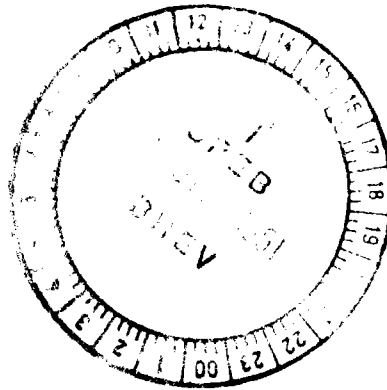




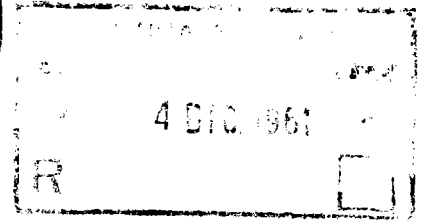
AVISUN CORPORATION

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.

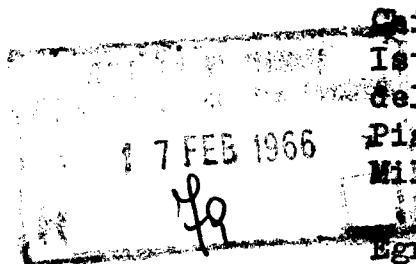
Molti cordiali saluti ed auguri.

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

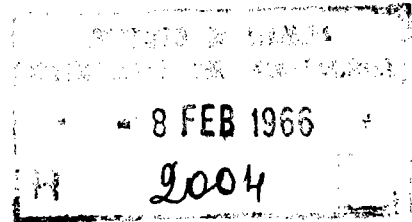
Si prega indirizzare a: } Montecatini BREV
Please reply to: } Largo G. Donegani, 1-2
} Milano, Italy
Phone: 6333 MILANO
Cables: GABBROBREV MILANO
Telex: 31-415 GABBRO-BREV

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, é 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 é 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 é 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

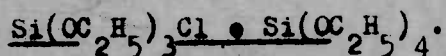
Viene dimostrato che le conclusioni riportate nell'Affidavit di J.L.Jezl e J.A.Price del 26 agosto 1964 a proposito della prova di trattamento del catalizzatore Avisun con piridina (par.6 del suddetto Affidavit), sono errate.

E' stato infatti constatato che sia il monoclortrietossisilano che il diclorodietossisilano ^{subiscono} 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 cm³ 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 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 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);

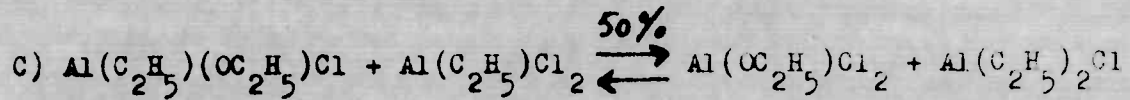
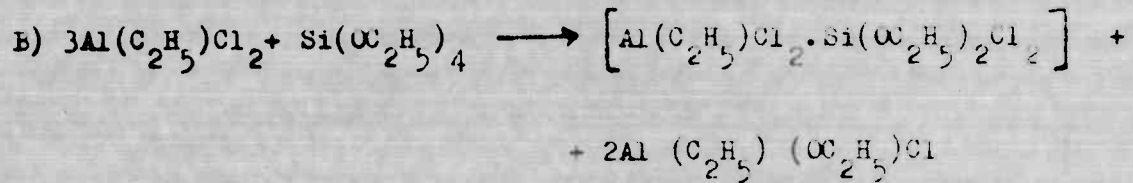
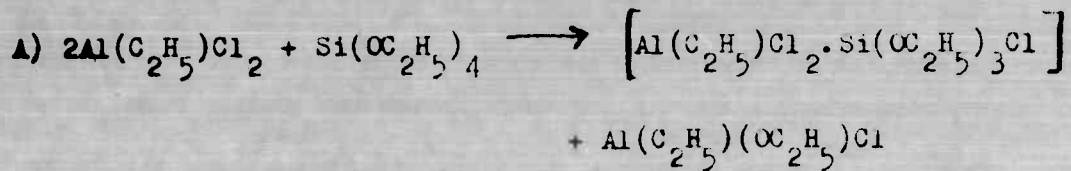
sono state mantenute a 50°C per 1 ora e quindi edizionate a 35°C di
 cm^3 2,75 di piridina (condizioni analoghe a quelle indicate nell'Affi-
davit di Jezl e Price). Dopo 105 minuti le fasi eptaniche delle tre
miscele sono state esaminate mediante cromatografia in fase gassosa.
Le quantità di tetraetossisilano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

Data 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,

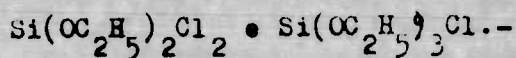
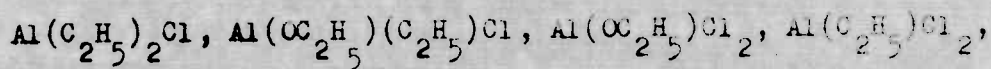
Le invio una nuova relazione sul caso Avisun-Olanda. Essa conduce a concludere che l'attività del catalizzatore Avisun, nella polimerizzazione del propilene, sia dovuta alla formazione, in seguito a complesse reazioni tra dicloruro di alluminioetile e ortosilicato di etile, di sensibili quantità di monocloruro di alluminioetile e di cloroalcolato di alluminioetile. Poiché 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 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 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 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 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 TiCl_3 AA in cm^3 200 di n-eptano ed infine altri cm^3 760 di n-eptano. Si aggiungeva poi propilene sino ad una pressione di 8,5 atm. Dopo 63 minuti il