione industriale aumenta del 10% l'anno. L'indice di produttività dell'Italia è fra i più alti d'Europa. Tutta l'industria chimica italiana di allora e, in particolare, la petrolchimica erano molto impegnate nello sviluppo e nell'innovazione, sia con proprie attività di ricerca e sviluppo, sia con l'acquisizione di licenze dall'estero per realizzare prodotti e processi nuovi per il mercato italiano. In quegli anni l'Italia era un Paese pieno di fiducia in se stesso come non sarebbe mai più stato, un Paese che voleva muoversi con velocità e modernità: basti pensare alla realizzazione dell'Autostrada del Sole, 755 chilometri terminati a tempo di record fra il '56 e il '64.

## La rivoluzione e le sue tappe

Agli inizi del 1954 giunse alla Montecatini e al Politecnico la notizia che Ziegler era riuscito ad ottenere polimeri dell'etilene ad alto peso molecolare con una reazione a bassa pressione basata sull'impiego, come catalizzatore, di una miscela di alluminio trietile e tetracloruro di titanio. Giulio Natta e tutti noi abbiamo sempre riconosciuto che le nostre ricerche sono partite dalla conoscenza di questo risultato, per noi disponibile nel quadro degli accordi di licenza stabiliti con Ziegler.

## L'idea rivoluzionaria

Giulio Natta ebbe l'idea, certamente sua e soltanto sua, di provare a polimerizzare il propilene con lo stesso catalizzatore. Ancora oggi si deve riconoscere che quella fu un'idea assolutamente sovversiva e rivoluzionaria. A quell'epoca, infatti, si potevano produrre polimeri dell'etilene ad alto peso molecolare operando ad altissime pressioni e con iniziatori costituiti da radicali liberi. Questo procedimento era già impiegato su scala industriale anche in Italia. Era inoltre ben noto che l'etilene non polimerizzava con catalizzatori di tipo cationico.

Al contrario, il propilene non polimerizzava con l'impiego di radicali liberi, mentre polimerizzava facilmente con catalizzatori di tipo cationico, fornendo polimeri a basso peso molecolare costituiti da prodotti oleosi aventi limitate applicazioni industriali (additivi per lubrificanti).

In sostanza tutte le conoscenze disponibili dimostravano che l'etilene e il propilene si comportavano in modo del tutto differente nelle reazioni di polimerizzazione.

## I primi risultati

L'11 marzo Paolo Chini, impiegando un catalizzatore costituito da alluminio trietile e tetracloruro di titanio in rapporto molare 10 a 1, ottenne un polimero del propilene di consistenza semisolida. Subito dopo questo primo risultato Giulio Natta e Piero Pino ritennero fosse conveniente dedicare più forze a questo filone di ricerca ed io interruppi altre attività che avevo in corso per dedicarmi completamente alle ricerche sui nuovi catalizzatori e sulla polimerizzazione del propilene. Collaboravano con me due neolaureati, Paolo Longi e Umberto Giannini, che facevano parte di un corso di specializzazione finanziato dalla Montecatini.

Dopo alcune settimane Paolo Chini si trasferì al Centro Ricerche della Montecatini di Ferrara con l'incarico di realizzare l'impianto pilota per la produzione di alluminio trietile. Nel frattempo era rientrato a Ferrara anche Roberto Magri, con l'incarico di studiare e sviluppare la polimerizzazione dell'etilene.

È ben noto che, per studiare la natura del polimero semisolido del propilene da noi ottenuto, fin dall'inizio abbiamo fatto ricorso a un metodo completamente diverso da quelli correntemente usati sino ad allora per la caratterizzazione dei polimeri. Per estrazione esaustiva, impiegando una serie di solventi bollenti e usando nell'ordine acetone, dietiletere e *n*-eptano isolammo frazioni pari a circa il 40-45% aventi consistenza oleosa o semisolida-gommosa che risultarono amorfe all'esame con i raggi X, e frazioni pari a circa il 20% del totale che si presentavano come un solido con temperatura di fusione intorno a 125-130 °C, debolmente cristallino all'esame con i raggi X.

Il residuo all'estrazione eptanica era costituito da un solido pulverulento con temperatura di fusione intorno a 170-175 °C, altamente cristallino all'esame con i raggi X.

Il peso molecolare delle varie frazioni cresceva sensibilmente nel passare dall'una all'altra, raggiungendo i valori più alti per il residuo all'estrazione.

Sono ancora oggi convinto che se non si fosse proceduto sin dall'inizio a questo frazionamento, basato su una tecnica a quel tempo del tutto inusuale nella chimica macromolecolare, non vi sarebbero stati o, quanto meno, non sarebbero stati raggiunti in breve tempo gli sviluppi successivi, sia nelle interpretazioni della struttura molecolare delle diverse frazioni, sia nelle indagini sui catalizzatori che hanno consentito di ottenere selettivamente la "parte buona", costituita dal residuo all'estrazione eptanica.

## Il primo brevetto

Il 6 giugno 1954 la Montecatini depositava una domanda di brevetto, inventore Giulio Natta, in cui si rivendicavano nuovi polimeri del propilene, in particolare quello ad alta cristallinità (residuo all'estrazione) e il procedimento per produrre tali polimeri.

A quel momento vi era ancora il dubbio che la cristallinità del polimero si manifestasse necessariamente con il crescere del peso molecolare e la stesura del brevetto risente un poco di questo dubbio. Dubbio che fu poi completamente superato nelle settimane successive dalle più approfondite ricerche sulla struttura del polimero condotte da Paolo Corradini (giovanissimo ma già brillante esperto di strutturistica) e dal fatto che un'elevata cristallinità fu riscontrata anche in frazioni di polimero a bassissimo peso molecolare, da noi preparate per depolimerizzazione termica del residuo dell'estrazione eptanica.

## I primi insuccessi e il loro superamento

Nel maggio-giugno 1954 si riscontrava però una mancanza di riproducibilità nelle prove di polimerizzazione del propilene e, per alcune settimane consecutive, ogni tentativo di polimerizzazione andò del tutto fallito.

Era in corso una prova di polimerizzazione in cui venivano impiegati tetracloruro di titanio e l'ultima quantità per noi disponibile di alluminio tripropile, più complicato da preparare rispetto all'alluminio trietile. Io e Paolo Longi - non vedendo alcun indizio di polimerizzazione - decidemmo, come ultimo tentativo possibile, di iniettare nell'autoclave un ulteriore quantitativo di tetracloruro di titanio.

Immediatamente un forte aumento di temperatura indicò che era in corso la polimerizzazione e, aprendo l'autoclave si trovò una grande quantità di polipropilene. Ciò ci fece pensare che era molto opportuno, per non dire necessario, preparare il catalizzatore in presenza del monomero e aumentare il rapporto tra tetracloruro di titanio e alluminio trietile. Così facendo, da quel momento ottenemmo sempre risultati positivi e riproducibili.

Adottando le stesse condizioni riuscimmo anche a ottenere alti polimeri del butene-1 e del pentene-1 contenenti frazioni ad alta cristallinità e polimeri cristallini dello stirolo e del butadiene (più precisamente polibutadiene 1,4 trans).

Con gli studi sistematici da noi condotti dopo il 1954 dimostrammo che quanto da noi trovato doveva essere attribuito al fatto che - per i catalizzatori preparati da alluminio trietile e tetracloruro di titanio - la massima attività corrisponde al rapporto Al/Ti uguale a 2,5 (molto più basso di quello da noi usato inizialmente) e che il catalizzatore perde rapidamente la sua attività con il trascorrere del tempo dalla sua preparazione.

## Il secondo brevetto

Il 27 luglio la Montecatini depositò una domanda di brevetto, inventori Giulio Natta, Piero Pino e Giorgio Mazzanti, in cui si rivendicava il processo basato sulla preparazione del catalizzatore in presenza del monomero e - come già fatto nel brevetto precedente - polimeri solidi cristallini del propilene, aggiungendo però che in tali polimeri "almeno per lunghi tratti della catena principale gli atomi di carbonio asimmetrici si trovavano con identica disposizione sterica". Si identificava così la cristallinità del polipropilene con una struttura stericamente ordinata in modo del tutto indipendente dal peso molecolare.

Si rivendicavano inoltre polimeri cristallini delle $\alpha$-olefine in generale e, in particolare il polibutene e il polistirolo cristallino.

In questo brevetto, grazie alle ricerche sulla struttura del polimero svolte da Paolo Corradini e alla determinazione delle proprietà meccaniche effettuate da Giovanni Crespi, si rivendicava anche l'impiego del polipropilene residuo all'estrazione eptanica in tre diversi settori applicativi: materie plastiche, fibre e film.

Nelle estensioni all'estero, di fatto in tutti i Paesi industrializzati, i primi due brevetti furono riuniti in un unico testo con priorità 6 giugno 1954 e inventori Giulio Natta, Piero Pino e Giorgio Mazzanti.

## La polimerizzazione stereospecifica

I risultati ottenuti nella polimerizzazione del propilene erano certamente di grande interesse scientifico, tanto è vero che, Giulio Natta nel salutarmi per un brevissimo periodo di vacanze nell'agosto 1954 mi disse che valeva la pena di sacrificare le nostre vacanze perché - sue testuali parole - "ricerche di questo tipo possono anche portare al Nobel".

Era però evidente che non si poteva pensare a una produzione industriale che avrebbe avuto una resa intorno al 30% rispetto al monomero trasformato e che avrebbe richiesto procedimenti molto complicati e ben difficilmente realizzabili su scala industriale per separare la frazione di polimero non desiderata, di cui poi, comunque, non si sarebbe saputo cosa fare.

In una domenica mattina di fine ottobre, rientrando da una conferenza, dissi a Piero Pino che volevo provare a usare, al posto del tetracloruro di titanio (liquido), un sale di titanio che fosse un solido cristallino e che in particolare volevo utilizzare il tricloruro di titanio, pensando che le molecole del monomero avrebbero potuto essere adsorbite tutte nello stesso modo sulla superficie ordinata del cristallo essendo così predisposte per dare origine a una macromolecola stericamente ordinata. Piero Pino mi disse di provare, anche se mi ricordò che non era affatto detto che impiegando il tricloruro al posto del tetracloruro si sarebbe ottenuto un catalizzatore di polimerizzazione.

La mattina dopo chiesi a Umberto Giannini di preparare e purificare per sublimazione il tricloruro di titanio che si presenta come una polvere solida cristallina di colore violaceo.

Impiegando il tricloruro di titanio, a partire dalla prima prova di polimerizzazione ci accorgemmo sin dal momento dell'apertura dell'autoclave che il polimero grezzo del propilene si presentava in modo diverso, come una massa solida, di consistenza pulverulenta. L'idea aveva funzionato!

Il residuo all'estrazione eptanica sin dalle prime prove era intorno al 90% e tale percentuale fu poi migliorata con alcune ottimizzazioni.

Ben presto capimmo che, a differenza di quanto ipotizzato inizialmente, la regolarità sterica veniva imposta dalla superficie cristallina

orientando nello stesso modo le unità monomeriche al momento del loro ingresso nella catena in accrescimento.
Applicando la stessa idea, ma in senso inverso, ossia preparando miscele catalitiche altamente disperse ottenemmo polipropileni quasi completamente amorfi.

## Il terzo e il quarto brevetto

La Montecatini depositava due domande di brevetto in data 3 e 16 dicembre 1954 aventi come inventori Giulio Natta, Piero Pino e Giorgio Mazzanti, in cui si rivendicavano i metodi per la "polimerizzazione stereospecifica" delle $\alpha$-olefine e, negli esempi veniva dimostrato che:

- catalizzatori ottenuti da alogenuri solidi cristallini di metalli di transizione come il tricloruro di titanio, il bicloruro di titanio o il tricloruro di vanadio fornivano altissime percentuali di polimero cristallino, in particolare di polipropilene isotattico (prima volta in cui venne impiegata questa parola in una domanda di brevetto);
- catalizzatori molto dispersi, ottenuti da alogenuri liquidi come il tetracoluro di titanio o l'ossitricloruro di vanadio fornivano invece altissime percentuali di polimero amorfo.

Si apriva così la via per la produzione industriale del polipropilene isotattico.
È importante ricordare che almeno sino alla fine degli anni Settanta - ossia per più di 25 anni dal deposito del brevetto - catalizzatori a base di tricloruro di titanio sono stati impiegati in tutti gli impianti per la produzione industriale del polipropilene isotattico. Anche i sistemi catalitici messi a punto in tempi molto più recenti sono basati sull'idea che per ottenere catene polimeriche stericamente ordinate è necessario che una superficie solida cristallina o una grossa molecola di un complesso metallo-organico impongano alle molecole di monomero una determinata predisposizione rispetto alla catena in accrescimento.
Con l'impiego di catalizzatori altamente dispersi riuscimmo a preparare copolimeri amorfi etilene-propilene esenti da frazioni cristalline, con composizione sufficientemente omogenea che hanno dato origine a nuove gomme sintetiche.

## La rivoluzione si estende ad altri campi

Abbiamo poi continuato per anni le ricerche sulla polimerizzazione delle $\alpha$-olefine, sulla loro copolimerizzazione con etilene, sulla struttura dei catalizzatori e sul meccanismo della polimerizzazione stereospecifica, dando così origine a decine di altri brevetti e a un gran numero di pubblicazioni scientifiche. Le ricerche guidate da Giulio Natta sono state estese anche ad altri campi e, tra questi, mi limito qui a ricordare le attività svolte da Lido Porri e dai suoi collaboratori. Sia perché sono state iniziate nella seconda metà del '54 (ossia ancora nel pieno della nostra rivoluzione nel campo delle $\alpha$-olefine), sia perché in breve tempo hanno conseguito risultati di grande importanza scientifica e di particolare significato dal punto di vista brevettuale. Infatti, Lido Porri ha sintetizzato i quattro isomeri possibili del polibutadiene e, quindi, anche il polibutadiene 1-2 sindiotattico, dimostrando così per la prima volta la possibilità dell' esistenza di questa struttura stereoregolare.

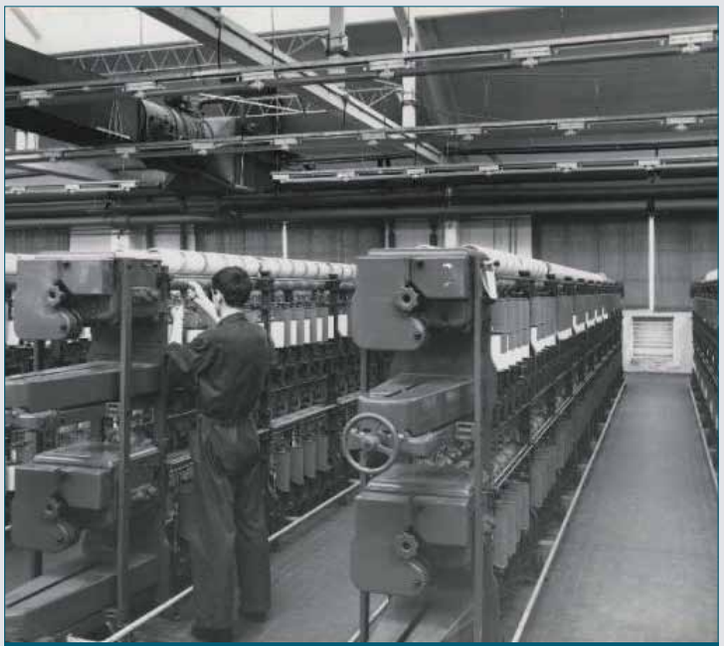
Piero Giustiniani

## Il finanziamento della rivoluzione e dei suoi sviluppi

Il finanziamento della fase rivoluzionaria e di tutte le altre ricerche svolte da Giulio Natta e dalla sua scuola nel campo delle polimerizzazioni stereospecifiche, così come di tutte le attività necessarie per arrivare alle produzioni industriali del polipropilene isotattico e delle gomme etilene-propilene, furono interamente sostenute dalla Montecatini SpA.
L'amministratore delegato Piero Giustiniani si assunse la piena responsabilità e il rischio insito in questa decisione.
Ancora più significativo dell'impegno finanziario è stata la grande mobilitazione di uomini e di strutture.
Nel 1954 lavoravano nell'Istituto diretto da Giulio Natta una quindicina di laureati della Montecatini, che nel giro di pochi anni divennero più di sessanta.
Il grande Centro Ricerche del Settore Petrolchimico esistente a Ferrara dal 1954 è stato quasi completamente dedicato allo sviluppo dei nuovi polimeri. Nei laboratori si svolgevano ricerche sistematiche allo scopo di individuare le condizioni ottimali per ciascuna reazione e, contemporaneamente, con l'impiego di numerosi ingegneri di processo, si procedeva alla realizzazione degli impianti pilota per la messa a punto dei processi per la produzione industriale:

- dell'alluminio trietile,
- del polietilene Ziegler,
- del polipropilene isotattico,
- degli elastomeri etilene-propilene.

Mi sembra doveroso ricordare che per un incidente avvenuto nel primo impianto pilota per la produzione di alluminio trietile vi furono purtroppo due vittime, il perito chimico Carella e l'operaio Spada e lo stesso Paolo Chini fu gravemente ferito. Fu poi necessario un grande impegno da parte dei dirigenti e dei ricercatori del Centro di Ferrara per superare l'inevitabile shock conseguente ad un incidente tanto tragico e impressionante.



Terni: Polymer, impianto finitura meraklon a filo continuo

Una pubblicità del moplen con Gino Bramieri

L'Istituto Ricerche Donegani di Novara fu incaricato di preparare gli alogenuri di metalli di transizione impiegati nei catalizzatori.

Il Centro Ricerche del Settore Resine di Castellanza collaborava all'individuazione dei campi di applicazione per il polipropilene isotattico come materia plastica (presentata poi sul mercato italiano con il marchio Moplen).

Il Centro Ricerche di Terni, che faceva parte dalla consociata Polymer, è stato totalmente impegnato per alcuni anni per mettere a punto i sistemi di produzione industriale e i campi di applicazione delle fibre e dei film (presentati sul mercato italiano con i marchi Meraklon e Moplefan).

A Ferrara è stata anche costruita una nuova grande struttura per studiare e definire i campi di applicazione delle nuove gomme etilene-propilene, installandovi tutti i macchinari impiegati nell'industria della gomma, inclusa la filiera necessaria per la produzione di pneumatici, anche se poi è risultato che le nuove gomme non erano adatte per questo tipo di impiego.

Il grande sviluppo applicativo per queste nuove gomme è avvenuto anche grazie a un accordo di joint research project stabilito con la B.F. Goodrich di Cleveland.

Nel Centro Ricerche del Settore Prodotti Industriali fu costituito un nuovo gruppo di ricerca sulla chimica dei perossidi, quando pareva che per vulcanizzare le nuove gomme etilene-propilene fosse necessario l'impiego di questo tipo di prodotti.

L'Ufficio Brevetti fu molto rinforzato per ottenere e per proteggere i diritti brevettuali estesi in quasi tutti i Paesi del mondo e per molti anni si impegnarono quasi a tempo pieno anche il numero uno ed il numero due dell'Ufficio (Giuseppe De Varda e Roberto Pirani).

Nei principali Paesi industriali non si esitò ad avvalersi di importanti studi legali specializzati in materia brevettuale. In alcuni Paesi le pratiche furono particolarmente lunghe e costose.

Ricordo, per avervi partecipato direttamente, i 17 anni di discussioni con il Patent Office di Washington.

Volutamente non ho incluso in questo elenco tutto il lavoro e tutti gli investimenti fatti per la progettazione e la costruzione degli impianti di produzione industriale.

Inevitabilmente, anche a distanza di così tanto tempo e in un contesto così mutato, mi domando se nel nostro Paese possa oggi esistere un'impresa capace di assumere tanto rischio e di dedicarvi poi tanto impegno e tante risorse.

## L'organizzazione rivoluzionaria e il sistema di comunicazioni

Nei 10 mesi della rivoluzione e per alcuni anni a seguire, l'organizzazione del nostro gruppo di ricerca era molto semplice, tanto da chiedermi se si possa parlare di organizzazione.

Tutte le mattine il professor Natta, arrivando in Istituto, passeggiava avanti e indietro per il corridoio chiedendomi: "Cosa risulta? Cosa risulta?". Piero Pino era molto presente in laboratorio, contribuendo con l'esperienza da lui maturata in diversi anni di ricerca come chimico organico.

Lui ed io avevamo anche frequenti incontri con Giulio Natta.

I rapporti con la Montecatini erano tenuti quasi esclusivamente in via diretta tra Giulio Natta e Piero Giustiniani con incontri settimanali e telefonate quasi giornaliere. Dalla Montecatini non ci fu mai richiesta la compilazione di progress reports o di qualsiasi altra comunicazione sul lavoro che stavamo facendo e, men che mai, su quello che avevamo in mente di fare.

Le uniche cose che dovevamo scrivere - e per questo ci si trovava molto spesso a casa del professor Natta in Via Mario Pagano - erano i testi delle domande di brevetto e delle comunicazioni da presentare alle riviste scientifiche o ai vari Convegni.
Questa libertà di azione era concessa soltanto a noi, ritenendo che fosse la condizione migliore per la ricerca esplorativa che dovevamo fare e, ovviamente, non era estesa ai Centri incaricati dello sviluppo industriale.
Anche per i rapporti con i Centri Ricerche della Montecatini che erano impegnati per lo sviluppo dei processi e dei prodotti, tutto si basava su frequenti incontri diretti.
Almeno due volte al mese Giulio Natta, Piero Pino ed io, insieme ai vertici del settore petrolchimico, ci recavamo a Ferrara per discutere le attività in corso.
Almeno una volta al mese ci recavamo al Centro Ricerche di Terni.

### *Il linguaggio della rivoluzione*

Sono entrati rapidamente nell'uso corrente del linguaggio chimico i termini nati con la rivoluzione:
- struttura isotattica;
- struttura sindiotattica;
- struttura atattica;
- macromolecole a stereoblocchi;
- polimerizzazioni stereospecifiche;
- polimerizzazione anionica coordinata.

Molti di questi termini, chiaramente derivati dal greco antico, si devono alla brillante influenza della moglie di Giulio Natta, signora Rosita che era una valente grecista.

## I rivoluzionari

Mi sembra interessante ricordare il tipo di formazione professionale dei principali partecipanti a quei 10 mesi di ricerche: Giulio Natta: ingegnere chimico; i suoi collaboratori (elencati in ordine alfabetico) nel campo della sintesi dei nuovi polimeri Paolo Chini, Umberto Giannini, Paolo Longi, Roberto Magri, Giorgio Mazzanti , Piero Pino, Lido Porri e, nel campo della caratterizzazione dei nuovi polimeri, Paolo Corradini, Giovanni Crespi, Ferdinando Danusso, Enrico Mantica e Giovanni Moraglio. Erano tutti chimici organici, chimico fisici o ingegneri chimici. Anche dall'esame dei lavori pubblicati in precedenza emerge che nessuno poteva essere considerato come un polymer chemist.
Va anche ricordato che lo stesso Karl Ziegler e i suoi più stretti collaboratori erano chimici organici.
Questa è, e vuole essere, solo una constatazione dalla quale non mi pare il caso di trarre troppo drastiche deduzioni.
Forse la nostra parziale "estraneità" alla chimica macromolecolare potrebbe essersi rivelata un paradossale vantaggio poiché ci condizionava meno nella scelta di nuovi campi da esplorare e di metodi di indagine non tradizionali per i polimeri.

## Il riconoscimento ufficiale

Nel 1963 il Premio Nobel per la Chimica fu assegnato congiuntamente a Karl Ziegler e a Giulio Natta, confermando così il valore e la consequenzialità delle ricerche svolte dalle due scuole.

## Gli sviluppi industriali

### *Tre anni dopo: la prima produzione industriale*

Alla fine del 1957, ossia dopo soli 3 anni dalle prime polimerizzazioni del propilene effettuate nei laboratori del Politecnico, grazie al coraggioso atto di fiducia e al conseguente enorme sforzo compiuti dalla Montecatini, iniziava nell'impianto XXIII di Ferrara la produzione semi-industriale (10.000 t/a) di polipropilene isotattico.
Un anno dopo quella delle gomme etilene-propilene.
Credo che ancora oggi, pur essendo disponibili strumenti di ricerca e sviluppo e di progettazione ben più avanzati, sarebbe molto difficile conseguire in così breve tempo lo stesso risultato. Anzi, le esperienze da me successivamente vissute mi inducono a pensare che sarebbe impossibile.

## Cinquantanove anni dopo nel mondo

### *Il polietilene e il polipropilene*

Le ricerche di Karl Ziegler e della sua scuola hanno portato alla produzione industriale di due nuove famiglie di polimeri dell'etilene, indicati come "high density" e "linear low density", che si sono autorevolmente affiancate al polimero già esistente sul mercato (low density).
Le ricerche di Giulio Natta e della sua scuola hanno portato alla produzione di una famiglia di polimeri costituita dal polipropilene isotattico e da polimeri "tailored" per determinati usi, ottenuti per introduzione di piccole quantità di co-monomeri (specialmente etilene) nella catena del polipropilene isotattico.
Le capacità produttive di polietilene nel mondo, la più diffusa delle materie plastiche, sono intorno a 80 milioni di t/a.
Quelle di polipropilene, la seconda materia plastica, sono intorno a 60 milioni di t/a.
I campi di applicazione dei polietileni e del polipropilene sono spesso complementari.
Sino all'attuale grande crisi economica, i consumi di polietilene crescevano proporzionalmente al PIL.
Quelli del polipropilene in modo più che proporzionale, indicando così che il polipropilene continuava a estendere la sua penetrazione in nuovi settori.
Si tratta ormai di prodotti "maturi" la cui produzione porta a margini economici limitati e quindi occorre:
- impiegare materie prime che abbiano il più basso costo possibile;
- utilizzare impianti con grandi capacità per sfruttare al massimo le economie di scala;

- essere presenti in molti Paesi per ridurre i costi di trasporto e, in particolare, essere vicini ai mercati in grande sviluppo.

Pur essendo classificabili come "maturi", trattandosi di prodotti "a comportamento" e non "a specifica" la loro commercializzazione deve essere affiancata da un'assistenza tecnica molto efficace.

Le produzioni di polietilene e di polipropilene sono essenziali nei centri petrolchimici basati sull'impiego di virgin nafta, per bilanciare le produzioni di olefine rispetto ai consumi degli impianti a valle.

Quanto sopra ricordato ha fatto sì che i grandi gruppi petrolchimici presenti nel settore delle poliolefine siano sempre produttori sia di polietilene sia di polipropilene e che ciascuno di loro abbia capacità produttive (polietilene + polipropilene) molto elevate, realizzate in grandi impianti, distribuiti in molti Paesi.

I due più grandi produttori, il gruppo Lyondell-Basell e il Gruppo Exxon-Mobil, hanno rispettivamente capacità dell'ordine di 13 milioni di t/a e di 10 milioni di t/a, distribuite in una quindicina di Paesi, in 5 continenti.

Tra i primi dieci produttori del mondo figurano altri gruppi multinazionali (nessuno italiano), tra cui Sinopec, Sabic, Dow, Total, Infos, Petrochina, Borealis, Formosa ciascuno con produzioni tra 5 e 8 milioni t/a, distribuite in molti Paesi del mondo.

In particolare, a partire dalla seconda metà degli anni Ottanta, i principali produttori di poliolefine hanno realizzato grandi impianti nei Paesi produttori dove si rendevano disponibili quantità crescenti di gas associati, ricchi di etano e di propano, che hanno rappresentato, tutt'ora rappresentano e continueranno a rappresentare la materia prima di gran lunga più conveniente per la produzione dei due monomeri: etilene e propilene.

Tuttavia, i grandi produttori non hanno per questo abbandonato le loro produzioni nei Paesi industrialmente più avanzati, come quelli europei, anche se basate sull'uso di virgin nafta.

In generale si può dire che nei Paesi tecnologicamente avanzati i grandi gruppi producono i tipi di polimeri più sofisticati ottenuti con diverse campagne di produzione che, tra l'altro, richiedono personale più specializzato.

Gli stessi gruppi mantengono nei Paesi avanzati un'intensa attività di ricerca per il continuo miglioramento dei processi di produzione e per la messa a punto di quei nuovi tipi di polimeri che proprio i mercati tecnologicamente più avanzati via via richiedono.

Le produzioni basate su gas associati sono invece orientate verso i tipi di polimeri già ben definiti e di così largo impiego da poter essere assimilati a commodities.

È questa la via per poter sostenere i costi delle produzioni di poliolefine da virgin nafta mediandoli con quelli da gas associati di gran lunga più bassi e conseguire una distribuzione ottimale per la produzione, per la ricerca e sviluppo e per il marketing.

È prevedibile che, già nel medio termine, le produzioni di poliolefine basate unicamente sui cracking della virgin nafta, potranno difficilmente sopravvivere.

### *Gomme etilene-propilene*

Queste gomme rappresentano per volume di produzione (intorno a 1,2 milioni di t/a) la seconda gomma sintetica, dopo la SBR. Trovano largo impiego in molti settori, soprattutto per la loro particolare resistenza all'invecchiamento.

### *Polibutene-1-isotattico*

Solo una ventina di anni fa si è trovato che per le sue proprietà fisiche e meccaniche il polibutene può essere impiegato con ottimi risultati nel campo delle tubazioni per l'edilizia. La sua produzione è tuttora piuttosto limitata (50.000 t/a).

## Cinquantanove anni dopo in Italia

### *La struttura produttiva*

Attualmente, nel nostro Paese, per il principale produttore di polietilene si può rilevare che:

- i suoi impianti sono solo in Europa, dove ha complessivamente una capacità produttiva di polietilene intorno a 1,5 milioni t/a, di cui in Italia 1,1 milioni t/a che scenderanno a poco più di 900.000 t/a con la chiusura già annunciata dell'impianto di Priolo;
- gli impianti di produzione, salvo quello di Brindisi, sono vecchi e di piccole dimensioni;
- tutti gli impianti sono basati su cracking di virgin nafta;
- non ha alcuna produzione basata su gas associati;
- non produce polipropilene, mentre vende il propilene monomero a Lyondell-Basell che produce il polimero.

Il principale produttore di polipropilene è il gruppo Lyondell-Basell multinazionale, presente in tutto il mondo, (di cui ho già parlato al punto precedente). In Italia, dopo la chiusura dell'impianto di Terni, la capacità produttiva è intorno a 700.000 t/a, con stabilimenti a Brindisi e a Ferrara.

Risalta con evidenza come la situazione in Italia sia molto diversa da quella esistente negli altri Paesi.

Una ricostruzione dettagliata delle cause che hanno portato a questa peculiarità sarebbe troppo lunga e al di fuori dello scopo di questa comunicazione.

Vorrei soltanto ricordare che nel 1989 e nel 1990 Montedison "scaricava" alla mano pubblica la sua parte di chimica meno interessante e meno remunerativa, trattenendo per sé i settori più avanzati: il polipropilene, la chimica del fluoro e la farmaceutica, ovviamente non senza accompagnare una così brillante operazione con la ben nota "tangente Enichem". Altrettanto ovviamente, quando venne il momento di vendere anche i gioielli di famiglia il passaggio di proprietà avvenne verso Gruppi multinazionali stranieri e non verso la chimica pubblica rappresentata dall'Enichem (Gruppo Eni). Il che nel caso del polipropilene avrebbe consentito di ripristinare la continuità nella filiera monomero/polimero e di conseguire i vantaggi derivanti da una stessa organizzazione di produzione e di vendita

| Cambi di proprietà degli impianti di polipropilene in Italia | |
|---|---|
| **Anno** | **Passaggio** |
| 1983 | Da Montedison a Himont (J.V. 50/50 tra Montedison e Hercules) |
| 1989 | Da Himont a Montedison |
| 1995 | Da Montedison a Montell (J.V. 50/50 tra Montedison e Shell) |
| 1997 | Da Montell a Shell, *Montedison esce così definitivamente e completamente dal polipropilene* |
| 2000 | Da Shell a Basell (J.V. 50/50 tra Shell e Basf) |
| 2005 | Shell e Basf cedono Basell al Gruppo Axess |
| 2007 | Costituzione del Gruppo Lyondell-Basell |

per le due poliolefine. Dal 1983 a oggi molti sono stati i passaggi di mano che ha dovuto sopportare la produzione del polipropilene in Italia come risulta dalla Tabella. Tuttora ci si può chiedere perché nel 1997 per la produzione del polipropilene in Italia non si sia cercato di perseguire la soluzione più logica dal punto di vista industriale, ossia il suo ricongiungimento con il resto della petrolchimica italiana. In anni più recenti, anche per rimediare alle incongruenze esistenti nel campo delle poliolefine e per partecipare ai vantaggi insiti nell'impiego di gas associati, si è cercato, ma sempre senza successo, di far confluire la petrolchimica italiana in joint venture con partner costituiti da Società di Paesi produttori o da Società ben radicate in Paesi produttori.

A me pare che tuttora sia questa la strada da perseguire, anche se il trascorrere del tempo e l'usurarsi delle situazioni la rendono via via più difficile da praticare.

## Le attività di ricerca e sviluppo industriale condotte nel centro Giulio Natta di Ferrara

Nonostante i frequenti cambi di proprietà, la struttura industriale del polipropilene in Italia è rimasta sostanzialmente quella del 1983 con i dovuti sviluppi, ampliamenti e nuove iniziative soprattutto per i nuovi copolimeri "Catalloy" a Ferrara, l'impianto "Spherizone" a Brindisi e i nuovi impianti di produzione dei catalizzatori per poliolefine a Ferrara, ma con l'amara vicenda dello stabilimento di Terni che è stato chiuso nell'estate 2011.

Soprattutto il Centro Ricerche di Ferrara, intitolato a Giulio Natta, ha continuato in tutto questo periodo a svolgere il suo ruolo di eccellenza internazionale nello sviluppo delle poliolefine e dei catalizzatori per poliolefine, conseguendo importanti risultati riconosciuti ed apprezzati a livello mondiale.

I più importanti successi del Centro Ricerche "Giulio Natta" degli ultimi trent'anni si possono sintetizzare così:

- *Spheripol* nuovo processo per produzione di polipropilene;
- nuovi catalizzatori Ziegler-Natta porosi;
- *Catalloy* nuovo processo e nuovi prodotti (copolimeri);
- *Spherilene* nuovo processo per produzione di polietileni;
- *Spherizone* nuovo processo per produzione di polipropilene;
- nuovo processo in soluzione per produzione di polibutene;
- nuovi catalizzatori per produzione polietilene in "gas phase".

I nuovi processi per la produzione di polipropilene e polietilene oltre ad essere utilizzati negli impianti del Gruppo LyondellBasell sono stati licenziati in tutto il mondo. Ad oggi con le tecnologie messe a punto nel Centro Ricerche di Ferrara operano più di 130 impianti per la produzione di poliolefine.

Inoltre i catalizzatori per poliolefine sviluppati e prodotti a Ferrara vengono venduti in tutto il mondo e nel caso del polipropilene coprono più del 40% della capacità produttiva mondiale.

Penso che ricordare questi successi ottenuti dai ricercatori italiani nel Centro Giulio Natta di Ferrara sia un modo appropriato per commemorare il cinquantenario dell'assegnazione del Nobel a Giulio Natta, scienziato che ha sempre mostrato un grande interesse per gli sviluppi industriali delle sue ricerche.

ABSTRACT

***March-December 1954: the Ten Months of Poly-α-Olefines Revolution***

In 1954 Giulio Natta and his collaborators succeeded, in only ten months, in obtaining new, high molecular weight, linear head-to-tail polymers from propylene and other α-olefins. They attributed the crystallinity encountered in certain fractions to a sterically regular structure (isotactic), which was at the time new and unexpected. They also discovered catalytic systems to obtain, selectively, either isotactic or atactic polymers. A mere three years later, following an enormous investment of financial and human resources, Montecatini began production of isotactic polypropylene (10,000 tons per annum). Isotactic polypropylene is now the second most common plastic produced in the world (60 million tons per annum).