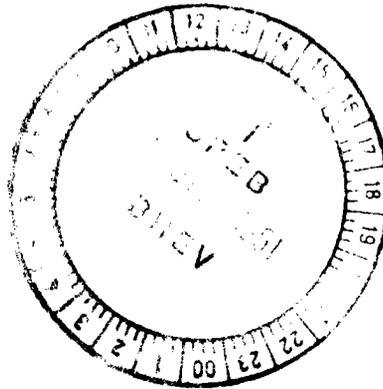




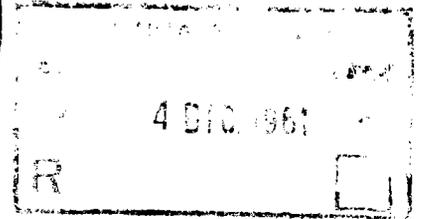
# AVISUN CORPORATION

1345 CHESTNUT STREET, PHILADELPHIA 7, PA. LOCUST 8-5520

*Am*



November 28, 1961



Montecatini BREV  
Largo G. Donegani, 1-2  
Milano, Italy

Gentlemen:

Re: U. S. Patent No. 2,993,028

Thank you for your letter of November 20, 1961 calling our attention to Patent No. 2,993,028. We noticed this patent when it issued and studied it with interest at that time.

We presently market a polymer blend, including polyolefins, having properties apparently somewhat similar to the blends described in your patent. Our blend does not use polyisobutene within the meaning or scope of your claims; and hence it was unnecessary for us to contact you in this matter. We are, however, interested in products of this type and would be glad to discuss or otherwise communicate with you as to the future of such products and what you would consider to be a reasonable consideration as stated in your letter.

We have followed with interest the news releases concerning Novamont's plant at Neal, West Virginia. A U. S. patent directed to a commercial process for preparing blends of polyolefins which may be of interest to you for use at this plant will soon issue to us. We will be pleased to call this to your attention when it issues (within two months), or to discuss it with you prior to issuance if you desire.

We look forward to hearing from you on the above matter.

Very truly yours,

*George L. Church*  
\_\_\_\_\_  
GEORGE L. CHURCH  
Associate Attorney

GLC:dms

*Carbetta  
Avisun*

22.2.1966

no.rif.N.79/r1

Chiar.mo Prof. Piero Pino, Direttore  
dell'Istituto di Chimica Organica Industriale  
dell'Università di

P I S A - Via Risorgimento 35

Caro Pino,

Oggetto : Avisun - Causa per la parziale invalidazione del brevetto  
base sul polipropilene in Svizzera

La ringrazio della Sua lettera del 14.2.

Avevo chiesto informazioni anche a Stirnemann, il quale  
mi ha scritto la lettera di cui Le allego copia, e che ho  
già trasmesso a Pirani.

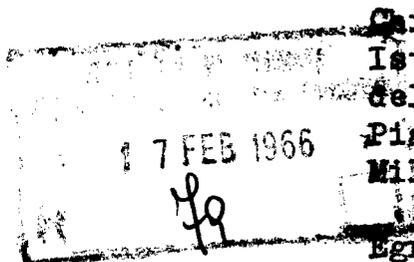
Molti cordiali saluti ed auguri.

Giulio Natta

All/

Pisa, 14 Febbraio 1966

O.I./gf



Caiar.mo Prof. Giulio Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
del Politecnico  
Piazza Leonardo da Vinci, 32  
Milano

Egr. Dott. Roberto Pirani  
Servizi Brevetti  
Società Montecatini  
Largo G. Donegani, 1-2  
Milano

Oggetto: Avisun - Causa per la parziale invalidazione del ns.  
brevetto base sul polipropilene in Svizzera.

Con riferimento alla lettera dell'Ufficio Brevetti  
del 4.2.1966, Vi invio alcuni commenti sui nominativi propo-  
sti quali esperti dall'Ufficio Brevetti Svizzero.

Hopff : dovrebbe avere qualche nozione sulle polime-  
rizzazioni stereospecifiche ma concordo che,  
se possibile, debba essere escluso per i mo-  
tivi indicati nella lettera dell'Ufficio Bre-  
vetti;

S.Fallab : negli ultimi anni si è occupato di composti  
di coordinazione e della loro reattività;  
non mi consta però che si sia occupato di po-  
limerizzazioni. Fra i nominativi proposti è  
però l'unico che forse potrebbe capire qual-  
che cosa sulle reazioni di dismutazione degli  
alluminiodicloromonoalchili;

**H. Schmid** : è un chimico organico del gruppo di Karrer e Viscontini il quale però, oltre ad occuparsi di composti naturali, si è occupato anche di composti organici contenenti isotopi radioattivi e di meccanismi di reazione. Per quanto risulti scientificamente molto attivo negli ultimi anni, è assai meno noto di Viscontini e di Dreiding. Non mi consta che si sia mai occupato di polimeri;

**M. Viscontini** : è un chimico organico del gruppo di Karrer che va per la maggiore. Si occupa in prevalenza di sostanze naturali ma non mi consta che abbia lavorato nel campo degli alti polimeri. Credo che il Prof. Quilico ed il Prof. Canonica lo conoscano abbastanza bene;

**A. S. Dreiding** : è un chimico organico che si occupa attivamente di stereochimica e assieme a Viscontini è uno degli elementi migliori dell'Università di Zurigo. Lo conosco personalmente sebbene in modo superficiale ed ho l'impressione che sia una persona onesta; mi meraviglio pertanto che abbia accettato di far da perito in un argomento di cui, a quanto mi risulta, non dovrebbe avere una notevole competenza;

**C. H. Eugster** : è anch'egli un chimico organico del gruppo di Karrer che appare, negli ultimi anni, assai

meno attivo di Viscontini e di Schmid. Oltre che di sostanze naturali si è occupato anche di vari problemi di chimica organica preparativa ma non di polimeri, almeno per quanto mi consta;

H. Labhart: è un chimico teorico che si è occupato negli ultimi tempi di spettri ultravioletti di composti organici e della loro interpretazione teorica. Risulterebbe inoltre che, almeno per un certo periodo, era in relazione con la C.I.B.A.

In conclusione, scartando Hopff, la competenza dei periti proposti, in fatto di polimerizzazione stereospecifica mi sembra praticamente nulla. Forse il minor danno sarebbe che fra i periti rimanessero Fallab e Dreiding. Se è possibile proporre altri nominativi si potrebbe tentare di proporre D. Arigo ni ovvero O. Jeger del Politecnico di Zurigo che, pur non essendo esperti nel campo dei polimeri, sono persone con cui siamo in ottime relazioni.

Con i migliori saluti

IL DIRETTORE DELL'ISTITUTO

(Prof. Riero Bino)

*R. Bino*

URGENTE

16.2.1966

Egr. Dr. R. Pirani  
Servizio Brevetti  
S e d e

Oggetto : Avisun - Causa per la parziale invalidazione del brevetto  
base sul polipropilene in Svizzera.

---

Egregio Dottore,

per incarico del Prof. Natta, che è partito  
oggi per Roma, Le invio la fotocopia della risposta del Dr. Stir-  
nemann con le informazioni sui nominativi per la vertenza in  
Svizzera.

I migliori saluti.

R. Lamma

All/

# MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Anonima - Capitale versato L. 257 miliardi

Sede in Milano Largo Guido Donegani 1-2

DIREZIONE CENTRALE  
DEGLI AFFARI GENERALI E BREVETTUALI  
SERVIZI BREVETTI

Egr.  
Prof. G. NATTA  
Istituto di Chimica Industriale  
Politecnico di

M I L A N O  
Piazza L. da Vinci, 32

Egr.  
Prof. P. PINO  
Ist. di Chimica Organica Industriale  
Via Risorgimento, 35  
P I S A

MILANO, 4.2.1966

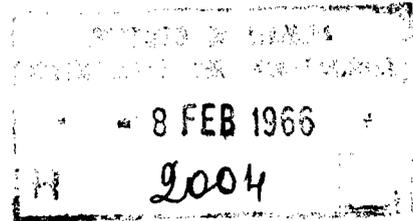
Si prega indirizzare a: } Montecatini BREV  
Please reply to: } Largo G. Donegani, 1-2  
} Milano, Italy  
Phone: 6333 MILANO  
Cables: GABBROBREV MILANO  
Telex: 31-415 GABBRO-BREV

Vs. rif.:

Na. rif. RP/ga

Your ref.:

Our ref.:



Oggetto: Avisun -Causa per la parziale invalidazione del ns.  
brevetto base sul polipropilene in Svizzera -

Come forse ricorderà, è in atto in Svizzera una causa di Avisun perché il ns. brevetto sia ridotto, soprattutto escludendo esplicitamente l'uso di dialogenuri di alluminio alchile come componenti di catalizzatori atti a dare polimeri solidi del propilene.

Dopo vari scambi di documenti si è giunti alla decisione del tribunale di Basilea di nominare degli esperti:

Il tribunale ha suggerito i seguenti nomi:

Hopff, del Politecnico di Zurigo  
Fallab, dell'Università di Basilea  
Schmid, Viscontini, Dreiding, H.C. Eugster, Labhart, tutti della Università di Zurigo.

Sia noi che la controparte dovremo proporre dei quesiti agli esperti scelti. Prima però possiamo presentare eventuali obiezioni contro i nomi proposti.

Noi abbiamo intenzione di fare obiezione al nome di Hopff, che anche per esperienza del ns. Avvocato Svizzero si è rivelato poco serio.

Le saremmo grati, nel caso Le fossero noti i nomi suelencati, di farci sapere la Sua opinione sui medesimi.

La ringraziamo in anticipo e Le porgiamo i migliori saluti.

MONTECATINI

MONTECATINI

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI",  
MILANO

B2  
Data 10.11.1965

PROMEMORIA

per: il Dr. R. PIRANI - BREV - S E D E

- p.c. : Prof. Natta ←  
Prof. Mazzanti  
Ing. De Varda  
Prof. Pino  
Prof. Valvassori  
Prof. Giuffré  
Ing. Carloni

Carbella  
Avisum

10 NOV. 1965

Egregio Dottore,

a completamento delle nostre ricerche sul caso Avisum-Olanda, Le invio una breve relazione avente lo scopo di dimostrare che le conclusioni tratte da Avisum nell'Affidavit di Jezl e Price del 28 agosto 1964 a proposito del trattamento del catalizzatore Avisum con piridina, sono errate.

Con i migliori saluti.

Paolo Longi  
Paolo LONGI

CASO AVISUN - OLANDA

Viene dimostrato che le conclusioni riportate nell'Affidavit di J.L.Jezl e J.A.Price del 26 agosto 1964 a proposito della prova di trattamento del catalizzatore Avisun con piridina (par.6 del suddetto Affidavit), sono errate.

E' stato infatti constatato che sia il monoclortrietossisilano che il diclorodietossisilano <sup>subiscono</sup> possono subire, in presenza di piridina e nelle condizioni adottate da Avisun nel suddetto Affidavit, una reazione di disproporzione con formazione di tetraetossisilano. Pertanto la dimostrazione dell'esistenza di quest'ultimo composto, nel prodotto di reazione tra la miscela  $Al(C_2H_5)Cl_2 + Si(OC_2H_5)_4$  (Si/Al=0,33) e la piridina, non prova affatto il "ricupero", come asserisce Avisun, del tetraetossisilano da uno o più presunti complessi.

1) Prodotti impiegati

Per quanto riguarda il dicloruro di alluminio etile, il cloruro di alluminio dietile, il dicloruro di etossialuminio, il monocloruro di etiletossialuminio, l'ortosilicato di etile, il trietossiclorosilano, il dietossidiclorosilano, il n-eptano e l'azoto, si vedano le precedenti relazioni sul caso Avisun-Olanda del 22/3/65, 31/8/65, 30/9/65. Come piridina è stato impiegato il prodotto "RP" Erba, previamente trattato con sodio metallico e quindi distillato in atmosfera di azoto.

2) Reazione della piridina con miscele contenenti  $Si(OC_2H_5)_2Cl_2$ ,



Le tre seguenti miscele:

- a) miscela contenente, in  $cm^3$  40 di n-eptano, mmoli 5,38  $Al(C_2H_5)Cl_2$   
mmoli 1,79  $Si(OC_2H_5)_4$  (Al/Si=3);

b) miscela contenente, in  $\text{cm}^3$  40 di n-eptano, mmoli 0,89  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ,  
mmoli 0,89  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , mmoli 0,89  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ , mmoli 2,68  
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  e mmoli 1,79  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  (Al/Si=3);

c) miscela contenente, in  $\text{cm}^3$  40 di n-eptano, mmoli 1,79  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ,  
mmoli 3,59  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  e mmoli 1,79  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  (Al/Si=3);

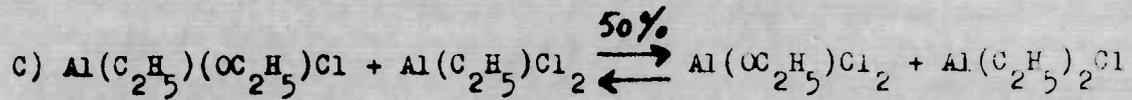
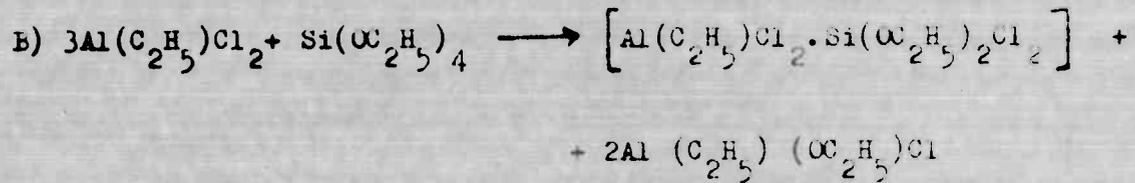
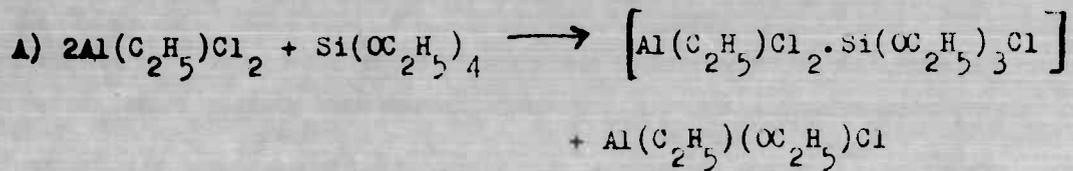
sono state mantenute a  $50^\circ\text{C}$  per 1 ora e quindi edizionate a  $35^\circ\text{C}$  di  
 $\text{cm}^3$  2,75 di piridina (condizioni analoghe a quelle indicate nell'Affi-  
davit di Jezl e Price). Dopo 105 minuti le fasi eptaniche delle tre  
miscele sono state esaminate mediante cromatografia in fase gassosa.  
Le quantità di tetraetossisilano rilevate in ciascuna delle tre mi-  
risultate  
scele, sono approssimativamente dell'ordine di g 0,5 in  $\text{cm}^3$  100 di  
soluzione.

### 3) Conclusioni

Il risultato delle analisi cromatografiche eseguite sui prodotti di  
reazione delle miscele a), b), e c) con la piridina, permette di ri-  
cavare le seguenti conclusioni:

i) la presenza di tetraetossisilano nelle miscele contenenti  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  e  
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (come pure nel catalizzatore Avisun) non costituisce affat-  
to una valida prova a favore dell'ipotesi di Avisun, secondo la quale  
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  e  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  formerebbero tra loro soltanto uno o più com-  
plessi;

ii) la presenza di tetraetossisilano nelle miscele contenenti  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$   
e  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ , mostra chiaramente che questi composti, nelle condi-  
zioni sperimentali sopra indicate, possono facilmente trasformarsi in  
tetraetossisilano. La presenza di questo composto nelle miscele di  
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  e  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  è quindi in accordo con l'ipotesi di Monte-  
catini, secondo la quale  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  e  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  reagiscono tra loro  
nei modi seguenti:



Infatti, la miscela B) contenente  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ , è stata preparata prendendo in considerazione le equazioni A) e C), mentre la miscela C) contenente  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  è stata preparata considerando l'equazione B).

# MONTECATINI

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,"  
MILANO

*Leggere  
al P*

Date 6 novembre 1965

## PROMEMORIA

per:

Egr. Sig.  
Dott. R. Pirani  
PREV - SEDE

10 NOV 1965

p.c. Prof. Natta  
Prof. Mazzanti  
Ing. De Varda  
Prof. Pino  
Prof. Valvassori  
Prof. Giuffrè  
Ing. Carloni

Egregio Dottore,

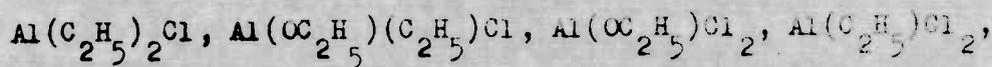
Le invio una nuova relazione sul caso Avisun-Olanda. Essa conduce a concludere che l'attività del catalizzatore Avisun, nella polimerizzazione del propilene, sia dovuta alla formazione, in seguito a complesse reazioni tra dicloruro di alluminioetile e ortosilicato di etile, di sensibili quantità di monocloruro di alluminioetile e di cloroalcolato di alluminioetile. Poichè ambedue questi composti organometallici di alluminio sono inclusi nelle claims del brevetto Montecatini olandese, il procedimento Avisun dovrebbe risultare dominato da quello Montecatini.

Con i migliori saluti.

*Paolo Longi*  
(Paolo Longi)

## CASO AVISUN - OLANDA

Continuando le ricerche sulla natura del catalizzatore Avisun, si è potuto constatare che l'andamento dell'attività catalitica in funzione del rapporto Al/Si, per catalizzatori preparati da  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  e  $\text{TiCl}_3$  ARA, è praticamente identico a quello esibito da catalizzatori preparati impiegando, in opportune proporzioni, i seguenti composti:



### 1) Prodotti impiegati

Per quanto riguarda il dicloruro di alluminioetile, l'ortosilicato di etile, il tricloruro di titanio del tipo Stauffer AA, il n-eptano, il propilene e l'azoto, si vedano le precedenti relazioni sul caso Avisun-Olanda del 22/3/65, del 31/8/65 e del 30/9/65.

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  e  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  sono stati preparati secondo il metodo descritto da Nakato Kunada (J.Inst.Politech.Osaka City Univ. Ser.C,2, 139-46 (1952);

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ : p.e. =  $137-8^\circ\text{C}/760$  mmHg;  $n_D^{20} = 1,3915$

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ : p.e. =  $156-7^\circ\text{C}/760$  mmHg;  $n_D^{20} = 1,3883$

Il cloruro di alluminiodietile è stato fornito in soluzione eptanica al 20% in peso, dalla ditta Monteshell di Ferrara. Mediante distillazione fracionata, veniva ottenuto un prodotto avente un titolo potenziometrico in  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  del 95% circa.

Il dicloruro di etossialluminio è stato preparato aggiungendo ad un

eccesso di etanolo anidro, sciolto in n-eptano, dicloruro di alluminio etile. Il prodotto desiderato ha: p.e. = 120-122°C/0,2 mmHg.

Il monocloruro di etiletossialluminio è stato preparato aggiungendo la quantità stechiometrica di etanolo anidro ad una soluzione eptanica di cloruro di alluminio dietile e quindi distillando frazionatamente. La frazione avente p.e. = 89-90°C/0,8 mmHg, corrispondente al prodotto desiderato (titolo in  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ , in base ad analisi gas-volumetrica: superiore al 95%), veniva solidificata subito dopo la distillazione e mantenuta in tale stato sino al momento dell'uso onde evitare la trasformazione del dimero (attivo) in trimero (molto poco attivo nelle prove di polimerizzazione).

## 2) Prove di polimerizzazione e risultati ottenuti

Sono state eseguite tre serie di prove di polimerizzazione del propilene, impiegando come catalizzatore:

- a) miscele di  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  e  $\text{TiCl}_3$  AA, aventi un rapporto Al/Si variabile;
- b) miscele di  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  e  $\text{TiCl}_3$  AA, aventi un rapporto Al/Si variabile.

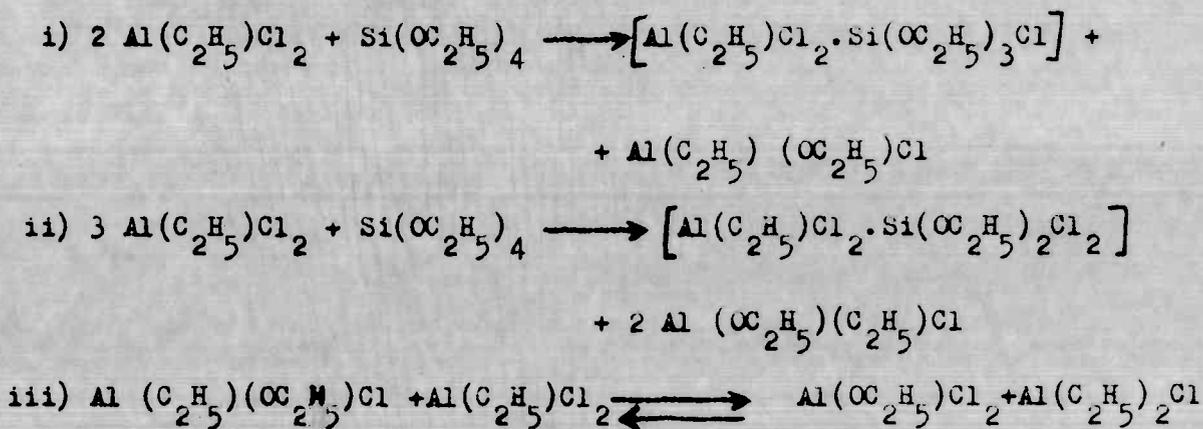
Le quantità dei vari componenti nei sistemi catalitici sopra indicati sono dettagliatamente riportate in tabella 1.

In tutte le prove di polimerizzazione sono state adottate le medesime condizioni sperimentali.

Dopo trattamento a 50° per 2 ore la miscela contenente i composti di alluminio e silicio in  $\text{cm}^3$  40 di n-eptano, veniva introdotta, in atmosfera di azoto, in un'autoclave di acciaio inossidabile della capacità di 2 litri, munita di agitatore ad elica e riscaldata elettricamente a 71°C. Subito dopo veniva aggiunta una sospensione di g 0,6 di  $\text{TiCl}_3$  AA in  $\text{cm}^3$  200 di n-eptano ed infine altri  $\text{cm}^3$  760 di n-eptano. Si aggiungeva poi propilene sino ad una pressione di 8,5 atm. Dopo 63 minuti il

propilene monomero veniva allontanato ed al prodotto di polimerizzazione venivano aggiunti circa 3 litri di miscela 1:1 acetone: metanolo contenente circa  $\text{cm}^3$  20 di HCl conc. Il polimero separato veniva filtrato, lavato con metanolo ed essiccato. In tabella 1 sono riportati, per ciascuna prova, il peso di polimero ottenuto e la percentuale in peso della frazione di polimero non estraibile con n-eptano bollente. In fig. 1 sono riportate le rese di polimero (esprese come g polimero/ g  $\text{TiCl}_3$ .ora) delle due serie di prove effettuate, in funzione del rapporto Al/Si impiegato nella preparazione del catalizzatore. Si può constatare che i punti relativi ad ambedue le serie di prove, giacciono praticamente sulla medesima curva, che è quella del catalizzatore Avisun in funzione del rapporto Al/Si.

Per la preparazione delle miscele b), è stata formulata l'ipotesi che  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  e  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  possano tra loro reagire secondo le equazioni:



La reazione i) può essere considerata predominante nelle miscele aventi rapporto Al/Si inferiore od uguale a 2; per le miscele aventi rapporto Al/Si compresi tra 2 e 2,5, deve essere considerato anche l'equilibrio iii).

Nel caso di miscele aventi rapporti Al/Si compresi tra 2,5 e 3,5, va preso in considerazione il contributo crescente della reazione ii). Infine, per le miscele aventi rapporto Al/Si superiore a 3,5, vanno considerate esclusivamente la reazione ii) e l'equilibrio iii).

### 3) Conclusioni

I risultati esposti in tabella 1 e fig.1 permettono di trarre le seguenti conclusioni:

- a) poichè, per un qualsiasi rapporto globale Al/Si, l'attività di un catalizzatore preparato da  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  e  $\text{TiCl}_3$  AA è identica a quella di un catalizzatore preparato impiegando, in opportune proporzioni,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  e  $\text{TiCl}_3$  AA, si deve ammettere che le composizioni effettive delle due serie di catalizzatori sono le medesime;
- b) quanto detto in a) può trovare una logica spiegazione soltanto ammettendo che  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  e  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  possano, nelle condizioni sperimentali adottate per la preparazione del catalizzatore Avisun, dar origine alle reazioni i), ii) e iii) più sopra indicate.
- c) l'ipotesi di reazioni scambio tra  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  e  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  secondo quanto indicato in b) è in accordo con tutti i risultati sperimentali sinora ottenuti da Montecatini in relazione al catalizzatore Avisun (si vedano le relazioni del 31/8/65, 7/9/65, 30/9/65 e quella allegata alla presente).

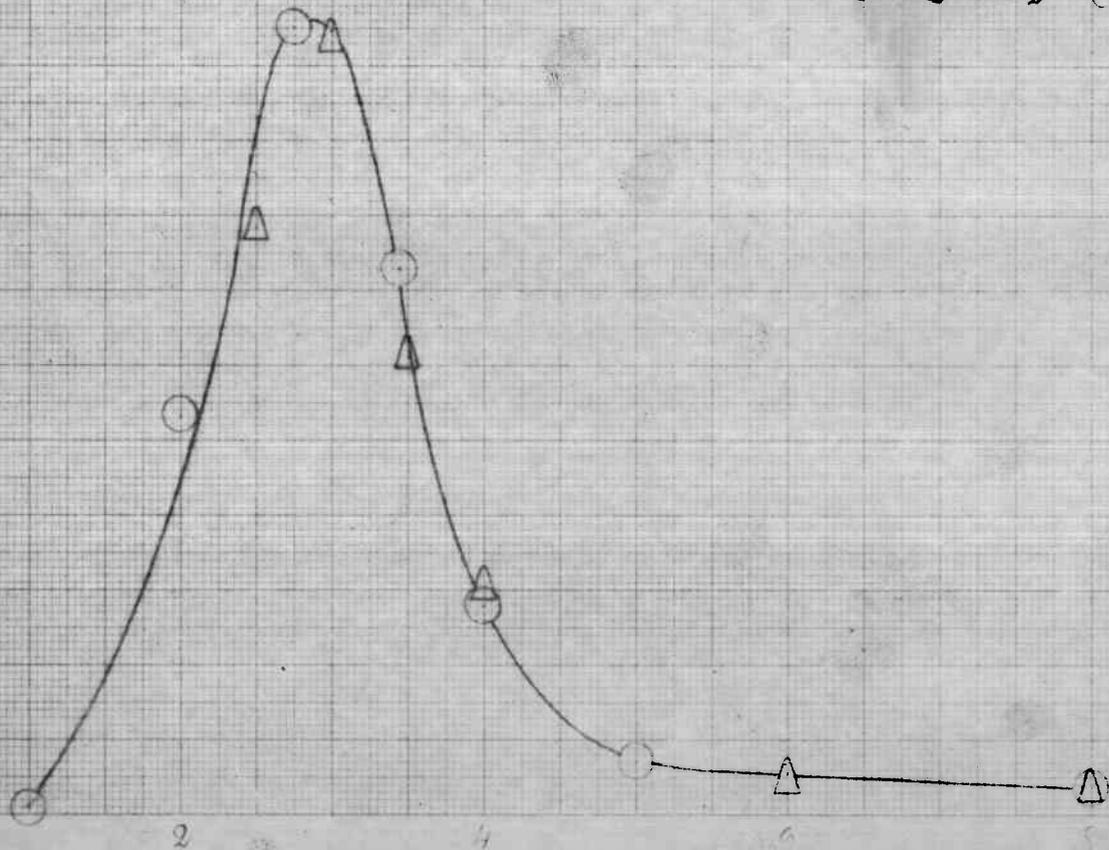
Per quanto riguarda i risultati sperimentali sinora presentati da Avisun, si può notare che essi, generalmente, sono stati erroneamente interpretati. Inoltre, nel caso delle prove di polimerizzazione con catalizzatore contenente cloruro di etossietilalluminio è probabile che la bassa attività catalitica sia dovuta all'impiego di un cloruro di etossietilalluminio sottoforma di trimero (che è la forma stabile che viene assunta dal prodotto dopo un certo tempo di conservazione). Al contrario, il cloruro di etossietilalluminio presente nel catalizzatore Avisun è sotto la forma, più attiva, del dimero (che è la forma meno stabile nella quale trovasi il prodotto appena formatosi ed appena distillato);

d) poichè i composti  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  e  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  non sono in grado, insieme al  $\text{TiCl}_3$  AA, di polimerizzare il propilene (vedi tabella 1, ultime tre prove) si deve concludere che gli unici componenti essenziali per la polimerizzazione, presenti nel catalizzatore Avisun, tenendo conto di quanto detto in a), sono  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  e  $\text{TiCl}_3$  AA. Come è noto, i sistemi catalitici  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$  AA e  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}/\text{TiCl}_3$  AA sono ambedue attivi nella polimerizzazione del propilene e sono ambedue rivendicati dal brevetto Montecatini olandese.

Fig. 1

$\frac{g. \text{ polymer}}{g. \text{ TiCl}_3 \cdot h}$

- Avison catalyst
- △ catalytic mixture containing:  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ,  $Al(O_2C_2H_5)(C_2H_5)Cl$ ,  $Al(C_2H_5)Cl_2$ ,  $Al(O_2C_2H_5)Cl_2$ ,  $[AlC_2H_5Cl_2 \cdot Si(O_2C_2H_5)_3Cl]$ ,  $[AlC_2H_5Cl_2 \cdot Si(O_2C_2H_5)_2Cl_2]$ ,  $TiCl_3$  A.A.



Al/Si ratio

TABLE I

C A T A L Y S T									POLYMER OBTAINED	
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	$\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	$\text{TiCl}_3$ AA	Al/Si	$\frac{\text{g polymer}}{\text{g TiCl}_3 \text{ AA.h}}$	% boiling n-heptane ins.
mmoles	mmoles	mmoles	mmoles	mmoles	mmoles	mmoles	mmoles	ratio		
5,38	-	-	-	5,38	-	-	3,89	1,00	1,0	-
5,38	-	-	-	2,09	-	-	3,89	2,00	53,2	96,3
5,38	-	-	-	1,96	-	-	3,89	2,75	105,0	94,7
5,38	-	-	-	1,56	-	-	3,89	3,45	73,0	95,6
5,38	-	-	-	1,34	-	-	3,89	4,00	27,5	96,2
5,38	-	-	-	1,00	-	-	3,89	5,00	7,1	93,4
5,38	-	-	-	0,67	-	-	3,89	8,00	3,0	90,4
0,54	0,54	0,54	1,61	-	2,15	-	3,89	2,50	78,6	95,5
0,45	0,45	0,45	2,24	-	0,90	0,90	3,89	3,00	104,7	93,3
0,58	0,58	0,58	2,11	-	0,38	1,15	3,89	3,50	61,0	95,0
0,67	0,67	0,67	2,02	-	-	1,34	3,89	4,00	30,1	96,4
1,79	0,90	0,90	0,90	-	-	0,90	3,89	6,00	5,6	94,4
2,69	0,67	0,67	0,67	-	-	0,67	3,89	8,00	3,0	93,5
-	-	-	-	-	3,58	-	3,89	1,00	2,5	93,5
-	-	-	-	-	-	3,58	3,89	1,00	1,1	-
-	-	3,58	-	-	-	-	3,89	-	0	-

Data 22/3/65

PROMEMORIA

per: **Seg. Ing. I. INCOLLINO**  
**UFF. Ricerche**  
**R. I. C.**

*Carbotta*  
*Avissini*

- p.c. Prof. NATTA
- Eng. DE VANDA
- Prof. MASSEARI
- Prof. FINO
- Prof. VALTASSONE

Egregio Ingegnere,

Le invio una relazione delle nostre ricerche sinora effettuate per il caso AVISSINI-CLANDA.

Queste ricerche hanno dimostrato l'esistenza di un complesso 4 : 1 tra diossido di alluminio e silicato di etile, e l'esistenza di una reazione chimica tra questo suo complesso, nelle condizioni sperimentali impiegate per la preparazione del catalizzatore Avissini.

Con i migliori saluti,

*Paolo Longi*  
Paolo LONGI

*per favore  
con sig. Incollino  
Cofre' a Buffe  
23/3/65*

ref. Nalla

CASO AVISUN - OLANDA

Per rispondere alle affermazioni contenute nell'Affidavit di J.L.Jezl e J.A. Price del 28 Agosto 1964, secondo le quali il dicloruro di alluminio ed il silicato di etile formerebbero (nelle condizioni sperimentali del procedimento Avisun) un complesso  $4 : 1 \text{ Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2 / \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , sono state effettuate misure crioscopiche su soluzioni di dicloruro di alluminio etile e silicato di etile in rapporto molare variabile.

1) Apparecchiatura e prodotti impiegati

L'apparecchiatura impiegata per le determinazioni crioscopiche è costituita da un tubo cilindrico della capacità di circa 25 cm<sup>3</sup> (diametro interno circa cm.2), munito di tubo laterale per l'ingresso di azoto, di agitatore a spirale in platino mosso verticalmente per mezzo di un elettromagnete e di un termometro tarato a 1/10°C. Il tubo è collocato in un altro recipiente cilindrico del diametro di circa 5 cm (nell'intercapedine viene lasciata l'aria) ed il tutto è immerso in un bagno criostatico. La temperatura di questo bagno viene mantenuta costante ad un valore tale che la differenza tra la temperatura di congelamento della soluzione da esaminare e la temperatura del bagno criostatico sia sempre di circa 5-6°C.

Il dicloruro di alluminio etile impiegato (ottenuto da monocloruro di alluminio) aveva un rapporto Cl/Al = 2,16.

Come tricoloruro di titanio è stato impiegato il tipo AA della ditta Stauffer Chemical Co., successivamente purificato da piccole quantità di tetracoloruro di titanio eventualmente presenti per estrazione prolungata con eptano bollente, in atmosfera di azoto purissima. Il silicato di etile impiegato era della Ditta B.D.H., successivamente trattato con litio-alluminio idruro ed infine rettificato in atmosfera di azoto purissimo.

Come solvente è stato impiegato cicloesano della Ditta C.ERBA ( tipo RP), trattato con  $H_2SO_4$  conc. per alcuni giorni, lavato con acqua distillata ed infine distillato su litioalluminidruro in atmosfera di azoto purissimo.

2) Procedimento impiegato e risultati ottenuti.

È stata effettuata una serie di misure crioscopiche su soluzioni contenenti dicloruro di alluminio etile in concentrazioni uguali a quelle impiegate da Jezl e Price nelle prove di polimerizzazione ( Affidavit del 28 Agosto 1964 ) e silicato di etile in quantità variabile.

In particolare, nell'apparecchio descritto in 1), veniva introdotta una soluzione contenente g 0,295 di dicloruro di alluminio etile in  $cm^3$  8 di cicloesano e, successivamente alla temperatura di  $6^\circ C$  circa, una soluzione contenente la richiesta quantità di silicato di etile in  $cm^3$  6,76 di cicloesano.

La determinazione della temperatura di congelamento veniva effettuata sia sulla soluzione così ottenuta, sia dopo riscaldamento di 2 ore a  $50^\circ C$ . Nelle misure iniziali ( g 0 di silicato di etile ) la soluzione esaminata conteneva g 0,295 di dicloruro di alluminio etile in  $cm^3$  14,76 di cicloesano. Il risultato delle misure crioscopiche effettuate è illustrato in fig. 1.

Si può constatare che:

- a) l'andamento delle due curve, relative rispettivamente alle soluzioni non trattate e trattate a  $50^\circ C$  per 2 ore, dimostra un costante aumento del numero di molecole con l'aumentare della quantità di  $Si(OC_2H_5)_4$  aggiunta alle soluzioni di dicloruro di alluminio etile, almeno nell'intervallo di rapporto Al/Si compreso tra  $\infty$  e 3

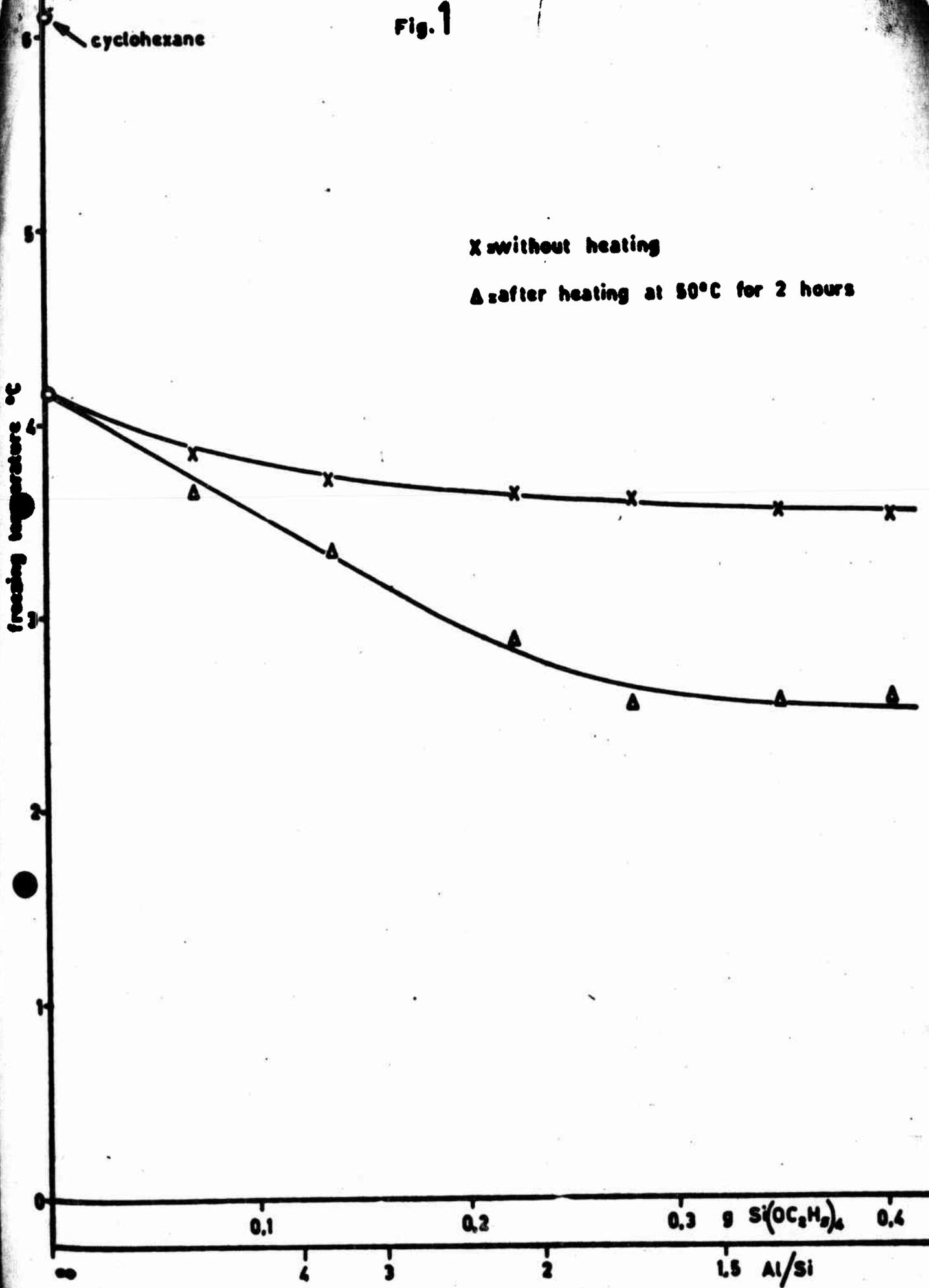
In particolare, intorno ad un valore del rapporto  $Al/Si = 4$  non si nota la presenza di alcun punto singolare.

E' evidente quindi che questi risultati non possono essere spiegati ricorrendo esclusivamente all'ipotesi della formazione di un complesso  $4 : 1$   $Al(C_2H_5)_2Cl_2 / Si(OC_2H_5)_4$  ( che dovrebbe comportare una diminuzione e non un aumento del numero totale di molecole). Occorre pertanto ricorrere alle due seguenti ipotesi:

- 1) esiste tra  $Al(C_2H_5)_2Cl_2$  e  $Si(OC_2H_5)_4$  la possibilità di <sup>una</sup> complessazione ( soltanto parziale ) per rapporti  $Al/Si$  inferiori a 3;
- 2) esiste tra  $Al(C_2H_5)_2Cl_2$  e  $Si(OC_2H_5)_4$  la possibilità di una reazione chimica che giustifichi l'aumento riscontrato del numero totale di molecole.

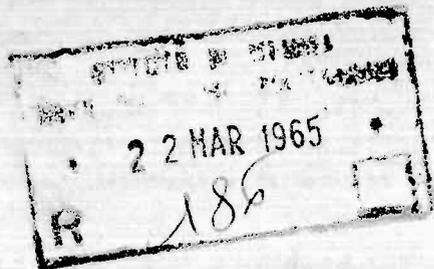
- b) il confronto tra le due curve dimostra chiaramente che il trattamento a  $50^\circ C$  per due ore provoca nelle soluzioni un irreversibile aumento del numero totale ~~di~~<sup>di</sup> molecole. Questo risultato non è assolutamente comprensibile ammettendo solo l'ipotesi della complessazione. Infatti, anche supponendo che l'aumento di temperatura sia sufficiente a dissociare una parte del complesso nei singoli componenti ( e quindi ad aumentare il numero di molecole presenti ), al momento della misura crioscopica, effettuata a temperature inferiori a  $6^\circ C$  e per un tempo di almeno mezz'ora, il numero di molecole presenti dovrebbe ritornare ad essere praticamente uguale a quello delle soluzioni non trattate a  $50^\circ C$ . L'aumento irreversibile del numero di molecole, nelle soluzioni riscaldate a  $50^\circ C$  per 2 ore, può pertanto essere spiegato solo ammettendo che, in queste condizioni, avvenga una reazione chimica tra dicloruro di alluminio etile e silicato di etile ( con un irreversibile aumento del numero totale di molecole del sistema).

Fig. 1



Pisa, 18 Marzo 1965

O.I./ad



Chiar.mo Prof.

Giulio Natta

Direttore dell'Istituto di  
Chimica Industriale del  
Politecnico di Milano  
Piazza L.da Vinci, 32  
Milano

*data copia a Giuffrè (22/3/65)*

Egregio Professore,

(2077) La ringrazio vivamente per la Sua lettera del 12.3.1965 e per le relazioni accluse sul lavoro compiuto sui catalizzatori Avisun dal Prof. Giuffrè.

Le relazioni mi sembrano assai interessanti; le prove di titolazione mediante assorbimento di microonde di mostrano che tale metodo può risultare utile nello studio del la formazione di complessi e mi sembra che un apparecchio per tali misure dovrebbe essere costruito, se possibile, al Suo Istituto oppure presso il Donegani. Sebbene la miscela da cui si ottiene il catalizzatore Avisun sia assai complessa sembra anche a me che in base ai dati ottenuti la formazione di un complesso contenente quattro atomi di Al per uno di Si sia da escludersi.

Le prove di determinazione qualitativa de= gli alogenuri di alluminio alchile mediante violetto di metile sembrano anch'esse molto promettenti. Dai dati di Giuffrè appa

re che la complessazione con acidi di Lewis provochi profondi cambiamenti nel sistema cromoforico del violetto di metile che si esplicano con variazioni assai notevoli (sebbene per ora valutabili solo qualitativamente) dell'intensità delle bande caratteristiche di tale sostanza, variazioni accompagnate da spostamenti di massimi non molto grandi. Concordo con la necessità di porre lo studio spettrofotometrico su basi quantitative impiegando rapporti acidi di Lewis/violetto di metile noti. Qualora per tale studio si presentassero difficoltà insormontabili a causa della insolubilità del colorante e dei complessi si potrebbe forse spostare l'attenzione su altre classi di composti aventi struttura analoga al violetto di metile ma più solubili in eptano.

Spero di poter discutere più approfonditamente tali dati nella mia prossima visita a Milano il 29 corrente.

Con i migliori saluti

(Prof. Piero Pino)

*P. Pino*

Copia ai Proff. Mazzanti, Valvassori, Pirani, Longi

15 febbraio 1963

Prof. P. Pino  
G. Natta  
Dott. E. Fieschi  
Prof. A. VALVASSORI

ms.vif. 108/eg

**OGGETTO : Contestazione brevettuale con AVISUN**

Alla presente unisco copia della relazione della seduta del 1.2.63 relativa alla contestazione brevettuale citata in oggetto.

Vi informo in via preliminare, su alcune prove effettuate dal prof. Giffre' in questo Istituto, relative al punto 3 del verbale allegato.

Esaminate sulle proprietà delle soluzioni di alluminio monocloroalchilico di colorarsi in verde in presenza di violetto di metile, mentre una soluzione di alluminio dicloroalchilico dà con le stesse reattive una colorazione gialla, sono state esaminate le miscele di tetrametilato di silicio e di alluminio dicloroalchilico con rapporti elevati di alluminio dicloroalchilico rispetto all'alcolato di silicio in condizioni analoghe a quelle del brevetto AVISUN.

Dall'indagine spettrofotometrica è risultato che la miscela a freddo presenta una colorazione gialla caratteristica dell'alluminio dicloroalchilico mentre, riscaldando a 50° per 1 ora, compare oltre al massimo caratteristico dell'alluminio dicloroalchilico anche quello (corrispondente alla colorazione verde) caratteristico dell'alluminio monocloroalchilico.

Talchè a questi dati attribuiamo notevole importanza, abbiamo in corso uno studio qualitativo e più esteso del problema dell'occorrenza delle presenza di alluminio monocloroalchilico e proponiamo che il gruppo del prof. Longi segua mediante misure di attività catalitica, le prove spettrofotometriche.

I migliori saluti.

All/

G. Natta

VERBALE DELLA RIUNIONE DEL GIORNO 3.2.1965 PER DISCUTERE DELLA  
CONTESTAZIONE BREVETTUALE SUL PROCEDIMENTO INDUSTRIALE  
AVISUN DI POLIMERIZZAZIONE DEL PROPYLENE E DECIDERE PER  
LE ULTERIORI PROVE SPERIMENTALI DA EFFETTUARE

Presiede la riunione : Prof. Giulio Natta

Sono presenti : Dr. R. Pirani, Prof. A. Valvassori, Prof. P. Longi,  
Dr. Moretti, Prof. L. Giuffrè.

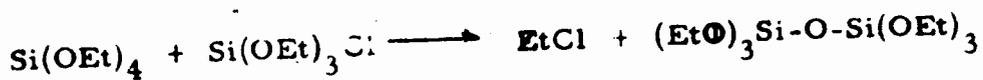
Si stabilisce che è necessario :

1<sup>a</sup>) - Evidenziare la presenza del  $\text{Al(OEt)EtCl}$  nel catalizzatore AVISUN che potrebbe essersi formato secondo la reazione seguente :



ed accertare inoltre la presenza di  $\text{Si(OEt)}_3\text{Cl}$ .

2<sup>a</sup>) - Stabilire se la reazione che porta alla formazione di  $\text{EtCl}$  :



possa verificarsi in presenza di  $\text{AlEtCl}_2$  o, invece, sia necessario l'intervento di un catalizzatore di Friedel e Craft più energico.

3<sup>a</sup>) - Studiare il comportamento del sistema catalitico  $\text{TiCl}_3\text{-Al(OEt)EtCl}$  in confronto al sistema catalitico proposto da AVISUN.

4<sup>a</sup>) - Studiare, sempre in confronto al sistema catalitico proposto da AVISUN, il sistema catalitico costituito da  $\text{TiCl}_3$  e quantità equimolecolari di  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  in presenza di  $\text{Si(OEt)}_4$ .

5<sup>a</sup>) - Studiare la possibilità di individuare, nel sistema catalitico proposto da AVISUN, la presenza di  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  sfruttando la formazione di un composto colorato in verde fra  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  e violetto di metile analizzando le eventuali interferenze da parte di  $\text{AlEtCl}_2$ ;  $\text{Al(OEt)EtCl}$  ed  $\text{Si(OEt)}_4$ .

./.

6<sup>^</sup>) - Ripetere la titolazione di  $\text{AlEtCl}_2$  con  $\text{Si(OEt)}_4$  effettuata misurando lo smorzamento di microonde fatte passare attraverso la soluzione da titolare sia nelle condizioni dello Affidavit di Jezl e Price del 28.8.1964, sia operando in concentrazioni minori sia operando per tempi di reazione più lunghi. Tale titolazione dovrà inoltre essere seguita sia per via conduttometrica sia mediante misure crioscopiche.

7<sup>^</sup>) - Seguire la reazione tra  $\text{AlEtCl}_2$  e  $\text{Si(OEt)}_4$  secondo quanto descritto nella suddetta Affidavit a proposito della reazione di scambio tra il complesso 4:1  $\text{AlEtCl}_2 : \text{Si(OEt)}_4$  e la piridina. In questo caso sarebbe necessario procedere a precipitazione frazionata mediante aggiunte parziali di piridina, previo raffreddamento a  $-80\text{ C}$ . Si dovrebbe quindi procedere alla analisi dei prodotti separati.

8<sup>^</sup>) - Studiare la possibilità di separare i vari composti di alluminio contenuti nel prodotto di reazione tra  $\text{AlEtCl}_2$  e  $\text{Si(OEt)}_4$  sia mediante raffreddamento a  $-100\text{ C}$  -  $-120\text{ C}$  sia mediante cromatografia su colonna.

A chiusura della seduta si stabilisce che :

- a) L'Ufficio Brevetti della soc. Montecatini chiederà informazioni in Olanda per definire il problema di cui al punto 2<sup>^</sup>)
- b) Il Prof. Longi si occuperà dei punti 1<sup>^</sup>), 3<sup>^</sup>), 4<sup>^</sup>), 7<sup>^</sup>) e 8<sup>^</sup>)
- c) Il Prof. Giuffrè si occuperà dei punti 5<sup>^</sup>) e 6<sup>^</sup>), lasciando al Prof. Longi le misure crioscopiche di cui al punto 6<sup>^</sup>).

*Avisun*

# NAKAMATSU

K. NAKAMATSU  
COUNSELOR AT LAW  
PATENT ATTORNEY

MEMBERS OF STAFF

K. ITO  
PATENT ATTORNEY  
K. NIHRO  
PATENT ATTORNEY  
I. KUMAKURA  
PATENT ATTORNEY

## INTERNATIONAL PATENT & LAW OFFICE

NO. 21, MITSUBISHI BUILDING  
MARUNOUCHI, CHIYODA-KU  
TOKYO, JAPAN

TELEPHONE:  
CHIYODA (271) 1025~8  
CABLE ADDRESS:  
"NAKAPATENT"  
CODES:  
A. B. C. 5TH ED., & BENTLEY'S

August 30th, 1960

Dr. Busnardo  
c/o Imperial Hotel  
T o k y o



*Avisun*  
*Mr. Pomeri*  
*il 14. 9. 1960*  
*Chiamata*  
*Attenzione presso*  
*di Avisun sul*  
*catalogo*

Dear Dr. Busnardo:

We have the pleasure to deliver you two copies of "Observations on Patent Right Relation" prepared with your cooperation through the examinations of our experts and of a conference in which Mr. Nakabayashi and Mr. Kobayashi joined.

As you will see, this report has two parts, Part I, re Sun Oil Patents and Part II, re Presumed Process, and in Part I, Montecatini's Patent No. 251,846 is compared with five Sun Oil's Patent Publications while in Part II with a presumed process. With regard to Part II, in view of the delicate condition of the presumed process, we have made studies ourselves with your cooperation not asking the participation of Mr. Nakabayashi and Mr. Kobayashi for the time being.

As you know, we have no exact informations as to the process pursued by Sun Oil or Avisun for the production of their polypropylene, and in the draft of brief delivered you, our discussions have been made on the assumption that their product should be assumed to have been produced by Montecatini's patent on the ground of the provision of Art. 104 of the Patent Law, and for the support of our argument, we have used the result of the analysis.

However, it is certain that when a court action is taken the defendant (in the attached Observations on Patent Right Relation, we use often Sun Oil for designating the defendant for the sake of convenience in view of the fact Sun Oil is the owner of the related patents, but of course, the defendant in the Japanese court will be Shin-Nippon Chisso) maintains the process used by Sun Oil or Avisun is different from the process of Montecatini's patent process, by making the explanation of their process. Under

such condition, we shall become able to discuss on the process explained by them. Accordingly, the attached paper is rather of preparatory nature for the future action so far as the infringement case is concerned. However, as the case of opposition, the cases are already proceeding, and the failure of presentation of our evidences and arguments in time may lead to an unfavourable decision for us. If such a decision be made, it will affect the infringement case adversely to our interest. Accordingly we earnestly hope that you will make careful studies on the problem as soon as possible and let us have your instructions.

We think the crucial points for deciding whether or not Sun Oil's process (full informations of the actually used process is not yet available, but so far as the opposition cases are concerned, the discussion can be made on the descriptions of the specification) constitutes an infringement are

(i) Whether or not Sun Oil's catalyst comprises the two compositions of M patent. In this regard, to prove the use of aluminium and titanium is easy. But we fear that it will not be sufficient with the proof of aluminium and titanium, since Montecatini's patent defines that the metal of Groups IV - VIA shall be present as a halide and that a metal of Groups II - III shall be present in the form of a metal, an alloy, a hydride, or an organic compound.

If it is contended by Sun Oil that these metals are used in some different forms, we shall have to prove that they are equivalent to the components of Montecatini's patent and shall be construed to be covered by Montecatini's patent. In this regard, good preparation shall be made.

(ii) Whether or not Sun Oil's catalyst comprising a third component functions differently from Montecatini's catalyst. If the catalyst brings about some improvement, the function and the reaction mechanism are intrinsically same with those of Montecatini's patent, we can maintain that Montecatini's patent covers the use of such catalyst and Sun Oil's process constitutes infringement.

It is earnestly desired that this point will be proved theoretically and experimentally.

We shall be glad if you will transmit the attached paper to your company and let us have their advice at an early convenience.

Very truly yours,

*F. Akamatsu*

**MONTECATINI**

DIVISIONE IMPIANTI E BREVETTI

*Carlo  
Orsoni*

**Mr. W. P. Moeller  
Vice President  
Avisun Corporation  
1345 Chestnut Street,  
Philadelphia 7, PA.**

Or/sl.

**August 23, 1963.**

**Dear Mr. Moeller,**

**I acknowledge, with thanks, receipt of your letter  
of August 23.**

**We believe, too, that a meeting with representatives of Avisun may be  
useful in order to clarify positions, and we propose to meet them in  
Milano around the middle of September next.**

**Waiting for your proposal about the date of meeting, I remain**

**Sincerely,**

**to: Orsoni**

**Bartolomeo Orsoni**

*Prof. Natta*



# AVISUN CORPORATION

1345 CHESTNUT STREET, PHILADELPHIA 7, PA.

LOcust 8-5520

**CABLE ADDRESS:**  
AVISUN  
PHILPENNA USA  
TWX PH555U

August 23, 1963

Dr. Bartolomeo Orsoni  
Montecatini BREV  
Largo G. Donegani, 1-2  
Milano, Italy

Dear Dr. Orsoni:

In a recent trip to Milan, Mr. W. H. Shine, Consultant, discussed with you Avisun's interest in a meeting of responsible management members of Montecatini and Avisun to review the areas of differences between our two organizations. Avisun has a sizeable number of patents throughout the world as does Montecatini, and is continuing research on its process and in the entire polyolefin area including for example block polymers.

It is our thought that a meeting with representatives from senior management and patent attorneys could better focus possible past areas of opinions and lead to a better understanding between our two companies. If in your opinion such a meeting would be worthwhile, it could be set at a mutually convenient time either in Milan, Philadelphia, or another mutually satisfactory location.

I am hopeful that this approach will be given your serious consideration, and I look forward to hearing from you in the near future.

Very truly yours,

AVISUN CORPORATION

*W. P. Moeller*  
W. P. Moeller  
Vice President

WPM:sc

**MONTECATINI**

SERVIZIO BREVETTI

dV/ma

20 Nov. 1962

*Carletta  
Avisun*

Sig.  
Prof. Giulio NATTA  
Direttore  
Istituto Chimica Industriale  
POLITECNICO DI MILANO

Oggetto: Avisun -

878

Mi riferisco alla Sua lettera  
del 16 m.c. per precisarLe quanto segue:

- 1) la legislazione brevettuale indiana prevede  
solamente la brevettazione dei "procedimenti";
- 2) il signor Amministratore Delegato ha deciso  
per ora di soprassedere a rispondere a Avisun,  
e tanto meno di incontrarli, anche perchè pre-  
sumibilmente Avisun cambierà quanto prima  
proprietario.

Con i miei migliori saluti.

*Su  
G. de Carolis*

*Carletta  
Avisun*

16.11.1962

ns.rif.N.837/r1

Egr. Ing. G. de Varda  
Direzione BREV  
Soc. Montecatini

Sede

c.p.c. Ing. P. Giustiniani  
Ing. E. Orsini

Egregio Ingegnere,

ricevo copia delle due lettere della  
Avisun relative alla vendita di polipropilene Avisun in  
India.

Gradirei sapere se la legislazione indiana in campo brev  
vettuale consente la brevettazione dei prodotti e solo  
quella dei procedimenti.

Ho notato le affermazioni della Avisun relative agli altri  
paesi e ciò farebbe supporre che l'Avisun si ritenga indi-  
pendente non solo come procedimento ma anche come prodotto.

Comunque, visto che l'Avisun propone un incontro con i tecnici  
Montecatini, consiglieri, se BREV è d'accordo, di proporre  
che tale incontro avvenga a Milano.

I migliori saluti.



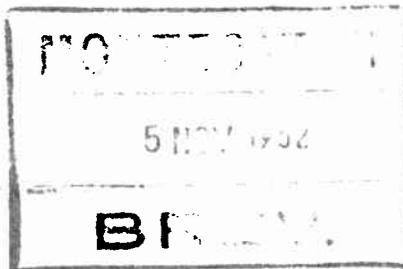
# AVISUN CORPORATION

1345 CHESTNUT STREET, PHILADELPHIA 7, PA.

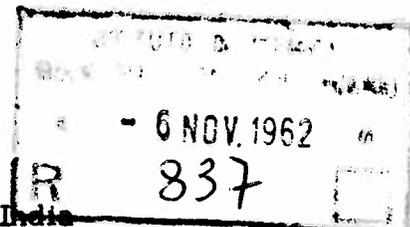
LOCUST 8-5520

CABLE ADDRESS:  
AVISUN  
PHILPENNA USA  
TWX PH555U

Montecatini BREV  
Largo G. Donegani, 1-2  
Milano, Italy



October 22, 1962



Reference: Polypropylene Sales in India

Dear Sirs:

By letter dated February 15, 1962 you informed Messrs. Birla Brothers, Industry House, Churhcaate Reclamation, Bombay, India, that you have certain patents in the polyolefin field and that in your opinion the sale of polypropylene by them infringes your patent rights.

We are quite aware of your Indian patents directed to the processes of producing polyolefins. However, we are firmly convinced that Avisun's commercial processes do not constitute an infringement of the claims of your Indian patents. Indeed it is our conviction that the Avisun process is not an infringement of any patents owned by Montecatini throughout the world. Therefore, the sale of Avisun polypropylene in India and other countries is not an infringement of any of your patent rights of which we have knowledge.

We recognize that you have many patents directed to polyolefins throughout the world. The Avisun process was independently developed, and Avisun owns patent rights in many countries. In view of these circumstances, it would seem that a meeting between representatives of Montecatini and Avisun could be mutually advantageous concerning the allegations regarding this patent position. Such a meeting could be held in Philadelphia or Milano at the mutual convenience of the parties.

We would very much appreciate your courtesy in commenting concerning the above at your earliest convenience.

Very truly yours,

AVISUN CORPORATION

*E. E. Wrege*  
E. E. Wrege *by W.P.M.*

EEW:sc

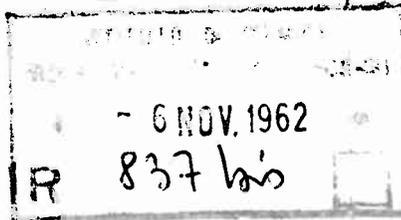


# AVISUN CORPORATION

1345 CHESTNUT STREET, PHILADELPHIA 7, PA.

LOcust 8-5520

CABLE ADDRESS:  
AVISUN  
PHILPENNA USA  
TWX PH555U



October 22, 1962

Montecatini BREV  
Largo G. Donegani, 1-2  
Milano, Italy



Reference: Polypropylene Sales in India

Dear Sirs:

By letter dated May 11, 1962 you informed Industrial & Allied Chemicals, National House, Tulloch Road, Bombay, India, that you have certain patents in the polyolefin field and that in your opinion the sale of polypropylene by them infringes your patent rights.

We are quite aware of your Indian patents directed to the processes of producing polyolefins. However, we are firmly convinced that Avisun's commercial processes do not constitute an infringement of the claims of your Indian patents. Indeed it is our conviction that the Avisun process is not an infringement of any patents owned by Montecatini throughout the world. Therefore, the sale of Avisun polypropylene in India and other countries is not an infringement of any of your patent rights of which we have knowledge.

We recognize that you have many patents directed to polyolefins throughout the world. The Avisun process was independently developed, and Avisun owns patent rights in many countries. In view of these circumstances, it would seem that a meeting between representatives of Montecatini and Avisun could be mutually advantageous concerning the allegations regarding this patent position. Such a meeting could be held in Philadelphia or Milano at the mutual convenience of the parties.

We would very much appreciate your courtesy in commenting concerning the above at your earliest convenience.

Very truly yours,

AVISUN CORPORATION

*E. E. Wrege*  
E. E. Wrege *W. A. M.*

EEW:sc

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD  
 DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DR. EGGERT  
 KÖLN

*Carl...  
Avisun*

Firma  
 Montecatini  
 Brevetti  
 1-2 Largo Guido Donegani  
Mailand/Italien

22.10.1962

Deichmannhaus  
 am Hauptbahnhof  
 Telefon: 23 45 41  
 Telegrammadresse  
 Dampfen Köln

Ihr Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen

5 KÖLN 1

vK/Ag

18.10.1962

BETRIFFT: Polypropylen-Patente in USA

Sehr geehrte Herren!

25.10.1962

2164

Ich bestätige Ihr Schreiben vom 25.9.1962 mit Auszug einer Notiz über Polypropylen-Patente in den Vereinigten Staaten, in der eine Erklärung der Firma Avisun Corporation anlässlich Erteilung eines Patentbeschlusses der Firma Hercules Powder bekanntgegeben wird.

Es ist uns bekannt, dass die Firma Avisun seit Jahren den Standpunkt vertritt, dass ihr Katalysator, bei dem sie zu den üblichen Ziegler-Katalysatoren Indiumchlorid zusetzt, kein Ziegler-Katalysator mehr ist.

Bei meiner letzten USA-Reise hörte ich von bekannten Fachleuten folgende ausführliche Begründung der Firma Avisun:  
 Sie verwendet einen Ziegler-Katalysator aus Titan-tetrachlorid und Alkylaluminiumhalogeniden in einem solchen Verhältnis, dass keine Polymerisation stattfindet. Diesem Katalysator setzt sie Indiumchlorid zu, wobei eine Polymerisation von Propylen stattfindet. Nach deutscher Rechtsauffassung würde auch ein solcher Katalysator klar Ziegler- bzw. Ziegler/Montecatini-Patente verletzen, denn die katalytische Wirksamkeit der Dreierkombination ist zweifellos auf eine Umsetzung zwischen den 3 Komponenten zurückzuführen, bei der ein Ziegler-Katalysator entsteht.

-2-

Wir haben vor einigen Tagen die Firma BRENNTAG verwarnt, die Polypropylen nach Deutschland einführt und sich gleichzeitig als Vertreterin der Firma Avisun ausgibt und werden, wenn die Firma BRENNTAG keine zufriedenstellende Erklärung abgibt, gegen die Firma klagen.

Mit vorzüglicher Hochachtung

*G. v. Kunda*

**B R E V**

**AMF/ma**

*Avisun*

14/9/60

Cable inviato in data odierna a ing. Busnardo, Tokyo:

At pagine ventiquattro et venticinque citazione compaiono  
11148

argomenti derivati da analisi ceneri per rafforzare presunzione  
FLAS 0996 1427

polimeri avversari siano prodotti mediante nostro processo  
3392 30154 099 1578 27139 817 FORM

brevettato Stop  
4391

Preghiamola accertare se avvocati ritengono tali argomenti  
NYLO

necessari Stop

Sembraci dovrebbe bastare dimostrazione identità prodotti et  
5764 87143

presunzione di legge articolo 104 riservando ulteriori  
1427 70158 59137 32152 2796 6256

argomenti per confutare futura affermazione Avisun di impiegare  
WILL

processo indipendente  
FORM 26122

**GABBROREV**

*W*

TELX 401 SEPT 20, 1960

*Arizun*



20 SET 1960

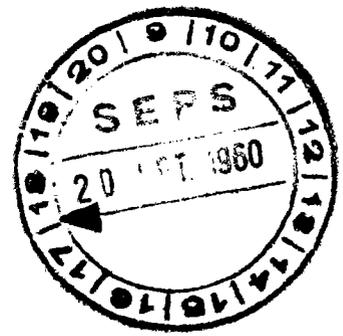
GABBROPROGETTI ING ORSONI

SUO TELEX 568 CAMPIONE 200 CC NEOESENE GIA INVIATO

SS PIA COSTA 16 SETTEMBRE SPEDIZIONE AEREA IMPOSSIBILE

MATERIALE INFIAMMABILE STOP VEDASI MIA LETTERA 15/9 AT

PROF NATTA



OTTOLENGHI

U A I C A B L E

PER LA RISPOSTA TELEFONATE AL N. 8838

6 LUM2088 J1906 TOKYO 16 1800

RICEVUTO IL  
16 SET. 1980  
MONTEDINI - GENEV.



INGEGNER DEVARDA C/O GABBRIO MILANO

TIPPI POLIPROPILITICI ANALIZZATO AVISUM VENDE  
SESSANTASETTE OLTRE QUATTRO 6031 CORD 8099 WILL 9244  
TIPO AVVOCATI CONFERMANO  
USA ANCHE 6031 DIECI CINQUANTUNO STOP NYLO 50115 NON  
ANALISI AZIONE  
NECESSARIO PERO PRODURNE FLAS PERCHE 4293 PUO ESSERE  
RISULTATO TIPPI  
BASATA CON CRITERIO GENERALITA SU 2968 QUATTRO 6031  
SU CINQUE

BUSNARDO

*Castello  
Avisum*

COL J1906 DEVARDA 6031 8099 9244 6031 50115 4293 2968  
6031

16/9/60

2612 NY CHEMORE PURCHASING DPT

Preghiamovi cercare procurarvi campione anche polipropi-  
lene Avisun tipo 1051 per completare analisi produzione  
della società relazione causa Giappone Stop Se ottenete  
campione preghiamovi inviarne aereo seguendo solite modali-  
tà uno at Ingegnere Busnardo et altro a noi. Ringraziamovi

GABBROSEV

Avv. A.M. Ferrari

REEV

2352

16/9/60

Cabli inviati in data odierna a ing. Busnardo, Tokyo:

1°) Suo 67 Cerchiamo procurarci et inviarle per completare  
3964 87143 7776 19128

documentazione causa anche campione quinto tipo  
85146 4165 8599 19133 25147 6031

polipropilene Avisun  
CORD WILL

2°) Abbiamo procure firmate prof. Ziegler Stop  
3464 78103 GESA

Pregliamola confermarci non occorre vengano legalizzate  
3962 2839 48137

bastando individual nationality certificate notarile.  
84165

30 agosto 1960

Ing. P. Giustiniani  
Amministratore Delegato  
Soc. Montecatini  
Sede

p.c. Ing. B. Orsoni  
Ing. G. DeVaria

Care Ingegnere,

con riferimento alla Sua lettera urgente relativa al rapporto ricevuto dalla Mitsubishi Rayon sui procedimenti attualmente impiegati dalla Avisum per la produzione di polipropilene, Le comunico con la presente il nostro pensiero al riguardo.

In base a tale relazione, i catalizzatori usati dalla Avisum sarebbero costituiti:

- 1° da un tricloruro di titanio che viene descritto come più attivo del comune  $\text{AlTiCl}_3$ , usato dalla Montecatini. Tale  $\text{TiCl}_3$  viene fornito dalla Stauffer ed è preparato per riduzione del  $\text{TiCl}_4$  con alluminio, ed esse viene poi ulteriormente attivato, ma nel rapporto non è indicato come.
- 2° Il  $\text{TiCl}_3$  sopra indicato sarebbe impiegato con alluminio trietilico.
- 3° L'attività del sistema verrebbe aumentata per aggiunta di agenti, impropriamente detti "chelanti", quale l'acetil acetato di titanio.

Viene attribuita a questi catalizzatori una attività catalitica notevolmente superiore (due volte e mezzo) a quella dei catalizzatori preparati con il comune  $\text{TiCl}_3$ .

Si parla di produzioni di 300 parti di propilene per parte di catalizzatore in meno di due ore. Anche la stereospecificità sarebbe aumentata e supererebbe il 95%. Non è però indicato come essa venga misurata.

Esaminiamo separatamente i tre punti fondamentali sopra indicati.

- a) Noi conosciamo i tipi di tricloruro di titanio fabbricati dalla Stauffer che abbiamo riprodotti ed esaminati accuratamente, anche attraverso un approfondito studio con i raggi X.

./.

L'IRI di Ferrara produce, sia pure in scala limitata, dei tipi di  $TiCl_3$ , praticamente uguali a quelli Stauffer. In base al nostro esame risulta che tutti i tipi di  $TiCl_3$ , violetti che abbiamo caratterizzato con le lettere  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  (la forma  $\beta$  è bruno e non violetta) presentano un identico reticolo a strati. La differenza tra le due forme è dovuta ad un diverso modo di impacchettamento tra gli strati. I diversi tipi di  $TiCl_3$ , contenenti  $AlCl_3$ , possono venir preparati in diversi modi:

- I° Per riduzione del  $TiCl_4$  con alluminio metallico a temperature elevate con ottenimento di soluzioni solide  $TiCl_3-AlCl_3$ , costituite da cristalli aventi la struttura della forma alfa.
  - II° A temperature più basse e più facilmente per riduzione del  $TiCl_4$  con un difetto di alluminio alchile, ottenendo così la modificazione  $\gamma$  che può anch'essa contenere alluminio in soluzione solida.
  - III° Sebbene non sia noto come viene effettuata l'attivazione è stato riscontrato che il prodotto Stauffer ASA (aluminium reduced activated) possiede una struttura diversa dai precedenti che noi abbiamo definite come  $\delta$ . Essa differisce per il diverso modo di impacchettamento, più disordinato degli strati, rispetto alle forme  $\alpha$  e  $\gamma$ . Abbiamo riprodotto tale forma  $\delta$  per incinazioni molto spinta delle forme  $\alpha$  e  $\gamma$ .
- 3° da rilevare che tricloruri di titanio contenenti  $AlCl_3$ , in soluzione solida erano stati da noi usati sino dal 1954, senza che ciò sia stato messo in evidenza nel brevetto U 73 + U 73/a. Infatti uno dei metodi descritti dalla letteratura per la preparazione del  $TiCl_3$  è quello di Huff e Neumann [S. Anorg. Chem. 128, 81 (1923)] ed esso è stato il primo metodo da noi usato per preparare il  $TiCl_3$ , ridotte con  $H_2$  perchè risultava più stereospecifico per aggiunta di alluminio trietile.

## Foglio 3

Soltanto con l'impiego di alluminio mono cloro dietile, i catalizzatori delle forme  $\alpha$  e  $\beta$  risultano molto attivi e stereospecifici, a differenza di quanto avviene usando alluminio triclurato che è più reattivo del monoclورو.

Ritenendo importante di chiarire le cause delle diverse attività e stereospecificità delle diverse forme di triclورو di titanio, abbiamo determinato, in base ad un approfondito studio roentgenografico, la struttura del  $TiCl_3$ , e siamo giunti alla conclusione che i centri attivi edo delle stesso tipo, in quanto ogni strato del reticolo a strati è lo stesso per tutte le modificazioni violette. La maggiore attività della forma  $\alpha$  (meno stabile) è dovuta alla maggiore superficie e ad altre eventuali irregolarità provocate dalla macinazione spinta. Nella conferenza che ha tenuto al Congresso sulla catalisi a Parigi (di cui invio a parte una stralcio) ho constatato che i centri attivi sono gli stessi nelle tre forme  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e che la diversa attività dei catalizzatori è dovuta soltanto al diverso numero di centri attivi. D'altra parte noi già avevamo che la macinazione provoca un aumento di attività come risulta dal brevetto N° 147 e da diverse pubblicazioni, se provoca anche una minore stabilità dei catalizzatori la cui attività diminuisce con il tempo, a differenza dell' $\alpha$ - $TiCl_3$  non macinato. Probabilmente la macinazione da noi effettuata sul  $TiCl_3$ , sospeso in un idrocarburo è meno efficace che la macinazione a secco e riteniamo che il prodotto ARA Stauffer sia appunto ottenuto per macinazione a secco.

Anche i laboratori di Ferrara e Terni concordano sulla convenienza dell'impiego di  $TiCl_3$ , di questo ultimo tipo, in unione con alluminio dietil monoclورو.

Noi riteniamo che i nostri studi roentgenografici da una parte ed i risultati delle prove di polimerizzazione dall'altra, possono dimostrare la dipendenza dai nostri brevetti, dell'impiego delle diverse forme violette di  $TiCl_3$ ,

Nel brevetto N 73 così depositato in Italia si parlava già in modo generale di  $TiCl_3$  violetto. Per allargare e generalizzare la nostra copertura brevettuale abbiamo già, su suggerimento di BASF, depositato una C.I.B. negli U.S.A. in cui indichiamo tutti i possibili metodi di preparazione del  $TiCl_3$ .

- b) Nel nostro brevetto N 73 è già esemplificato l'impiego di  $TiCl_3$  violetto con  $Al(C_2H_5)_3$  o con  $Al(C_2H_5)_2Cl$ . E' però da osservare che nel caso delle forme  $\gamma$  e  $\delta$  si ha una maggiore stereospecificità usando  $Al(C_2H_5)_2Cl$ . Ci sorprende perciò l'affermazione contenuta nel rapporto della Mitsubishi Rayon in cui si parla soltanto di alluminio trivalente e pensiamo che le informazioni di questa società derivino solo dalla conoscenza dei prodotti acquistati dalla AVICOM e che questa proceda poi alla trasferimento del trivalente in monocloruro per reazione con cloruro di alluminio.
- c) L'aumento di attività provocato dall'aggiunta di composti solubili di titanio (che di per sé non danno catalizzatori per la polimerizzazione del propilene per reazione con alluminio trivalente) ci era già noto ed è stata indicata nel nostro brevetto N. 153. In questo non era però esplicitamente indicato l'acetil acetato di titanio, che dovrebbe però essere compreso nelle claims generiche in quanto è solubile in idrocarburi. Ci riserviamo di esaminare il suo comportamento con gli alluminio solubili per confermare se esso effettivamente possa essere considerato dipendente dalle nostre claims, dato che esso può essere considerato come un alcolato di Ti.

E' da tener presente che la Stauffer vende i suoi  $TiCl_3$  attivati a chiunque li richieda sia in America che in Europa. Non sappiamo se la Stauffer stessa ha dei brevetti e se questi dipendono da brevetti di altre compagnie. Secondo quanto risulta anche a BASF sarebbe la W. O. Research ad avere brevettato catalizzatori a base di cristalli di  $TiCl_3$  e contenenti  $AlCl_3$ . ./.

10 agosto 1951

Foglio 5

Concludendo ritengo che la politica della Montecatini debba essere quella di mantenere la dipendenza dei processi nuovi delle AVISMA dai brevetti dei Montecatini, non solo per quanto riguarda i prodotti ma anche per quanto riguarda i procedimenti che usino forme violente di TICL .

Cordiali saluti.

G. Natta

**MONTECATINI**

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

AMMINISTRATORE DELEGATO

Riservata personale

Data, 26 agosto 1960

PROMEMORIA

G/cf

per il Signor

prof. NATTA

ing. ORSONI

*Ades*

Le informazioni che il dr. Busnardo ha ricevuto dal Signor Takagaki della Mitsubishi Rayon sui risultati dell'indagine svolta in U.S.A. circa il processo usato dalla Avisun per la produzione del polipropilene e le considerazioni svolte sulla situazione dei catalizzatori in U.S.A. vanno meditate a fondo dai nostri in rapporto anche all'azione che stiamo svolgendo negli Stati Uniti.

Riferitemi poi le Vostre considerazioni.

Cordiali saluti.

*[Handwritten signature]*

MONTECATINI

SERVIZIO BREVETTI

OFFICINA  
INDUSTRIALE  
POLITECNICO

\* 22 AGO 1960 \*

R 2202

*Carletta Avisun*

1/8/1960

RP/AMP/18

PROMEMORIA PER IL SIG. PROF. GIULIO NATTA

Istituto di Chimica Industriale  
Politecnico di Milano.

Chiarissimo Professore,

oggetto: Catalizzatori impiegati dalla Avisun nella  
produzione di polipropilene.

Le trasmettiamo un documento che ci è stato fatto per-  
venire dalla Mitsubishi Rayon con preghiera di non rivelarne il  
contenuto né alla Mitsubishi Petro/chemical né alla Società del  
Gruppo Mitsui.

Si tratta di una relazione ( che, a quanto ci assicurò  
un rappresentante della Mitsubishi Rayon, dovrebbe essere basata  
su fonti di prima mano) sui catalizzatori che la Avisun impiegherebbe  
nella produzione del suo polipropilene.

Le saremo grati se Ella ci vorrà far pervenire i suoi  
commenti, ed in particolare, il Suo parere circa le asserzioni  
relative alla particolare attività del catalizzatore Avisun,  
che sarebbe, come indicato alle pagine 5,6 del 2° allegato alla  
lettera Busnardo, costituito da  $TiCl_3$  "A A" e alluminio trietile,  
attivati con acetilacetato di titanio.

La preghiamo di gradire i nostri deferenti saluti.

SERVIZIO BREVETTI

*risposta a  
M. Busnardo  
del 31-8-60*

All.

MONTECATINI

Preg.mo Sig.  
Ing. B. Orsini  
Direttore SFEB

*avv Ferrarini BREV  
far vedere a Ing. Orsini  
R. Orsini  
Tokyo 27-7-60  
ing. Orsini  
in via m. aff. via*

Egregio Ingegnere,

Il Sig. Takagaki della Mitsubishi Rayon mi ha oggi consegnato la documentazione allegata alla presente con preghiera di non darne comunicazione né a Mitsubishi Yuka né a Mitsui.

Trattasi dei risultati di una indagine svolta in USA circa il processo attualmente impiegato dalla Avisun per la produzione del polipropilene.

Cossequi:

*[Handwritten signature]*

## POLYPROPYLENE CATALYSTS

1. Generally speaking, the Company is using titanium trichloride-triethyl aluminium catalyst, known as the "Natta" catalyst. However, the differences in the practices of this Company exist in the components of the catalyst system, for instance, in the grade of titanium trichloride, in the preparation of catalyst system with additives and in such additives used. It seems in relation with the additives that the major patent problem will be focused.

2. We were able to confirm that the Company uses triethyl aluminium made by Ethyl Corporation in Baton Rouge, Louisiana and titanium trichloride made by Anderson Chemical Division of the Stanffer Chemical Company in Weston, Michigan. The outputs of these materials by the two respective companies correspond to the requirement of the Company.

3. The Company is actually not using catalyst containing Al-cyanide as prescribed in the Company's U.S. Patent 2,921,056. This U.S. patent corresponds to Japanese Patent Publication No. 5291/60 and Shin Nihon is officially claiming of its use, lately. However, it uses metal acetylacetonate as additives which appears as one of the components in the abovementional patent.

Note: U.S. Patent 2,921,056 claims the polymerization of olefins in a reaction mixture of an inert organic liquid medium and a polymerization catalyst consisting of an alkali metal, aluminium cyanide, metal halides

and a metal carbonyl or a metal beta ketone chelate. It is claimed therein that a polymerization initiator, particularly catione of its metal beta ketone chelate is selected from the groups IVa, Va, VIa, VII and VIII metals, particularly of zirconium acetylacetonate, banadium acetylacetonate, chromium acetylacetonate or cobalt acetylacetonate.

4. Metal acetylacetonates are added to the Natta type catalyst to act as chelating agents. For metal of such chelating agents, titanium is used from the economical stand point. This chelating agent-titanium acetylacetonate is bought from Union Carbide and its purchase from Carbide has been confirmed.

5. Catalysts with chelating agents may fall outside the scope of the Montecatini or the Ziegler claims on the ground that, theoretically, the catalyst, when made with a chelating agent, works chemically by a different mechanism than are those which un-chelated. It is understood that this is one of the reasons why the Company is confident of relatively few difficulties patent-wise in its operation.

In other words, when the catalyst is chelated, its selectivity is increased and a much sharper isotacticity is obtained in the product. Furthermore, the stability and life of the catalysts would be improved by adding chelating agents.

The Company with its catalyst system is able to polymerize to

over 95% isotacticity, and therefore requires a minimum of separation following the reaction, which increases the yield and decreases the cost. In addition, the produced amount of polymer per unit amount of catalyst will be considerably increased.

A large amount of research is in progress by the chemical companies and by the polypropylene companies, the catalyst manufacturers, etc. to develop such additives as will enhance the catalyst stability, etc., other than the use of the chelating additives described above.

## POLYPROPYLENE CATALYSTS AND PRODUCTION

It is possible to state categorically that the information which follows covers the actual systems used at the present time in the production operation of the Company in question. Not only has the direct information as to the use been obtained, but also it has been possible to check this against the suppliers who manufacture the ingredients for the catalysts which are being used. The amounts which are presently being purchased from these sources of supply on a regular basis are so considerable that they would account for all of the polypropylene now being made by this Company.

### Patents in the United States

It is necessary to consider this information and particularly the operations and catalysts involved in the light of the American patent situation:-

As the present time in the United States, neither the process nor a product patent has been granted by the Patent Office to anyone on polypropylene manufacture. Thus, all of the companies engaged in the field have been filing a continuous series of patents. Necessarily these patent applications have had increasingly narrow coverage and claims, since the basic factors have been well established and are all the outgrowth of the European workers. It has been proven by experience, however, that the amount and type of product polypropylene obtained and the rate of reaction depends upon extremely narrow differences in catalyst make-up and processing variables. While these differences are so small that they would appear to be trivial, it must be emphasized and understood

that they are exceedingly important and actually make the difference not only between success and failure, but also between the possibility of operation only on a laboratory basis and the possibility of operation on a plant scale.

The American manufacturers firmly believe that the broad Montecatini claims will never be allowed in the American patent office and are gambling large investments on that belief. However, should the broad Montecatini claims be allowed, the still broader Ziegler claims already allowed would obviate the Montecatini claims because, in America, the Ziegler claims basically include the titanium trichloride-triethyl aluminum system which is so important to polypropylene manufacture.

#### General Composition of Catalyst Systems

All the American companies, which are now engaged in the manufacture of polypropylene, use a titanium trichloride-triethyl aluminum catalyst. The differences between the practices of different producers are based on: (a) the type of titanium trichloride used (as explained below), (b) the ratio of titanium trichloride to the triethyl aluminum, (c) the total catalyst concentration, (d) the type of solvent, (e) the temperature, (f), pressure, (g) quality of propylene available as the feed stock, and (h) the additives which are used to prolong the catalyst life and enhance the catalyst activity.

The Company of interest also uses a catalyst system which is of these general characteristics, and the specific differences will be described later.

#### Components of Catalyst Systems

Triethyl aluminum is used in all catalysts and the Company purchases it from the Ethyl Corporation in Baton Rouge, Louisiana. Attached hereto is a data sheet which gives the specifications of the grade of triethyl aluminum actually used by the Company in manufacturing polypropylene. The official price of triethyl aluminum in large quantities is \$2.00 per pound. However, Ethyl Corporation sells this material to the Company at about \$1.50 per pound.

Many types of titanium trichloride are available in the United States. The principal manufacturer at this time is the Anderson Chemical Division of the Stauffer Chemical Company in Weston, Michigan. Stauffer manufactures four grades of titanium trichloride: Grade H, Grade HA, Grade A and Grade AA.

Grade H (for hydrogen) was the first grade of titanium trichloride manufactured. It is made by reduction with hydrogen of the higher titanium halide.

Grade HA is hydrogen reduced and activated. The term "activated" refers to a special process used to manufacture this material in a specific range of small particle sizes.

Grade A is aluminum reduced.

Grade AA is aluminum reduced and activated to give very special surface and other properties.

Grade AA is the material which is actually used by the Company. Attached is a data sheet of these various grades of titanium trichloride; and it should be emphasized that the grade of titanium tri-chloride used is extremely important. (Comparable would be the relation between a fine grade of activated carbon and an ordinary piece of coal or a carefully prepared nickel catalyst and a piece of nickel sheet, as far as the properties concerning catalytic activity and surface phenomena are concerned.)

To illustrate this importance of the best methods of activation of the catalyst there are the following data: For example, using a catalyst composed of titanium trichloride HA and triethyl aluminum versus a catalyst consisting of titanium trichloride AA and triethyl aluminum (with all other conditions equal), the yield of polypropylene obtained with the AA-triethyl aluminum system was 2-1/2 times that obtained with the HA-triethyl aluminum system. Thus, the history of preparation of the catalyst, as compared with its chemical analysis, is extremely important as in every other catalytic system depending upon surface phenomena including activated carbon, activated nickel, etc., etc.

The color of the titanium trichloride grade has been found to be a good indication of catalytic activity. A brown colored powder is unreactive; dark purple powder is characteristic of grades H and HA. This has catalytically much superior activity. However, the best catalytic activity is that of the light purple powder. These are grade A and AA (made by the reduction with aluminum and then activated).

Titanium trichloride is sold by Stauffer on a contract basis, one year contracts being the standard. The price for titanium trichloride AA officially in quantities of over 250,000 pounds per year is expected to be between \$2.00 and \$1.50 per pound. At the present time the price is \$2.50 per pound. It is known, however, that the Company now pays around \$2.00 per pound even though the listed price is \$2.50 per pound. A sample of titanium trichloride AA is being supplied.

One of the main advantages of the system used by the Company is that they can obtain a yield of more than 300 pounds of polypropylene polymer per pound of catalyst within less than two hours of reaction time, which is about 50% greater yield than some others get.

Preparation of Catalyst System with Additives.

The detailed preparation of the catalyst is extremely important. A typical molar ratio of aluminum to titanium in the catalyst is 2 to 1; however, minor changes are made frequently with different batches, etc. so as to improve catalyst life and to obtain special properties.

Also, various additives are introduced to increase the catalyst stability. Reference has been made to U.S. Patent 2,921,056 which claims the polymerization of olefins in a reaction mixture of an inert organic liquid medium and a polymerization catalyst consisting of an alkali metal, aluminum cyanide, metal halides and a metal carbonyl or a metal beta ketone chelate. The patent is not used in practice by the Company.

Metal acetylacetonates are in fact added to the catalyst to act as chelating agents to enhance its stability and prolong its life. In the patent this additive is claimed to be cerium but actually other metals are used such as titanium because of the high expense of cerium. This chelating agent-- titanium acetylacetonate--is bought from Union Carbide and its purchase from Carbide has been confirmed. Other additives are also added to effect certain catalyst surface effects, etc.

A very large amount of research is in progress by the chemical companies and by the polypropylene companies, the catalyst manufacturers, etc. to develop additives which will enhance the stability, other than the use of the chelate described above, and the comparable one covered by the patent.

A good case could be made theoretically that the catalyst, when made with a chelating additive, is working chemically by a different mechanism than are those which un-chelated; and that therefore such catalysts with chelating

agents fall outside of the scope of the Montecatini or the Ziegler claims. It is understood that this is one of the reasons why the Company is confident of relatively few difficulties patent-wise in its operation.

Putting this in other words, when the catalyst is chelated, its selectivity is increased; and a much sharper isotacticity is obtained in the product than from the un-chelated catalyst. (The catalyst which is being chelated is, of course, a mixture of titanium trichloride AA and triethyl aluminum.)

As time develops, other ways of increasing the selectivity than by this particular chelating mechanism with this or other additives may developed.

#### Solvent Used.

The solvent used is anhydrous hexane, although heptane may also be used. The solvent is rendered anhydrous by running through Molecular Sieves to take out traces of water. These are the standard Molecular Sieves of Linde. It has been confirmed by Linde that one grade, namely 4A, is used by the Company for this purpose; and the amounts used are relatively large.

#### Polymerization Reaction.

The temperatures used in the polymerization are below  $65^{\circ}\text{C}$ , although relatively near to  $65^{\circ}\text{C}$ . The pressure of the propylene gas fed into the reactor is less than 70 pounds per square inch gage.

Reaction equipment is porcelain lined. This is considered to be very important. Glass-lined equipment was used in the pilot plant; but has given less satisfactory results for reasons which have not been satisfactorily explained. Porcelain lining is much more satisfactory.

The polymerization conditions are arranged in such a manner that the

final slurry contains 10-12 weight percent of polymer; although higher conversions can be obtained, the viscosity becomes so much greater that it is difficult to pump the product solution.

#### Subsequent Hydrolysis of the Catalyst.

After the reaction the catalyst, of course, must be removed from the polyolefin product. This is most important and this is done by various means including the final hydrolysis of any residual catalyst. This hydrolysis know-how is very carefully guarded; and it is very important, especially when good electrical properties, particularly high insulating properties, are desired in the final polypropylene, or when light stability is important.

A typical hydrolyzing solution consists of a mixture of lower aliphatic alcohols, including methanol, acidified with a strong mineral acid such as hydrochloric. There is considerable divergence in the proportions of these materials for accomplishing this hydrolyzing. All of the polypropylene manufacturers including the Company in question use this basic system, each having made some modifications.

It goes without saying that this is a very sensitive reaction because the hydrolysis must take place in a non-aqueous medium with solid particles present as well as the resin formed. The skill involved here represents one of the important skills in the operation of the production of polypropylene as a whole.

#### Subsequent Separation.

Still another important variable is the separation of the isotactic from the atactic polymer. It is important to have a catalyst which will accomplish the polymerization to give the maximum isotacticity and the minimum

opacity. This is of course even more important than the yield because of the cost of the separation.

The Company with its catalyst system is able to polymerize to over 95% isotacticity, and therefore requires a minimum of separation following the reaction. This is accomplished by very careful manipulation of the processing conditions, etc.

22 luglio 1960

Spett. Società Montecatini  
Servizio Brevetti

S e d e

Prot.N.2184/r1

Oggetto : Domanda di brevetto Giapponese No.Pb.7094/60  
Sun Oil Co. - Ns.rif.107/375

---

Con riferimento alla Vostra lettera del  
1.7.1960 (RP/gc) relativa al brevetto in oggetto,  
Vi confermo che le prove di controllo del processo  
rivendicato, sono attualmente in corso presso i no-  
stri laboratori.

I migliori saluti.

(Prof.G.Natta)

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Brevetti e Documentazione Tecnica

Data 1 Luglio, 1960.

RP/ge

PROMEMORIA

2184

per il Signor Prof. G. Natta - Politecnico -  
Milano.

Domanda di brevetto Giapponese No. Pb. 7094/60  
Sun Oil Co. - Ns. rif. 107/375

Facciamo seguito alla nostra del 22 corr. per accompagnarLe copia della traduzione del testo giapponese della domanda in oggetto.

Le saremo grati se vorrà cortesemente confermarci che le prove di controllo del processo qui rivendicato sono in corso.

Le ricordiamo che il termine ultimo per l'opposizione è il 14 Agosto, 1960.

Non riteniamo di potere nel caso presente opporci sulla base di pubblicazioni pre-esistenti.

Distinti saluti.

SERVIZIO BREVETTI

Nota: Nella ns. del 22 corr. questa domanda era stata erroneamente indicata con il No. di pubblicazione 7092/60; il numero giusto è 7094/60.

All.

rispondere da

Cronaca di Roma

Mazzanti

22 Luglio 1960

Dr. K. YAMAMOTO  
Mitsui Chemical Industry Co.  
Miike Senryo Works  
Omuta (Japan)

Prot. N. 643/rl

Egregio Dottore,

ho ricevuto la Sua lettera in data 9.5.1960, soltanto il 14 giugno.

Tutte le domande di brevetto giapponesi che ho esaminato sinora della Sun Oil, forniscono prodotti oleosi a basso peso molecolare, polimeri amorfi ed in certi casi modeste percentuali di polimeri isotattici. Queste ultime risultano in modo evidente dipendenti dai nostri brevetti. Infatti, quando si impiegano alluminio idruri o litio alluminio idruro, queste sostanze reagiscono con le olefine fornendo litio e alluminio alchili ed è naturale perciò che si comportino in modo analogo a quello che si osserva operando con alluminio alchile.

So che la Montecatini sta facendo opposizione alle domande di brevetto giapponesi della Sun Oil. In generale la qualità dei prodotti e le rese sono molto meno buoni di quelli che si ottengono con i nostri catalizzatori, cosicchè un licenziatario che avesse gratis i brevetti della Sun Oil, produrrebbe, applicando tali brevetti, un prodotto peggiore e che costerebbe di più di quello che costerà il polipropilene fatto con il processo Montecatini, tenuto conto anche del pagamento di royalties. Attualmente con i nostri sistemi catalitici possiamo ottenere dei polimeri che sono quasi completamente isotattici, con rese quantitative rispetto al propilene.

La produzione di polimeri ottenuti con procedimento del tipo di quelli descritti nelle domande di brevetto sinora da me esaminate della Sun Oil, <sup>che</sup> nei migliori dei casi, forniscono miscele contenenti non più di circa il 50% di polimero isotattico, costerebbe circa il doppio di quelli ottenuti con i processi Montecatini, tenuto conto dello scarso valore dei polimeri atattici e delle spese di frazionamento.

I migliori saluti.

(Giulio Natta)

Instituto di Chimica Industriale  
del Politecnico  
Milano, Italia

643

Egregio Dottore;

È esposto il altro nuovo brevetto giapponese della Sun Oil Co. la cui traduzione italiana ho incluso con ciò. Il termine del reklamo è fino il 17 di luglio. Anche io sto cercando le stoffe da reklamo, ma cianuro d'alluminio, a parer mio, sia un nuovo componente del catalizzatore, prescindendo da che se questo composto sarei in fatto impiegato. Inoltre La informo il brevetto giapponese recentamento esposto della Società Tokuyama Soda (Giappone) .

Produzione del polipropilene ad alto peso  
molecolare

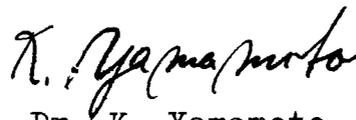
Applicato	1958. 1. 16.
Esposto	1960. 5. 28.
N. esposto	1960 - 5989

Rivendecazione

Procedimento per produzione del polipropilene ad alto peso molecolare caratterizzato dal fatto che nella polimerizzazione di propilene in presenza di catalizzatore polipropilene è ottenuto introducendo continuo o non continuo nel sistema della polimerizzazione il catalizzatore preparato sotto la trasmissione elettrica (die Funkenentladung) dalla miscela di alogenuro d'alchile, alogenuro di titanio ed alluminio metallico o una miscela o lega d'alluminio ed altro metallo.

Col mio cordiale saluto

Sperando che l'importazione della tecnica della Società Montecatini ( cioè delle Suoi invenzioni) realizzi il più presto possibile.



Dr. K. Yamamoto

Copia: Settore brevetti della  
Montecatini,  
con traduzione di B.G.

Mitsui Chemical Industry Co.  
Miike Senryo Works  
Omuta, Japan

P.S.

L'altro brevetto di procedimento per polimerizzazione d'alfa-olefini è esposto.

Applicatore, The Distillers Co. Ltd.  
Prior. Ingl. 1956. 2. 8, 1956. 12. 5.  
Esposto al 1960. 5. 31.  
N. esposto 1960 - 6139

Rivendicazione

Procedimento per polimerizzazione d'alfa-olefini aventi almeno tre atomi di carbonio in una molecola caratterizzato dal fatto che alfa-olefini vengono polimerizzati in presenza di catalizzatore formato mescolando idruro di litio-alluminio con alogenuro di titanio, zirconio o vanadio.

Procedimento per la preparazione di polipropilene

Sun Oil Company, U.S.A.

Inventori: A. Schneider  
A.P. Stuart

S.U. Prior. 1956. 3. 22, 1956. 4. 20, 1956. 7. 12

Esposto: 1960. 5. 17.

Giap. Brev. Esp. N. 1960 - 5291

-----

Quest'invenzione si riferisce alla preparazione dei polimeri solidi dagli olefini gasiformi come polietilene o polipropilene solido dal etilene o propilene.

Lo scopo della quest'invenzione è la fornitura del processo di polimerizzare gli olefini agli polimeri solidi. Specialmente lo scopo dell'invenzione è la fornitura del processo di preparazione d'etilene o propilene polimerizzato. Quest'invenzione fornisce inoltre il nuovo catalizzatore effettivo da polimerizzare rapidamente il composto olefinico.

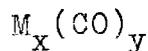
Lo scopo e il vantaggio diventeranno chiari dalle scritture seguenti. Abbiamo inventato che si può polimerizzare introducendo il composto olefinico come etilene o propilene nel medium sotto condizioni della reazione. Questo medium è ottenuto mescolando un liquido metallo alcalino come materia da ridurre, cianuro d'alluminio ed un acceleratore di polimerizzazione, p. es. alogenuro di metallo, metallo carbonile o metallo chelato in un inerte solvente organico.

La miscela così ottenuta è il medium catalitico attivo che converte effettivamente olefini in polimeri solidi ad alto peso molecolare. Per quanto il metallo alcalino impiegato nell'invenzione è sodio, anche potasio o Rb, Cs o la miscela dei questi metalli, p. es. la quella di Na e K od amalgama dei questi metalli viene usato.

Come l'inerte solvente organico, il quello che non reagisce coi componenti del catalizzatore e è idrocarburo saturo anidrico avente il punto d'ebollizione più alto che il quello del metallo alcalino, è preferibilmente impiegato. *di fusione*

Gli idrocarburi come essani eptani, ottani, decani, cicloessani, metilcicloessani, decalino e questi omologhi o miscele dei quest'idrocarburi danno buoni risultati.

Gli speciali metallo carbonili, alogenuri di metalli e i composti chelati di metalli fanno parte d'acceleratore di polimerizzazione. I metallo carbonili impiegati sono mostrati con la seguente formula generale,



(M = metallo, x ed y = tutto numero) e carbonili dei metalli dei VI, VII ed VIII gruppi del sistema periodico, i quelli di Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Cr, Mo, e W sono specialmente impiegati.

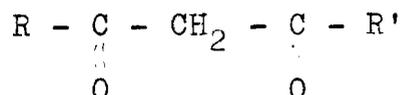
Alcuni metalli sopra scritti forniscono i diversi composti carbonilici. Nel caso che il carbonile avente valenza non minima è impiegato si ottiene il migliore risultato.

Per esempio, cobalto tetracarbonile, ferro pentacarbonile e nichel carbonile sono i favorevoli carbonili impiegati nell'invenzione.

Come alogenuri di metalli che fanno da acceleratore per la polimerizzazione ci sono alogenuri di metalli dei IVa, Va e VIa gruppi del sistema periodico e dei quelli del gruppo di radaterra. Nei questi alogenuri  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$ ,  $VCl_5$ ,  $WCl_6$ ,  $UCl_4$  e bromuri o fluoruri corrispondenti sono specialmente' effettivi.

Come composti chelati che fanno anche da acceleratore ci sono i metallo- $\beta$ -chetone-composti ottenuti da  $\beta$ -chetoni e metalli fatti parte di IVa, Va, VIa ed VIII gruppi del sistema periodico.

Questi  $\beta$ -chetoni sono mostrati con la formula seguente



in cui R è alchile, cicloalchile, arile od arile sostituto in nucleo aromatico, R' è resto d'idrocarburo. R ed R' sono uguali in un caso e diversi in altro caso. Per esempio R è metile, etile, propile, isopropile, butile, cicloessile, metilcicloessile, fenile o tolile.

Come metalli chelati impiegati nell'invenzione, acetilacetoni di Cr, Zr, V e Th sono favorevoli. Come  $\beta$ -chetone, anche 1,3-essandione o 3,5-nonandione fornisce buon risultato. Tutti i metalli contenuti nei chelati sono riducibili.

Per quanto il medium della polimerizzazione viene arbitrario ottenuto mescolando i componenti, non si può toccare cianuro d'alluminio in liquido idrocarburo inerte con metallo alcalino in assenza d'acceleratore.

In un caso si introduce la miscela d'acceleratore e composto d'alluminio in idrocarburo sospendendo il metallo alcalino.

In caso che metallo carbonile è usato e la temperatura d'idrocarburo inerte è sopra la quella di decomposizione o il punto di fusione del metallo carbonile, si deve aggiungere il carbonile agitando vivacemente dopo il metallo alcalino venne mescolato in medium della reazione. Per quanto il medium della reazione contiene i fini solidi catalitici, se si desidera, si può separare questi solidi. Per quanto una parte o tutti di questi solidi sospesi in altro idrocarburo inerte possono fare polimerizzare l'olefine, è né necessario né favorevole.

Le quantità dei composti del medium della reazione sono variabili, ma la quantità di metallo alcalino per l'acceleratore di 1 mole deve essere sotto 3 moli, preferibilmente 1 - 1.8 moli.

Il rapporto molecolare fra cianuro d'alluminio ed acceleratore è preferibilmente tra 0.6 e 5, ma anche il rapporto di tra 0.1 - 10 fornisce buon risultato.

Riguardo a liquido idrocarburo inerte non c'è una limitazione, ma si deve impiegare in quantità che deve essere abbastanza da potere sospendere i solidi granini.

per esempio circa 5 - 1000 parti (peso) in base a quantità d'acceleratore sono preferibili. Non solo il solvente ed olefine ma anche il sistema della reazione deve essere esente da ossigeno ed umido.

Come olefine, etilene, propilene e loro miscela è usata preferibilmente. Anche altri olefini contenenti fino 8 atomi di carbonio in una molecola, p. es. butene-1 o butadiene vengono impiegati effettivamente.

Olefini come materia prima sono ottenute per mezzo di vari metodi per esempio, raffinamento d'oli, deidratazione d'alcool o deidrogenazione di paraffini. Nel caso che olefine ha delle catene laterali, si devono essere almeno due atomi di carbonio saturi tra l'atomo di carbonio non saturo e l'atomo di carbonio legato con almeno altri tre atomi di carbonio. Olefine è introdotta nel medium della polimerizzazione o come gas, liquido o come soluzione in solvente che è il quello per polimerizzazione od idrocarburo vario oppure la miscela dei quelli.

La pressione di 1 - 1000 atm. è usata ma la quella di sopra 55 atm. non accelera la velocità della polimerizzazione e non migliora la proprietà del polimero. Per conseguenza la pressione di 1 - 55 atm è desiderabile.

Come la temperatura della polimerizzazione, la quella di 0 - 250°C è desiderabile.

Dopo il compimento della polimerizzazione (che è indicato dal consumo dell'etilene nel sistema) la miscela della reazione viene trattata per decomporre il catalizzatore ed allontanare il quello. Il trattamento sopra descritto può essere eseguito da lavare con alcool contenente HCl poi con alcool come metanolo, se si desidera, il lavare può essere eseguito per mezzo di suminuzare il polimero. Svaporando alcool il polimero della questa invenzione viene ottenuto. Se si desidera l'altro processo da allontanare il catalizzatore è usato, p. es. il procedimento dal cui si ottiene il polimero trattando con acido minerale e poi acqua e seccando.

Quest'invenzione è mostrata col seguente esempio in cui la parte mostra la quella in peso.

#### Esempio 1

In 400 parti di n-ottano si aggiunge 0.4 parte di sodio metallico. Agitando la miscela vivamente,  $TiCl_4$  di 1.9 parti venne aggiunto. Rapporto molecolare tra Na e  $TiCl_4$  è 41.7 circa. Agitando vivace cianuro d'alluminio in n-ottano di 10 parti fu aggiunto nella miscela. Il rapporto molecolare tra  $Al(CN)_3$  e  $TiCl_4$  è 1.

Mantenendo la temperatura della miscela a 100°C in cui etilene o propilene fu introdotto con velocità di 20 parti per ora agitando continuamente. Durante la introduzione d'olefine, la pressione atmosferica è mantenuta. Dopo 4 ore la velocità dell'assorbimento d'olefine diminuisce molto.

Interrompendo la reazione, metanolo di 200 parti contenente HCl fu aggiunto sotto l'agitazione continua. Poi il polimero fu filtrato e lavato con metanolo. Seccando la polvere fina, polietilene o polipropilene bianco può essere ottenuto.

Seconda quest'invenzione, o polimeri mezzosolidi aventi peso

molecolare di 300 - 800 o i quelli solidi aventi peso molecolare di sopra 100,000 sono ottenuti. I polimeri sopra ottenuti fanno da film per pacchetto di generi alimentari e da serbatoio o tubo per liquido corrosivo.

Questi prodotti sono ottenuti dalla lavorazione solita come estrusione, stampaggio ad iniezione e così via.

L'esempio sopra descritto spiega un processo di quest'invenzione, ma anche altri componenti del medium della polimerizzazione, altri olefini ed altre condizioni della polimerizzazione danno praticamente medesimi risultati nell'entità dell'invenzione.

#### RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento di polimerizzazione d'olefine caratterizzato dal fatto che si introduce olefine sotto le condizioni della polimerizzazione nella reazione miscela che è preparata mescolando metallo alcalino, cianuro d'alluminio ed alogenuro di metallo, metallo carbonile o  $\beta$ -chetone chelato di metallo.
- 2) Procedimento come da riv. 1 in cui la reazione miscela viene preparata introducendo cianuro d'alluminio in medium della reazione descritto e metallo alcalino con o senza acceleratore sopra descritto.  
(Per quanto ho tradotto questa rivendicazione 2, la cui lingua giapponese stessa è grammaticale inintelligibile.)
- 3) Procedimento come da riv. 1 - 2 in cui olefine è gas sotto la condizione normale.
- 4) Procedimento come da riv. 1 - 3 in cui acceleratore è alogenuro di metallo la cui parte di metallo è uno di metalli del IVa, Va, VIa ed VIII gruppi del sistema periodico o metalli del gruppo di rada terra.
- 5) Procedimento come da riv. 4 in cui alogenuri di metalli sono  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $VCl_5$ ,  $CrCl_2$  e  $WCl_6$ .
- 6) Procedimento come da riv. 1 - 3 in cui acceleratore è metallo carbonile la cui parte di metallo è uno di metalli di VI, VII od VIII del sistema periodico.
- 7) Procedimento come da riv. 6 in cui metallo carbonili sono cromo carbonile, cobalto carbonile, nichel carbonile, ferro carbonile, molibdeno carbonile e tungsteno carbonile.
- 8) Procedimento come da riv. 1 - 3 in cui acceleratore della polimerizzazione la cui parte di metallo è uno di metalli di IVa, Va, VIa ed VIII gruppi del sistema periodico.
- 9) Procedimento come da riv. 8 in cui  $\beta$ -chetone-chelati di metalli sono acetilacetone di Zr, V, Cr e Co.
- 10) Procedimento come da riv. 1 ed uno di tutti riv. sopra scritto caratterizzato dal fatto che introducendo etilene o propilene si separa polietilene o polipropilene ottenuto dalla miscela della reazione.

# MONTECATINI

Scelta Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Brevetti e Documentazione Tecnica

Data, 19 Luglio, 1960

dV/ma  
PROMEMORIA

per il Signor Prof. Giulio NATTA  
Direttore Istituto Chimica In-  
dustriale Politecnico di Milano

Oggetto: Risposta a dr. Yamamoto della Mitsui -

Mi riferisco alla Sua lettera del  
28 giugno a.c.

Ho esaminato la bozza della ri-  
sposta che Lei intenderebbe inviare al dr. Yama-  
moto e mi sembra che essa vada bene, salvo qual-  
che piccola modifica o aggiunta che vi abbiamo  
apportato e che risultano depennate, rispetti-  
vamente sottolineate nella bozza allegata alla  
presente.

PregandoLa di gradire i miei mi-  
gliori saluti.

Suo  
*G. de Tarda*

all/

28 giugno 1960

Egr. Ing. De Varda  
BREV  
Sec. Montecatini  
S e d e

Egregio Ingegnere,

Le invio copia di una risposta che ho preparato per il Dr. Yamamoto e che non ho spedito perchè desidero sapere se Lei ritiene opportuno che io risponda in questo modo.

In attesa di sue notizie in merito, Le invio i miei migliori saluti.

G. Natta

All/

Chambers

27 luglio 1960

Spett. Chambers  
Two Broadway Street  
New York 4, N.Y. = USA

GN/eg

p.c. Ingg. B. Orsoni  
G. DeVarða

Nel fascicolo del giugno 1960 del "Rubber Age" è stato pubblicato un articolo dal titolo "Elastomeric Properties of Ethylene-Propylene Copolymers", senza che ci fossero mandate le bozze di stampa per la revisione. Non so chi abbia inviato il lavoro a tale Rivista e penso che sia stata la Basford.

Gradirei che si cercasse di evitare che ci ripetano in futuro essi analoghi, ossia di lavori che risultano fatti a nome mio e di miei collaboratori, pubblicati senza che prima ci vengano inviate le bozze per la correzione.

Vi pregherei, se è possibile, di farci avere 100-150 estratti di tale lavoro dato che abbiamo avuto numerose domande di estratti.

I migliori saluti e ringraziamenti.

(Prof. G. Matta)

*Car. Kelle  
Anisum*

7 luglio 1960

2182

Spett. Società Montecatini  
Direzione Servizio Brevetti  
S e d a

Con riferimento alla Vostra EP/go del 22/6, Vi comunico che inizieremo la riproduzione degli esemplari contenuti nella domanda giapponese Sum Oil, corrispondente al brevetto italiano n. 576.169 riguardante l'impiego di catalizzatori preparati da creniti e solfuri metallici, non appena avremo ultimato la ripetizione delle prove con catalizzatori a base di cianuro di alluminio.

Riteniamo in ogni caso di poter fornire alcuni dati sulla polimerizzazione con creniti e solfuri entro il 20-25 luglio corrente.

Con i migliori saluti.

(PROF. G. NATTA)

/gg

# MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Brevetti e Documentazione Tecnica

## PROMEMORIA

23 GIU. 1960
R 2182
<input type="checkbox"/>

Data, 22 Giugno, 1960.

RP/gc

per il Signor Prof. G. Natta - Ist. Chim. Ind.  
Politecnico - Milano.

Opposizione alla domanda di brevetto giapponese Sun Oil  
No. Pubbl. 7099/60 - NsK rifer. 107/375.

---

Egregio Professore,

Il giorno 14 corrente è stata pubblicata la domanda giapponese Sun Oil in oggetto corrispondente al brevetto italiano 576.169.

Di questa pubblicazione Le è stata già data comunicazione il giorno 17.

Intendiamo fare opposizione anche a questa domanda; il termine scade il 14 Agosto p.v.

Secondo quanto indicato nella Sua lettera del 17 Maggio all'Ing. Giustini, il procedimento del brevetto italiano 576.169 corrispondente alla domanda in questione, è basato sull'uso di catalizzatori da cromiti o solfuri metallici, sarebbe stato oggetto di esame al Politecnico.

La preghiamo di confermarci che le prove necessarie saranno eseguite e tener presente che, onde possiamo presentare la opposizione nei termini dovuti, ci occorrerà avere qualche indicazione sui risultati non oltre il 20 Luglio p.v.

Ringraziandola, Le porgiamo distinti saluti.

*Ugual*

*Mazzanti*

SERVIZIO BREVETTI

*[Signature]*

*[Signature]*

30 giugno 1960

*Cartella  
Avisun*

Egr. Ing. B. Orsoni  
SEPS  
Soc. Montecatini  
S e d e

ns. rif. 683/eg

p. c. Ing. G. De Varda

**Oggetto : Verifica brevetti Avisun**

Con riferimento alla Sua lettera del 22 giugno 1960, non è facile sostenere che il litio alluminio idrato sia proprio equivalente ad una miscela di idrato di litio e idrato di alluminio in proporzioni egimolecolari, poichè esse è un vero composto e rappresenta un caso tipico di complesso con numero di coordinazione 4 dell'alluminio, *dissociabile in ioni di*  
*segno opposto.*

Atomi di idrogeno sono legati a ponte tra i due metalli in modo analogo a quello che si verifica per certi composti tra ossidi ad es. per i silicati di alluminio, che non possono essere considerati equivalenti ad una miscela di allumina e di silice.

Si può però affermare che il  $LiAlH_4$  reagisce con le olefine fornendo litio alchili ed alluminio alchili, cosa nota da lungo tempo. Perciò l'impiego di litio alluminio idrato e di olefine in presenza di  $TiCl_3$ , corrisponde praticamente all'impiego di una miscela di litio alchili ed alluminio alchili e di  $TiCl_3$ .

Il brevetto <sup>3</sup>Avisun dovrebbe dipendere perciò dai nostri brevetti principali basati sull'impiego di composti di titanio e di alluminio alchili.

I migliori saluti.

G. Natta

# MONTECATINI

SETTORE STUDI PROGETTAZIONI E BREVETTI

Servizio Studi e Progettazioni

Milano, 22 Giugno 1960.

Preg.mo Signore  
Ing. Giuseppe De Varda,  
B R E V.

23613/000

## Verifica brevetti Avisun.

Nel rapporto 618 dell'Istituto Ricerche la formula dell'idruro di Li-Al è indicata con  $Li Al H_4$ . A proposito della questione da Te sollevata se tale idruro è eguale e diverso all'idruro di litio  $LiH$  all'idruro di alluminio, si può sostenere che la risposta è positiva perchè :

- (a) La presenza di 4 atomi di idrogeno significa che  $Li Al H_4$  è la somma di  $LiH$  e  $AlH_3$ .
- (b) Le valenze principali dei metalli sono eguali nei due casi.
- (c) L'idrogeno è combinato di due metalli nello stesso modo nei due casi.

La conclusione è che "idruro di Li-Al" non è altro che il modo di designare idruro di litio e idruro di alluminio in proporzioni equimolecolari; è cioè un termine quantitativo, non qualitativo.

l.to: Orsoni

Or/sl.

24 giugno 1960

*Caro  
Amisun*

Prot.N. 679/68

Egr. Sig. Ing. G. MARULLO  
Istituto Ricerche Donegani  
Novara

Egregio Ingegnere,

come Lei saprà noi dovremo ripetere le prove di polimerizzazione secondo un brevetto Sun Oil (documenti di priorità americana 597.335) nelle quali si impiega come catalizzatore una miscela ottenuta da  $TiCl_4$ , sodio o leghe di sodio e cianuro di alluminio.

Noi abbiamo effettuato una ricerca bibliografica in base alla quale, secondo quanto indicato nel brevetto americano, il cianuro di alluminio dovrebbe essere preparato per reazione dell'idruro di alluminio con acido cianidrico secondo Wittig e Bille Z. Naturforsch., 6b, 226 (1951). A sua volta l'idruro di alluminio dovrebbe essere preparato secondo Finkholt, Bond Jr., Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 69, 1199-1203 (1947), per reazione del litio alluminio idruro con cloruro di alluminio in etere.

Poichè nei nostri laboratori non siamo molto attrezzati per quanto riguarda le lavorazioni con acido cianidrico, La pregheremmo di voler prendere in esame la possibilità, nel caso che non lo avesse già fatto, di far preparare nei Suoi Laboratori di Novara una certa quantità di questo composto. Le prove di polimerizzazione del propilene dovrebbero pure essere effettuate nei nostri o nei Suoi Laboratori a seconda da quanto da Lei preferito.

Come Lei sa, il tempo concesso per la presentazione dell'opposizione al brevetto in questione, scade entro un mese. Sarebbe pertanto necessario poter stabilire un programma per la ripetizione di queste prove al più presto possibile.

Con i migliori saluti.

(Prof. G. Natta)

# MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA  
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000,000

MILANO

*la casella  
Avisun*

*Donnegani*

Novara, 24/6/1960

ISTITUTO DI RICERCHE  
" G. DONEGANI "

Egregio Signor  
Ing. PIERO GIUSTINIANI  
Amministratore Delegato

- Sede -

e p.c.

Sig. Prof. GIULIO NATTA  
" Ing. BARTOLOMEO ORSONI  
" Dott. ROBERTO PIRANI

681

*W*

Caro Giustiniani,

dopo la riunione di lunedì 20 corrente le prove di controllo del brevetto italiano 581.328 (Br.giapponese n° pubblicazione 4789/60) della Sun Oil sono state particolarmente intensificate data la prossima scadenza del termine per l'opposizione in Giappone.

Le prime prove avevano dato polipropilene solido solo usando idruro di litio e alluminio, mentre con idruro di sodio si era ottenuto polimero oleoso.

Il fatto già constatato che i campioni di polipropilene Avisun da noi esaminato non contenevano litio, ci ha indotto ad insistere particolarmente sul catalizzatore a base di NaH.

Nelle giornate di martedì è stato ottenuto per la prima volta, sia pure solo in tracce, polimero solido e cristallino. In seguito e ciò sono state proseguite le ricerche, adottando condizioni più energiche (temperatura più elevata, concentrazioni migliori di catalizzatore, più lunga durata di reazione). In tale maniera, dopo un periodo di induzione di diverse ore (purtroppo i brevetti sono sempre ermetici), si è sviluppata una polimerizzazione vivace che, da 152 gr di propilene impiegato, ha dato luogo a gr 68 di polimero solido insieme a gr 30 di polimero oleoso-ceroso.

Il polipropilene ottenuto è molto sporco e necessita di un energico trattamento di purificazione (ebollizione e ricadere con miscele di acido nitrico e metanolo), come riportato dal brevetto.

./.

La caratterizzazione chimico-fisica del prodotto è in corso e richiederà qualche giorno. Conto entro mercoledì di farvi avere una nota con la descrizione completa delle prove eseguite e delle caratteristiche del polimero.

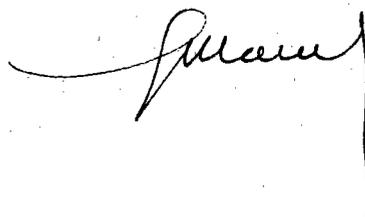
In ogni modo sin da ora si può dire che il brevetto in oggetto (polimerizzazione del propilene con catalizzatore a base di  $TiCl_3$ ,  $NaH$  o  $LiAlH_4$  e  $AlCl_3$ ) risulta corrispondente a verità sia impiegando idruro di litio alluminio che idruro di sodio. Penso perciò che la difesa dei nostri diritti rispetto al brevetto sopra indicato vada affidata alle ricerche di elementi di dipendenze da precedenti brevetti.

Di tutto ciò ho immediatamente informato (giovedì mattina) l'ing. Orsoni, il Prof. Matta e il Dott. Pirani, per una adeguata difesa dei nostri interessi in Giappone.

Allo scopo di fornire altri elementi di difesa ai nostri brevetti, e per quanto poco tempo sia ancora disponibile, non mancherò di insistere nello studio del brevetto Sun Oil per certi aspetti che il catalizzatore in esso descritto presenta (funzione della temperatura sulla formazione e sul comportamento del catalizzatore).

Sempre nell'ambito del poco tempo disponibile, cercherò di trovare i punti deboli sia nella polimerizzazione che nel prodotto.

Cordiali saluti.



13.6.1960

Egr. Ing. G. de Varda  
Direzione RNEV  
Società Montecatini  
S e d e

Egregio Ingegnere,

come d'accordo ho preparato una breve  
risposta alla seconda lettera di Yamamoto. Prima di  
spedirla gradirei sapere se Lei è d'accordo sul testo  
che ho preparato seguendo le Sue indicazioni.

Cordiali saluti.

G. Natta

All/

# MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA  
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000

MILANO

*Cartello  
Orsoni*

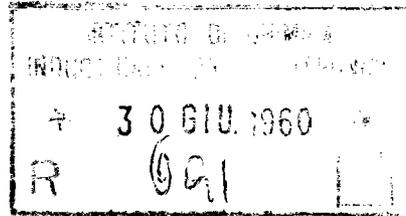
SETTORE PROGETTI E STUDI

MILANO. 23 Giugno 1960.

Si prega indirizzare a: } Montecatini-SEPS  
Please reply to: } Via Turati, 18  
Milano (Italy)

Phone: 6333 - Cables: GABBROPROGETTI - MILANO  
Telex: MI-085 - GABBRO (begin message with: SEPS)

Preg.mo Signore  
Prof. Giulio Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
Politecnico di  
M i l a n o.



Brevetti Sun Oko.

Mi telefona l'ing. Marullo che la prova di polimerizzazione del propilene catalizzando con idruro di sodio, tricloruro di titanio e tricloruro di alluminio ha dato, in condizioni diverse dalle precedenti che avevano fornito solo polimero oleoso, polimero solido.

Ciò si è ottenuto portando la temperatura a 130 °C e aspettando 6 ore per ottenere l'innesco della reazione.

Naturalmente Novara ripete queste prove, e sta anche determinando le caratteristiche del polimero ottenuto; è molto probabile che, anche se questo polimero ottenuto in una prima prova presenta caratteristiche scadenti, queste possono essere successivamente migliorate.

Mi sembra che per questi casi noi dobbiamo dimostrare nell'opposizione che presenteremo (mi pare che il termine sia 9 Luglio) che nelle condizioni operative con gli ingredienti suddetti, si forma per l'appunto il nostro catalizzatore.

Cordialità :

*rispondere  
al mittente  
dai tempi*

*Orsoni*

Bartolomeo Orsoni

*Orsoni*

Or/sl.

*Prof. ...  
Anella Arisum*

23 Giugno 1960

Egr. Dr. K. YANAMOTO  
Chief Chemist  
Mitsui Chemical Industry Co.  
Miike Works  
Osaka (Japan)

Prot. N. 598/r1

Egregio Dottore,

ho ricevute le Sue lettere e l'informe che l'Ufficio Brevetti della Montecatini sta esaminando i brevetti giapponesi sul polipropilene. Le risponderanno direttamente.

In via confidenziale La informo che noi abbiamo fatto un intenso lavoro per cercare di riprodurre quello che è descritto nei brevetti della Sun Oil che ci sono pervenuti, anche di quelli presentati in altri paesi.

Un gruppo di brevetti della Sun Oil risulta in modo evidente dipendente dai nostri; gli altri brevetti sono di nessun interesse pratico o perchè producono polimeri amorfi ed a basso peso molecolare, o perchè non producono che tracce di polimero.

I migliori saluti.

Giulio Natta

Omuta, 28 Maggio 1960

MONTECATINI

Settore Studi, progettazioni  
e brevetti

Milano, Italia

598

Egregi Signori,

ho ricevuto la Loro lettera, dalla cui ho potuto sapere la situazione dei brevetti giapponesi della Loro società.

Ma, ho mandato poco fa la mia lettera al Prof. Natta che è il mio gentile corrispondente ed insegnante, in cui ho incluso la perfetta tradizione italiane del nuovo brevetto giapponese annunciato recentemente dalla Avisun.

Mi pare che in questo brevetto si trovi qualche problema che tricloruro di titanio viene impiegato con altri due componenti del catalizzatore, ma il reklamo effettivo sarai difficile con le pubblicazioni note compresi i Loro brevetti giapponesi, per quanto ne ho cercato.

Il termine del reklamo è fino il 9 di luglio. Spero che Loro ne domandino al Prof. Natta ed esaminino.

Anche al 23 ottobre 1956 ricevevo tre specificazioni dei brevetti italiani da Loro. Il Prof. Natta e Le ringrazio di nuovo per la Loro gentilezza.

Cordialmente spero che la Società Montecatini sia anche nell'avvenire amichevole per la nostra società.

Con il mia cordiale saluto



Dr. K. Yamamoto

Chief Chemist  
Mitsui Chemical Industry Co., Ltd.  
Miike Works, Omuta/Japan

Copia: All'egregio Prof. G. Natta.



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Brevetti e Documentazione Tecnica

Data, 15 Giugno, 1960.

RP/gc

PROMEMORIA

per il Signor Prof. G. Natta - Politecnico  
Milano.

Egregio Professore,

664

In risposta alla Sua del 13 u.s.  
La informiamo che siamo d'accordo su quanto  
Ella intende scrivere al Dr. Yamamoto e Le  
trasmettiamo in allegato, per Sua opportuna  
conoscenza, copia della lettera che abbiamo  
inviato direttamente allo stesso in data  
14 Giugno, 1960.

Distinti saluti.

SERVIZIO BREVETTI

All.

*risposta  
Yamamoto  
con Natta*

14 Giugno, 1960.

Egregio Signor  
Dr. K. Yamamoto  
Chief Chemist  
Mitsui Chemical Industry Co., Ltd.,  
Mitsui Works,  
Osaka/Japan.

RP/go

Egregio Dottore,

Abbiamo ricevuto la Sua lettera del 28 Maggio u.s.  
e La ringraziamo.

Abbiamo anche avuto la traduzione della domanda di  
brevetto giapponese della AVISUN, recentemente pubblicata, No. 4789  
del 1960.

Stiamo esaminando il procedimento descritto in questa  
domanda che è certamente dominata dai nostri precedenti brevetti.

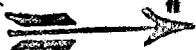
Intendiamo fare opposizione anche a questa domanda e  
contiamo di basarci per questa su precedenti pubblicazioni, e forse  
anche sul fatto che il procedimento come descritto non dà risultati  
in pratica.

La terremo informata di quanto sarà fatto in proposi-  
te.

Con cordiali saluti.

MONTECATINI

S.C. Sig. Ing. P. Giustiniani  
" " Ing. B. Orsoni  
" " Prof. G. Natta,



# MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA  
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000  
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE  
"G. DONEGANI,,

Novara, 1 giugno 1960

595

Chiar.mo Prof. GIULIO NATTA  
Egr. Sig.Ing. BARTOLOMEO ORSONI  
Egr. Sig.Ing. GIULIO BALLABIO  
Egr. Sig.Ing. GIUSEPPE DE VARDA

## Polipropilene Avisun

Allegata alla presente mi prego inviarLe  
la nota n° 612 riguardante gli esami ef-  
fettuati sui tre campioni Avisun (1011 -  
1014 - 1021).

Con i migliori saluti:



\* 1 all/

Camera di Commercio 48164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705  
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

CARATTERISTICHE DI POLIPROPILENI AVISUN

Sono stati esaminati tre campioni di polipropilene Avisun, contressegnati con i numeri 1011 - 1014 - 1021.

I tipi 1011 e 1014 sono praticamente incolori, mentre il 1021 è colorato in giallo.

Sono stati determinati il peso molecolare viscosimetrico, la cristallinità ai raggi X e la composizione delle ceneri/

Peso molecolare

Determinato in tetralina a 135°C.

	<u>1011</u>	<u>1014</u>	<u>1021</u>
[ ]	2.35	2.48	2.10
P.M.	119000	129400	100000

Cristallinità ai raggi X

Determinate sul prodotto stampato, riscaldato a 150° e raffreddato lentamente.

	<u>1011</u>	<u>1014</u>	<u>1021</u>
Cristallinità % a 20°	76.2	78.7	74

Analisi delle ceneri

Si calcina a 800°C il prodotto, trasformando i metalli in ossidi ed eliminando gli anioni.

	<u>1011</u>	<u>1014</u>	<u>1021</u>
Ceneri (% sul polimero)	0.0466	0.0464	0.038

	<u>1011</u>	<u>1014</u>	<u>1021</u>
<b>Composizione ceneri</b>			
<b>(p.p.m. sul polimero)</b>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	272	262	205
CaO	158	167	15
TiO <sub>2</sub>	24	24	90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.4	6.5	8
CuO	0.6	0.6	1.4
MoO <sub>3</sub>	1.4	1.6	2.3
MgO	1.8	1.6	2.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	1.2	1.-
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.4	0.5	0.2
NiO	0.2	0.2	1.-
PbO	0.2	0.2	0.9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.05	0.05
Hg <sub>2</sub> O	0.001	0.002	0.002
SiO <sub>2</sub>	0.5	0.5	5
Na <sub>2</sub> O	0.5	0.5	0.5
SnO <sub>2</sub>	0.05	0.05	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	47

I prodotti presentano piccole differenze nel peso molecolare e nella cristallinità.

Il tipo 1021 si scosta maggiormente dagli altri perchè ha peso molecolare e cristallinità più bassi e le sue ceneri hanno composizione leggermente diversa poichè contengono fosforo in quantità sensibile. Questo potrebbe derivare da uno stabilizzante del tipo alchil-arilfosfito. La determinazione del P è stata fatta anche sul polimero t.q. e si è trovato un valore di 520 p.p.m.

Le ceneri dei tre prodotti contengono prevalentemente Al e Ti.

Ag e Cu sono presenti in quantità trascurabile, Hg non è stato rivelato.



K. NAKAMATSU  
COUNSELOR AT LAW  
PATENT ATTORNEY

MEMBERS OF STAFF

K. ITO  
PATENT ATTORNEY  
K. NIHO  
PATENT ATTORNEY  
L. KUMAKURA  
PATENT ATTORNEY

# NAKAMATSU

INTERNATIONAL PATENT & LAW OFFICE

NO. 21, MITSUBISHI BUILDING,  
MARUNOUCHI, CHIYODA-KU,  
TOKYO, JAPAN.

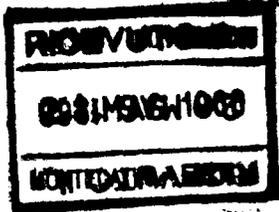
TELEPHONE:  
CHIYODA (27) 703, 870

CABLE ADDRESS:

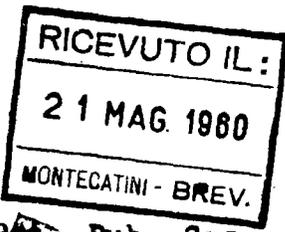
"NAKAPATENT"

CODES:

A. B. C., 5TH ED., & BENTLEY'S



Tokyo, May 18, 1960



*Ulysses*  
*Avi-Sun*

Messrs. Montecatini  
Brevetti  
Via Turati, 18  
Milan, Italy

Re: Sun Oil's Pat. Pub. Case

**COPY**

Dear Sirs,

We have had several discussions with Dr. Ferrari and Busnardo of your company on the Sun Oil's Patent Publication and others and we appreciate very much their cooperations and advices.

During our discussions, it was advised by Dr. Ferrari and Dr. Busnardo that you have decided to file opposition to said publication in view of the current conditions and asked us to write you our views on this matter.

As you know, for the opposition, we must have some ground and we enclose herewith "General Comments on Opposition" for your information. In short, the most powerful ground will be prior publications, if available, but if not, we may argue that the process is not workable and cannot be said an industrial invention. If there are serious defects in formalities, the defects may also be utilized. However, so far as this application is concerned, we have not found any defect in formalities, hence we shall have to use prior publications or to argue that this process is not workable.

With regard to the prior publications, we do not know any far, and with regard to the inworkability, we shall have to depend upon your advice.

The term for filing the opposition expires on June 9th, 1960, and no extension of the term is available. For filing the opposition, Power of Attorney is required, and so we enclose a form of Power for execution.

We shall be much obliged if you will kindly consider the matter and give us your instructions at your early convenience.

Very truly yours,

ORIGINAL SIGNED BY K. NAKAMATSU

us sometimes useful materials for opposition. We enclose herewith the translations of these documents for your examination.

We wish to add that we think that, although an amendment has been made during the examination, it can hardly be said a change of substance under the Japanese Patent practice, and the examination of these documents has not given us any useful material for opposition.

Enclosed:

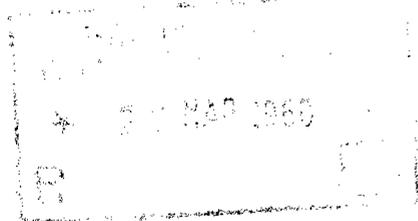
- 1) A form of Power of Attorney (One sheet))
- 2) The specification and Claim )
- 3) An Office Action )
- 4) An Amendment ) - separately
- 5) Decision of Publication )
- 6) Outline of the amendment )
- 7) General Comments on Opposition )

RP/na

May 18, 1960

*Carl Avis*

MESSRS.  
NAKAMATSU  
International Patent & Law Office  
No. 51 Mitsubishi Building  
Marunouchi, Chiyoda-Ku  
TOKYO, JAPAN



Dear Sirs,

Opposition to Patent Publication No. 3394/60  
Sun Oil Co. - 107/361 -

We refer to your letter of May 6, 1960 on this matter, enclosing translation of the above identified application, for which we thank you.

Upon due consideration of the situation, we have decided that opposition against this application must be filed. As we do not know of any prior publications disclosing the features of this application, the only possible ground for the opposition appears to be non operativeness of the described process.

In reality, tests carried out in our laboratories in the past few days have shown that by contacting propylene with silver acetylide, which is said by the applicants to be the best from the point of view of yield, only traces, if any, of polymer can be obtained when operating according to the disclosure of the application.

Further tests are in progress, also on ethylene, and their results will be transmitted as soon as possible.

Quite independently from these results, it is perfectly clear that operations with compounds as unstable and explosive as the acetylides of the disclosed metals cannot be the basis of any commercially applicable process.

We note, as this might have some interest in connection with the opposition, that the U.S. applications, the priority of which is claimed for this application, do not contain any specific example on propylene or on ethylene-propylene mixtures, and that the examples reported on page 6 of the translation as transmitted to us are new with the Japanese application.

*AV*

*./.*

18 May, 1960

2)

We would ask you to prepare a suitable statement of opposition based on the available grounds, delaying the filing of it as long as possible, so as to eventually include in it further material which could be derived from supplemental information which we may be able to forward to you in the next two weeks.

Yours very truly,

"MONTECATINI"

F. Ing. de Varda

original by air mail  
CC: by air mail two days later

Copy to Dr. A.M. FERRARI, Imperial Hotel, Tokyo.

17 Maggio 1960

*Carillo*  
*Ad. P.*

Egr. Ing. Piero Giustiniani  
Amministratore Delegato  
Società Montecatini  
S e d e

p.c. Ingg. Orsoni  
deVarda  
Marullo

Prot. N. 521/rl

Caro Ingegnere,

facendo seguito alla mia lettera del 16 u.s., desidero precisare che a nostro parere è utile esaminare soltanto 6 brevetti della Sun Oil, essendo gli altri 14 evidentemente dipendenti dai nostri e non riguardanti la polimerizzazione del propilene.

Proporrei di dividere l'esame di questi brevetti tra Novara e noi. Tenuto conto del tipo di attrezzatura e di reattivi richiesti, ritengo che Novara possa esaminare più rapidamente di noi i brevetti

U.S.P. 2.919.266  
Brev.It. 577.944  
Brev.It. 581.328

Noi potremmo esaminare, se Lei crede, al Politecnico i brevetti

Brev.It. 570.863  
Brev.It. 576.169

e continuare le prove con gli acetiluri, corrispondenti al Brev. Giapponese 3394/60, che viene esaminato anche da Novara.

La pregherei di confermarci se il programma di distribuzione del lavoro da noi proposto è di gradimento Suo e di Novara.

Cordiali saluti.

Giulio Natta

16 maggio 1960

no. rif. 519/27

Ing. P. Giustiniani  
Amministratore Delegato  
Soc. Montecchini  
S o c i e

P. G. Ing. E. Grossi  
Ing. G. De Fazio  
Ing. G. Marzillo

Caro Ingegnere,

Le invio una breve relazione sull'elenco dei brevetti Sun Oil concernenti in Giappone, negli U.S.A. ed in Italia, dei quali ENIV si ha fatto avere i testi ed i riassunti.

L'impressione che abbiamo avuto è che la Sun Oil non abbia nessun brevetto indipendente di effettivo interesse pratico, per apprensione qualcuno di essi indipendente come procedimento dai nostri brevetti. Soltanto i brevetti dipendenti in modo evidente dai nostri e quelli basati sul l'impiego di reattivi che provocano la formazione di complessi metallorganici e sulla riduzione del NiO, (che dovrebbe avere perciò risultare dipendenti dai brevetti del Feol) possono fornire dei catalizzatori che hanno una certa attività per la polimerizzazione del propilene.

Di tratta comunque di procedimenti che sono stati evidentemente sviluppati per sfuggire alla rete dei nostri brevetti, ma che non presentano di per sé nessun vantaggio tecnico rispetto ai catalizzatori da noi usati.

Temo che ad un licenziatario giapponese debba convenire pagare una royalty alla Montecchini piuttosto che usare gratuitamente quei brevetti Sun Oil che non sono dipendenti in modo evidente dai nostri.

Ritengo che converga controllare alcuni brevetti Sun Oil e tale lavoro potrebbe essere effettuato in parte presso i nostri laboratori del gruppo Montecchini e in parte presso l'Istituto Nazionale di Roma.

Cordiali saluti

G. Natta

ALL/

Relazione su alcuni brevetti Sun Oil concessi in Giappone, e negli U.S.A., e in Italia.

### Brevetti concessi in Giappone:

#### Japanese Patent Publication N° 1394/60

È questo il ben noto brevetto riguardante l'impiego di ossiduri come catalizzatori di polimerizzazione. Nelle prime prove di polimerizzazione del propilene, in presenza di ossiduro di zinco, noi abbiamo ottenuto soltanto tracce di polimero del propilene (quantità decina di milligrammi corrispondenti a circa un 2-millesimo del propilene monomero impiegato a un 50% del peso di catalizzatore).

Abbiamo in corso delle altre prove di polimerizzazione per controllare questi risultati.

Dovrebbe essere stato concesso in Giappone anche il brevetto riguardante l'impiego di ultrasuoni nella polimerizzazione con catalizzatori preparati con  $PdCl_2$  e composti metalorganici.

Riteniamo però che questo brevetto debba essere considerato come dipendente dal nostro.

### Brevetti Americani:

U.S.P. 2.921.056 - Contiene l'unico esempio in cui si effettua la polimerizzazione dell'etilene con un catalizzatore preparato da una miscela di ossido e tetracloruro di titanio, alla quale è stato poi aggiunto cianuro di alluminio.

Rivocchia però il processo di polimerizzazione sia dell'etilene che delle olefine gaseose, ed in particolare del propilene.

A nostro avviso dovrebbe dipendere dai brevetti Sieglor del 1° agosto 1954, che in Giappone dovrebbe essere stati fusi con i nostri.

U.S.P. 2.891.985 - Rivendica un processo per la produzione di polimeri dell'etilene ottenuti in presenza di un catalizzatore costituito da antrachinone e tracce di ossigeno. Riguarda soltanto la polimerizzazione dell'etilene e pensa che il processo non presenti un reale interesse pratico.

U.S.P. 2.911.364 - Rivendica i polimeri cristallini del propilene contenenti dal 0,2 al 4 % in peso di ossigeno, preparati per ossidazione del polipropilene a temperature superiori al punto di fusione. Il prodotto ottenuto avrebbe <sup>w</sup> più elevata solubilità e sarebbe miscibili con olio.

U.S.P. 2.882.159 - Rivendica un perfezionamento per il processo di polimerizzazione delle olefine con catalizzatori preparati da  $\text{TiCl}_3$  e  $\text{AlR}_3$ , consistente nel depurare il polimero ottenuto per trattamento con tetracloruro di titanio.

Il processo per la preparazione del polipropilene dipende certamente dai nostri brevetti. D'altra parte, non riteniamo che il procedimento di depurazione indicato, presenti un reale interesse pratico.

U.S.P. 2.898.212 - Corrisponde al brevetto Giapponese sulla polimerizzazione con acetiluri più sopra indicato. Nel testo americano, viene però esemplificata soltanto la polimerizzazione dell'etilene.

Le rivendicazioni da 5 a 10 si riferiscono però a polimerizzazioni del propilene o di miscela etilene-propilene.

U.S.P. 2.919.266 - Rivendica un processo per la polimerizzazione di  $\alpha$ -olefine in presenza di un catalizzatore costituito da una miscela di  $TiCl_4$  e carbone attivo, che, a sua volta, è stato ottenuto per decomposizione termica ( $2100-2400^\circ C$ ) di carburo di alluminio.

Contiene un solo esempio che riguarda la polimerizzazione del propilene. Non sono indicate le rese, ma si sostiene che il polimero ottenuto è per il 90% insolubile in etere bollente. Poiché si può ritenere che il  $TiCl_4$  venga ridotto per opera dell'alluminio che può essere contenuto nel carbone attivo (ottenuto da carburo di alluminio) riteniamo che il brevetto possa essere dipendente dai brevetti del FOEL.

E' forse necessario prevedere la ripetizione di questo brevetto Sun Oil. Poiché nei nostri laboratori, non siamo attrezzati per la altissima temperatura ( $2100-2400^\circ C$ ) richiesta nella preparazione del catalizzatore, proporrei che le prove venissero effettuate a Novara.

U.S.P. 2.916.507 - Rivendica un processo per la polimerizzazione del propilene con catalizzatori preparati da alegrami di metalli di transizione, cloruro di alluminio e alluminio metallico.

Secondo quanto indicato nel testo si ottengono polimeri *impiegabile* <sup>come</sup> additivi per oli lubrificanti.

Pensiamo che non abbia interesse alcunqual per noi.

U.S.P. 2.915.265 e U.S.P. 2.927.006 - Rivendicano un possibile ciclo di lavorazione per la produzione di polipropilene con i catalizzatori coperti nei nostri brevetti. Dovrebbero essere dipendenti dai nostri brevetti fondamentali.

U.S.P. 2.889.121 - Rivendica un processo per la rizione dei polimeri del propilene aderenti alle pareti del reattore mediante un trattamento con aria ad elevata temperatura sino ad avere 0,2-4% di ossigeno combinato. Il prodotto viene poi disciolto con un solvente. Ci sembra non presenti alcun interesse pratico.

U.S.P. 2.912.420 - Rivendica un processo per la preparazione di polimeri solidi del propilene, che comprende il trattare il polipropilene solido con composti di titanio con una soluzione acquosa di acido <sup>o</sup>salico.

Riguarda evidentemente soltanto un possibile procedimento di purificazione del polimero, anche se nel testo si cerca di equivocare e di considerare come un oggetto dell'invenzione il processo per la preparazione di polimeri solidi ad alte peso molecolare delle -olefine.

Riteniamo che dal punto di vista del processo di polimerizzazione, questo brevetto sia completamente coperto dai nostri.

Il procedimento di purificazione non presenta probabilmente un reale interesse pratico.

U.S.P. 2.899.414 - Riguarda l'impiego di ultrasuoni e dovrebbe corrispondere ai brevetti Giapponesi sopra indicate.

U.S.P. 2.921.050 - Rivendica soltanto la polimerizzazione dell'etilene in presenza di catalizzatori preparati da acetilacetato di cerio e composti metallorganici.

U.S.P. 2.878.281 - Rivendica la polimerizzazione dell'etilene con catalizzatori preparati da alogenuri di alluminio e ossidi di cromo, niobio, tungsteno, vanadio e manganese. Probabilmente ci saranno derivati metallorganici dell'alluminio an-

logamente a quanto si verifica nei catalizzatori a tipo Ziegler.  
In ogni modo il brevetto non si riguarda direttamente in quan-  
to limitato soltanto alla polimerizzazione dell'etilene.

Brevetti italiani di cui conosciamo soltanto i punti  
che erano allegati al memoria RP/Ma del 10 maggio 1950

Brev.It. 562087 - Probabilmente questo brevetto potrà essere  
considerato come dipendente dal brevetto del Pool  
Montecatini-Fiegler

*NOI*  
Brev.It. 570053 - Polimerizza il  $C_3$  con Allorano e  $TiCl_3$   
Pensiamo possa essere utile ripetere questo brevetto  
e provvederemo nei nostri laboratori

Brev.It. 574481 - In base a nostre esperienze i catalizzatori  
di acetilacetone e alluminio trialchili polimerizzano  
soltanto l'etilene e non il propilene a meno di non usare  
alluminio dialchil monochloruri. Comunque si ottie-  
ne un polimero prevalentemente amorfo.

*NOI*  
Brev.It. 576169 - Si può osservare che alcune nostre prove  
con cromite di rame e alluminio trialchili non hanno  
fornito per ora polimeri del propilene

*NOI*  
Brev.It. 577214 - Impiogo  $TiCl_3$  adsorbito su -allumina e  
ridotto con idrogeno o alluminio alchili. In quest'ul-  
timo caso dipenderebbe dai nostri brevetti. Riteniamo  
che la riduzione con solo idrogeno non porti a cataliz-  
zatori di interesse pratico per la polimerizzazione del  
propilene

Brev.It. 579361 - I componenti del catalizzatore portano ne-  
cessariamente alla formazione di composti metallorganici  
dell'alluminio e pertanto risulta dipendente dai nostri  
brevetti

Brev.It. 580085 - Il brevetto è basato su un addegnamento nec-  
essario (polimerizzazione in centrifuga) ed risulta dipen-  
dente dai nostri brevetti per il tipo di catalizzatore  
impiegato

Brev.It. 581328 - Sebbene impieghi per la preparazione del catalizzatore idruro di sodio, tricloruro di alluminio (oltre a  $TiCl_3$ ), il catalizzatore finale contiene composti metallorganici dell'alluminio e dovrebbe quindi risultare dipendente dai nostri brevetti. /14-

# ITALCABLE

LUM079 0162 TOKYO 28/39 70 1740

1000000000

PER LA RISPOSTA TELEFONATA AL N. 8838

INGEGNER DEVARDA  
C/O GABRIOSREY MILANO  
TURATI 10



TELEGRAMMA

20 MAR 1960



Spazio riservato per commenti

CALO VENTI COMANDA SUOI IL (CONFERENTE BREVETTO) ITALIANO  
569087 PUBBLICATA GIAPPONE GIOIACCHETTI CORRENTE = EUSEFER

RIEVIUTO AL  
21 MAR 1960  
UFF. TELE. ROMA

Il Governo Italiano e la Società Italcable non assumono alcuna responsabilità in conoscenza del servizio telegrafico.  
Le tariffe «VIA ITALCABLE» e «VIA ITALIA RADIO» sono quelle in vigore della via meno costosa.

Brevetto Italiano 569.087 - dp. 16.3.57 - cs. 13.11.57  
Sun Oil Co. prior.U.S.A. 573.092 del 22.3.56  
579.456 " 20.4.56  
579.335 " 12.7.56

" Perfezionamento nei procedimenti per la polimerizzazione di olefine".

Le olefine normalmente gassose, quali ad es. l'etilene ed il propilene, vengono convertite in polimeri solidi, a peso molecolare relativamente elevato in presenza di un sistema catalitico costituito da: (a) un agente riducente (per es. un metallo alcalino allo stato liquido); (b) un alogenuro od un cianuro di Al; (c) un iniziatore di polimerizzazione (per es. alogenuro metallico, un carbonile od un chelato di metalli del IV-VI, VIII gruppo e terre rare).

**MONTecatini**

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Brevetti e Documentazione Tecnica

RP/ma

**PROMEMORIA**

*Lettera Ferrarini*  
Data, 1° Giugno, 1960

2160

per il Signor. Prof. Giulio NATTA  
Direttore Istituto Chimica  
Industriale Politecnico Milano

Domanda di brevetto giapponese Sun Oil No.4789/60  
Ns.rif. 107/368 -

Facciamo seguito alla nostra lettera in pari data, con la quale Le abbiamo trasmesso copia del rapporto dr. Ferrari da Tokyo del 24/5/60, per inviarLe in allegato copia delle due segnalazioni (da Chem. & Eng. News del 27/8/56 e da Chem. Week del 25/8/56) che potrebbero costituire anticipazione alla domanda di brevetto in oggetto/

PregandoLa di gradire i nostri migliori saluti.

*[Signature]*  
"SERVIZIO BREVETTI"  
*[Signature]*

all/

dV/cr

**PROMEMORIA***Cartella  
Avisun*Data, **27 Maggio 1960**

per il Signor.....

**Ing. Piero GIUSTINIANI**e p.c. Ing. ORSONIProf. Natta

2154

**Oggetto: Fronte giapponese -**

- 1) Con riferimento alla lettera FERBUS del 18 c.m. da Tokyo (inviatale in copia) abbiamo esaminato la domanda Sun Oil pubblicata in Giappone per opposizione il 9 m.c. agli effetti delle precisazioni richiesteci da FERBUS.

Sciogliendo la riserva a condizionale del prof. Natta (relazione Natta del 16 m.c.), abbiamo fatto confermare a FERBUS (V. allegato cable ing. Orsoni del 25/5) che il trovato Sun Oil in questione dipende sicuramente dal nostro brevetto P. I già concesso in Giappone.

- 2) L'allegato telegramma BUSFER No. 25 conferma l'avvenuto deposito della domanda Shin Nippon presso il MITI per l'approvazione del contratto di licenza con Avisun, e ci annuncia l'invio dell'articolo giapponese contenente la descrizione del presunto catalizzatore Sun Oil.

Va da sé che detto articolo andrà tempestivamente controbattuto.

- 3) Ove non già fatto riterremo opportuno far sapere agli interessati e quindi indirettamente al MITI, quanto da Lei già deciso in merito alla rinuncia Montecatini di rivalersi nei confronti dei licenziatari su quanto da noi eventualmente dovuto al fisco giapponese (circa 10% abbuonato a suo tempo alla Mitsui ma non ancora alla Mitsubishi).

Con ossequio.

**" SERVIZIO BREVETTI "**all/

**MONTECAINI**  
SETTORE STUDI PROGETTAZIONI E BREVETTI  
Servizio Studi e Progettazioni

RECEIVED:  
27 MAG. 1960  
MONTECAINI - BREV.

25. V. 1960

**DR. FERRARI  
HOTEL IMPERIAL TOKYO**

RESUA LETTERA 18 MAGGIO AT ING. DEVARDA PRIMO NUOVO  
BREVETTO NOVA EST NETTAMENTE DOMINATO DAI NOSTRI  
BREVETTI PUBBLICATI SECONDO CONFORMEMENTE  
PROVE TUTTORA IN CORSO PROCEDIMENTO NON FUNZIONA  
STOP STIAMO SPERIMENTANDO SOTTO VARIE CONDIZIONI  
TERZO EVITATE ASSOLUTAMENTE AVERE ALTRI CONTATTI  
GIORNALISTICI PERICOLOSI PERCHE POSSONO SERVIRE  
ATT RIBUIRE QUALSIASI OPINIONE ANCHE AT NOI FONDAMENTALMENTE  
SFAVOREVOLE.

**ORSONI**

**Ing. Orsoni - SEPB/PROS 3258**

# ITALCABLE

Prodotto e distribuito da: Montecatini - Milano - Pirella - Göttsche - Industrie Grafiche

↓ LUM066 J1651 TOKYO 25 26 1950

-LT -INGEGNER ORSONI C/O GABROPROGETTI MILANO

GABROPROGETTI

Montecatini Servizio Studi

e Progettazioni

Via Turati 18

MILANO



RICEVUTO L:

27 MAG 1960

MONTecatINI - BREV.

28 NISPOSTA 8838



Radio

- CABLO VENTICINQUE SHINNIPPON HARET IERI DEPOS

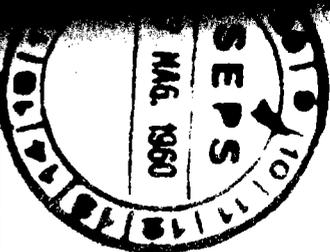
APPROVAZIONE CONTRATTO LICENZA STOP AERATOLE ANT

DESCRIVENTE PRESUNTO CATALIZZATORE - BUSFER

O DOMANDA MITI  
DO STAMPA

MOD. 100/MI-MLT/174 v.

Il Governo Italiano e la Società (licenziataria) per assumere questa responsabilità in caso  
Le sedi di VIA ITALCABLE s.p.a. e VIA ITALO RADIO s.p.a. sono situate a Genova

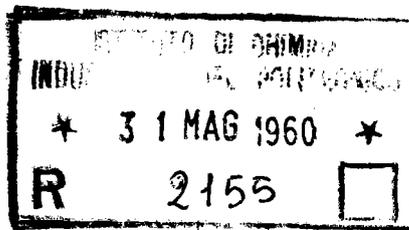


**MONTECATINI**

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Brevetti e Documentazione Tecnica

**PROMEMORIA**



*Carletto*

Data, 30 Maggio, 1960.

RP/gc

*Avizur*

*Improbabile!*

per il Signor Prof. G.Natta - Ist. Chim. Ind.  
Politecnico - Milano.

*Magagnoli - Per unione dati regione NH + NCCO<sub>2</sub>*

*Per unione polimeri carboni con NH<sub>3</sub>*

*Temp. 100-180*

**Opposizione alla domanda di brevetto giapponese No.60-4789  
Sun Oil Co. - Ns. riferimento 107/368.-**

La domanda in questione, relativa all'uso di catalizzatori a tre componenti: idruro alcalino, tricloruro di alluminio, cloruro di metallo di transizione nella polimerizzazione del propilene è stata pubblicata il 9 Maggio u.s. Essa corrisponde essenzialmente al brevetto italiano No. 581.328. Le alleghiamo copia del documento di priorità U.S.A.

Mentre non sembra dubbio che la domanda in questione sia dominata dal nostro brevetto P-I giapponese, la cui rivendicazione contempla l'uso anche di catalizzatori contenenti idruri di metalli del I-II e III gruppo, sussiste, per le ragioni esposte nel rapporto Ferrari-Busnardo del 18 corrente, di cui Le fu inviata copia, la necessità di fare opposizione alla concessione del brevetto. La opposizione dovrebbe essere basata essenzialmente su:

- a) mancanza di novità del trovato e/o
- b) non operatività del trovato.

Per quanto riguarda il punto a) stiamo facendo una ricerca di eventuali anticipazioni. Ove Ella o i Suoi collaboratori potessero fornirci notizie in proposito, ciò potrebbe esserci utile. La data di deposito U.S.A. è 17 Dicembre, 1956.

*W. Natta*

*Ziegler NaH + AlCl<sub>3</sub> → Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> Cl<sub>2</sub>*  
*AlR<sub>3</sub> + AlCl<sub>3</sub>*

*1.*

Data, 30 Maggio, 1960

RP/gc

**PROMEMORIA**

per il Signor Prof. G. Natta

- 2° foglio -

Per quanto riguarda b) sarebbe necessario che fossero eseguite prove riproducenti esattamente le condizioni operative descritte nella domanda, onde accertare se effettivamente il procedimento descritto può portare ai risultati indicati.

Le saremo grati se vorrà disporre per l'esecuzione delle prove in questione. Il termine per presentare l'opposizione scade il 9 Luglio, e ci occorrerà avere alcuni elementi, per basare un primo documento generico, almeno 15 giorni prima di tale data.

RingraziandoLa Le porgiamo distinti ossequi.

SERVIZIO BREVETTI

All.

**MONTECATINI**  
SERVIZIO BREVETTI

*Carla  
Person*

Chiar.mo Sig.  
Dr. Prof. Giulio Natta  
Politecnico di Milano

Milano, 27 maggio 60

*Monte*

e p.c. sig. Avv. Luzzati

Brevetti Sun-Oil.

**2153**

Per incarico del sig. ing. Orsoni, attualmente in Inghilterra, Le trasmettiamo una copia della relazione compilata dall'Istituto di Ricerche "Guido Donegani" in merito alle prove fatte sui procedimenti di polimerizzazione con acetiluri di cui alla nota domanda del brevetto pendente in Giappone della Sun-Oil.

Con distinti saluti.

SERVIZIO BREVETTI

All/ Relazione Novara 21/5/60  
Lettera Novara 23/5/60

ISTITUTO DI RICERCHE  
"G. DONEGANI"

Novara, 23/5/1960

Egregio Signor  
Ing. BARTOLOMEO ORSONI  
Direttore SPEB

- Sede -

Brevetto Sun Oil per polipropilene

Egregio Ingegnere,

a completamento delle prove svolte circa il brevetto Sun Oil (Patent Publication 3394/60 in Giappone), Le invio copie della nota n° 609 nella quale si riferiscono i risultati delle nostre prove con acetiluri di Ag, Cu, Hg sia nella polimerizzazione dell'etilene che del propilene. Anche questi risultati confermano che con tali catalizzatori non si ottiene polipropilene.

Nella nota sono pure riportati i risultati definitivi delle analisi sulle ceneri dei due campioni Avisun 1011 e 1014. I valori analitici, che sono in buona armonia con quelli determinati alla spettrografia U.V., confermerebbero che i prodotti sono stati ottenuti con catalizzatori Ziegler-Natta.

Sono in corso le analisi su un campione di polipropilene di provenienza giapponese.

Con i migliori saluti.



Dott. Carlo LONGIAVE  
Dott. Renato CASTELLI  
P.Ch. Angelo GARBERI

---

/ef

BREVETTO GIAPPONESE DELLA SUN OIL CO. RIGUARDANTE LA POLI-  
MERIZZAZIONE DI OLEFINE CON CATALIZZATORI A BASE DI ACETI-  
LURI.

Premessa

Abbiamo eseguito alcune prove di controllo del brevetto giapponese avente il N° 3394/60 della Sun Oil Co. depositato in Giappone il 18/4/1957, pubblicato il 9/4/1960 e avente priorità americana del 1/5/1956 e 27/2/1957. Il brevetto americano corrispondente è il N° 2.890.212.

Il brevetto in oggetto appare ad un attento esame molto superficiale, impreciso e talvolta addirittura inesatto. Né nel testo né negli esempi sono specificate con precisione le condizioni di reazione e le quantità e caratteristiche dei prodotti usati. Il catalizzatore è costituito da acetiluri di rame, argento o mercurio; per il rame e il mercurio non si precisa se si tratta di acetiluri monovalenti o bivalenti né il loro modo di preparazione. Non è indicata la temperatura di reazione ma solo si dice che deve essere tale che l'acetiluro si decomponga (per gli acetiluri la letteratura dà spesso temperature di decomposizione contrastanti). Non si precisa se la polimerizzazione va eseguita o no in condizioni anidre e quali debbono essere le caratteristiche di purezza dei reagenti.

I prodotti ottenuti, a parte una superficiale descrizione del polietilene [white fluffy solid body (about 0,92 of density at 20°C)], non sono affatto descritti né caratterizzati.

In queste condizioni, data l'imprecisione della descrizione non è facile ripetere con esattezza gli esempi del brevetto.

Noi ci siamo attenuti ai seguenti criteri generali:

- 1) Le reazioni sono state condotte in condizioni anidre ed in assenza di ossigeno.
- 2) La durata delle polimerizzazioni è stata di 10-12 h.
- 3) Le quantità di catalizzatore impiegate sono state da eguali a triple di quelle indicate negli esempi.
- 4) Si sono impiegati come catalizzatori: acetiluro di argento, acetiluro rameoso ed acetiluro mercurico, preparati subito prima dell'uso.
- 5) Le temperature adottate sono state sempre più elevate della temperatura massima trovata in letteratura nella decomposizione degli acetiluri. Al termine di alcune prove si è controllato che gli acetiluri si fossero effettivamente decomposti.

## Parte sperimentale

### Reagenti

Solvente - Si sono seguite le indicazioni del brevetto impiegando isocottano, di produzione Esso Standard. Prima dell'impiego esso è stato purificato e reso anidro per distillazione su alluminio-trietile.

Monomeri - Si sono impiegati etilene e propilene provenienti da Ferrara Seid, aventi un titolo superiore al 99%. Provati con catalizzatori Ziegler-Natta, i monomeri usati polimerizzano con perfetta regolarità.

### Catalizzatori -

- a) L'acetiluro d'argento è stato preparato facendo gorgogliare acetilene in una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento ca N/10.
- b) L'acetiluro rameoso è stato ottenuto per gorgogliamento di acetilene in una soluzione ammoniacale di cloruro rameoso a ca 5 g/l.
- c) L'acetiluro mercurico è stato preparato inviando acetilene in una soluzione del reattivo di Lebeau e Daniens (0,036 g di KJ, 0,0303 g di HgJ<sub>2</sub>, un granello di KOH in 15 cm<sup>3</sup> di acqua).

---

Gli acetiluri si separano dalle soluzioni essendo insolubili. Essi sono stati successivamente sottoposti a ripetuti lavaggi per decantazione con alcool, successivamente con etere e infine con isocottano in modo da ottenere al termine dell'operazione una sospensione dell'acetiluro in isocottano esente da umidità e da alcool.

### Polimerizzazioni

Si è operato in una autoclave in acciaio inox, capacità 1 l. fornita di agitatore e di riscaldamento elettrico. La temperatura veniva controllata mediante pirometri.

L'autoclave era installata in un bunker dato il carattere esplosivo dei catalizzatori usati.

Il caricamento dell'autoclave era effettuato nel modo seguente:

- a) Nell'autoclave aperta, in assenza di umidità ed in corrente di azoto veniva introdotto il solvente ed il catalizzatore.
- b) L'autoclave veniva chiusa e sottoposta ad operazioni successive di vuoto e azoto per eliminare del tutto l'aria.
- c) Da una bomboletta si introduceva l'olefina.
- d) Si iniziava l'agitazione ed il riscaldamento: una volta raggiunta la temperatura stabilita, si manteneva in tali condizioni per tutto il tempo della prova.

Al termine dell'operazione, dopo raffreddamento l'autoclave veniva aperta e scaricata. Il liquido raccolto (in nessuna prova si è ottenuto polimero solido) veniva filtrato per separarlo dai residui del catalizzatore ed evaporato per recuperare eventuali polimeri oleosi disciolti.

I residui di catalizzatore sono stati in taluni casi analizzati per accertare che fosse avvenuta la decomposizione dell'acetiluro.

Risultati

Si sono eseguite complessivamente sette prove di polimerizzazione, parte con etilene, parte con propilene impiegando acetiluro di argento, acetiluro rameoso e acetiluro mercurico. In nessuna di queste prove si sono ottenute quantità valutabili di polimero solido nè, durante il loro corso, si sono notati aumenti di temperatura o diminuzioni di pressione nè tantomeno si sono verificati fenomeni esplosivi. Al massimo si sono ottenute poche gocce di prodotti oleosi.

Riportiamo in dettaglio le prove effettuate:

## Prova 1

- Reagenti:

isottano	cm <sup>3</sup>	100
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	mg	10
propilene	g	17

temperatura di reazione 190° - durata 10 h 30'

Si sono ottenute tracce di polimero oleoso.

## Prova 2

- Reagenti:

isottano	cm <sup>3</sup>	300
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	mg	30
propilene	g	90

temperatura di reazione 185° - durata 12 h

Si sono ottenute tracce di polimero ceroso.

## Prova 3

- Reagenti:

isottano	cm <sup>3</sup>	300
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	mg	30
etilene: saturato il solvente fino a 20 atm a 15°C.		

temperatura di reazione 175° - durata 12 h

Si sono ottenute tracce di polimero oleoso.

## Prova 4

## - Reagenti:

isooctano	cm <sup>3</sup>	200
Cu <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	mg	30

etilene: saturato il solvente fino a 20 ata  
a 15°.

temperatura di reazione 165° - durata 9 h

Questa prova non ha avuto andamento regolare a causa di una perdita. Non si è ottenuto polimero.

## Prova 5

## - Reagenti:

isooctano	cm <sup>3</sup>	200
Cu <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	mg	35

etilene: saturato fino a 20 ata a 15°

temperatura di reazione 170° - durata 12 h

Si sono ottenute tracce di polimero ceroso.

## Prova 6

## - Reagenti:

isooctano	cm <sup>3</sup>	200
Cu <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	mg	60
propilene	g	100

temperatura di reazione 170° - durata 11 h 30'

Si sono ottenute tracce di polimero oleoso.

## Prova 7

## - Reagenti:

isooctano	cm <sup>3</sup>	200
HgC <sub>2</sub>	mg	12

etilene: saturato il solvente fino a 20 ata  
a 15°

temperatura di reazione 170° - durata 12 h

Si sono ottenute tracce di polimero oleoso.

E' stata eseguita anche l'analisi chimica dei due campioni di polipropilene AVISUN 1011 e 1014. Per il rame i risultati sono un po' dubbi, in quanto, data la scarsità delle ceneri a disposizione, la sua quantità si trova ai limiti di sensibilità di questo metodo di analisi; di conseguenza si mantengono i dati dell'analisi spettrografica. Circa la ricerca del mercurio si può dire solo che nelle ceneri non è stato rivelato.

La combustione della sostanza organica può però averne provocata la perdita. Per questa ragione non possiamo escludere che esso sia presente in piccolissime quantità.

E' stata confermata la percentuale delle ceneri (1011 = 0,0466% e 1014 = 0,0464%). L'analisi completa di queste ceneri è la seguente:

	1011	1014
$Al_2O_3$	53,60%	54,63%
CaO	31,17%	34,67%
$TiO_2$	4,54%	5,06%
$Fe_2O_3$	1,15%	1,33%
$MoO_3$	0,27%	0,34%
MgO	0,30%	0,33%
$Cr_2O_3$	0,20%	0,22%
CuO	0,11%	0,11%
$Mn_3O_4$	0,073%	0,091%
NiO	0,044%	0,049%
PbO	0,041%	0,037%
$B_2O_3$	0,0067%	0,0081%
$Ag_2O$	0,00045%	0,00065%
$SiO_2$	0,03 + 0,3%	0,03 + 0,3%
$Na_2O$	0,03 + 0,3%	0,03 + 0,3%
$SnO_2$	0,001 + 0,01%	0,001 + 0,01%

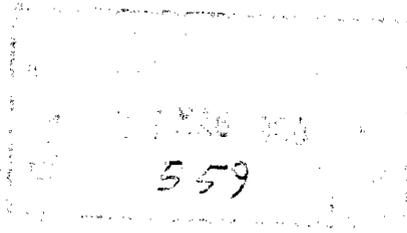
### Conclusione

Appare chiaro dai risultati surriportati che non siamo riusciti, con il procedimento descritto nel brevetto della Sun Oil, a ottenere polimeri solidi dell'etilene e del propilene. Nell'ambito delle esperienze fatte è nostra opinione che il procedimento in esame non sia idoneo a raggiungere tale scopo.

D'altra parte l'esame dei campioni AVISUM indicherebbe che la produzione industriale è ottenuta con catalizzatori a base di Al e Ti.

Omuta, 23, 5, 1960

Prof. Dr. G. Natta  
Politecnico Milano  
Italia



Egregio Dottore

La ringrazio per la Sua lettera del 3. 5.  
Appena che ebbi ricevuto la Sua lettera un altro brevetto  
della Sun Oil Company, Stati Uniti che è la madre società  
della Avisun, è stato esposto.

Ho incluso con cio la tradizione italiana del-  
quello. perche non lo riesamino, non so, se il polipropilene  
isotattico può venire ottenuto.

A parer mio il reklamo sarebbe difficile con le  
publications noti compresi brevetti giapponesi della Monte-  
catini. Se il polipropilene della Avisun sia fabbricato secondo  
il questo processo, la posizione della Nuova Giappone Azoto Soc.  
per importazione del tecnico di polipropilene si faccia sempre  
più vantaggiosa.

Per quanto ho tradotto a parola a parola (wörtlich)  
possibilmente, spero che Lei possa capire la mia tradizione  
italiana. Il mio motivo che non ne ho tradotto né in inglese né  
in tedesco si mette ad esercizio della lingua italiana per me  
stesso.

Molti cordiali saluti

*K. Yamamoto*

Dr. K. Yamamoto

Chief Researcher

Mitsui Chemical Industry Co. Ltd.

Miike Works

Omuta, Fukuoka, Japan

*30/5/1960*

*miniata copie a della  
con traduzioni in italiano  
Sun Oil Co, USA*

*W. E. Thompson,  
A. P. Stuart  
J. L. Jesel*

*Priority USA - 17.12.1956  
esposto 9.5.1960*

*Brev. Giapp esp N. 1960 - 4789 -*

*testi*

# Procedimento per la preparazione di polipropilene

Sun Oil Company, Stati Uniti.

Inventori: W.E. Tompson  
A.P. Stuart  
J.L. Jezel

S.U. Prior. 1956. 12. 17.

Esposto, 1960. 5. 9.

Giap. Brev. Esp. N. 1960 - 4789

-----

Questa invenzione si riferisce alla polimerizzazione del propilene.

E' noto che ci sono le parecchi metodi da polimerizzare alfa-olefine come propilene. Ma con metodi noti si ottiene generalmente il prodotto liquido come polipropilene liquido con peso molecolare basso.

Anche è noto che polipropilene solido viene ottenuto in presenza di composto alluminio alchilico. Perché il tale composto è non solo infiammabile ma difficile da preparare e da impiegare in polimerizzazione reazione, la tale polimerizzazione non è soddisfacente. Anche nella tale polimerizzazione il controllo del peso molecolare di polimero è praticamente impossibile e in un caso la velocità della polimerizzazione è tanto bassa che il processo non è commercialmente.

Questo invenzione fornisce il processo di polimerizzazione di propilene con cui il propilene viene polimerizzato in un solvente inerte contenente (a) tricloruro d'alluminio, (b) idruro (hydride) contenente metallo alcalico e (c) alogenuro o/e sale di metallo del IV, V o VI gruppo del sistema periodico. Il metallo sopra detto si trova praticamente in stato della valenza più bassa che quella massima. In questa invenzione la polimerizzazione viene accelerata per preparare della sospensione catalitica con metodo seguente, e il peso molecolare di polipropilene si può essere regolato per preparare della sospensione catalitica contenente la piccola quantità d'olefine con metodo seguente.

Il catalizzatore in questa invenzione contiene tre composti come si vede sopra. Cioè alogenuro o sale di metallo del IV, V o VI gruppo del sistema periodico forma uno componente del catalizzatore. Preferibilmente alogenuro o sale di metallo p. es. titanio, zirconio, afnio (Hf), vanadio, niobo, cromo, molibdeno o tungsteno, particolarmente tricloruro di titanio è impiegato con successo. Il tale alogenuro o sale si può ottenere con metodo generale.

La riduzione del composto metallico, p. es. la riduzione di tetracloruro di titanio a tricloruro è eseguito con metodo di solito. Così tricloruro di titanio si può ottenere dalla reazione tra tetracloruro di titanio e idrogeno alla alta temperatura o tra tetracloruro di titanio e metallo alcalico sospeso in solvente inerte.

Idruro di metallo alcalico, che fa da uno componente di catalizzatore, contiene idrogeno e metallo alchilico, ma può contenere altro elemento come alluminio o boro. Idruro di litio, litio-alluminio, sodio, potassio, boro-sodio o boro-potassio par-

ticolarmente idruro boro-alclico fornisce il buon risultato.

Per brevità si impiega, nella invenzione, idruro di sodio, triclورو di titanio e triclورو d'alluminio come componenti del catalizzatore. Oltre al quest'ultimo ogni composto sopra detto viene impiegato invece di  $TiCl_3$  od  $NaH$ , ma  $AlCl_3$  è speciale e insostituibile.

In un esempio tre componenti di catalizzatore vengono sospesi in n-eptano. La temperatura della sospensione si regola a  $100 - 180^\circ C$  circa. Allora introducendo il propilene in questa sospensione il propilene viene polimerizzato. Ossigeno ed acqua che fanno da inibitori per polimerizzazione si deve allontanare dal sistema di polimerizzazione.

Il rapporto dei componenti di catalizzatore impiegato è importante, ma variabile in particolare ambito. Il rapporto molecolare di  $TiCl_3/AlCl_3$  deve essere in ambito di  $0.5 - 10$ . Il quello di  $NaH$  per la somma di  $TiCl_3$  e  $AlCl_3$  deve essere in ambito di  $1 - 10$ .

Il solvente impiegato in polimerizzazione deve essere il liquido idrocarburo sature inerte. L'idrocarburo parafinico compresso isoparaffino come pentano, essano, eptano, ottano, decano o cicloparaffino come ciclopentano, metilciclopentano, cicloessano, metilcicloessano, decalino e il loro derivati o la loro miscela si può impiegare.

La temperatura di polimerizzazione deve essere per lo meno  $100^\circ C$ ,  $110 - 180^\circ C$  preferibilmente. Anche la pressione deve essere la quale requista da mantenere il sistema di reazione in fase liquida e per lo meno  $50$  p.s.i.,  $10,000$  p.s.i. al massimo. Il tempo della reazione varia secondo l'altri condizioni della reazione. Generalmente il tempo di  $10$  min. a  $4$  ore è abbastanza, ma anche il tempo più corto è possibile.

Il prodotto di polimerizzazione si può guadagnare con il metodo solito, il quale è trattato preferibilmente con isopropanolo contenente qualcuno acido inorganico come acido nitrico od altro alcool.

Il metodo di questa invenzione può essere realizzato continuamente o discontinuamente.

Come sopra scritto la scopo della questa invenzione si mette sulla fornitura di metodo della polimerizzazione accelerata. Cioè da questa invenzione fornisce il metodo della polimerizzazione in cui propilene viene polimerizzato con abbastanza velocità per mezzo di preparare il catalizzatore dal metodo speciale.

In un esempio dell'invenzione  $TiCl_3$  ed  $NaH$  sono preriscaldati nell'inerte solvente sopra scritto fino a  $100 - 180^\circ C$ , poi raffreddati fino sotto  $90^\circ C$ , preferibilmente  $10 - 70^\circ C$ , poi  $AlCl_3$  si aggiunge. Come si vede negli esempi la sospensione catalitica così ottenuta fa accelerare la velocità della polimerizzazione di propilene.

Preriscaldando altre composizionee dei tre componenti catalitici non viene accelerato la velocità della polimerizzazione, p. es. il catalizzatore ottenuto con aggiungere  $TiCl_3$  alla miscela di  $AlCl_3$  ed  $NaH$  preriscaldato non è effettivo per polimerizzazione di propilene.

Anche la questa invenzione fornisce la preparazione di polipropilene, in cui il peso molecolare di polipropilene si può essere regolato arbitrariamente. Questa scopo è eseguibile introducendo la piccola quantità di propilene nel sistema catali-

tico contenente tre componenti prima di riscaldare il sistema alla temperatura della polimerizzazione, p.es. nel caso che la piccola quantità di propilene si introduce a 0-90°C, preferibilmente a 20 - 70°C in ~~un~~ rapporto molecolare di  $TiCl_3$  per propilene 2 - 0.02 nella sospensione contenente  $AlCl_3$ ,  $TiCl_3$  ed  $NaH$ , il peso molecolare di polipropilene crebbe praticamente che il quello ottenuto senza pretrattare con propilene. Il peso molecolare è regolabile con rapporto di  $TiCl_3$  per propilene che viene introdotto per ora. Etilene o miscela d'etilene con propilene si può impiegare invece di propilene pretrattato, in questo caso la piccola quantità d'etilene non influisce sulla proprietà di polipropilene ottenuto.

La quest'invenzione è spiegata con gli esempi seguenti in cui la parte mostra la quella di peso.

#### Esempio 1.

In apparecchio contenente 205 parti di n-eptano 3.60 parti di  $NaH$ , 4.63 parti di  $TiCl_3$  e 2.67 parti di  $AlCl_3$  sono sospesi. Il rapporto di  $TiCl_3/AlCl_3$  è 1.5 e il quello di  $NaH/(TiCl_3+AlCl_3)$  è 3. La sospensione si riscalda a 129°C. Propilene si introduce sotto la pressione totale di 135 p.s.i. La pressione si mantiene a 85 - 153 p.s.i. aggiungendo il propilene periodicamente. La velocità della polimerizzazione corrispose al cadere della pressione 2 p.s.i./min. La temperatura di 129 - 147°C si mantiene e il sistema della reazione si agitò meccanicamente. Dopo 6.5 ore la miscela di polimerizzazione venne raffreddata, poi agitata con isopropanolo vigorosamente. Aggiungendo l'acido nitrico (10% di isopropanolo) si riscaldò sotto riflusso. Decantando il prodotto, il quello venne lavato tre volte con metalono, poi con pentano la cui eccedenza si allontanò da distillazione. Così 76.5 parti di polipropilene avente peso molecolare di 38,000 vennero ottenuti.

#### Esempio 2.

Per accennare di necessità dell'impiego di alogenuro o sale di metallo a una valenza più bassa che la quella massima l'esperimento sopra scritto venne ripreso impiegando  $TiCl_4$  invece di  $TiCl_3$ . Ma si non poté ottenere il polipropilene.

#### Esempio 3.

$TiCl_3$  ed  $NaH$  vennero sospesi in n-eptano e riscaldati a 120°C per 1 ora. Poi la sospensione venne raffreddata fino a 60°C e  $AlCl_3$  venne aggiunto.

Oltre all'impiegato di 274 parti di n-eptano, la quantità di componenti catalitici furono uguali all'esempio 1. Poi la miscela si riscaldò a 120°C. Propilene si introdusse sotto la pressione totale di 125 p.s.i. La polimerizzazione si continuò durante 8.5 ore fra cui la temperatura venne mantenuta fra 120 e 138°C. La pressione venne manenuta a 115 - 144 p.s.i. introducendo propilene periodicamente. La velocità della polimerizzazione fu regolata come la caduta della pressione di 4 p.s.i./min. Il prodotto ottenuto fu la stesso al quello ottenuto nell'esempio 1.

Se  $AlCl_3$  ed  $NaH$  furono riscaldati in n-eptano e poi  $TiCl_3$  fu aggiunto ed operando secondo il metodo sopra scritto, il polipropilene non fu ottenuto.

Ripetendo la operazione sopra scritta oltre che  $\text{AlCl}_3$  non fu impiegato il polipropilene non fu ottenuto anche. <sup>3</sup>

#### Esempio 4.

L'esperimento scritto nell'esempio 1 venne ripetuto a parità di composti e rapporto ma con riscaldamento della sospensione dopo riempire di propilene a 10 p.s.i. prima di agitare. Il rapporto molecolare di  $\text{TiCl}_3$  per propilene fu 1.15. Dopo riempire di propilene cadde la pressione praticamente all'atmosfera. Poi la miscela venne riscaldata a  $115^\circ\text{C}$  e agitando, il propilene si introdusse a 99 p.s.i. Durante 9.9 ore la temperatura fu mantenuta a  $115 - 130^\circ\text{C}$  e la pressione a 99 - 150 p.s.i. riempiendo propilene periodicamente.

65.7 parti di polipropilene solido a peso molecolare di 90,000 furono ottenuti.

Se la pressione di 125 - 166 p.s.i. è mantenuta, polipropilene a peso molecolare di 84,000 viene ottenuto.

Come olefine che sarà riempito solo prima, etilene invece di propilene venne usato nella polimerizzazione di propilene a  $134 - 139^\circ\text{C}$  e 103 - 155 p.s.i. 41.3 parti di polipropilene furono ottenuti.

#### Esempio 5.

Per accenare dell'importanza di mantenere la quantità di componenti catalitici, abbassando il rapporto molecolare di NaH per  $\text{AlCl}_3 + \text{TiCl}_3$  a 1, l'esperimento scritto nell'esempio 1 venne riempito. Sotto questi condizioni della polimerizzazione solo pochissime rese di polipropilene vennero ottenuti. Per conseguenza più abbassamento di rapporto molecolare di NaH per altri componenti è insignificante.

#### Esempio 6.

Invece di  $\text{AlCl}_3$  si ha impiegato  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$  o  $\text{ZnCl}_2$  nella polimerizzazione, ma non è venuto ottenuto il polipropilene.

Ma invece di  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_2$  o  $\text{TiBr}_2$  o  $\text{MoCl}_3$  e/o invece di NaH oltre idruro come  $\text{LiH}$ ,  $\text{AlLiH}_4$  può essere impiegato con buon risultato.

Il polipropilene ottenuto dalla questa invenzione fa da pacchetto per generi alimentari o da serbatoio per liquido, i quali sono fabbricati per mezzo di iniezione e così via.

#### RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la polimerizzazione di propilene mediante un catalizzatore costituito da (a)  $\text{AlCl}_3$ , (b) idruro contenente metallo alcalico e (c) alogenuro e/o sale di metallo di IV, V o VI gruppo del sistema periodico, che si trova in valenza più bassa che la quella massima, in un solvente praticamente inerte.
2. Procedimento come da riv. 1 in cui il metallo è Ti, Zr, V, Cr o Mo.
3. Procedimento come da riv. 1 o 2 in cui dopo la sospensione di composto scritto in riv. 1 ed idruro di metallo alcalico è stato riscaldato a  $100 - 180^\circ\text{C}$ , la miscela è raffreddata a sotto  $90^\circ\text{C}$  e poi  $\text{AlCl}_3$  venne riscaldata ancora a  $100 - 180^\circ$

la miscela è raffreddata a sotto  $90^{\circ}\text{C}$  e poi  $\text{AlCl}_3$  è sospeso nella sospensione.

4. Procedimento come da riv. 3 caratterizzato da ottenere il polipropilene dal prodotto dopo la sospensione contenente anche  $\text{AlCl}_3$  venne riscaldata ancora a  $100 - 180^{\circ}\text{C}$  in cui poi propilene fu introdotto.
5. Procedimento come da riv. 3 o 4 in cui  $\text{TiCl}_3$  è impiegato.
6. Procedimento come da riv. 5 in cui il rapporto molecolare di  $\text{TiCl}_3/\text{AlCl}_3$  è fra 0.5 e 10, e il quello d'idruro sopra scritto per  $\text{TiCl}_3+\text{AlCl}_3$  è fra 1 e 10.
7. Procedimento come da riv. 1 caratterizzata del fatto che si pretratta la sospensione a  $0 - 90^{\circ}\text{C}$  con olefine gasiforme prima di trattare con propilene e si riscalda la sospensione a  $100 - 180^{\circ}\text{C}$ .
8. Procedimento come da riv. 7 in cui il rapporto molecolare di metallo sopra detto per olefine gasiforme è fra 2 e 0.02.
9. Procedimento come da riv. 7 od 8 in cui il metallo è  $\text{TiCl}_3$  ed idruro è  $\text{NaH}$ .

# MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA  
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000  
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE  
"G. DONEGANI.."

Novara, 11/5/1960

*Carlo Ballabio*  
*AviSun*

Egregio Signor  
Ing. GIULIO BALLABIO  
Direttore SEID

- Sede -

e p.c.

Sig. Prof. G. NATTA  
" Ing. L. ORSONI  
" Ing. G. DE VARDA

Egregio Ingegnere,

pur non avendo ancora tutti i dati completi, ritengo opportuno inviarLe una nota circa gli esami fatti sul polipropilene AviSun che Lei mi ha fatto pervenire in due campioni. In tale nota sono pure riportati i primissimi risultati delle polimerizzazioni fatte con catalizzatori a base di acetiluri.

A conclusione delle indagini analitiche e sperimentali Le invierò una nota definitiva.

Cordiali saluti.

+

1 all/



Camera di Commercio 48154 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705  
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

Esame di due campioni di polipropilene Avisun e del brevetto della Sun Oil sulla polimerizzazione delle olefine con catalizzatori a base di acetiluri metallici.

Il brevetto Sun Oil di P. Briant Maley (Patent publication 3394/60; Publication data Avril, 9, 1960; Application date Avril, 18, 1957; Priority U.S.A. May, 1, 1956) è in nostra possesso nella estensione in Giappone.

Ne abbiamo iniziato l'esame.

Una prima prova, eseguita nelle condizioni descritte in un esempio del brevetto (polimerizzazione di propilene con acetiluro di Ag) non ha portato alla formazione di polimero solido.

Altri esperimenti sono in corso.

Abbiamo inoltre in corso alcuni controlli analitici su due campioni PR Naturale Avisun tipo 1011 e tipo 1014.

Ecco i risultati dei controlli sinora effettuati.

Analisi spettrografica delle ceneri:

	1011	1014
Ceneri (900°C)	0,046%	0,046%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	fondamentale	fondamentale
B riferite a 100 di Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004%	0,004%
Ca " " " "	1 %	1 %
Mo " " " "	0,33 %	0,42 %
Sn " " " "	0,001±0,01%	0,001±0,01%
Cr " " " "	0,25 %	0,28 %
Cu " " " "	0,17 %	0,16 % (±)
Fe " " " "	1,5 %	1,7 %
Pb " " " "	0,07%	0,06%

	1011	1014
Mg riferite a 100 di $Al_2O_3$	0,34%	0,36%
Mn " " " " "	0,1 %	0,12%
Ni " " " " "	0,07%	0,07%
Si " " " " "	0,01±0,1%	0,01±0,1%
Na " " " " "	0,01±0,1%	0,01±0,1%
Ti " " " " "	0,3±3%	0,3±3% (m)
Ag " " " " "	0,0008%	0,001%
Hg " " " " "	Non rivelabile spettrograficamente	Non rivelabile spettrograficamente

(m) E' in corso l'analisi chimica

(mm) La sensibilità dei metodi spettrografici e la volatilità dell'elemento non ci hanno consentito di dare una indicazione sicura. Si può però affermare che, se il Hg fosse presente, la quantità non sarebbe superiore a 0,1% riferite a 100 di  $Al_2O_3$ .

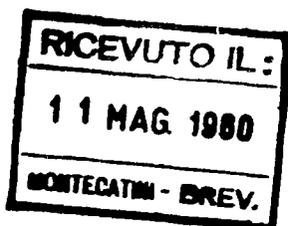
#### Analisi ai Raggi X - Cristallinità

	1011	1014
t.q.	49,5%	n.d. Il campione risulta fortemente orientato (forse perchè trifilato). Si ritiene il valore non valido
fuso a 200° e raffreddato in 2 ore	71,7%	70,3%
ricotto per 2 ore a 150°C e raffreddato in ca 2 ore	76,2%	78,7%

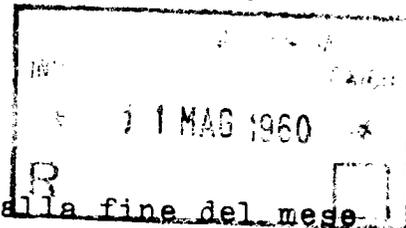
## Misure viscosimetriche

	1011	1014	
$[\eta]$	2,35	2,48	in tetralina a 135°C
p.m.	119.000	129.400	considerato come polietilene lineare.

Sig. Ing. G; de Varda  
BREV



Tokyo, 5 maggio 1960



Egregio Ingegnere,

ho saputo dalla Sig.ra Montiroli che alla fine del mese scorso Ella è stata poco bene per qualche giorno. Spero che tutto sia passato e che Ella sia ora completamente ristabilita. Le inviamo i nostri più sentiti auguri.

Le facciamo ora il punto sui vari aspetti della situazione brevettuale anche in relazione ai vari telegrammi di Gabbrobrev, dell'Ing. Orsoni e dell'Ing. Giustiniani, e alle nostre precedenti comunicazioni.

1) Opposizione alla domanda Sun Oil -Come Ella sa, la legge giapponese non prevedeva e non prevede un elenco specifico di motivi di opposizione: per opporsi alla concessione di un brevetto basta dimostrare che essa per una qualsiasi ragione violerebbe la legge. A questo proposito occorre notare che l'opposizione alla domanda Sun Oil dovrà essere fatta in base alla vecchia legge (art.20 delle norme transitorie: Patent Law Enforcement Law, che si trova in fondo al volume rosa, che confidiamo a quest'ora sia giunto a Milano). Questo per la precisione, non perchè ci sia differenza, dato che non sembrano esistere anticipazioni (se ce ne fossero state, la vecchia legge sarebbe risultata meno favorevole all'oppositore di quella nuova, che ha introdotto la novità assoluta). In mancanza di anticipazioni e di vizi di forma ( i documenti di priorità appaiono regolari: e se ben ricordiamo il testo della seconda delle domande USA Sun Oil presentate come documento di priorità in Giappone, in essa compaiono gli esempi sulla polimerizzazione del propilene e di miscele propilene-etilene che sono riportati nel brevetto giapponese e che non risultano dal brevetto americano: abbiamo il file-wrapper?)(1) l'unico "ground" per l'opposizione sarebbe la non operabilità. I nostri licenziatari non hanno fatto prove in materia. Siamo quindi in attesa di conoscere i risultati di quelle che si stanno facendo in Italia. Speriamo

(1) V. nostro cavo n.9: non possiamo controllare in questo momento perchè non abbiamo ancora ricevuto l'altra copia che abbiamo ordinato in sostituzione di quella subito inviata a Milano il 28.

siano conclusivi perchè, anche se si può pensare ad una opposizione di disturbo sulla base di motivi non irrefragabili, l'effetto psicologico della concessione del brevetto a Sun Oil nonostante l'opposizione Montecatini sarebbe qui deleterio: non solo nella causa in 'contraffazione ma anche sul Miti (nella deprecata ipotesi che la pratica non sia già stata <sup>altre</sup> favorevolmente conclusa). Se pertanto la non operabilità non fosse dimostrabile in modo sicuro (se cioè il procedimento risultasse pericoloso sì, ma non più di altri procedimenti industriali, o le rese fossero inferiori alle nostre ~~1~~, ma decenti ecc.) sarebbe forse il caso di far presentare l'opposizione a qualche terzo in modo da ottenere il risultato dilatorio senza esporre la Montecatini. Questa soluzione non sarebbe facile da spiegare ai licenziatari, che desiderano vedere la nostra società impegnarsi a fondo e di persona contro gli insidiatori della nostra esclusiva brevettuale: e non avrebbe l' "impact" della nostra azione.

Per quanto riguarda l'eventuale associazione di Mitsui o Mitsubishi nella opposizione, Le confermiamo quanto scritto il 30/IV. Nessuna delle due società ci ha manifestato l'intenzione di opporsi. Lo staff brevettuale e legale Mitsui, con cui abbiamo avuto una lunghissima riunione il 2, ci sembra ben preparato sull'argomento: quindi sotto l'aspetto competenza non vediamo ragioni per preferire a questo fine l'uno o l'altro licenziatario.

2) Importazioni Avisun } Quanto Le scrivevamo il 28/IV sulla impossibilità di ottenere descrizioni, prelievi di campioni e sequestri attraverso l'autorità giudiziaria se non in corso di causa (e anche in questo caso non senza difficoltà) ci è stato più volte confermato. Non abbiamo invece ricevuto conferma della notizia, che Mr. Miwa aveva dato ad Einsel ma non aveva ripetuto a noi, circa la presenza in dogana delle 2 ~~tonn.~~ tonn. di polipropilene Avisun. Ciò non significa che tale quantitativo, o altri, non ci siano stati o non ci siano: dimostra solo la difficoltà di cominciare l'azione. Non esistono registrazioni doganali specifiche da quando (1° aprile) le importazioni di resine sono state liberalizzate. La sorveglianza viene mantenuta indipendentemente, e finora senza risultati, da Mitsui, Mitsubishi e da ambedue i nostri agenti (di cui in particolare Einsel sembra adatto allo scopo). Anche

37

se la notizia troverà conferma, sarà evidentemente un bel problema ottenere un principio di prova sufficiente per iniziare la causa (ad es. prova che il quantitativo non è sperimentale, e campione sicuramente identificato). Questo è il punto centrale e più delicato. Normalmente l'inadeguatezza della legge giapponese su questo punto ha conseguenze meno sensibili: molte contraffazioni sono infatti costituite, o rivelate, dalla messa sul mercato di un dato articolo, che può essere acquistato. Per ora noi siamo invece di fronte ad importazioni di limitati quantitativi che vanno, se vanno, direttamente da Avium a Shin Nippon che ne fa produzioni non poste sul mercato. Le cause di contraffazione sono regolate dalla nuova legge, anche se riguardano brevetti già in vigore alla data di entrata in vigore di quest'ultima.

3) Licenza obbligatoria - Confermiamo il cable 11, che risponde al cable in data 3 del Sig. Ing. Giustiniani. Tutte le fonti consultate concordano nel dire che, mancando naturalmente precedenti in base alla nuova legge (art. 93), applicabile in questo campo anche ai brevetti già concessi alla data della sua entrata in vigore, per il concetto di pubblico interesse bisogna rifarsi all'applicazione degli artt. 15 (domande) e 40 (brevetti) della vecchia legge. Non sono stati trovati esempi di restrizioni dei diritti del titolare di brevetto per ragioni di pubblico interesse altro che in tempo di guerra, e a danno di stranieri nazionali. Quello di "pubblico interesse" appare quindi un concetto da associare alla difesa militare del paese o comunque a casi di estrema necessità nazionale, che non ricorrono nella presente situazione. Il polipropilene può essere importato in Giappone, dato che siamo disposti a dare autorizzazioni in questo senso: il fatto che non esistano produzioni locali non è imputabile a noi, ma al Miti (che le nostre condizioni siano ragionevoli è dimostrato dal fatto che tante ditte giapponesi hanno firmato o firmeranno). Il fatto che le importazioni eventuali provocheranno esborso di valuta non è drammatico in vista della ormai relativamente tranquillante situazione della bilancia dei pagamenti giapponese: ecc. Non si vede proprio come il Governo potrebbe essere indotto ad un passo del genere, che fra l'altro costituirebbe un vero scandalo internazio-

4)

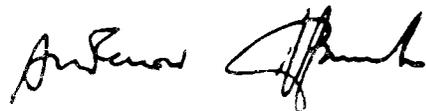
ficienza della protezione brevettuale giapponese.

Non sembra, per analoghe ragioni, che ci sia da temere per la mancata attuazione triennale (art. 83), quando, e non manca molto, i primi tre anni dalla concessione saranno passati.

Un pericolo potrebbe piuttosto essere rappresentato dall'art. 92, che prevede la licenza obbligatoria a favore del titolare di brevetto che per attuare la propria invenzione deve attuare anche una invenzione brevettata dominante appartenente a terzi. Il par. 3 di questo articolo offre qualche conforto; ma il fatto che non sia nemmeno prevista la necessità che la seconda invenzione debba costituire un serio *improvement* rispetto alla prima si presterebbe -ammesso che il Governo voglia stare al gioco- ai trucchi più odiosi. Ricordiamo anzitutto il primo brevetto giapponese Sun Oil (256076); non sappiamo quanto vale, ma nelle mani della Shin Nippon o della nuova "joint venture", potrebbe dare il pretesto per invocare il 92. Si dovrebbe quindi considerare se esistono motivi per chiederne la dichiarazione di nullità attraverso un "invalidation trial"; per partire occorrerebbe però avere il 90% di probabilità di successo. L'art. 92 potrà in futuro essere invocato anche da altri aspiranti produttori giapponesi: la Asahi, senza naturalmente accennare a questa possibilità, ci ha fatto presente di avere una quarantina di domande pendenti, sulla polimerizzazione e sulle fibre. Nakamatsu è stato incoraggiato ad assicurare uno scrupoloso controllo delle domande pubblicate nel campo delle poliolefine. Probabilmente bisognerà fare molte opposizioni.

4) "Joint venture" Avisun - Shin Nippon Chisso - Si tratta di una iniziativa che, nel persistente regime di bardature valutarie, dovrà seguire un "iter" burocratico piuttosto lungo. Se è vero quanto ha riportato la stampa, circa la rinuncia della Avisun a esportare i profitti, i tempi ne verranno affrettati essendo stato rimosso uno dei principali tabù delle autorità giapponesi: ma l'approvazione governativa prenderà molto tempo per quanto riguarda il contributo in natura (Know-how) della Avisun alla formazione del capitale sociale.

Voglia gradire, egregio Ingegnere, i nostri migliori e deferenti saluti



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Brevetti e Documentazione Tecnica

RP/ma

PROMEMORIA

*Cartella  
Anisun*

Data, 2 Maggio, 1960

**Ing. Piero GIUSTINIANI**

per il Signor.....

• p.c. **Avv. DELVECCHIO**

**Prof. NATTA**

**Ing. ORSONI**

• p.c. **Avv. Mario G.E. LUZZATI**

Domanda di brevetto Sun Oil Co. No. 3394/60 in Giappone -

Ci riferiamo al rapporto indirizzato all'ing. de Varda dall'avv. Ferrari da Tokyo il 25/4/60.

Come risulta dalla traduzione della domanda giapponese Sun Oil No. 3394/60 allegata al suddetto rapporto, questa domanda, a differenza dei documenti di priorità USA e del brevetto italiano, comprende anche un esempio relativo alla polimerizzazione del propilene e di miscele etilene-propilene. Una opposizione intesa a limitare le rivendicazioni alla sola polimerizzazione dell'etilene, in ragione della mancata specifica disclosure relativa al propilene, non sembra quindi più possibile.

Una eventuale opposizione dovrà verosimilmente basarsi sostanzialmente soltanto sulla non operabilità del processo, che dovrà eventualmente essere dimostrata da prove da effettuarsi, come deciso.

Con ossequio.

"SERVIZIO BREVETTI"

# MONTECATINI

SETTORE STUDI PROGETTAZIONI E BREVETTI  
Servizio Studi e Progettazioni

2 Maggio 1960.

Preg. mo Signore  
Avv. Mario Luzzati  
Piazza S. Ambrogio 10,  
M i l a n o.

Nihon Chisso.

Egregio Avvocato,

L'Istituto Ricerche di Novara mi informa che nelle ceneri del polipropilene Avisun ha trovato sostanzialmente alluminio e titanio, cioè gli elementi tipici usati nei nostri catalizzatori.

Gli altri elementi che secondo il brevetto giapponese Avisun dovrebbero invece essere stati impiegati come specifici catalizzatori (rame, argento, mercurio) sono stati trovati solo in tracce analoghe a quelle di molti altri elementi presenti come calcio, ferro, molibdeno, manganese, silicio, sodio, boro, piombo, cromo nichel, etc.

Cordialità :

Lto: Orsoni

Bartolomeo Orsoni

Or/sl.

Milano, 2 Maggio 1960.

RISULTATI PRELIMINARI DELL'ANALISI SPETTROGRAFICA DELLE  
CENERI DI DUE CAMPIONI DI POLIPROPILENE "AVISUN".

I risultati sono stati sostanzialmente eguali per i due campioni. Contenu-  
to di ceneri per entrambi 0,046 %.

Analisi delle ceneri :

Al .....	80 ± 85%	
Ca .....	1 ± 10%	(derivante dallo sta- bilizzante e probabil- mente dall'acqua di lavaggio)
Ti .....	0,3 ± 3%	
Cu, Mo, Cr, Mn, Si, Na .....	0,01 ± 0,1%	
B, Pb, Ni .....	0,003 ± 0,03%	
Sn .....	0,001 ± 0,01%	
Ag .....	0,0003 ± 0,003%	
Hg .....	assente ± 0,03%	(il basso contenuto puó essere in parte attribuito alla vola- tilità B; si sta dete- minando Hg anche con altri metodi).

**Lto: Orsoni**

Or/sl.

31 Marzo, 1960

64V/EP/50

Ing. P. Giustiniani.

*Cont. Avisun*

*[Signature]*

Avisun Joint Venture in Giappone.

Con riferimento al cable Mitsubishi pervenuto il 30 Marzo, riteniamo si possa prendere posizione dicendo che "to the best of our knowledge no process exists today, not even with catalysts having three or more components, which allows to obtain high molecular weight isotactic polypropylene, and which is not dominated by our patents".

E' possibile che la Avisun abbia un processo per la polimerizzazione di olefine con catalizzatori migliorati rispetto a quelli coperti dai nostri brevetti, ma è estremamente inverosimile che questi eventuali catalizzatori possano essere ritenuti indipendenti da quelli coperti dai suddetti nostri brevetti.

*PS*  
" SERVIZIO BREVETTI "

*[Signature]*

 c.c. Prof. Natta - Politecnico.  
c.c. Ing. Orsani - SPFB