

Strand Palace Hotel STRAND, LONDON, W.C.2

TELEPHONE: TEMPLE BAR 8080 TELEGRAMS: LUXURY LONDON, W.C.2



9-10-63

Cartella
Shell

Egregio Professor:

Una breva nota per avvisarla che mi trovo a Londra
in punto di partenza per l'Europa continentale. Non sono
certo quando arriverò a Milano; credo forse verso il 16 Ottobre

Cercherò di chiamarla con telefono quando mi troverò lì.

I dieci giorni che ho passato nel Inghilterra sono
state fredde, senza sole, ed umide. Spero che l'Italia sarà
più benevola.

Mi ricorda a sua moglie, molti saluti
cordiale.

Sinceramente

Aldo DelBenedictis

Sender's name and address:

G. DeBenedictis
1901 Grove St.
Berkeley 4, Calif

AN AIR LETTER SHOULD NOT CONTAIN ANY
ENCLOSURE; IF IT DOES IT WILL BE SURCHARGED
OR SENT BY ORDINARY MAIL.

The 'APSLEY' Air Letter

A John Dickinson Product

Form approved by Postmaster General No.—71995/12

← Second fold here →

↑ First fold here ↓



Egregio Prof. Giulio Natta
Istituto di Chimica Industri
del Politecnico
Piazza Leonardo da Vinci 3
Milan, Italy

"MONTECATINI"

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

AMMINISTRATORE DELEGATO

G/bg

Caro Natta
Milano, 24 dicembre 1960

(Ades)
Caro Natta,

grazie per la Sua

del 19 dicembre.

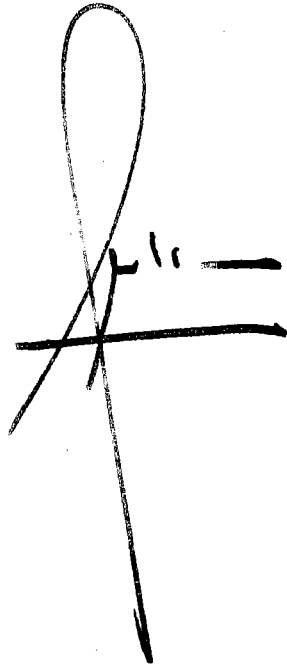
Attendo di conoscere le Sue ulteriori considerazioni sul brevetto australiano della Shell.

A presto e cordiali

saluti.

*affare
amb. de Paul
M. Natta*

Preg.mo Signor
PROF. GIULIO NATTA
MILANO.



*Van Stron
Castella Shell*

Sept. 6, 1960

our ref. 819/1v

Dr. G. C. A. Schuit,
Koninklijke/Shell-Laboratorium
Badhuisweg 3
Amsterdam-N. (Olanda)

Dear Doctor Schuit,

As you may remember, last year you kindly sent to me the products I had required to Dr. De Benedictis of the Shell Development Co., New York.

Now I would very much appreciate receiving a 500-gram sample of cycloheptatriene.

Thanking you in advance, I send you my best regards.

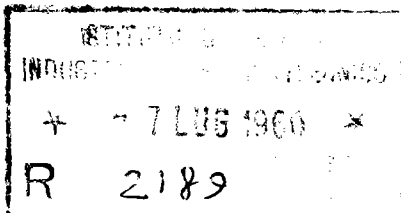
Very sincerely yours,

Prof. G. Natta

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Brevetti e Documentazione Tecnica



Data, 6 Luglio 1960

PROMEMORIA

Carlo Shell

per il Signor Prof. NATTA - Politecnico
e p.c. " Dr. PIRANI - Dotec

Oggetto: J.V. Rotterdam - Brevetti Shell in licenza a
Rotterdamse -

Facendo seguito ai precedenti invii, alleghiamo alla presente i testi delle traduzioni dei brevetti belgi:

- 1) N° 584.725 (17/11/59 - 19/11/58)
- 2) N° 585.048 (26/11/59 - 28/11/58) - Ticci come d

Con questi due, ultimi brevetti concessi riguardanti il contratto Shell - Rotterdamse, sale a 35 (trentacinque) il numero dei testi che Le sono stati inviati.

Riguardano il contratto altre 42 (quarantadue) domande di brevetti olandesi che, essendo ancora allo stato di domanda, non risultano disponibili, ma che comunque provvederemo ad inviarLe non appena verranno pubblicate.

Cogliamo frattanto l'occasione per ringraziarLa della Sua lettera e relativi allegati del 3 Maggio.

Con i migliori saluti.

SERVIZIO BREVETTI

All.

Polini

2099

Castello
Shell

3/5/1960

Spett. Società Montecatini
Direzione Ufficio Brevetti
S. e. S.

Abbiamo esaminato i brevetti SHELL in licenza a
Bottarosso, inviatici con lettere BREV del 5, 6 ed 8 aprile.

Di ciascuno di questi brevetti abbiamo preparato un
piccolo riassunto che Vi inviamo allegato alla presente.

A nostro avviso l'unico di questi brevetti che possa
presentare un certo interesse, è il brevetto belga 559.999.
In realtà, anche per questo brevetto si possono trovare pre-
babilmente alcune anticipazioni, particolarmente nel brevetto
Riegler dell'Agosto 1954.

Desidereremo conoscere la Vostra opinione in proposi-
te per poi procedere, eventualmente, ad una ripetizione degli
esempi più significativi di questo brevetto SHELL.

Con i migliori saluti.

(PROF. G. NATTA)

All. 1 riassunto

/cc

**Riassunto dei brevetti Shell in licenza a Rotterdamse
inviatici con lettere RRV del 5, 6 ed 8 Aprile**

Brevetto belga N. 552.992 - Polimerizzazione di etilene, propilene (2 esempi) e butadiene (1 esempio), mediante il predetto di reazione tra potassio e sodio metallici con $AlCl_3$, e, successivamente, con $TiCl_4$. Il potassio e il sodio, sotto forma di fine dispersione in mezzi idrocarburici, vengono fatti reagire in atmosfera di etilene (che viene in parte consumato nella reazione) e, sotto energia ^{scintillazione} ~~ionizzante~~, con cloruro di alluminio in polvere, generalmente in rapporto $K/Al \approx 1$. Il predetto di reazione è un solido, insolubile in idrocarburi e per reazione con $TiCl_4$ (in rapporto Al/Ti sempre inferiore al valore di 2) fornisce un catalizzatore che a 60° ed a pressione atmosferica è capace di polimerizzare etilene, propilene e butadiene. Negli esempi si può rilevare che:

- 1) il potassio è più attivo del sodio e della lega sodio-potassio;
- 2) la presenza di quantità addizionali (oltre a quelle che si formano per reazione tra potassio e $AlCl_3$) di cloruri di sodio e potassio aumentano la resa in polimero;
- 3) le migliori rese in polimero si ottengono quando i tre reagenti, necessari per la formazione del catalizzatore, vengono impiegati nei seguenti rapporti : $K/Al/Ti = 1/1/0.5$;
- 4) le rese in polimero ed in particolare quelle in polipropilene risultano molto basse;
- 5) Il polipropilene ottenuto contiene un massimo (circa 5) di frazione insolubile in eptano (non è detto chiaramente se sia bollente oppure no) pari al 63%. Questa frazione inizia a ramollire a 120° e diventa liquida a 180° .
- 6) Sulla struttura del polibutadiene non vengono dati schiarimenti.

Brevetto belga N. 543.856 - (sole rivendicazioni)

Depurazione di polimeri dai catalizzatori impiegati, di tipo Ziegler, per trattamento con soluzioni eterose di $AlCl_3$. Il composto ed i composti che si formano per reazione dell' $AlCl_3$ con il catalizzatore contenuto nel polimero, vengono poi alleggeriti per estrazione con alcoli.

Brevetto belga 549.803 (testo originale in francese)

Procedimento per trasformare i polietilene, ottenuti con il processo Ziegler, in polveri molto suddivise aventi alta densità apparente (0,25-0,35) e basso tenore di umidità (5%). Si impiegano particolari apparecchiature in opportune condizioni di temperatura e di pressione.

Brevetto belga 549.804 -

La resa in polietilene, impiegando come catalizzatore il prodotto di reazione tra $Al(C_2H_5)_2Cl$ oppure $Al(1-C_4H_9)_3$ e $TiCl_4$, viene aumentata se la polimerizzazione viene effettuata in presenza di polietilene ben disperso nel mezzo. L'aumento di resa è in certi casi (es. 2) molto rilevante (50%). Questo aumento di resa può essere ottenuto anche impiegando altri catalizzatori di tipo Ziegler.

Brevetto belga 577.561

Regolazione del peso molecolare di polietilene ottenuto con $Al(C_2H_5)_2Cl$ e $TiCl_4$, mediante impiego in piccole quantità (generalmente da 0,02 a 1% in peso) di composti contenenti almeno un idrogeno attivo, come ad es. idrocarburi acilici, alcoli e mercaptani. Dalle tabelle risulta che la viscosità intrinseca decresce quasi linearmente con l'aumentare della quantità in peso di acilene presente nell'etilene. Con metano la diminuzione di viscosità intrinseca segue leggi più complesse, mentre con

L'aggiunta di dodecilmercaptano si ha un aumento di peso molecolare. Per quanto riguarda le rese di polimero si deve osservare che mentre la presenza di acetilene in ogni caso riduce la quantità di polimero ottenuta, usando metanolo, in alcune delle esperienze indicate nelle tabelle, si sono avute rese eguali e addirittura più alte (esempio 4, prova seconda della tabella) che nelle esperienze condotte in assenza di metanolo.

Brevetto belga 559.639

Purificazione di polimeri dai residui di catalizzatori tipo Ziegler in essi contenuti per trattamento con composti "chelanti", ossia sostanze capaci di formare, con i metalli contenuti nel catalizzatore, dei complessi solubili e pertanto facilmente estraibili con solventi. In particolare il polimero viene trattato in sospensioni acquose ed alcoliche (in presenza e/o di tensioattivi) con acido nitrico e tartarico (circa 0,2% in peso sul polimero da purificare) e quindi si eleva il pH della sospensione almeno sino ad 8. Usando etancloramina si ottiene contemporaneamente l'azione chelante ed alcalinizzante.

Brevetto belga 559.727

Polimerizzazioni di etilene con catalizzatori di tipo Ziegler, in presenza di "basi di Lewis". Se le basi sono ad esempio aldeidi (ossia sostanze che reagiscono in modo irreversibile con i composti metallorganici costituenti il catalizzatore) il peso molecolare del polietilene aumenta ^{con} l'aumentare della quantità di base impiegata. Se invece si impiegano ammine, piridina ed eteri (ossia sostanze che possono soltanto complessarsi con il catalizzatore) il peso molecolare decresce con l'aumentare della quantità di base impiegata.

Brevetto belga 548.742

Depurazione di polietilene Ziegler, per trattamento con soluzioni acquose di sostanze tensioattive, e più precisamente, di condensati di ossido di stilene con ettilfenole (OPC) oppure ettileresole (OCC). Prima di tale trattamento il polimero viene lavato con alcoli in presenza o no di acidi minerali, onde allontanare una buona parte del catalizzatore e del colore giallo-bruno. Il valore delle ceneri, che a questo punto è generalmente di 0,8-0,2%, dopo il trattamento con la soluzione acquosa di sostanza tensioattiva, diminuisce sino a 0,1-0,05%. Inoltre il polimero non presenta più, dopo il suddetto trattamento, un'azione corrosiva nei confronti ^{delle parti} delle apparecchiature metalliche di stampaggio. Ulteriori miglioramenti nel colore si possono avere facendo seguire al trattamento con la sostanza tensioattiva, un lavaggio con soluzione ^{acquosa di} ammoniacale e di stearato sodico. In questo modo però, generalmente, si ha un certo aumento del contenuto di ceneri.

Brevetto belga 552.211

Depurazione di polietilene Ziegler mediante dissoluzione ad alta temperatura (100-200°) del polimero in solvente idrocarburico e filtrazione della soluzione. Per raffreddamento della soluzione si separa un polietilene avente un contenuto di ceneri oscillante tra 0,9 e 0,1%. Generalmente le prime frazioni del filtrato hanno un tenore maggiore, mentre le ultime un tenore minore di ceneri. Per decupporre ed insolubilizzare efficientemente il catalizzatore, nella soluzione del polimero viene aggiunto dell'idrossido di calcio ed una sostanza ausiliaria di filtrazione, indicata come Ryflow.

Brevetto belga 554.394

Aggiunta di antiossidanti a polietileni Ziegler. Vengono usati, generalmente nelle quantità delle 0,1-0,5% in peso sul polimero, esteri alchilici e arilici dell'acido fenferoso. La presenza di questi antiossidanti durante le operazioni di stampaggio e pressofusione permette di mantenere praticamente inalterata la viscosità intrinseca e di ridurre sensibilmente l'ingiallimento dei polietileni. Anche le proprietà meccaniche dei polimeri stampati in presenza di questi aril ed alchilfosfiti, risultano notevolmente migliorate.

Brevetto belga 562.899

Sintesi di alluminio triisobutile secondo il noto procedimento di H.Ziegler, ossia da Alluminio metallico, idrogeno ed isobutene. La novità del brevetto consiste nel fatto che la indesiderabile formazione di isobutano, che in certe condizioni risulta assai rilevante, può essere ridotta a quantità trascurabili se all'alluminio metallico viene aggiunta una piccola quantità di iodio.

Brevetto belga 562.900

Preparazione di alluminio alchil sesquicloruro, secondo il noto procedimento, da alluminio ed alogenure alchiliche. La novità del brevetto consiste nel fatto che tale reazione viene effettuata in presenza di una certa quantità di alluminio alchile e di iodio e bromo. Sia l'alluminio alchile che l'alogeno dovrebbero servire a produrre una superficie particolarmente attivata della polvere di alluminio.

Brevetto belga 566.976

Ottenimento di catalizzatori tipo Ziegler particolarmente attivi, facendo avvenire la reazione, ad es. di $Al(C_2H_5)_2Cl$ con $TiCl_4$, in mezzi idrocarburici ad elevata viscosità. In questo modo il prodotto solido di reazione rimane ben disperso ed altamente suddiviso anche dopo molte ore ed a ~~alte~~ temperature ^{superiori a 40°} di impiego ~~nella polimerizzazione della stessa~~. Con la medesima quantità di catalizzatore si realizza così una ^{maggior} velocità di polimerizzazione ed una ^{migliore} resa in polimero. Anzi, invece usare solventi idrocarburici ad elevata viscosità (la quale deve essere di almeno 30 centistokes alla temperatura di impiego) si possono impiegare idrocarburi alifatici, come ad es. ottano ed isottano, ai quali siano state aggiunte delle sostanze addensanti e poptizzanti. I primi sono generalmente polimeri ad elevate peso molecolare (1% circa in peso sull'idrocarburo impiegato), come ad es. polietilene e poliisobutilene, mentre i secondi sono alcoolati di metalli mono e polivalenti, come ad es. l'alluminio tri-ottanoato (circa 1,5-2 % sull'idrocarburo impiegato).

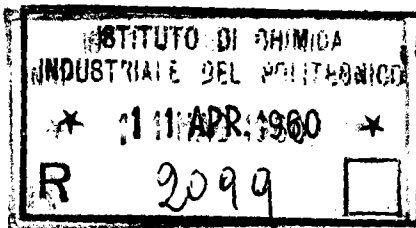
MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Brevetti e Documentazione Tecnica

SG/am

PROMEMORIA



Data, 8 aprile 1960

B/3

per il Signor Prof. Natta - Politecnico
" " " Ing. Ballabio - SEID
copia " Dr. Pirani

Oggetto: J.V. Rotterdam - Brevetti Shell in licenza
a Rotterdamse

Facendo seguito ai precedenti invii del 5
e del 6 aprile 1960, alleghiamo alla presente una
copia originale in lingua francese del brevetto belga
della Bataafsche Petroleum Maatschapij:

1. N. 559.999 (12/8/57 - 13/8/56)

Anche questo brevetto fa parte dell'elenco trasmessoVi
dal Sig. Ing. Orsoni.

Con i migliori saluti.

SERVIZIO BREVETTI

All.

Messina

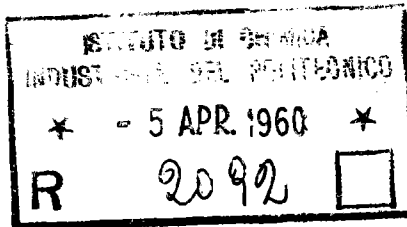
MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Brevetti e Documentazione Tecnica

SG/ga

PROMEMORIA



Data 5 Aprile 1960

B/3

per il Signor Prof. GIULIO NATTA Politecnico di MILANO

Ing. BALLABIO SEID - Sede

Oggetto: J.V. Rotterdam - Brevetti Shell in licenza a Rotterdamse -

Vi trasmettiamo, allegati alla presente, un primo gruppo di brevetti belgi della Shell, di cui all'elenco trasmessoVi dallo Ing. Orsoni, brevetti che qui sotto elenchiamo:

- N. 543.856 - (22/12/55 - 24/12/54) - Solo traduzione dal fiammingo delle rivendicazioni.
- N. 549.803 - (25/7/56 - 27/7/55) - Testo originale in francese.
- N. 549.804 - (25/7/56 - 27/7/55) - Traduzione completa dal fiammingo.
- N. 557.561 - (16/5/57 - 18/5/56) - Traduzione completa dal fiammingo.
- N. 559.630 - (29/7/57 - 30/7/56) - Traduzione completa dal fiammingo.
- N. 559.727 - (31/7/57 - 2/8/56) - Traduzione completa dal fiammingo.

Coi migliori saluti.

MONTECATINI

[Handwritten signature]
[Handwritten initials]
[Handwritten name]

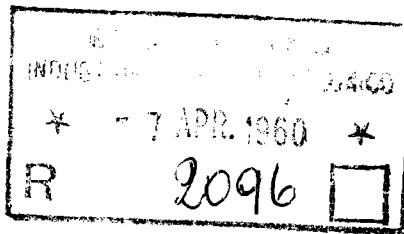
MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Brevetti e Documentazione Tecnica

SG/am

PROMEMORIA



Data, 6 aprile 1960

B/3

per il Signor Prof. Natta
" " " Ing. Ballabio - SEID
copia " Dr. Pirani

Oggetto: J.V. Rotterdam - Brevetti Shell in licenza
a Rotterdamse

Facendo seguito al precedente invio del 5/4/1960, alleghiamo alla presente un ulteriore gruppo di traduzioni dal fiammingo di brevetti belgi intestati alla Petrochemicals Ltd. Anche questi brevetti, che qui sotto enumeriamo, fanno parte dell'elenco trasmessoVi dal Sig. Ing. Orsoni.

- | | |
|---------------|-----------------------|
| 1. N. 548.742 | (18/ 6/56 - 20/ 6/55) |
| 2. N. 552.213 | (30/10/56 - 1/11/55) |
| 3. N. 554.304 | (19/ 1/57 - 20/ 1/56) |
| 4. N. 562.899 | (3/12/57 - 5/12/56) |
| 5. N. 562.900 | (3/12/57 - 5/12/56) |
| 6. N. 564.976 | (20/ 2/58 - 22/ 2/57) |

6

Con i migliori saluti.

SERVIZIO BREVETTI

All.

Conf. Shell

January 27th 1960

attention of
Shell Development
Emeryville, California
A. E. Smith
J. C. Mitchell

Dear Sirs,

According to your request of the following reprint:
"Conformation of Linear Chains and their mode of Packing in the
Crystal State" J. Polymer Sci. 39, 29 (1959), we are sorry to inform
you that we run short of copies and therefore we are sending
the only available copy to Mr. R. J. Reynolds, hoping you will
manage to borrow it from him.

Best regards,

(Secretary to Prof. G. Natta)

Comp. Shell

23 Dicembre 1959

Dr. A. De Benedictis,
Shell Development Co.
Emeryville, California (U.S.A.)

/lv

Caro Dottore,

La ringrazio infinitamente per la cortese sollecitudine con cui ha inoltrato la mia richiesta di campioni di cicloeptatriene e di biciclo(2,2,1)-eptadiene.

Il Dr. G. C. A. Schuit della Koninklijke/Shell Laboratorium di Amsterdam mi ha già inviato tali campioni.

Ringraziandola ancora, Le invio molti cordiali saluti ed auguri.

Giulio Natta