

Lo sviluppo commerciale del Polipropilene (PP) costituisce un caso unico nella storia dei materiali polimerici, di crescita industriale di un nuovo prodotto, prima penalizzata e frenata da gravi difficoltà tecnologiche, poi dinamicamente sospinta verso sempre nuove frontiere, una volta capite e superate le problematiche tecnologiche stesse.

### Le attraenti prospettive e il grande entusiasmo scaturiti dalla scoperta del PP nel 1954

Nella seconda metà degli anni '50, in tutto il mondo industriale e in Italia con la Montecatini per prima, si scatenò un enorme interesse per le possibilità di sviluppo industriale di questo nuovo prodotto. Alla base di tale interesse stavano le attraenti, agevoli condizioni operative impiantistiche in termini di temperature e pressioni, il potenziale del PP in termini di struttura e proprietà fisico-meccaniche. [Fig. 1']

Risorse imponenti per l'epoca furono dedicate al progetto "Industrializzazione del Polipropilene" in tutto il mondo. La Montecatini primeggiò e grazie a uno sforzo tecnologico-impiantistico eccezionale, già nel 1957 divenne operativo a Ferrara il primo impianto industriale del mondo dedicato alla produzione del PP.

### Le pesanti limitazioni conoscitive e tecnologiche e il loro impatto negativo sulla realtà industriale

Purtroppo, subito si affacciarono delle inattese, gravissime difficoltà che penalizzarono gravemente la produzione industriale fino a renderla pressoché inutilizzabile commercialmente. Due erano i fattori limitanti:

1. Il processo produttivo era troppo complesso, delicato e di difficile conduzione specie in relazione alla ancor troppo scarsa conoscenza del nuovo sistema catalitico.
2. La qualità e la gamma di tipi di prodotto erano così povere e limitate da precludere ogni dignitoso e interessante ingresso in settori del mercato premianti commercialmente. In sostanza un disastro industriale [Fig. 1']. La causa fondamentale d'un tale insuccesso, cui non si riusciva a porre rimedio nonostante gli sforzi profusi da parte di tutte le maggiori società petrolchimiche del mondo, non venne subito capita. Ci vollero anni di sforzi e tentativi in tante direzioni prima di capire che la causa vera, profonda era solo una: la carenza di conoscenze del sistema catalitico, delle correlazioni struttura-proprietà dello stesso, la conseguente incapacità

Paolo Galli

## L'innovazione tecnologica e lo sviluppo industriale del polipropilene

### Technological innovation and the industrial development of polypropylene

The commercial development of Polypropylene (PP) constitutes a unique case in the history of polymeric materials, of the industrial growth of a new product, at first penalised and hindered by serious technological difficulties, then dynamically thrust towards new frontiers once these problems were overcome.

### The attractive prospective and the great enthusiasm generated with the discovery of PP in 1954

In the second half of the 1950s, throughout the industrial world and in Italy with Montecatini as the first, there was suddenly an enormous interest for the developmental possibilities of this new product. At the basis of this interest were the attractive, flexible manufacturing operating conditions in terms of temperatures and pressures and PP's potential in terms of structure and physical-mechanical properties. [Fig. 1']

At the time, great resources were dedicated to the project of "Polypropylene Industrialisation" throughout the entire world. Montecatini excelled, and thanks to an exceptional technological-manufacturing effort, the world's first industrial factory dedicated to the production of PP commenced operation in Ferrara as early as 1957.

1.

Le brillanti promesse e il primo impatto con la realtà industriale della scoperta del Polipropilene  
The discovery of Polypropylene: brilliant promises and the first impact with the industrial reality

### Historic survey and critical analysis of polypropylene technology development in the years 1950-2000.

YEARS	FACTORS / SITUATION	IMPACT / RESULTS
1950-1959 The "discovery" years	The highest expectations and enthusiasm for a bright future	Promises: new materials; new properties; permitting vital industrial technology; low cost materials
1960-1969 The first 10 "year" years	The hard reality: the unexpected technology issues; the unsatisfactory subject properties and general of property balance	Disappoint: rigid, non-elastic, non-robust promises; slow and difficult technology manufacturing; poor quality of polymer property development expansion. Disappointing market growth

### The major limitations of knowledge and technology and their negative impacts on the industrial reality

Unfortunately, there were immediately some unexpected and extremely serious difficulties which gravely penalised industrial production, rendering it practically useless on a commercial level. There were two limiting factors:

1. The production process was too complex, delicate and difficult to carry out, especially in relation to the still limited knowledge regarding the new catalytic system.
2. The quality and the range of types of products were so poor and limited as to preclude any dignified and interesting insertion into commercially lucrative sectors of the market. It was basically an industrial disaster [Fig. 1']. The fundamental cause of such a failure, which, despite the profuse efforts of all of the world's major petrol-chemical companies, was incorrigible, remained a mystery for some time. Only after years of effort and after attempting many various directions it was understood that the true and fundamental cause was just a lack of knowledge of the catalytic system, of its structural-property correlations and the consequential inability to

di gestirlo industrialmente.

Il catalizzatore faceva ciò che voleva, come e quando voleva, in termini di resa catalitica, selettività e ancora più morfologia del prodotto generata, rendendo la gestione dell'impianto impossibile a causa soprattutto dei troppi vincoli operativi, spesso in reciproco conflitto. Il prodotto, difficilmente ottenuto, era scadente e inaccettabile come qualità. La reazione del mercato è stata veramente disastrosa. Per recuperare tale situazione senza uscita occorreva quindi capire a fondo il catalizzatore e imparare a gestirlo verso l'ottenimento di proprietà che oltre a consentire l'agevole e affidabile marcia di un impianto in continuo, portasse anche alla produzione di prodotti di più elevata qualità e interesse per il mercato.

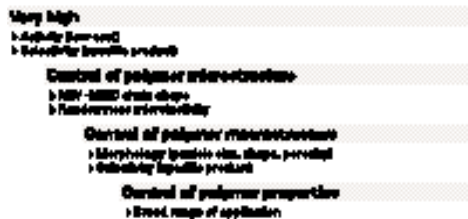
### La reazione tecnologica

Per superare un tale frustrante stato di crisi con la seconda metà degli anni '60 e l'inizio degli anni '70 si attivarono presso diverse industrie progetti di ricerca tesi alla comprensione e al miglioramento del sistema catalitico, del processo e dei prodotti. Lo sforzo più sistematico e profondo fu attuato in Italia nei laboratori universitari che collaboravano

2.  
Il modello del  
"catalizzatore ideale"  
The model of  
the "ideal catalyst"

**THE ULTIMATE TARGET**

**THE IDEAL CATALYST MODEL**



manage it on an industrial level. The catalyst seemed to do whatever it wanted, whenever it wanted, in terms of catalytic rendering, selectivity and above all, in the morphology of the product generated, rendering the system's management impossible due to the excess of operative conditions, which were often in reciprocal conflict. The product, which was not easily obtained, was of a poor and unacceptable quality. The market's reaction was truly disastrous. To make up for this dead-end situation it was therefore necessary to thoroughly understand the catalyst and to learn to manage it correctly in order to obtain the properties which, in addition to allowing for the factory's flexible, reliable and continual functioning, would also allow for the production of the highest quality products and of market interest.

**The technological reaction**

In order to overcome such a frustrating state of crisis, with the second half of the 1960s and the beginning of the 1970s, various industries initiated projects aimed at understanding and improving the catalytic system, the process and the products.

3.  
La nuova dimensione  
nella catalisi eterogenea  
The new dimension  
in heterogenic catalysis

**THE NEW DIMENSION  
IN HETEROGENEOUS CATALYSIS**



**THE SCIENTIFIC AND  
TECHNOLOGICAL IMPACT  
OF  
THE COMPLETE  
UNDERSTANDING  
AND CONTROL  
OF  
THE CATALYST - POLYMER  
GROWTH MECHANISM**

con la Montecatini / Montedison e presso i centri della Montedison stessa, in particolare a Ferrara. Lo sforzo mirava a un traguardo ambizioso: capire il catalizzatore in termini di struttura al punto di deciderne le proprietà e la possibilità di pilotarne attività catalitica, stereospecificità, morfologia del prodotto, proprietà finali e vasta gamma di prodotti per il commercio. Il target di un tale programma ambizioso si chiamò: "Identificazione del catalizzatore IDEALE". Un catalizzatore che avesse al contempo tutte le predette proprietà e le fornisse in maniera appropriata e gestibile sull'impianto industriale. [Fig. 2'] Una volta definito il target, il programma di rimonta tecnologica fu dinamicamente messo in atto e realizzato. La scoperta del supporto " \_ " MgCl<sub>2</sub> avvenuta a Ferrara nel 1968 aprì la strada a una drammatica crescita dell'attività catalitica in termini di polimero generato, oggi tuttora in atto, giungendo a incrementi di diversi ordini di grandezza rispetto a quella di catalizzatori di prima generazione. La scoperta di tutta una famiglia di specifici elettrolitici consentì di migliorare la stereospecificità del catalizzatore portando l'indice di isotatticità

4.  
L'approccio alla "tecnologia  
granulo reattore"  
The approach towards  
"reactor granule" technology

**THE REACTOR GRANULE TECHNOLOGY  
SCIENTIFIC APPROACH**

- > Understanding of the catalyst / polymer reaction
- > Total management of polymer granule shape growth, dimension, composition
- > Achievement of a new dimension in heterogeneous catalysis
- > Total control of internal and external polymer morphology
- > Control of both dimensions and locations of the different composition and phases

The most systematic and profound efforts were carried out in Italy, in the university laboratories, which collaborated with Montecatini / Montedison, as well as in Montedison's own centres, particularly in Ferrara. The efforts aimed for an ambitious goal: to understand the catalyst in terms of structure in order to decide upon the properties and the possibilities of piloting catalytic activity, stereospecificity, product morphology, final properties and a wide range of commercial products. The target of such an ambitious program was called "Identification of the IDEAL catalyst". A catalyst having all of the aforementioned properties, capable of providing them in an appropriate and manageable way within the industrial system. [Fig. 2'] Once the target was defined, the program of technological revamping was dynamically carried out and realised. The discovery of the " \_ " MgCl<sub>2</sub> support made in Ferrara in 1968 paved the way to a dramatic growth in catalytic activity in terms of polymer generated, still present today, in increments of various sizes with respect to the first generation catalysts. The discovery of an entire family of specific elec-

5.  
I targets originali e l'impatto  
del "catalizzatore ideale"  
The original targets and the  
impact of the "ideal catalyst"



del PP a valori superiori al 99,9%. Ma il fattore che ha esercitato l'impatto più rilevante sulla gestione degli impianti, la vita industriale e il successo commerciale del PP è stato la comprensione del meccanismo di crescita del granulo-polimero catalizzatore. La comprensione e il dominio dei principi che regolano la crescita del polimero sul catalizzatore e la conseguente capacità di controllare e pilotare il fenomeno di genesi del polimero nel "granulo reattore" hanno costituito la base di una vera rivoluzione tecnologica. Si è trattato dell'apertura di una nuova frontiera nella catalisi eterogenea, della scoperta di una nuova dimensione nella catalisi in generale. [Fig. 3'] L'impatto principale di una tale acquisizione scientifica è stata la possibilità di concepire e realizzare industrialmente la tecnologia del "granulo reattore". [Fig. 4']

**L'impatto industriale delle nuove tecnologie**

Tale nuova, rivoluzionaria acquisizione tecnologica, parte fondamentale nel difficile e ambizioso processo di creazione del "catalizzatore ideale", è stata la principale base e il punto di partenza per il rilancio

6.

Le ragioni tecnologiche e l'impatto sul mercato del successo PP nei "ricchi" anni '80 e '90  
 Technological explanations and the impact on the market of PP's success in the "rich" years of the 1980s and 1990s

**Historic survey and critical analysis of polyolefin technology development in the years 1960-2000. III**

YEARS	FACTORS & SITUATIONS	IMPACT / RESULTS
<b>1960-1980</b> The following explosive 20 "rich" years	The catalytic catalysts ruling, management and full "virtuosity" exploitation	Near freedom in the development of revolutionary technologies, product properties and application. Market dynamics growth
<b>1980-1990</b> The new "poories" in these years	Near freedom emerging catalytic high capacities for a conventional polymer property expansion and the satisfaction of new market needs	Profound: new catalyst families; new properties and materials; low cost; environmental friendly technologies and materials

tron donators allowed for the improvement of the catalyst's stereospecificity, elevating the PP's isotactic index to values exceeding 99.9%. However, the factor having the greatest impact upon the management of the industrial systems, the industrial vitality and the commercial success of PP was the comprehension of the growth mechanism of the polymer granule catalyst. The comprehension and the domain of the principles which regulate the growth of the polymer to the catalyst and the consequential capacity to control and pilot the phenomenon of polymer genesis in the "granule reactor" formed the basis of a true technological revolution. This comprised the opening of a new frontier in heterogenic catalysis and the discovery of a new dimension in catalysis in general. [Fig.3'] The principal impact of this scientific discovery was the possibility to conceive and industrially realise "reactor granule" technology. [Fig.4']

**Industrial impact of the new technologies**

This new, revolutionary technological discovery, a fundamental part in the difficult and ambitious process of creation of the "ideal catalyst", was the

e la creazione delle nuove rivoluzionarie tecnologie di produzione del PP che hanno cambiato la storia dello stesso prodotto. La rivoluzionaria acquisizione del "catalizzatore ideale" ha avuto un impatto determinante sulla genesi del nuovo modo di concepire sia i processi produttivi, sia i polimeri, i nuovi tipi di materiali, la loro qualità di base, i nuovi settori applicativi disponibili per il mercato e la sua dinamica e continua espansione. La chiave fondamentale di tutto il nuovo corso è stata l'assoluta, unica, senza precedenti versatilità tecnologica che è stato possibile concepire e realizzare grazie alla totale eliminazione di ogni preesistente, penalizzante vincolo operativo, di processo e di limitazione nel concepimento e realizzazione di nuovi tipi di prodotti. [Fig. 5'] L'industria è così, quasi sorprendentemente passata dallo stadio di prostrazione e sfiducia degli anni '60 e '70 all'esplosiva, positiva e creativa nuova era di processi e prodotti iniziata negli anni '80, e che si è andata sviluppando con quella sempre maggiore aggressività tecnologica e produttiva che l'ha portata a un boom commerciale, tuttora in dinamicissimo sviluppo che non ha eguali nella storia dei materiali polimerici. [Fig. 6']

**TAB.1.**

Le proprietà fondamentali dei catalizzatori di IV generazione  
 The fundamental properties of fourth generation catalysts

**General performances of different electron-donor classes**

Cat.	1 I.D.	2 E.D.	3 Yield	X.I.	mmmm	Mw/Mn	H <sub>2</sub> response
A	Phthalate	Silane	70-40	96-99	94-99	6.5-8	medium/low
B	Diether	Absent	130-100	96-98	95-97	5-5.5	excellent
B	Diether	Silane	100-70	98-99	97-99	4.5-5	excellent/high
C	Succinate	Silane	70-40	96-99	95-99	10-15	medium/low

I.D. = Internal Donor  
 E.D.= External Donor  
 The range are mainly function of the structure of I.D. and E.D. employed.  
 Bulk polymerisation at 70°C for 2h, [AlEt<sub>3</sub>] = 2.5 mM, Al/E.D.= 20 molar, [H<sub>2</sub>] = as needed to obtain an intrinsic viscosity of 2 dl/g

primary basis and starting point for the launching and creation of new revolutionary technologies in the production of PP, changing the product's history. The revolutionary acquisition of the "ideal catalyst" had a significant impact on the genesis of the new conception of productive processes, polymers, new types of materials, their basic qualities, new applicative sectors available on the market and its dynamic and continual expansion. The fundamental key of this entirely new path was the absolute, unique and unprecedented technological versatility which was possible to conceive and realise thanks to the total elimination of all pre-existing, penalising conditions of operation, process and limitation in the conception and realisation of new products. [Fig. 5'] Thus, the industry took a surprising turn from the stages of prostration and mistrust of the 1960s and 1970s to the explosive, positive and creative new era of processes and products beginning in the 1980s and continuing to develop with ever greater technological and productive aggressiveness, bringing about a commercial boom, still dynamically underway, which has known no equals in the history of

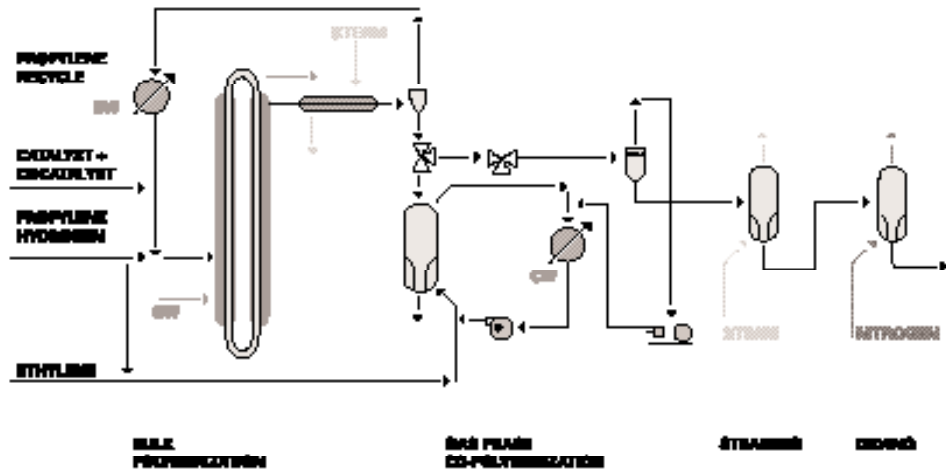
Le realizzazioni tecnologiche di maggior spicco ed impatto tecnologico-commerciale sono state la creazione di catalizzatori di IV generazione, le cui prestazioni sono riassunte nella Tabella 1'. Con tali prestazioni sono stati concepiti e realizzati processi assolutamente innovativi e rivoluzionari caratterizzati da bassi costi di costruzione e gestione, minimo o nullo impatto ambientale, grande versatilità in termini di capacità di generare sempre nuovi prodotti. Primo tra tutti sia storicamente (1983) sia come prestazioni, tipi di prodotti e diffusione nel mondo con ben oltre 100 impianti realizzati e funzionanti nel mondo è il processo Spheripol oggi della società Basell Polyolefins. [Fig.7']

**Lo sviluppo del mercato e il grande successo commerciale del PP**

Il processo Spheripol, che da solo copre oltre il 50% della capacità produttiva del PP nel mondo e i vari processi concorrenti, hanno portato e stanno ulteriormente dinamicamente spingendo a una crescita veramente esplosiva del mercato, la cui ascesa dagli anni '80 in poi ha visto incrementi spesso uguali o superiori al 10% per anno, livelli cui si sta ancora

7.  
Il più noto e diffuso processo di IV generazione  
The best known and most diffuse process of the fourth generation

TCM / Diester / MgCl<sub>2</sub> + AEM / SLM  
TCM / Diester / MgCl<sub>2</sub> + AEM  
Hybrid TCM / gas process 4th Gen. Col.

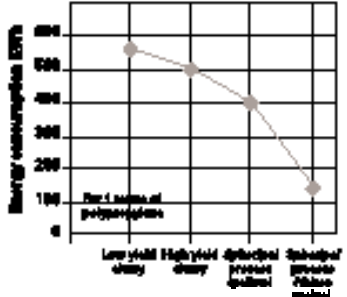


polymeric materials. [Fig. 6']  
The most significant technological innovation having the greatest technological-commercial impact was due to the creation of the fourth generation of catalysts, whose performance is summarized in Table 1'.  
With this performance, completely innovative and revolutionary processes were conceived and realized, characterised by low construction and management costs, minimal or no environmental impact and great versatility in terms of the capacity to continually generate new products. First among all,

mantenendo specie nelle aree del mondo in più dinamico sviluppo, raggiungendo un record di consumi/anno che ha già superato i 33 milioni di tonnellate! Tale successo commerciale, basato sull'unicità del favorevole bilancio costi/prestazioni del PP, ha consentito al PP il raggiungimento di traguardi, segnati da tassi di sviluppo annuo, superiori a quelli di qualsiasi altro materiale di largo consumo generato dall'uomo nell'ultimo secolo!  
1. La riduzione dei costi: i vantaggi economici apportati dalle nuove tecnologie, rispetto ai primi processi di solo pochi decenni fa, sono veramente

8.9.  
Riduzione dei costi d'investimento e di produzione per le diverse generazioni di processi del tempo fino alla IV generazione  
Reduction of investment and production costs for the various generation of processes over time, up to the fourth generation

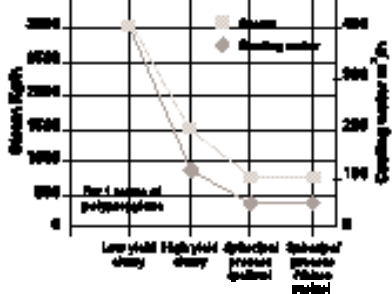
	IV GENERATION	III GENERATION	II GENERATION	I GENERATION
<b>Polymerization</b>	10	10	10	10
<b>Propylene process</b>	10	10	10	10
Residual Catalyst Recovery	10	10	10	10
Depositing Agent Recovery	10	10	10	10
Substrate Recovery	10	10	10	10
Polymer / Solvent Separation	10	10	10	10
Drying	10	10	10	10
Extrusion	10	10	10	10
Storage	10	10	10	10
<b>Total Comparative Investment Cost</b>	<b>100</b>	<b>20</b>	<b>60</b>	<b>60</b>



both historically (1983) as well as in terms of performance, types of products and worldwide diffusion, with well over 100 factories established and functioning throughout the world, is the Spheripol process, today belonging to the Basell Polyolefins company. [Fig.7']

**The development of the market and PP's great commercial success**

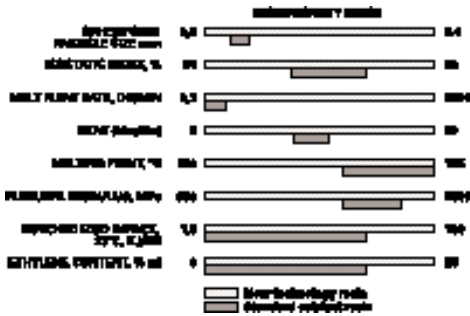
The Spheripol process, alone covering over 50% of the world's productive capacity of PP, and the other various competitive processes have brought about and continue to dynamically sustain a truly explosive market growth, whose rise since the 1980s has grown in annual increments of 10% or more. These levels are still maintained today, especially in the parts of the world in phases of dynamic development, reaching a record annual consumption which has already exceeded 33 million tons! Such commercial success, based on PP's uniquely favourable balance between costs and performance, has allowed the product to reach goals marked by annual development rates exceeding those of any other material of mass consumption generated by man in the last century!



impressionanti e parlano da soli:  
2. La nuova versatilità di processo e la creazione di nuove proprietà del prodotto. La figura 10 fornisce una chiara visione della drammatica espansione delle proprietà che ha comportato l'adozione di un processo di nuova generazione come la tecnologia Spheripol rispetto a un processo della generazione immediatamente precedente degli anni '70 e inizio '80. [Fig.10']  
Tale nuova versatilità si è tradotta nella crescita di tutte le proprietà chiave del prodotto in modo da consentire la massima valorizzazione applicativa

10.

La versatilità del processo Spheripol rispetto ai processi di precedente generazione  
The versatility of Spheripol process with respect to the process of previous generation



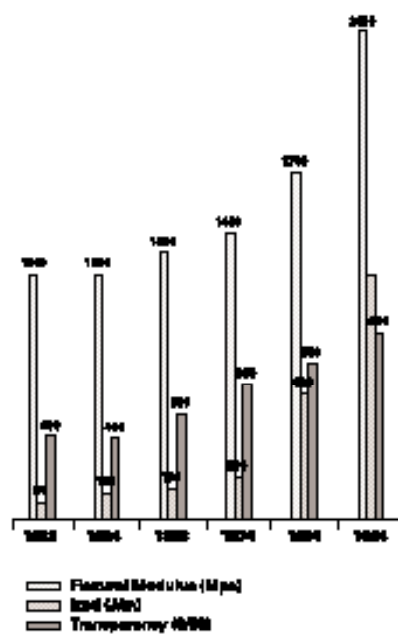
1. The reduction of costs: the economical advantages brought about by new technologies with respect to the first processes of only a few decades ago, are truly amazing and speak for themselves:  
2. New versatility of process and creation of new properties of the product. Figure 10 provides a clear vision of the dramatic expansion of the properties which has brought about the adoption of a new process such as the Spheripol technology with respect to the process of the preceding generation of the 1970s and the beginning of the 1980s. [Fig.10']

Such new versatility has translated into the growth of all of the product's key properties in such a way as to allow the maximum commercial applicative development. [Fig. 11']

Such growth has allowed PP to enter into virtually every large-volume applicative sector of plastic materials, successfully competing with each of the other materials, even in their specific sectors, with both technical as well as economical advantages. Such uniqueness, tied to the various economical and environmental aspects in favour of PP as with no other polymeric material, creates the basis of the new revolutionary development of the commercial-

11.

La crescita negli anni delle proprietà chiave del polipropilene  
The growth over the years of polypropylene's key properties



commerciale. [Fig.11']

Tale crescita di proprietà ha consentito al PP di entrare virtualmente in ogni settore applicativo delle materie plastiche di largo volume, competendo con successo con ciascuno degli altri materiali, anche nel loro specifico settore, con vantaggi sia tecnici, sia economici. Tale unicità, legata ai vari aspetti economici e ambientali favorevoli al PP come a nessun altro materiale polimerico sta alla base del nuovo rivoluzionario sviluppo del potenziale tecnologico-applicativo-commerciale del PP e del dinamico evolversi del suo corso sul mercato

technological-applicative potential of PP and of the dynamic evolution of its continual course on the market towards new goals.

With its extensive and unparalleled set of properties, polypropylene has now been introduced for every application and market, becoming increasingly strong competition to every other type of material.

Reflecting upon the difficult beginnings of this potentially rich technology, we must conclude that rarely have the efforts of researchers and technologists, such as those who have dedicated themselves to the scientific and technological improvement of the new process, had such a strong and significant impact in the commercial success of an industrial product.

verso sempre nuovi traguardi. Oggi, grazie al suo ricco e ineguagliabile set di proprietà, il polipropilene è entrato con autorità in ogni settore applicativo e tipo di mercato, competendo, con crescente successo, con ogni altro tipo di materiale

Ripensando alla difficile partenza di questa potenzialmente così ricca tecnologia, dobbiamo concludere che poche volte lo sforzo dei ricercatori e dei tecnologi che si sono dedicati al miglioramento scientifico e tecnologico del nuovo processo, ha avuto un impatto così forte ed è stato così determinante per il successo commerciale di un prodotto industriale.