

*Cordelle
Dunlop*

Dec. 15, 1964

your ref. EWM/VFB/1192

Mr. E.W. Madge,
Dunlop Research Centre,
Dunlop Rubber Co. Ltd.,
Kingsbury Road,
Birmingham 24 (Inghilterra)

Dear Mr. Madge,

Thank you for your kind letter of Dec. 7. With my wife I sincerely reciprocate your kind wishes.

I am very glad too for the agreement between Montecatini and Dunlop: I do hope that their co-operation will lead to very important results. I am particularly happy for it, because since my first approaches with your Company, I have always warmly supported an agreement with Montecatini.

I hope that the opportunity will arise for you to come to Milan -- due to my state of health, I try to avoid long journeys.

Kindest personal regards,

Giulio Matta



DUNLOP RESEARCH CENTRE

DUNLOP RUBBER CO. LTD

KINGSBURY ROAD, BIRMINGHAM 26

TELEGRAMS:

Dunlop Telco, Birmingham 23455

Birmingham 2121

ext. 2287

FROM REC'D.

EWI/VFB/1192

TO WHOM REC'D.

7th December, 1964

Professor G. Matta,
Via Mario Pagano 54,
Milano,
Italy.

Dear Professor Matta,

... Omissis ...

I am glad to think that the happy relationships between Montecatini and my Company have continued from the days of our early contacts and that we have been able to build on the foundations of your work.

We look forward to continued collaboration with Professor Mazzanti and his colleagues and I hope that 1965 will provide an opportunity of meeting you once again.

With kindest regards to yourself and Mrs. Matta.

Yours very sincerely,

E. W. MADGE



DUNLOP RESEARCH CENTRE

DUNLOP RUBBER CO. LTD

KINGSBURY ROAD, BIRMINGHAM 24

TELEGRAMS:

Dunlop Telex, Birmingham 33433

Erdington 2121

EXT. 2287

OUR REF

EWM/VFB/1192

YOUR REF

7th December, 1964

Professor G. Natta,
Via Mario Pagano 54,
Milano,
Italy.

Dear Professor Natta,

The announcement of December 10th gives me an opportunity of sending to you and Mrs. Natta not only my personal greetings but also those of the Dunlop Research Centre.

I am glad to think that the happy relationships between Montecatini and my Company have continued, from the days of our early contacts and that we have been able to build on the foundations of your work.

We look forward to continued collaboration with Professor Mazzanti and his colleagues and I hope that 1965 will provide an opportunity of meeting you once again.

With kindest regards to yourself and Mrs. Natta.

Yours very sincerely,

E. William. Madge.

E. W. MADGE

cc: Mr
Orsini
De Vanda
Mazzanti
Warren E

*Cordelia
Dunlop*

23.10.1964

ms. rif. N. 2066/r1

Egr. Dr. Ing. G. de Varda
Servizio Brevetti
Società Montecatini

S e d e

Care Ingegneri,

La ringrazio per la copia da Lei inviatami della lettera indirizzata al Conte Vaina, il 14 u.s., relativa all'accordo brevettuale mondiale Montecatini/Dunlop nel campo dei terpolimeri.

Sono lieto che si sia potuti giungere ad un accordo definitivo con la Dunlop e ritengo che tale accordo sia vantaggioso per entrambe le Società, rafforzando le rispettive posizioni nel campo brevettuale. Mi rallegra molto con Lei per il risultato ottenuto.

I migliori saluti,

Giulio Natta

14 ottobre, 1964

dv/ma

sig.

Conte Dr. Carlo PAINA
Presidente e Amministratore Delegato
della Società
sede

1961/04
R 2066

e p.c. Sig.Dr. Gino SFERZA
Amministratore Delegato

Sig.Dr. Giorgio MACHERATA
Amministratore Delegato

Oggetto: Accordo brevettuale mondiale Montecatini/Dunlop
nel campo dei terpolimeri -

Rientrato da Londra ho il piacere di informarla che, dopo lunghe e difficili trattative, l'accordo con la Dunlop ("subject to the approval by the Boards of the two Companies") è stato finalmente raggiunto.

L'accordo concerne solamente i brevetti Montecatini-Ziegler e Dunlop nel campo delle gomme non sature a base di copolimeri etilene-propilene-diolefine, e si estende ai paesi nei quali Dunlop detiene diritti brevettuali, e cioè:

Argentina, Australia, Belgio, Brasile, Canada,
Francia, Germania Occ., Turchia, Venezuela,
Giappone, Inghilterra, Italia.

Riassumo qui i punti salienti dell'accordo:

- 1) D'ora in poi le license brevettuali nel campo dei terpolimeri saranno negoziate e concesse da Brev anche per i brevetti Dunlop.
- 2) Montecatini rispetterà limitatamente ai soli brevetti Dunlop gli impegni precedentemente assunti da Dunlop con i suoi licenziatari.
- 3) A partire dal 1° marzo 1964 e fino a quando resteranno in vita i diritti brevettuali Dunlop, i compensi brevettuali derivanti dalle singole license nei singoli paesi andranno ripartiti fra Montecatini/Ziegler e Dunlop in ragione del 28,4%, rispettivamente del 14,2% a Dunlop a seconda se il licenziatario produrrà terpolimeri del tipo Dunlop o terpolimeri di altre tipi (p.es. tipo Montecatini).

.//.

- 4) Il compenso globale che Montecatini potrà chiedere ai suoi prospective licenziati su tutto il pacchetto brevettuale (Dunlop-Montecatini-Ziegler) non potrà superare il 6%, però l'aliquota di Dunlop, limitatamente alle sole produzioni di terpolimero Dunlop, non potrà scendere al di sotto dell'1,5%.
- 5) Compatibilmente con gli impegni precedentemente presi da Montecatini, Montecatini darà licenza sui brevetti locali Montecatini/Ziegler alle ditte già licenziatarie di Dunlop, limitatamente però ai soli "base countries" di questi licenziatari.
- 6) In appena l'accordo sarà per ora operante solamente per quelle ditte giapponesi che avranno ottenuto una licenza sia sui brevetti locali Montecatini/Ziegler, sia sui brevetti locali di Dunlop.
Se, e non appena, sarà possibile ottenere da parte di Sumitomo e di Mitsui Petrochemical il loro benestare per trasformare la loro attuale licenza semi-esclusiva Dunlop in una esclusiva, tutte le license giapponesi e i relativi compensi rientrano nel presente accordo.
- 7) Anche per quanto riguarda il Regno Unito, Montecatini acquista il diritto esclusivo di dare license anche sui brevetti locali Dunlop, con l'intesa però che dovrà dare almeno una licenza o alla International Synthetic Rubber (una joint venture della Dunlop), oppure alla Dunlop, e ad un compenso (per i brevetti Montecatini-Dunlop) non superiore al 4%, in modo che detto licenziatario possa negoziare e concordare un equo compenso con la Shell che detiene, unicamente in Inghilterra, i locali diritti brevettuali di Ziegler.
- 8) Per quanto riguarda l'Italia, abbiamo assicurato a Montecatini la piena esclusività gratuita dei locali brevetti Dunlop (avendo trasformato la corrispondente licenza in U.K. a Dunlop sui brevetti Montecatini concernenti il poliisoprene 1,4 tranne da una esclusiva gratuita di fatto in una esclusiva gratuita di diritto).
- 9) Subito dopo la firma dell'accordo definitivo, che dovrebbe aver luogo a Zurigo entro la fine del corrente mese, verrà direzzate congiuntamente dai firmatari dell'accordo e nei paesi interessati, un comunicato stampa che informerà tutti gli interessati dell'avvenuto accordo e sulle finalità e sugli aspetti essenziali dell'accordo stesso.

Non si tratta qui solamente di una questione di prestigio, ma anche di una notevole spinta ad ulteriori vantaggiosi accordi di licenza brevettuale nel campo di queste gomme.

Gia nei prossimi giorni l'accordo dovrebbe sortire i seguenti effetti:

- 1) Ziegler dovrà mettere alle strette l'Arbeitsgemeinschaft für Olefinchemie, affinché l'APG a sua volta controfirmi finalmente il IV° pool (gia da tempo concordato fra Montecatini e Ziegler), lasciando cadere le sue ultime irragionevoli riserve in merito.
Sembra che il prof. Ziegler sia ormai deciso ad arrivare ~~comunque~~ ad una chiarificazione con l'APG.
- 2) La Dunlop scrivendo in questi giorni sia alla Aquitaine, sia alla Michelin, per rifiutare ad entrambe la licenza sui brevetti francesi Dunlop insistentemente richiestale da queste due ditte.
- 3) Il giorno 19 avranno qui a Milano una delegazione mista di Rhône e di Hoechst (unitamente all'ing. von Kreisler in rappresentanza del prof. Ziegler) per una licenza in Germania sui brevetti locali Montecatini/Ziegler e Dunlop nel campo dei terpolinari e dei copolinari.
- 4) Dunlop scrivendo a Sumitomo e a Mitsui Petrochemical, fissando un termine di due mesi perché esse ottengano l'approvazione dei Miti ai loro contratti di licenza con Dunlop, firmati già da tempo. Qualora detta approvazione dei Miti dovesse ulteriormente tardare, Dunlop si riserverà il diritto (sempre che ciò sia legalmente possibile) di trasformare queste semi-esclusive in non-esclusive, normalizzando così anche la situazione giapponese.

----- o -----

Per completare il quadro desidero infine accennare al fatto che il fatturato della Dunlop è quasi il doppio di quello Montecatini, mentre invece la Dunlop non sembra aver ancora raggiunto il nostro grado di esperienza nelle trattative concernenti la proprietà ingegno-industriale, specialmente nel campo degli accordi su scala mondiale.

Con ossequio.

Atto: Ing. A. VANDA



DUNLOP RUBBER CO., LTD.

Dunlop House, 25, Ryder Street,
London, S.W.1

Telephone: WHItehall 6700

TELEGRAMS
DUNLOP - TELEX - LONDON

CABLES
DUNLOP - LONDON - SW1

Our ref. MFC/DPD

6th November, 1963.

Dr. G. de Varda,
Montecatini S.p.A.,
Largo G. Donegani 1-2,
MILANO,
Italy.



Dear Dr. de Varda,

I must first thank you for your letter of the 8th October with which you enclosed a list of your and Ziegler's basic patents in the Ethylene/Propylene terpolymer field.

We have now had an opportunity of considering carefully the various points which were raised and discussed during our visit to Milan on the 2nd October and we feel, having regard to the complexity of the matter, the most expeditious way of taking it a stage further would be to have a further talk together.

In the discussions which we have held here since our return, arising from the points which we had under consideration with you in Milan we have found it rather difficult to give a concise answer to you on all the aspects of our talk.

Accordingly, we should like to examine in greater detail with you one or two of the territories (initially Germany followed by Canada) rather than take all the countries as a whole. By this method we think it will be possible to explain to you certain of the difficulties which have arisen and having cleared those we would return to the broader aspect of our previous discussions. We should also like to refer again to my letter to you of the 3rd October in relation to the export of 1,4 Transpolyisoprene.

May we, therefore, suggest that you and your colleagues should visit us here on the 19th or 29th November or the 2nd December, whichever is the most convenient to you when we should be very pleased to see you in order to resume our talks on the lines indicated above.

ing.dW
and me 2/12/63
de

Yours sincerely,

COPY TO: Dr A. Giachin.



DUNLOP RESEARCH CENTRE

DUNLOP RUBBER CO LTD

KINGSBURY ROAD, BIRMINGHAM 24
ENGLAND.

Erdington 2121

TELEGRAMS:

Dunlop Telex. Birmingham 33/433

OUR REF WC/LMT.236

YOUR REF

945/lv.

Professor G.Natta.
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico.
Piazza Leonardo da Vinci, 32.
Milano.
ITALY.

Lambelle
Dunlop



Dear Professor Natta,

Thank you for your letter of October 30th. Regarding the publication on the Mechanism of Polymerisation of Butadiene the failure to get our two communications published together arose from an error which I very much regret.

Following our initial correspondence I sent off the manuscript, of which you had a copy, and requested Makromolekulare Chemie to retain it until your own communication was ready. In the meantime you raised several very valid reservations on the applicability of the counting technique in assessing the number of active centres present, and sent this information to me in a letter dated July 29th. Unfortunately for some reason or another I did not see your letter until a short time before I came to Turin to the Elastomers Symposium. By this time the proofs had been checked and it was too late to do anything about it. Had I known in time I would most certainly have taken into account your observations and amended our argument.

I had the privilege of discussions with Professor Porri while I was in Milan and we discussed the various possibilities in considerable detail. I was very impressed with the careful analysis of the problem which Professor Porri had made and we are considering carrying out some further work on this reaction in the light of our discussion.

I am glad that you have been able to make these reservations in your communication, but regret that our attempts to synchronise the appearance of the two should have failed inadvertently.

I very much enjoyed my visit to Milan and also that I was able to meet you even though this was for a very short time.

With best wishes,

Yours sincerely,

W. Cooper

W.COOPER.

Carkelle
Dunlop

Oct. 30, 1963

our ref. 945/lv

Dr. W. Cooper,
Dunlop Research Centre,
Dunlop Rubber Co. Ltd.
Fort Dunlop
Birmingham 24 (Inghilterra)

Dear Doctor Cooper,

I have seen that your communication answering that by Childers has already been published in the October Issue of "Die Makromolekulare Chemie".

I was a little surprised by it, since I thought it was your desire to withdraw the communication already sent, to publish a new draft of it, together with ours, in the same issue of the journal. This is what I would have mostly liked.

After reading your paper, we have sent a short communication to Makromolekulare Chemie (one copy of it is herewith enclosed), reporting our remarks on the termination reaction of chains with radioactive alcohols. We confirm the anionic nature of the polymerization, in agreement with what you stated, but we discuss the presence of a contamination, which can invalidate the calculation of the number of active centres.

I would mostly appreciate learning your opinion on this matter.

With my kindest regards,

Sincerely yours,

G. Natta

Encl/



Cantello

DUNLOP RESEARCH CENTRE

DUNLOP RUBBER CO. LTD

KINGSBURY ROAD, BIRMINGHAM 24

TELEGRAMS:

Dunlop Telex. Birmingham 33/433

Erdington 2121

EXT. 2287

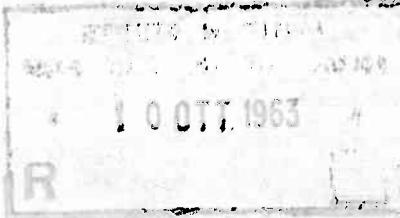
OUR REF

EWM/VRB/1088

YOUR REF

8th October, 1963

Dott. Prof. Ing. Rosita and Giulio Natta,
Via Mario Pagano 54,
Milano,
Italy.



Dear Professor Natta,

It was a most enjoyable occasion to lunch with Mrs. Natta and yourself in your pleasant apartment in Milan last Wednesday and I would like to thank Mrs. Natta very much for her kindness and hospitality.

As Professor Mazzanti will have told you our discussions in Ferrara were of great interest and we were much impressed by our short tour of the laboratories and plant.

I was happy to meet a number of your collaborators during a short visit to the Milan laboratories on Thursday and to have an appreciation of some of the activities there.

I hope that the many aspects of the co-operation between our two organisations will develop and that there will be further opportunities of meeting Mrs. Natta and yourself, perhaps again in England.

With all good wishes and kindest regards,

Yours sincerely,

W. Madge

E. W. MADGE

*Cartelle
Dunlop*

July 29, 1963

Spedito il 5/9/63

your ref. WC/LMT. 154
our ref. 750/1v

Dr. W. Cooper,
Dunlop Research Centre,
Dunlop Rubber Co. Ltd.
Fort Dunlop,
Birmingham 24 (Inghilterra)

Dear Doctor Cooper,

Thank you for your kind letter of July 12 th, 1963. Further experiments have confirmed the results reported in my previous letter, that is that the tritium present in CH₃OT terminated polybutadiene does not all originate from the termination of the growing chains. The reason is still obscure. The formation of Al-C bonds from a reaction between AlEt₂Cl and terminal groups of the dead polymeric chains, appears rather improbable, unless particularly reactive terminal groups exist, such as allene or acetylene groups. Such groups, however, could not be detected by IR analysis.

In any case, the presence of tritium in the contamination runs, whatever its cause, invalidates the calculation of the number of active centres. In this connection, I would ask you whether in your runs you varied the concentration of cobalt in the catalytic solution over a reasonably wide range and whether you found that the ratio of active cobalt to that introduced, is always of the same order. For cobalt concentrations of the order of $3 - 3.5 \cdot 10^{-5}$ moles / 100 ml (that is much higher than those normally used), we find from the tritium content (even without considering the contamination) that only a small percentage of cobalt is active. Actually I do not believe that the measurement of the tritium content is an exact method for the determination of the number of active centres in the polymerization with Co catalysts. It is possible that the reaction between CH₃OH and the active catalytic complex is a more complex phenomenon than might be supposed. This is particularly possible in the case of dicolefins, in which the bond between the metal and the last monomeric unit is likely to be of the allyl type.

I noticed that, in the paper you have prepared for Makromolekulare Chemie, you calculated the number of the active centres using as isotopic factor the value 3.7. This datum is probably drawn from the

29th July 1963

- 2 -

paper by C.F.Feldman and E.Perry (J.Polymer Sci. XLVI, 217 (1960)), dealing with the polymerization of ethylene by the $\text{Al(isobutyl}_3\text{-TiCl}_4$ system.

In other papers concerning the polymerization of propylene by systems based on TiCl_3 , 1 or 1,3 is used as isotopic factor (G.Bier et al., Makromol.Chemie, 58, 1 (1962); E.Kohn et al., J.Polymer Sci. 58, 681 (1962)).

In other words, it would seem from the literature that considerable variations in the isotopic factor can occur depending on the particular polymerization examined. Considering this, I wonder whether it is permissible to use the value of 3.7 as isotopic factor in the case of the butadiene polymerization with cobalt catalysts.

For all these reasons, we have confined our work, at least for the present, to a merely qualitative recognition of the presence or absence of ^{14}C and of tritium in the polymers.

At present, these are our conclusions:

- a) ^{14}C was not found in polybutadienes terminated with $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{OH}$, in contrast to Childers' results.
- b) Tritium is present in CH_3OT terminated polybutadienes; however it does not all derive from the termination of the growing chains. This fact and the lack of knowledge of the isotopic factor make a calculation of the percentage of active Co difficult.

It might be wondered whether it is permissible to deduce from items a) and b) that the polymerisation mechanism is anionic. Due to the uncertainties expressed in b) this conclusion might seem dubious. One fact, however, is certain: the evidence produced by Childers to prove that the polymerization is cationic, is mistaken.

A few other runs are now in progress, in which various experimental conditions (e.g. concentration of Co, time of contact of CH_3OT , method for the purification of the polymer) have been changed. On our return from Summer vacation I think we will be ready to write a short communication in reply to Childers. In this connection, please let me know whether you have already submitted to Makromolekulare Chemie the paper you sent me last June.

With my kindest personal regards, I am

G.Natta

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

"DUNLOPS. TELEX. BIRMINGHAM"

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION

TELEX 33/224

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

YOUR REF 631/eg.

OUR REF WC/LMT.154

Professor G.Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico
Piazza Leonardo Da Vinci, 32 - Milan.
ITALY.

17 LUG 1963

12th
July
1963

R 760

Dear Professor Natta,

Invito al Prof. la
lettere fra battute si insieme
e la nostra più affrettata

Following my letter of June 27th we have now found that, in our initial experiments to see whether aluminium diethyl chloride reacted with polybutadiene, in error we had used insufficient aluminium diethyl chloride to ensure an excess in the second step, before termination with active methanol. This result is therefore inconclusive other than to show that residual activity does not arise from catalyst residues.

In further experiments of this type with a substantial excess of AlEt_2Cl we have found some radioactivity in the polymer - although less than in the normally terminated systems. We are repeating this work to ensure that the radioactivity did not result from polymerisation of residual traces of butadiene incompletely stripped from the mixture after termination by inactive methanol. However, should radioactivity still be found do you think it possible that under these conditions there could be any reaction of the terminal double bond in the polybutadiene chain with the AlEt_2Cl (possibly olefin-ethyl interchange)? From the literature interchange of olefins with aluminium triethyl would seem to require quite severe conditions. Reaction with double bonds along the chain could hardly occur otherwise growth from such centres would rapidly lead to gelation during the polymerisation.

I will be most interested to hear your comments.

Yours sincerely,

W. Cooper

W.COOPER

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

'DUNLOPS. TELEX. BIRMINGHAM'

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION

TELEX 33/224

al Prof. Poveri

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

YOUR REF 631/eg.

OUR REF WC/LMT.142

967 697

1 LUG 1963

696

27th
June
1963

Professor G.Natta,
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico.
Piazza Leonardo Da Vinci, 32 - Milano.
ITALY.

Dear Professor Natta,

Thank you for your letter of June 19th, and the interesting results referred to.

In our experience provided the polybutadiene is not permitted to become contaminated it does not react with AlEt_2Cl such that tritium becomes attached to the polymer molecule. Thus we terminated a polymerisation with a slight excess of ordinary methanol. A further quantity of AlEt_2Cl was then added and subsequently this was destroyed by CH_3OH^* in the normal manner. (Hypodermic techniques were used throughout). The isolated polymer was found to be inactive. We have repeated this experiment with the same result.

In our studies on highly purified polybutadiene we have always observed its extreme sensitivity to oxidation even at low temperatures and this seems to us to be a possible explanation of your findings. Traces of combined oxygen (as carbonyl or hydroxyl) would give rise to (polymer) $\text{O}\cdot\text{AlEtCl}$ groups which on treatment with active methanol would give (polymer) OH^* .

I expect my letter will arrive at your laboratory while you are at the Paris Symposium. Dr.Vaughan is attending this Symposium and I hope he will have the opportunity of meeting you. I am, therefore providing him with a copy of this letter to give to you.

With kind regards,

Yours sincerely,

W. Cooper

W.COOPER.

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

'DUNLOPS. TELEX. BIRMINGHAM'

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION

TELEX 33/224

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

YOUR REF 353/lv.

OUR REF WC/LMT.124

Professor G.Natta,
Istituto Di Chimica Industriale Del Politecnico.
Piazza Leonardo da Vinci, 32.
Milano.
ITALY.

10th
June
1963

12 GIU. 1963

R 631

Dear Professor Natta,

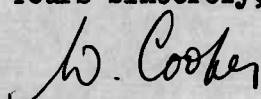
Thank you for your letter of 16th May. We have completed our tests with alcohol tritiated in the methyl group and confirm what you have told me in your letter, namely that there is no activity in the polymer. We feel our results are quite conclusive and have prepared a short communication for submission to Makromolekulare Chemie, at the same time as your own publication. A copy is included for your information. We will send our note off to Makromolekulare Chemie within a few days.

Like you we have now found that the correlation between molecular weights calculated from tritium contents not to be so simple as we first thought. As this question (which is now under investigation) could take some little time to resolve, we have omitted this from our communication, apart from a single example which suggests that monomer transfer may be occurring in this system. Our experimental technique of rapid freeze-drying has been checked and found to remove all traces of non-polymer activity, and has the advantage of not losing any low molecular weight species. However, so far as precipitation is concerned, although we indeed found this to be a problem with the trans-polyisoprene polymerisation, we found little difficulty with the cis-polybutadiene system because of the high molecular weight polymers produced, and on reprecipitation the tritium activity has remained unchanged.

I hope to have the pleasure of meeting you in Turin in September. I shall be sending you an abstract of my paper within a few days; I trust that you will excuse the fact that it will be a little late, due, unfortunately, to my absence from the office on business and on vacation.

With kind regards,

Yours sincerely,



W.COOPER.

June 19, 1963

Gwendoline
Dunlop

your ref. WC/LMT.124
our ref. 631/eg

Dr. W. Cooper
DUNLOP RESEARCH CENTRE
Dunlop Rubber Co. Ltd.
Fprt Dunlop
Birmingham 24

Dear Doctor Cooper,

On my return from Germany, I have found your kind letter of June 10, and the communication you will send to Makromol. Chemie.

Our The data obtained from $C^{14}H_3OH$ terminated runs agree with those you reported in the Table of the paper, concerning the termination with CH_3OH .

With regard to the terminated runs with CH_3OH^* , we obtained results indicating the presence of tritium in the polymer: in this respect these results agree with those you reported.

However, we performed control runs to establish whether the possibility of contamination of the polymer by tritiated alcohol exists. These control runs were performed as follows : $AlEt_2Cl$ was added to a benzene solution of non radioactive cis-1,4 polybutadiene (the ratio polymer/solvent/ $AlEt_2Cl$ was the same as that occurring in the polymerization runs). Then CH_3OH^* was added in the amount usually employed in the termination runs. After a period of contact of about 30', the whole mixture was coagulated with excess of methanol and the polymer was subsequently purified by dissolving three times in benzene and reprecipitating with CH_3OH .

We have found that the polymer is radioactive, the activity remaining constant even after five reprecipitations. In some runs the activity due to this treatment was of the same order of magnitude as that found in the polymerization runs terminated by CH_3OH^* .

The cause of these results is not yet clear. We are reasonably sure that, part of the activity of the CH_3OH^* terminated polymers arises from the ~~rupture~~ ^{decomposition} of metal-carbon bonds, however the existence of a contamination (whatever its cause) reduces the values of the counting data.

continued...

June 19, 1963

continued... 2

your ref. WC/LMT. 124
our ref. 631/eg

I would like to ask you whether you performed runs of this type, and if so, whether you have observed this phenomenon. On our side, we prefer not to send ~~the~~ communication to Makromol. Chemie before clarifying this point, which will require about a couple of weeks.

With my kindest regards.

G. Matta

Bartelle
Dunlop

May 16, 1963

our ref.353/lv

Dr.W.Cooper,
Dunlop Research Centre,
Fort Dunlop,
Birmingham 24 (Inghilterra)

Dear Doctor Cooper,

Thank you for your letter of April 10. Excuse my delay in answering: the fact is that I wanted to finish first some runs in progress.

Our results show that by stopping with oxygen-tritiated alcohol polybutadiene polymerized with the aid of cobalt catalysts, some tritium keeps bound to the polymer. This confirms the results obtained in your laboratory and mentioned in your letter.

On the other hand, we have observed that stopping the chain growth with butanol containing ^{14}C , radioactivity is not found in the polymer. We could perform only two runs with butanol containing ^{14}C because only a small amount of alcohol was available. Now, we are preparing it again. Therefore some more time is necessary for us to complete our investigations on this topic and to draw definitive conclusions.

The amount of tritium found in the polymers is lower than expected if only one chain grows for each cobalt atom. We did not perform measurements of osmometric molecular weight, but, from other studies, we know that this is due to the fact that more chains subsequently grow from each cobalt (actually the diagram molecular weight/gram of polymer is not a straight line, but it tends to a constant value). It must be also observed that we purify the polymer, dissolving it in benzene and reprecipitating it with CH_3OH three times before the measurement; with that, the low molecular weights derived from the stoppage with alcohol of the growing chains (and therefore those with higher specific activity in tritium) are lost.

On the other hand, the reactivity values obtained by us in the case of polybutadienes obtained with Co catalysts can be compared with those found by us in polybutadienes obtained with other systems, which are certainly anionic (such as $\text{AlEt}_2\text{Cl-VAc}_3$, $\text{AlEt}_3\text{-Ti}(\text{OR})_4$).

May 16, 1963

- 2 -

We do not think it suitable, at least now, to correlate quantitatively the reactivity to the numerical molecular weights and to the amount of cobalt, in order to establish whether the whole, or which fraction of cobalt used is catalytically active.

In this first study, we only wish to clarify the nature of the polymerization (anionic or cationic) to answer with a short communication (e.g. a Kurzmitteilung to Makromolekulare Chemie) the Childers' arguments.

We have also re-examined critically the runs performed by Childers, in order to see why his results are in contrast with ours. He used an Al/Co ratio ~10, and a cobalt concentration of 0.005 millimoles/150 cc of benzene. According to our experience, these conditions are not the best for a rapid formation of catalyst. In several runs, performed under the experimental conditions described by Childers, we did not succeed in obtaining, within a fairly short time, a cis-1,4 polymer, using as Al compound, either AlEt_2Cl or $\text{Al}_2\text{Cl}_3\text{Et}_3$.

Usually we employ a higher Al/Co ratio (at least 50 + 100), and AlEt_2Cl instead of AlEt_3Cl . This latter, in fact, can show, especially with the solvents that are not perfectly anhydrous, a certain cationic activity. We think it possible that Childers has actually obtained a cationic polymer due to AlEt_3Cl . In this case, however, the cis-1,4 unit content (not reported by Childers) should have been considerably low. We do not understand why Childers used $\text{Al}_2\text{Cl}_3\text{Et}_3$ instead of AlEt_2Cl , which shows a far lower cationic activity.

I hope to be able to conclude this first phase of work within a fairly short time, that is about a few weeks.

I will write to you again, when definitive conclusions are drawn.

Sincerely yours,

Giulio Matta

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

"DUNLOPS. TELEX, BIRMINGHAM"

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION

TELEX 33/433

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

ENGLAND.

YOUR REF. 276/eg

OUR REF.

WC/LMT.82

353

16 APR. 1963

R

10th
Apr.
1963.

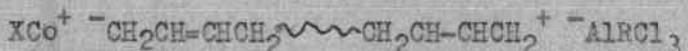
Professor G.Natta.
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico
Piazza Leonardo da Vinci, 32.
MILANO
ITALIA.

Dear Professor Natta,

Thank you for your letter of April 1st. We have carried out a number of experiments in which we have terminated cobalt catalysed butadiene polymers with tritiated methanol and have found radioactive counts in the range of 250-700 per minute, the background being of the order of 80 counts per minute and the reproducibility 3 counts per minute. We are, therefore, reasonably sure that tritium is truly attached to the polymer. (The polymer was precipitated from solution, dried in vacuum, redissolved in benzene, freeze dried and assayed. It was again dissolved in benzene, freeze dried and assayed a second time; the two assays were in good agreement.) We think that in Childers' results, the non-appearance of tritium could have been due to quenching. We have found in other experiments that scintillation counting of tritium is very susceptible to quenching.

We have further work in hand in which we hope to relate the radioactive contents of the polymers to their molecular weights. Our results so far indicate reasonable correspondence between tritium content and osmotic molecular weights. Several chains are formed from each cobalt atom and the active concentration of centres is equivalent to the cobalt concentration.

In order to check one aspect of Childers' results we are obtaining some methanol tritiated in the methyl group. You may recall that Duck (Rubber & Plastics Weekly, 1962, 143, 246) has suggested a mechanism in which the growing butadiene chains lies between two ions, with the butadiene added at the cobalt end.



(I presume the chain, in such a case, would take the form of a loop with the counter ions closely adjacent). If this were the case one might find methanol adding to the growing chain in different ways at the two ends. We are unable otherwise to explain the high C₁₄ content of the polymer which

Childers reports when he quenched with C₁₄ alcohol. The ideal reagent for the test of the above structure would be the use of C₁₄ MeOT in which case one would obtain a polymer containing C₁₄ at one end and tritium at the other. However, we are by no means convinced of the truth of this theory at the present time, and without further evidence I do not think the coordinated anionic mechanism can yet be displaced.

We made a mention of this work in our paper to the I.U.P.A.C. Symposium in Paris, largely to compare the efficiency of the cobalt system with the heterogeneous vanadium trichloride system for isoprene, with which the paper is mainly concerned. We anticipate completing our work within a few weeks and would be pleased to agree with your suggestion to submit a paper at the same time as yourselves in a suitable journal. Possibly the best thing for me to do, if you agree, is to get our data together within the next few weeks and when this has been done get in touch with you again, sending a draft of our proposed publication.

Please give my regards to Professor Mazzanti.

With kind regards,

Yours sincerely,

W. Cooper

W. COOPER.

*J.W. Cooper
John Dunlop*

April 1, 1963

276

our ref. 222/eg

Dr. W. Cooper
Dunlop Rubber Co. Ltd.
Fort Dunlop
Erdington, Birmingham 24
(Inghilterra)

Dear Doctor Cooper,

As you certainly know, in a communication to the Editor published in the Jan. 20, 1963 issue of J.A.C.S., C.W.Childers states that the polymerization of butadiene with the aid of soluble cobalt catalysts is cationic. The author quotes a paper published by us in 1960, in which the hypothesis was put forward of a polymerization of the anionic type.

Since the runs reported by Childers do not seem convincing to us, we have a mind to answer his statements with a communication.

Prof. Mazzanti, who has just come back from London, has told me that you too have collected data on the rupture of growing chains with tritiated alcohols in the polymerization with cobalt catalysts and that you could be inclined to publish a paper.

If you think it advisable, we could try to publish our two papers almost at the same time, and possibly in the same journal.

Your opinion on this matter will be very much appreciated.

Sincerely yours

Giulio Natta

Castelle
Dunlop

29.3.1963

ns.rif.N.259/r1

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

c.p.c. Ing.G.deVarda

Oggetto : Terpolimero Montecatini e Terpolimero Dunlop -
Eventuale concessione del know-how Montecatini
in Giappone, Francia e U.S.A. -

Caro Ingegnere,

ricevo copia della lettera dell'Ing.deVarda
dal 22 u.s., a Lei diretta.

E' un vero peccato che noi ~~sia~~ siamo stati i primi a stu-
diare e a proporre l'impiego dei copolimeri e terpolimeri
come gomme siamo oggi preceduti da altre Società come la
Dunlop.

Sono quindi pienamente d'accordo con il punto di vista
dell'Ing.deVarda per quanto riguarda la cessione di licenze
comprendenti il know-how. Credo che sia utile propagandare
maggiormente le caratteristiche superiori dei nostri terpo-
lineri in confronto con quelli che usano il diclopetadiene.
Penso perciò che, oltre alla comunicazione di Toronto, con-
venga diffondere la pubblicazione sulle principali riviste
che si occupano di gomme, ed inoltre convenga preparare
dei fascicoli propagandistici da distribuire alle princi-
pali Società che possono essere interessate.

Cordiali saluti.

Giulio Matta

22 Marzo, 1963

dv/ma

Sig.
Ing. Piero GIUSTINIANI
S E D E

25 MAR 1963

Oggetto: Terpolimero Montecatini e Terpolimero Dunlop -
Eventuale concessione del know-how Montecatini
in Giappone, Francia e U.S.A. -

Nel numero di febbraio a.c. del Canadian Chemical Processing è comparsa la seguente notizia:

"Dunlop Canada Ltd. is on the verge of licensing Polymer Corp. to use its ethylene propylene terpolymer. Dunlop developed the use of dicyclopentadiene as the unsaturate in the elastomer side chains to provide the cross-linking with sulphur. Dunlop already has an agreement with Hercules Powder in the U.S. where Dunlop is locked in a patent battle with Du Pont. Dicyclopentadiene is one of many constituents in the naptha cut from an oil refinery."

Sia questa notizia come pure altre comparse in precedenza confermano il "boom" che il terpolimero Dunlop sta attualmente attraversando nei principali paesi.

Occorrerà forse propagandare maggiormente il terpolimero Montecatini mettendo in luce le sue caratteristiche particolarmente vantaggiose.

Inoltre se si decidesse, e si riuscisse, a dare tempestivamente in licenza a qualche grande produttore estero sia i nostri brevetti elastomerici, sia il relative know-how (e tutto questo in aggiunta alla entrata in produzione del nostro impianto di Ferrara), potremmo arrivare a controllare anche per il futuro almeno una aliquota cospicua della produzione e del mercato mondiale dei terpolimeri.

./.
1

E' un vero peccato che la Mitsui in Giappone voglia produrre i nostri elastomeri (a base di etilene-propilene) in collaborazione con la Esso: il che ci impedirà probabilmente di vendere alla Mitsui il nostro know-how. Infatti, solo con la concessione del ns. know-how, il licenziatario viene praticamente costretto a operare una scelta a favore del terpolimero Montecatini.

Rifiutando il nostro know-how a Mitsui (sia pure per valide ragioni) non si vede ancora bene come si possa invece concederlo agli altri candidati licenziatari giapponesi senza far perdere la faccia a Mitsui.

La soluzione per noi più vantaggiosa sembrerebbe quella di convincere anche la Esso a comprare il nostro know-how per gli elastomeri sia per la Francia, sia per gli U.S.A.

Si tratta ovviamente di una operazione assai difficile ma forse non impossibile.

Con esequie.

"MONTECATINI"
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
Segreteria Ing. Giustiniani
AMMINISTRATORE DELEGATO

Milano, 1 febbraio 1963


Chiarissimo Professore,

Accordo DUNLOP - MONTECATINI

Il sig. Ing. Giustiniani mi incarica di rimetterLe, qui acclusa in copia, la notizia stampa sull'accordo Dunlop-Montecatini relativo allo scambio di licenze su brevetti nel campo dei polimeri elastomerici.

Con ossequio.


Roberto Casella

All.

Chiarissimo
Prof. GIULIO NATTA
MILANO

ACCORDO MONTECATINI - DUNLOP

Tra la Montecatini e la Dunlop Rubber Company Ltd. è stato raggiunto un accordo relativo allo scambio di licenze su brevetti nel campo dei polimeri elastomerici.

L'accordo prevede inoltre una cooperazione tra le due Società per lo sviluppo delle applicazioni di questi polimeri nell'industria della gomma.

Milano, 31 gennaio 1963

V. Giustiniani
6 giugno 1962

memorandum
n. rif. N445/ag

Ing. P.Giustiniani
Amministratore Delegato
Soc.Montecatini
Sede

p.c. SEID
BREV

OGGETTO : Incontro a Londra tecnici Dunlop-Montecatini

Caro Ingegnere,

ricevo la Sua lettera del 28.5 relativa all'incontro di Londra.

Per quanto riguarda la trasformazione degli accordi in esclusività, è da tener presente quanto segue:

- 1° - Per la Montecatini può avere grande interesse poter disporre della licenza esclusiva sul processo Dunlop per la produzione di terpolimeri con dicloropentadiene per evitare che altri (ad es. l'ENI) possano fabbricarli.
Alle attuali conoscenze, tali copolimeri non presentano vantaggi su quelli preparati dalla Montecatini usando come termonomero il ciclocotadiene, quindi è molto improbabile che la Montecatini applichi in futuro il brevetto Dunlop.
- 2° - L'importanza del brevetto Montecatini sul poliisoprene 1,4 trans non è trascurabile, come pensano alcuni tecnici della Montecatini. Il Dr. Murphy mi disse che la Dunlop prevede una possibilità di impiego di 2.000 t/anno di poliisoprene 1,4 trans, che sostituirebbe la balata e la gutta-percha, i cui idrocarburi costano oggi £ 2.000/kg. La produzione di 2.000 t/anno corrisponderebbe ad un valore di 4 miliardi/anno.

Un accordo in esclusiva con la Dunlop, che comportasse un pagamento reciproco di redditrice sarebbe a vantaggio della Montecatini dato che appare almeno per ora improbabile che la Montecatini applichi il brevetto Dunlop, mentre la Dunlop applica certamente il brevetto Montecatini.

Ho avuto occasione di parlare a lungo con il Dr. Murphy a Moretonhampstead in una gita fatta con lui in macchina ad alcune località del Devon. Le gomme della macchina del Dr. Murphy erano costituite da uno speciale copolimero butadiene-stirolo più ricco in sti-

.//.

6 giugno 1962

- 2 -

ms.rif.N445/eg

relo della cosiddetta GRS. Tale gomma, che presenta proprietà dinamiche inferiori non solo alla gomma naturale ma anche alla GRS, presenta il vantaggio di una sicurezza di frenatura superiore alle altre gomme. Tale sicurezza è dovuta all'elevate attriti del battistrada di tale gomma e rappresenta un vantaggio malgrado il fatto che il consumo di carburante, a parità di chilometri percorsi, supera del 2-3% il consumo di carburante delle altre gomme meno ricche in stireolo. Il Dr.Murphy mi ha parlato delle relazioni generali tra temperatura di transizione 2° ordine delle gomme e coefficiente di attrito. Se tali relazioni sono valide, come essi credono, per qualsiasi gomma, dovrebbe risultare che un terpolimero un po' più ricco in propilene che in etilene, dovrebbe presentare un coefficiente di attrito elevatissimo. Questa notizia è interessante per noi perché, in base agli accordi con Ziegler, noi siamo interessati più per i copolimeri più ricchi in propilene.

Un altro impiego dei copolimeri per i quali può essere valorizzata la resistenza all'ossidazione dei copolimeri e terpolimeri è la parte laterale dei pneumatici.

Il Dr.Murphy ha espresso un parere poco favorevole all'interesse pratico del poliisoprene 1,4 cis in quanto è peggiore della gomma naturale. La politica della Dunlop nel campo delle gomme sintetiche è quella di produrre gomme speciali più pregiate e di produrre gomme a bassissime pressioni per gli usi più comuni.

Notevole importanza presenta perciò la possibilità di utilizzare con elf di basso prezzo le gomme sintetiche e da questo punto di vista i terpolimeri possono presentare vantaggi sui copolimeri G.G., che richiedono elf speciali poco reattivi con i perossidi usati per la vulcanizzazione.

Secondo il punto di vista della Dunlop, i copolimeri e i terpolimeri dovrebbero presentare notevole interesse per entrambi le ragioni sopradette : 1) proprietà migliori per certi usi, e 2) bas-

.//.

6 giugno 1942

- 3 -

BB.rif.B433/eg

se prezzo di corte in confronto ad altre gomme sintetiche.

Per quanto riguarda le gomme a base di ossido di propilene, è da tener presente che il loro interesse riguarda la fabbricazione di prodotti espansi (gommapiuma) a causa della sua maggiore resistenza all'invecchiamento rispetto alla gomma naturale che ne assicura una maggior durata anche in strati sottili. Da questo punto di vista i nostri copolimeri e terpolimeri dovrebbero essere preferiti alle gomme ottenute da ossipropilene, data la pur notevole resistenza all'invecchiamento accompagnata dal minor costo. Mi è giunta notizia che tentativi di produrre gomme espanso dai nostri copolimeri hanno dato buoni risultati. E' da tener presente che gomme contenenti ponti di ossigeno nella catena principale si possono ottenere anche nella copolimerizzazione di formaldeide con altre aldeidi alifatiche (acetica, propionica, butirrica ecc.). Le proprietà dinamiche di queste ultime gomme dovrebbero essere superiori a quelle delle gomme ottenute da ossipropilene. Esse presentano però l'inconveniente di essere poco stabili come tutti i polimeri di aldeidi. Ho già dato disposizioni affinché venga studiata anche per tali copolimeri la stabilizzazione per copolimerizzazione con dimetilchitone, che ha già dato interessanti risultati per la stabilizzazione dei polimeri cristallini della formaldeide.

E' però da tener presente che la strada da fare per risolvere il problema delle gomme costituite da polimeri amorfi delle aldeidi è ancora lunga in quanto occorre trovare anche un metodo pratico per la loro vulcanizzazione.

Ciò non toglie che si cominci sin d'ora ad interessarsi delle proprietà dei polimeri dell'ossipropilene anche per facilitare una valutazione comparativa con le gomme ^{esistenti} che dovessero essere ottenute da copolimeri e terpolimeri $\text{O}_2\text{-C}_3$.

Cordiali saluti.

O. MATTIA

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

AMMINISTRATORE DELEGATO

Data, 22-5-1962

PROMEMORIA

G/cf

per il Sig.

BREV

→ Prof. MATTA
SEED

30 MAG 1962

R

445

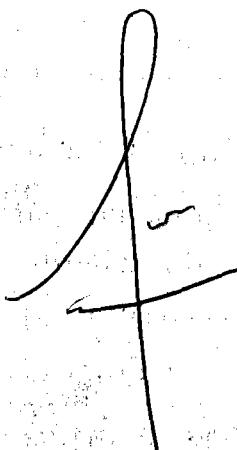
Incontro a Londra tecnici Dunlop-Montecatini

Ho visto la nota SEED sull'incontro a Londra Dunlop-Montecatini dal 23 v. s. Ne allego copia al prof. Matta.

In proposito è necessario:

- 1) dare al più presto il via alla lettera che l'Ing. Giachin ha preparato in buona per Mr. Murphy -
- 2) esaminare con BREV se e a quali condizioni si possono inviare alla Dunlop campioni di terpolimeri -
- 3) esaminare l'interesse che hanno per noi le gomme a base di ossido di polipropilene eventualmente mettendosi in contatto con la General Tyres.

Cordiali saluti.



MONTECATINI

EMITTENTE

(SEID) SETTORE IDROCARBURI

DATO

20.1.62

RIFERIMENTI

DESTINATARIO

3237 - 206

OGGETTO

Recovery of the Italian Patent Office by the I.P.T.O. - 206

Castello Grange

• D.G. Mr. Ing. P. GATTI

• * Mr. Ing. R. Cazzani

• * Mr. Prof. G. Ratti

- 2 FEB 1962

R

62

Abbiamo cominciato i testi dei cataloghi brevetti italiani del
la Brevetario che ci sono stati trasmessi dal B.N.P. il 9.1.62.

Prov. It. 574.777

Riguarda la preparazione di elastomeri costituiti da una
canna modificata mediante polimerizzazione e incastro, in
particolare, in un lattice di gomma venuta disperdere
elastomeri contenenti insorgosizioni visibilmente (ad es. un
tessile di metallo) e si provvede per ciò l'incastro in
presenza di sostanza soffocabilissima.

Non ci sembra che questo brevetto possa presentare interesse
per noi e ci domandiamo anche quale validità esso possa
avere, dato che sono molti molti altri brevetti riguardanti
l'incastro di metalli-tessile su gomme naturali.

Prov. It. 592.113

Riguarda la preparazione di dispersioni in acqua di polilip-
idriadi, polilipopreni e copolimeri ottano-propilene. Nell'
acqua viene disperso un solido gomma oppure di ferro
o un liquido idrofilico miscibile in acqua.

Non è chiaro se il lattice finito è però sufficientemente
stabile. Se lo fosse, il prodotto potrebbe presentare
un certo interesse, ma temiamo d'altra parte che questo
brevetto sia basato su una tecnica già precedentemente us-
ata.

Prov. It. 594.390

Riguarda la polimerizzazione di composti resinei, in pre-
senza di solvente, degli quali esistono diversi tipi. Sia
che si tratti di composti derivati dalla cianogeno e dall'acido
cloridrico che di composti di carbossilato di propilene o
di ferro di ottone. In questo ultimo caso si tratta di
una polimerizzazione catalizzata con ammonio acetato e calore. Il
polimero ottenuto presenta una struttura gelata molto resistente.

Non ci sembra che questo brevetto possa presentare un
interesse per noi; tuttavia sarebbe da considerare
se necessariamente effettuasse un'immagine plastica, per esempio

MONTECATINI	EMITTENTE	(SEID) SETTORE IDROCARBURI / Riso	DATA 30.1.62
	RIFERIMENTI	DESTINATARIO	
Vc.	✓/✓	→ KENY - Soho	
OGGETTO	<u>Brev. It. della Dunlop di nostro eventuale interesse</u>		

COMUNICAZIONE INTERNA

- 2 -

se esse non sia anticipata da domande di altre Compagnie.

Brev. It. 599.250

Riguarda la preparazione di copolimeri di almeno tre monomeri alifatici (ad es. etilene-propilene-butene) con impiego di catalizzatori tipo Ziegler.

A nostro avviso, questo brevetto dovrebbe essere anticipato dalla nostra domanda nel campo dei copolimeri e/o da una domanda di brevetto Fisher dalla Du Pont del 1955. E' però interessante rilevare che nel brevetto Dunlop si cita la possibilità di valutare questi copolimeri impiegando perossidi e salfe. L'unico perossido indicato a questo scopo è il dimetil-perossido.

Per non rivendicando questo procedimento di valutazione, questo brevetto potrebbe forse presentare un certo interesse in quanto è precedente ai brevetti Marzocca. Ricordiamo d'altra parte che noi siamo ora molto meno interessati alla valutazione su base di dimetil-perossido e siamo invece orientati verso l'uso di altri perossidi.

Brev. It. 593.323

Riguarda i copolimeri e i terpolimeri delle olefine con idrocarburi endosilanici (in particolare di silopentadecano) e il procedimento per la loro preparazione. Questo brevetto, che dovrebbe dominare i terpolimeri con disilopentadecano (Vedi relaz. 1007 di KENY/RDI), potrebbe portare un notevole interesse per noi.

Domanda di brevetto It. 582

Riguarda un procedimento continuo per la produzione di copolimeri e terpolimeri. Tale domanda dovrebbe essere anticipata dai nostri brevetti e potrebbe presentare un

MONTECATINI

EMITTENTE

(SEID) SETTORE IDROCARBURI / Riso

DATA

30.1.62

RIFERIMENTI

Vs.

N. ~~100/62~~

DESTINATARIO



ENI - Sede

OGGETTO

Brevetti It. Banleg di nostra eventuale interesse

- 3 -

certo interesse solo per quanto si riferisce alla preparazione in modo continuo dei terpolimeri etilene-propilene-dicloropentadione.

Desideriamo confermare nuovamente che le proprietà dei terpolimeri etilene-propilene-dicloropentadione sembrano, in base alla valutazione sino ad ora da noi effettuata, soddisfacenti, ma un poco inferiori a quelle dei terpolimeri con dimeri non contingenti (metilpentadione) e con diclorotetradione 1,5.

Il nostro interesse attuale è rivolto ai terpolimeri con quattordime massime; non possiamo però escludere che possono sorgere in futuro difficoltà tecnologiche e anche brevettuali, per cui potrebbe risultare necessario per noi disporre della possibilità di ottenere facilmente in Italia il processo per la preparazione dei terpolimeri con dicloropentadione.

Ritengo a Vostre disposizioni per tutti i chiarimenti che potrebbero essere necessari e Vi invio i nostri migliori saluti.

COMUNICAZIONE INTERNA

MONTECATINI

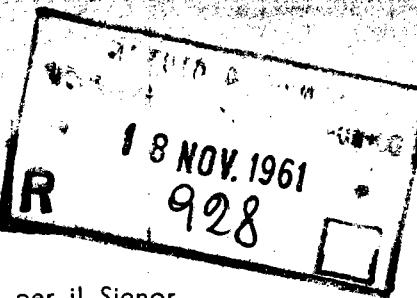
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

AMMINISTRATORE DELEGATO

PROMEMORIA

G/cf

Date, 14 novembre 1961



per il Signor

Castello Dunlop

Prof. NATTA

Ing. BALLABIO

Ing. ORSONI

Ing. DE VARDA

Campioni di copolimeri 1,4 trans butadiene - pentadiene e poli-pentadiene 1,4 cis per Dunlop

Sono d'accordo su quanto prospettato dal Prof. Natta nella Sua del 14 novembre. Innanzitutto concludiamo la prima intesa con Dunlop e poi vedremo.

Ho sollecitato Giachin a farsi dare la lista dei brevetti Dunlop per scegliere quelli che vogliamo come contropartita.

Cordiali saluti.

[Handwritten signature]
Pomi
presso
Castello Dunlop

14 novembre 1961

Sgr.Ing... Giustiniani
Amministratore Delegato
Soc. Montecatini
Specie

rot.1.2467/eg

p.e.

Ing. Ballabio
Ing. Orsoni
Ing. DeVaria

Invio campioni di copolimeri 1,4 etene-butadiene-antattione
e polipentadiene 1,4 cir a Dunlop

Caro Ing. Pera,

ricevo copia della lettera dell'ing. DeVaria
del 4.10. u.s.

Nel colloquio avuto con la Dunlop a Londra il
mese scorso, Mr. Murphy mi ha detto che sarebbe lieto di poter
esaminare e valutare i copolimeri butadiene-pentadiene senza
che ce ne sia nessun impegno da parte nostra relativo ad una ces-
sione dei relativi procedimenti alla Dunlop per l'Inghilterra.

La Dunlop ha per esempio inviato dei campioni
dalla DuPont di copolimeri che ora ha esaminato. L'unico
impegno preso dalla Dunlop è stato quello di noi comunicare a
terzi i risultati del suo studio. Non ho potuto infatti avere
nessun dato dalla Dunlop sul copolimero etilene-propilene del-
la Marca, e soltanto una valutazione molto generale nel sen-
so che tali copolimeri sarebbero buoni. Non mi hanno detto po-
rò se sono migliori o peggio di quelli preparati da altri.

Sarei quindi dal parere di aspettare la valuta-
zione dell'ing. Dunlop prima di ostendere ai copolimeri Montefini-
ci, secondo la proposta dell'ing. DeVaria, gli impegni di esclu-
sività rispettivamente per l'Inghilterra e per l'Italia provi-
sti dai contratti sul polietioprene 1,4 etene.

Sono convinto che la Dunlop sarà bene lieta di
esaminare le proprietà dei nostri copolimeri anche senza un
concreto impegno e che verrà ricevuto i risultati di to-
tti questi campioni più rapidamente.

Dalle riservature si deve trarre la conclusione che la

•/•

14 novembre 1961

- 2 -

Prot. n° 2467/og

Dunlop non ha voluto darmi alcuna indicazione sui copolimeri avuti in visione dalla DuPont.

Entro nella pratica normale dei produttori di nuove gomme sintetiche, come ad esempio della Polymer Chemia e Italia S.p.A., di inviare campioni di nuovi prodotti ai diversi gommati per una loro valutazione tecnologica. Vitterei perciò di fare degli scatti preliminari fra quali potremo in seguito pentirci.

Cordiali saluti.

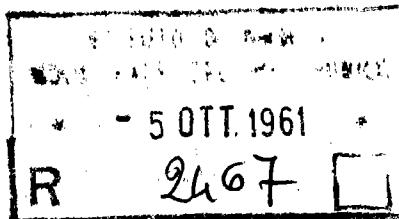
D.P.T.A.

MONTECATINI
SERVIZIO BREVETTI

27/48

Prez. Signor
Ing. Piero Giustiniani
SEMI

4 ottobre, 1961



S. P. S. Sig. Prof. G. Mattia
Sig. Ing. P. Giustiniani

Invio Campioni di Copolimeri 1,4 traen butadiene-metilene
a metilacetato 1,4 sia a Dunlop

A nome e corrente nonne indirizzatele dal Signor Prof. Mattia
e a noi inviate in copia per conoscenza.

Saremo d'accordo per l'invio a Dunlop dei campioni menzionati dal prof. Mattia. Preporremo però che Dunlop, sino a quando i predetti campionati non saranno reperibili sul mercato italiano e/o estero e comunque sino a che le nostre domande di brevetto non saranno resse di pubblico dominio in qualche paese del mondo, si impegni con noi come segue per tutti i brevetti di applicazione di tali copolimeri derivanti da inventori Dunlop e Montecatini:

- esclusiva in U.K. a Dunlop (gratuita)
- esclusiva a Montecatini in Italia (gratuita)

per tutti gli altri paesi del mondo :

- obbligo di Dunlop di dare licenza non esclusiva a Montecatini e suoi licenziatari (at reasonable terms)
- obbligo a Montecatini di dare licenza non esclusiva a Dunlop e suoi licenziatari (at reasonable terms)

Osservi,

"SERVIZIO BREVETTI"

* scadute fra la data d'invio dei campioni e il 1.1.1963

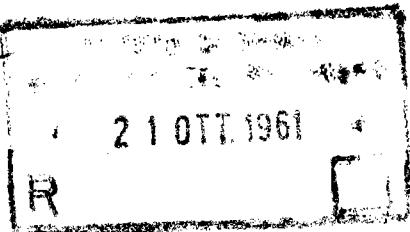
FROM
SIR G. EDWARD BEHARRELL.

TELEPHONE: WHITEHALL 6700.

DUNLOP HOUSE,
25 RYDER STREET,
ST JAMES'S,
LONDON, S. W. 1.

*Certelle
Dunlop*

19th October, 1961.



Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale,
MILAN
Piazza Leonardo da Vinci 32.

Dear Professor Natta,

It was very nice of you to send me your letter of the 13th October and I appreciate your thought very much. It gave me, and all my colleagues in Dunlop, great pleasure to see you receive this award. We have all valued our contact with you and had a high regard for your many accomplishments.

With you, I hope that the program of co-operation will shortly be completed.

With my kindest regards,

Yours sincerely,

G. Edward Beharrell

23.10.1961

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

c.p.c. Ing.B.Orsoni
Ing.G.deVarda

Prot.N.853/r1

(Battuta)

Oggetto : Accordi con la Dunlop.

Caro Ingegnere,

in relazione ai risultati ottenuti nella produzione di terpolimeri, penserei che convenga esaminare in un prossimo futuro la trasformazione dei contratti non esclusivi con la Dunlop in contratti di esclusività, poichè risulta importante per la Montecatini impedire a terzi la produzione di terpolimeri in Italia.

Abbiamo in corso ulteriori prove per stabilire l'interesse dei brevetti Dunlop per la produzione di terpolimeri con diciolpentadiene.

Anche a Ferrara verranno fatte prove per la produzione e la valutazione dei terpolimeri ottenuti mediante impiego del diciolpentadiene, prodotto facilmente reperibile sul mercato ad un basso costo, il cui impiego per la produzione dei terpolimeri è protetto dai brevetti Dunlop.

Nel caso che le proprietà di tali terpolimeri fossero buone ma non migliori di quelle dei terpolimeri da noi ottenuti con altri monomeri, la Montecatini non avrebbe interesse a preparare essa stessa i terpolimeri coperti dai brevetti Dunlop, ma avrebbe interesse ad impedire che essi potessero venire fatti da altri. In tale caso converrebbe modificare i contratti con la Dunlop, rendendo le licenze esclusive e eventualmente stabilendo una piccola redevance sulle produzioni fatte sia dalla Dunlop sia dalle Montecatini, qualora vengano utilizzati i rispettivi brevetti.

Cordiali saluti.

Giulio Nutta

Oct. 13, 1951

Mr. Beharrell, President
Dunlop Rubber Co. Ltd.
Fort Dunlop,
Erdington
Birmingham 24 (England)

Dear Mr. Beharrell,

- - - - On my return to Milan, after a short stay in Paris, I wish to express my sincere thanks for the great honour at having been chosen to receive the International Synthetic Rubber Gold Medal.

The imposing ceremony at the Savoy Hotel and the kind words you said, touched me very much.

Dr. Giustiniani, who is present in Japan, told me of the proposal of Montecatini to Dunlop. I hope that the process of co-operation between the two companies will be concluded in a short time. This will allow me to meet you and your co-workers here personally.

If an opportunity arises for you to come to Milan, it will be very glad to visit you again and to invite you for dinner at home.

With my kindest regards,

G. Natta

MONTECATINI

SERVIZIO BREVETTI

CV/ma

Big.
Ing. Pierre GOURDIN
Sode

4 ottobre, 1961

RECEIVED	SEARCHED	INDEXED
4 OCT 1961		
R	2464	

Oggetto: Draft Bentley C-22 e motore propulsore 1.4 litri

Come da due istruzioni ho preparato il nuovo draft per la Bentley montato sulle considerazioni esposte nella riunione del 20/9/61 tenuta nell'Ufficio.

Cosa consigliate.

Caricelle
Bentley

Lit

MMV

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

AMMINISTRATORE DELEGATO

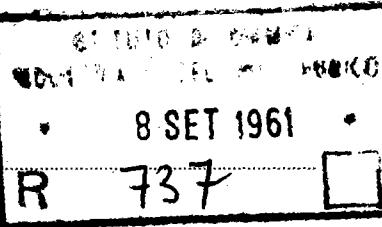
Data, 7 settembre 1961

PROMEMORIA

a/220

per il Signor...

DIRETTORE
PROV. MARENGO
PROV. MANTOVA



PROV. MANTOVA

Cordiali

Vi trasmetto copia dei due draft
che vi propongo. Vi consiglierei di riferirvi al
più presto le Vostre osservazioni.

Cordiali saluti.

X 28
U. 73

X

affiancata

TRADE OF AGREEMENT

on development of Elastomers

1) Parties : Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Largo Donegani 1-2, Milan, Italy (MONTECATINI)

Dunlop Rubber Company Limited,
Dunlop House, 25 Ryder Street, St.James's,
London S.W.1 (DUNLOP)

2) "Elastomers" means any product or any step of the processing operation in the field of the conversion into elastomers, elastomeric compositions and elastomeric articles of copolymers of hydrocarbons (R-C₂-C₃ or copolymers C-C) or terpolymers (prevailingly containing C₂ and/or C₃ and/or C₄). *including other hydrocarbon substances*

3) "Production" means any step in the manufacturing and/or processing and/or using of Elastomers (excluding the production of copolymers and terpolymers).

4) Dunlop and Montecatini to collaborate in research for a period of 3 years on the Production of Elastomers, subject to prior commitments undertaken by Dunlop and by Montecatini. Therefore :

- a) Montecatini to provide Elastomers to Dunlop for evaluation of modification
- b) Dunlop to evaluate the practical uses of said Elastomers and to suggest to Montecatini modifications of them.
- c) Dunlop to disclose every 3 months to Montecatini the results of such tests and suggestions thereof, if any.

5) Dunlop takes due notice that Shell has been given an option to be exercised within 1962 for an exclusive licence under Montecatini patent rights relating to Elastomers and having a priority date prior to January 1, 1961.

- 6) Montecatini takes due notice that(prior commitments of Dunlop, if any)
- 7) Any invention arising from Dunlop Montecatini collaboration:
- a) when relating to the application field of Elastomers, to belong to Dunlop who, shall be entitled to licence the use of such inventions to the members of the Dunlop Group and in the event of Montecatini requiring Dunlop to grant him a licence such licence shall be a non exclusive royalty-free licence but in the event of Montecatini granting any sub-licences such sub-licences shall be granted upon such terms as will provide Dunlop with a small commercial benefit in relation to such sub-licences.
 - b) when relating to the polymerization field of copolymers or terpolymers to belong to Montecatini who in the event of Dunlop requiring Montecatini to grant him a licence in U.K. such licence shall be a non exclusive royalty free licence.
- Shell* *London*
- 8) Either party shall maintain the strictest secrecy on the subject matters of this Agreement disclosed to him by the other party, for a period of one year from the date of disclosure from the other party.
After one year the data relevant to the above may be made available by way of confidential disclosure by Montecatini or Dunlop to third parties being Montecatini's or respectively Dunlop's licensees and/or customers.
- 9) In the event of the evaluation and research envisaged by this Agreement resulting in Dunlop requiring Elastomers in commercial quantities it presumably may be necessary for Montecatini to obtain the approval of the Shell Chemical Company having regard to the arrangements which Montecatini have already concluded with that Company.

HEADS OF AGREEMENTon cross licence agreement

- 1) Parties : Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Largo Donegani 1-2, Milan, Italy (MONTECATINI)
Dunlop Rubber Company Limited
Dunlop House, 25 Ryder Street, St.James's, London S.W.1 (DUNLOP)
- 2) Dunlop to supply Montecatini with the texts of its inventions covering polymerization of unsaturated hydrocarbons as far as at least one relevant text has been published in some country and as far as the corresponding patent application has been filed in Italy.
- 3) Dunlop to grant to Montecatini an irrevocable royalty-free non exclusive licence in Italy under one or two of the Dunlop's *Italian patent rights to be selected by Montecatini among Dunlop's inventions mentioned under point 2 and agreed upon by Dunlop.*
- 4) Montecatini to grant to Dunlop an irrevocable royalty-free non exclusive licence in U.K. under British Patents Nos. 828,791 and 834,554.

com m?

Shell - orelana!

polarum 1-6 figs?

Copia a
7.9.61 *mf. Ballab.*
mf. Massanti
mf. Hatta

Stato Quello
Carlo Giulio

24 marzo 1961

Ing.P.Giustiniani
Amministratore Delegato
Soc.Montecatini
Sede

ns.rif.286/eg

OGGETTO : Poli-isoprene 1,4 trans

Caro Ingegnere,

ho ripensato alla proposta della Dunlop relativa al poli isoprene 1,4 trans. Non credo che l'interesse della Dunlop sia dovuto solo alla possibilità di fabbricare con esso delle palle da golf.

Come sempre, nuovi prodotti trovano larghe applicazioni solo quando sono disponibili a prezzi bassi; l'alto costo della guttaperca ne limita le applicazioni.

Nel campo dei cavi sottomarini che rappresentavano il principale impiego della guttaperca quest'ultima è stata completamente sostituita dal polietilene, sebbene certe proprietà "environmental stress cracking" e le deformazioni plastiche che si osservano per eventuale surriscaldamento dei conduttori, presentano degli inconvenienti rispetto alla guttaperca; la maggiore stabilità ~~del fondo~~ del polietilene rispetto alla guttaperca non rappresenta un inconveniente nel caso dei ~~wavi~~ sottomarini.

Per quanto riguarda le proposte da Lei prospettate e cioè, di inviare nostri tecnici in Inghilterra per un paio d'anni onde acquisire l'esperienza dei gomma, non credo che sia una cosa facilmente attuabile.

Per ottenere buoni risultati occorre, oltre alla collaborazione più completa da parte della Dunlop, anche l'invio di persone aventi già una certa esperienza. Occorrerebbe mandare dei tecnici della preparazione e del livello dell'Ing.Crespi e dell'Ing.DiGiulio, ma non è possibile, dato il loro attuale compito, allontanarli per un periodo superiore a qualche settimana. E' da tener presente che nel campo delle nuove gomme, si presentano problemi ben diversi da quelli che si hanno per la gomma naturale ed è necessario innanzitutto una conoscenza approfondita delle pro-

./.
.

24 marzo 1961

- 2 -

proprietà fondamentali (distribuzione dei pesi molecolari, presenza di cumulosi, influenza della struttura e della distribuzione di imbarrezzze steriche) che deve essere seguita dai risultati ottenuti nella sintesi dei polimeri.

Una collaborazione con la Dunlop è certamente utile, ma deve essere impostata diversamente e non basata soltanto sull'invio di qualche nostro tecnico che finiti per esser relegato in qualche laboratorio di prove e non resterà a contatto con i problemi di produzione.

I migliori saluti.

G.Natta

22 marzo 1961

ns.rif.271/eg

Ing.P.Giustiniani
Amministratore Delegato
Soc.Montecatini
Sede

Care Signore,

Ricevo la Sua lettera del 21 marzo relativa alla licenza della Dunlop sul poliisoprene 1,4 trans.

Il prodotto a base di poliisoprene 1,4 trans per il quale prevediamo possibile l'applicazione anche nel campo degli elastomeri, adatto all'impiego ad altissima temperatura, dovrebbe possedere un contenuto di unità 1,4 trans di circa 85-90%, secondo le nostre previsioni.

I prodotti da noi ottenuti nelle prove recenti corrispondono a 2 tipi :

- a) prodotti ad elevata purezza sterica (maggiore del 95%) i quali presentano alta cristallinità identica a quella della guttaperca naturale (a quanto pare questo prodotto, che ha la temperatura di fusione della guttaperca: 66°C, è quello richiesto dalla Dunlop).
- b) Prodotti contenenti meno dell'80% di unità 1,4 trans che risultano amorfi e poi cristallizzano nemmeno sotto stiro.

I tentativi fatti in quest'ultime settimane per ottenere un prodotto avente un titolo di circa 90% e avente punto di fusione vicino alla temperatura ambiente non hanno portato sinora a risultati positivi.

Riteniamo inoltre che il problema non si possa risolvere rapidamente come speravo e perciò non si può attendere ulteriormente a concludere l'accordo con la Dunlop.

Ho avuto notizia che la Dunlop possiede una piantagione di guttaperca; è perciò probabile che la Dunlop preferisca abbandonare la piantagione dato l'altissimo costo del prodotto naturale (L.4000 al kg) ed adoperare in sua vece il poliisoprene 1,4 trans puro che ha proprietà identiche.

Penso che si possa chiedere alla Dunlop una "redevance" sulla produzione che potrebbe essere anche assai

.//.

22 marzo 1961

- 2 -

alta. Si potrebbe anche non chiedere nulla come pagamento iniziale, chiedendo un'opzione per l'Italia e per altri paesi sui brevetti che la Dunlop dovesse ottenere nel campo delle applicazioni del poliisoprene 1,4 trans.

Cordiali saluti.

G.Natta

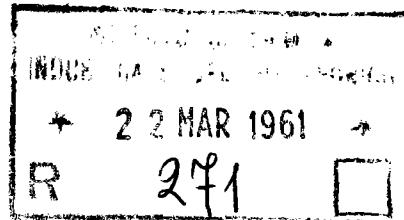
P.S. Come Le ho già accennato, le ns. previsioni sulle proprietà del poliisoprene 1,4 trans a titolo 85-90% derivano da una estrapolazione dei risultati ottenuti nel caso del polibutadiene 1,4 trans, che ha la temperatura di fusione di 145° (invece dei 66° della guttaperca) e che cionondimeno può essere trasformato per copolimerizzazione con pentadiene in prodotti aventi temperatura di fusione variabile a piacere tra 145° e 0°. Sebbene un copolimero butadiene-pentadiene contenente circa 85% di butadiene abbia una temperatura di fusione di circa 35° (cioè uguale a quella della guttaperca) e sebbene tale prodotto possa essere preparato più economicamente e più facilmente del poliisoprene 1,4 trans, cionondimeno penso che sia prematuro parlare della cosa alla Dunlop. Eventualmente in seguito potrà essere interessante una collaborazione della Dunlop per sviluppare l'impiego di questo prodotto.

"MONTECATINI"

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

AMMINISTRATORE DELEGATO

G/rro



Milano, 21 marzo 1961

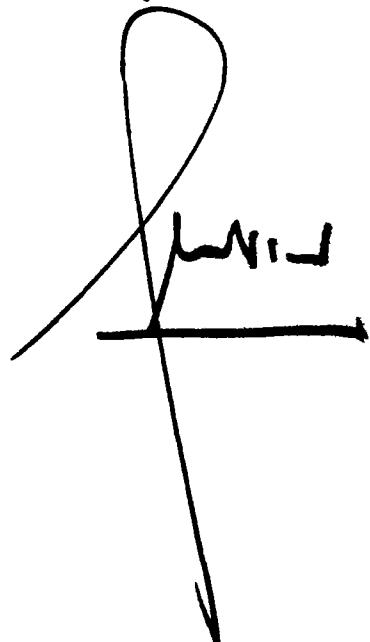
Caro Natta,

Beharrell della Dunlop mi stà sollecitando la proposta per la licenza che ci ha chiesto.

Come vanno le prove ?

Grazie e cordiali saluti.

Preg. mo Signor
PROF. GIULIO NATTA
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico di
MILANO



10 marzo 1961

Egr.Ing.P.Giustiniani
Amministratore-Delegate
Soc.Montecatini
S e d e

ns.rif.191:vl

Caro Ingegnere,

Ho ripensato alle proposte dell'ing.Ballabio, relative al contratto con la Dunlop.

Ritengo che prima di prendere una posizione impegnativa sia preferibile avere un incontro con i Signori della Dunlop dei nostri tecnici per tastare il terreno.

Nel frattempo sarebbe utile che BREV facesse un'indagine rapida sui brevetti richiesti dalla Dunlop per sapere se ce ne è qualche che riguardi l'applicazione del poliisoprene 1,4 trans. Sono convinto che l'interessamento della Dunlop sul poliisoprene 1,4 trans non può essere dovuto soltanto al suo impiego per palle da golf. Il fatto poi che si interessi del poliisoprene 1,4 trans e non del polibutadiene 1,4 trans è probabilmente connesso con la bassa temperatura di fusione del poliisoprene e con i suoi bassi tempi di fusione, dovuti al polymerismo del prodotto. Bisogna inoltre tener conto che mentre la guttaperca è un prodotto definito come temperatura di fusione, purezza sterica e peso molecolare, il poliisoprene 1,4 trans sintetico è molto più versatile perché può essere prodotto a diversi gradi di purezza sterica (temperatura di fusione e di trasformazioni diverse) ed a pesi molecolari variabili entro un largo intervallo. Non mi meraviglierei che la Dunlop riducendo la cristallinità del poliisoprene 1,4 trans trasformasse queste prodotti che si comporta da elastomero a temperature poco superiori all'ordinaria, in un prodotto elastomerico anche a temperature ordinarie.

Se effettivamente anche questo risultato venisse conseguito (come ritengo probabile) si disporrebbe di una gomma sintetica che conserva ottime proprietà elastomeriche anche a temperature superiori a quella sopportata dalla gomma naturale.

I concetti che sono stati recentemente sviluppati al Politecnico per trasformare il polibutadiene 1,4 trans che fonde a 143°C, in un elastomero anche a temperatura ambiente, possono essere applicati con ancora maggiore probabilità di successo sul poliisoprene 1,4 trans.

Ho dato disposizioni per effettuare subito delle prove

10 marzo

- 2 -

in proposito e spero di avere qualche risultato orientativo già nella prossima settimana. Proporrei perciò di non prendere nessuna decisione sull'impostazione delle trattative prima di conoscere i risultati delle prove iniziate al Politecnico sul poliisoprene.

Il grande interesse della Dunlop nel campo dei pneumatici può confermare questa interpretazione dall'atteggiamento della Dunlop.

L'ottobre scorso, l'ing. Crespi ha avuto occasione di incontrare i tecnici della Dunlop a Londra e a Birmingham; da tale incontro ha avuto l'impressione che i tecnici della Dunlop fossero molto scettici sull'impiego di copolimeri nel campo di pneumatici.

D'altra parte l'invito di 2 tecnici della Montecatini in Inghilterra presso la Dunlop, potrà portare a dei risultati favorevoli solo nel caso in cui la Dunlop si prendesse molto a cuore i nostri problemi, e non finisse per trascurare il lavoro dei nostri tecnici senza affiancarli in una sperimentazione concreta da parte di altri tecnici della Dunlop stessa. E' molto probabile che i nostri tecnici vengano adibiti a fare solo delle misure sui nostri prodotti usufruendo di apparecchiature della Dunlop - senza partecipare attivamente ai problemi generali di applicazione.

Vorrei ricordarLe quanto già Le avevo esposto molto tempo fa sulla politica della Polymer Company Sarnia nel campo dei nuovi prodotti. Essa in generale usa il sistema di inviare dei quantitativi dell'ordine di grandezza delle tonn. Contemporaneamente a diverse società utilizzatrici della gomma. In base ai risultati ed in particolare in base alle critiche dei gommati arriva ad una valutazione dei nuovi prodotti ed alla conoscenza dei difetti in modo da poterne studiare l'eliminazione.

E' da tener presente che la Polymer Company-Sarnia è stata la prima tra le società produttrici di gomma sintetica a trovarsi in una situazione paragonabile a quella attuale della Montecatini e precisamente di non essere una diretta consumatrice della gomma sintetica da Lei prodotta.

Molti cordiali saluti.

G. Natta

10 marzo 1961

- 3 -

P.S. Avrei molto piacere che qualcuno dei nostri chimici che ha una visione sufficientemente ampia del problema (ad es. Prof.Mazzanti e Ing.Crespi) potessere fare una chiacchierata con i tecnici della Dunlop, prendendo un pretesto di una occasione che hanno di recarsi in Inghilterra, in modo da non dare troppa importanza alla cosa.

*Cariello
Gruelop*

22.2.1961

Agr. Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
Società Montecatini

2.2.2

Frot.N.126/r1

getto : Accordi con la DUNLOP nel
campo del poliisoprene
1,4 trans

p.c. Ing. R. Orsoni
T. de Varda

Caro Ingegnore,

desidero informarla di alcune impressioni che ha avuto l'Ing. Crespi nel suo ultimo viaggio in Inghilterra nell'ottobre scorso. Già allora il Dr. Murphy aveva espresso un suo interessamento per il poliisoprene 1,4 trans. Tale interessamento non sembra limitato all'impiego per la produzione di palli da golf e altri impiighi possibili per gomme molto dure, come ad esempio, per certi parti di macchine. In tutti i casi in cui interverranno forti carichi e piccole deformazioni, sembrerebbe innegare che il poliisoprene 1,4 trans potesse essere usato come intermedio tra i metalli ed il gomito per la fabbricazione di cuvi limitando così l'inconveniente della scarsa adesività del poliurethane ai metalli.

Sarei perciò del parere di chiedere alla Dunlop una giffra fissa, sia pure modesta, ed una piccola redavance sulla produzione. Inoltre la Montecatini avrebbe richiesto l'esclusività ed il relativo know how delle applicazioni in Italia. Anche se troppo so un pagamento di una redavance che può non rispondere a tutte le esigenze quella che la Dunlop dovrebbe pagare alla Montecatini per il gomito.

Nelle visite fatte alla Dunlop a Birmingham abbiamo avuto un'ottima impressione sulle macchine ed sulle tecniche, non dal parere che sarebbe conveniente inciare dai buoni risultati in cui stava. Non credo però che la proprietà di cui Lei mi raccomanda, di invio di nostri tecnici in Inghilterra perché familiarizzino con la potenza generale nel campo delle gomme, possa ritirare dei vantaggi alla Montecatini. Il semplice contatto con laboratori di prove ed anche una permanenza protrauta per alcuni mesi non basta per acquisire una completa padronanza del campo, quale può venire da decine di anni di lavoro in un campo così complesso.

Cordiali saluti.

G. Natta

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

'DUNLOPS, TELEX, BIRMINGHAM'

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION 432

TELEX 33/224

YOUR REF

OUR REF

EAM/RJH/657

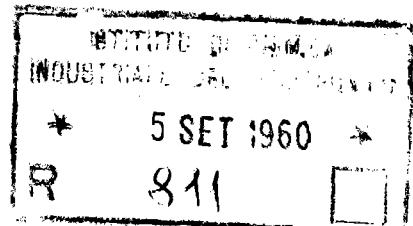
DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

1st September, 1960

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci 32,
Milan
Italy..



Dear Professor Natta,

I am sorry there has been some delay in replying to your letter of July 26th, but as you can understand, holidays, etc. have intervened.

First may I say that we did appreciate the opportunity of evaluating your 99% cis-polybutadiene and also the very interesting viewpoints that we received from you.

We would agree, of course, that in reinforced compounds the properties of the vulcanise will depend on the factors enumerated in your letter and that in a strict assessment of the influence of cis 1:4 content, all the remaining factors - including degree of cross-linking - must be kept constant. But it must be borne in mind that the factory compounder is not interested in degree of cross-linking in itself; his criteria of a satisfactory state of cure are vulcanise properties such as hardness, tensile modulus, resilience, etc. In the case of tyres, head build-up phenomena are of particular importance and it is our experience so far that at a state of cure leading to heat build-up similar to that of natural rubber treads, the very high cis 1:4 polymers show little advantage.

A similar consideration applies in the case of the non-reinforced compounds. You are probably right in your suggestion that "the lack of crystallinity in the vulcanisates under stretching.... may be explained by the limited

elongation of the Santocure formulation and by the insufficient vulcanisation in the MBTS formulation". This would imply that crystallisation on stretching requires some intermediate degree of crosslinking. We would think however - and the idea may be supported by the results you quote - that the resulting vulcanisate would be regarded technologically as undercured. To confirm or disprove this we are currently carrying out a study of the properties of non-reinforced compounds at low states of cure and if anything of interest emerges we shall be pleased to let you know.

In this work we are still obliged to use Santocure as the accelerator as to far we have been unable to obtain even the state of cure you have achieved with MBTS. If you could offer any suggestions as to why this should be so we would be very interested to follow it up.

With very kind regards to yourself and Mrs. Natta.

Yours sincerely,

F. A. Murphy

July 26th 1960

our ref 649/eg

Mr. E.A. Murphy,
Dunlop Rubber Co.
Fort Dunlop
Edington
Birmingham 24 (Inghilterra)

Dear Mr. Murphy,

I received your report dated June 10, 1960 concerning the "Evaluation of Montecatini 99% cis 1,4 Polybutadiene".

Polymer examination

The data reported by Dunlop confirm what we already stated concerning the molecular weight distribution and the lack of branching. The values of melting temperatures are very similar to those obtained by us, and confirm that this material is constituted by a sterically very pure polymer. We think that a polybutadiene having a 1,4 cis high content and a narrow molecular weight distribution will be preferred for the production of rubbers having high mechanical and elastic properties.

Compounding study

The processability of polybutadiene increases with increasing of cis 1,4 content; our studies show that the processability of polymers having a cis 1,4 content of 97-98% is satisfying as to the processability in mixer (rolls or Banbury mixer) and to the extrusion and the preparation of composite articles. The vulcanizate properties in the presence of reinforcing fillers may be dependent on the cis 1,4 content, on the cross-linking degree, on the type of the used reinforcing filler and on the manner in which this filler is dispersed in the compound. It is probable that further studies are necessary to distinguish the effect of the cis 1,4 content on the properties of reinforced vulcanizates. In regard also the tear strength, from our tests it results that it may be, without doubt, better than that of NBR.

Polybutadiene our stocks

From the data of this table, we see that :

continued.....

July 26th 1960

continued
from p.1

- a) the Santocure formulation gives vulcanizates having a high cross-linking degree (low elongation at break);
- b) the MBTS formulation does not vulcanize or gives slightly vulcanized products (the 200% modulus, the 300% one and the tensile strength have the same values).

In these conditions, it is interesting to reason of a systematic variation of the properties in function of the cis 1,4 content. We have repeated several times the formulation with IRG, obtaining vulcanizates having excellent properties: for example, we can report the following data obtained with a polybutadiene having a cis 1,4 content of 97,5%.

Mooney viscosity (ML 1+4) (of raw polymer)	40.5
Elongation at break Kg/cm ²	110-130
Tensile strength Kg/cm ²	900-1000
300 % modulus Kg/cm ²	10-11
700 % modulus "	17-19

The lack of crystallinity in the vulcanizates under stretching, observable Duhopoly in the examined samples, may be explained with the limited elongation at break in the Santocure formulation and with the insufficient vulcanization in the MBTS formulation. In our vulcanizates, the presence of crystallinity under stretching has been proved by X-Ray examination, also at temperature higher than the room temperatures. The stress-elongation diagram of vulcanizates without reinforcing fillers is typical for elastomers crystallizing under stretching.

I send you, enclosed, a stress-elongation diagram of a vulcanizate obtained with a formulation without sulphur; the crystallization under stretching is evident, although it is a sample of 97% polybutadiene.

I agree with the remarkable confidence of Montecatini in having polybutadiene high content in cis 1,4; a plant for commercial

continued...

July 26th 1960

continued from n.2

production of these products has already been designed.
With best regards,

Very sincerely yours

G. Mazzoni

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, PHONE, BIRMINGHAM"

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION NO. 432

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM, 24

17th June, 1960

EAM/RJH/460

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci 32,
Milan
Italy.

Dear Professor Natta,

Thank you for your letter of June 13th asking for Mr. Bowyer to bring the report of the examination of your 99% cis-polybutadiene. The report was sent off to you on June 13th, so that you should have received it before Mr. Bowyer arrives.

With kind regards,

Yours sincerely,

E Murphy

Greaves

*Not done 15
do now
do now*

*Engineering Materials
1960-61
Polymer Institute
University of London
London*

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

"DUNLOPS. TELEX. BIRMINGHAM"

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION 432

TELEX 33/284

YOUR REF

OUR REF

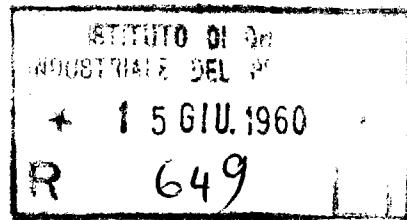
DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

13th ~~jix~~ June, 1960

EAM/RJH/446



Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci 32,
Milan
Italy.

Dear Professor Natta,

Thank you for your letter of June 6th. We received the sample safely and in good condition, and I am pleased to be able to enclose a copy of our report on it.

We very much appreciated the opportunity of evaluating a butadiene of such high cis content. Until we had done so there was always the possibility that a very high cis content might have enabled this rubber to be employed as a tread rubber without blending with natural rubber. In view of the results, however, it would seem probable that even at such a high cis content blending with natural rubber will be necessary.

If we accept this, there is growing evidence that high cis contents are not of great importance. Levels of even 80 and 90% may be satisfactory providing that the proportion of 1:2 is not too high.

With kind regards,

Yours sincerely,

E. Murphy

Caro Ingegnere
21 giugno 1960

Egr. Ing. P. Giustiniani
Amministratore-Delegato
Soc. Montecatini

s.rif. 663 /iv

Caro Ingegnere,

appena ieri, al mio ritorno a Milano, sono venuto a conoscenza della relazione della Dunlop del 10 giugno 1960. In tale relazione vengono confrontati i polibutadieni preparati dalla Dunlop stessa con catalizzatori al Titano e aventi un titolo del 92% di 1,4 cis, un campione inviato da Novara avente un titolo del 96%, ed un terzo campione inviato da noi, avente un titolo del 98,5%, preparato con catalizzatori al cobalto.

La Dunlop giunge alla conclusione che il campione al 98,5% di polibutadiene cis, presenta una distribuzione molecolare più stretta (quindi migliore) che i campioni precedentemente esaminati. Tuttavia non trovano differenze sostanziali nelle proprietà fisiche del vulcanizzato. La ragione di tale inatteso comportamento viene attribuita da loro (in accordo con quanto già detto dalla Phillips) alla isomerizzazione delle unità monomeriche 1,4 cis in unità 1,4 trans durante la vulcanizzazione, ed in particolare quando essa viene effettuata con alte percentuali di zolfo. Ne consegue che pur partendo da prodotti inizialmente più ricchi in 1,4 cis, essi isomerizzandosi più rapidamente, danno luogo a vulcanizzati che sono vicino come tenore 1,4 cis ai prodotti che inizialmente ne contengono meno. Ciò è dimostrato anche dalla assenza di cristallinità osservata dalla Dunlop nei campioni vulcanizzati ed esaminati ai raggi X sotto stiro.

E' da tener presente che le prove fatte dalla Dunlop si riferiscono a campioni di circa 100 g e che le prove fatte dalla Dunlop non potevano quindi essere che orientative.

Le prove fatte sia a Castellanza che al Politecnico dimostrano che la vulcanizzazione per il polibutadiene ad alto tenore 1,4 cis deve essere messo a punto. Infatti si è avuta una notevole dispersione dei risultati a seconda dei casi, probabilmente dovuta alla maggiore o minore isomerizzazione durante la vulcanizzazione stessa. Ad es. si sono avuti in

21 giugno

2 foglio

certi casi parichi di rottura a trazione (tensile strength) oltre ± 100 Kg/cm² per i vulcanizzati in assenza di nero-fumo, e valori di circa 200 per i prodotti in presenza di nero fumo.

Ci risulta dai colloqui avuti con Krauss della Phillips, dopo la sua conferenza tenuta a Milano, che la Phillips stessa sta studiando intensamente condizioni di vulcanizzazione che evitino o riducano la isomerizzazione. L'ing. Crespi, che attualmente si trova in America, ha già iniziato da alcuni mesi uno studio approfondito della vulcanizzazione su campioni avuti da Castellanza e su altri preparati al Politecnico.

Credo che sia prematuro, anche per ragioni brevettuali, comunicare oggi alla Dunlop, le strade che noi stiamo battendo. La consiglio perciò di limitarsi, nel colloquio con i Simoni della Dunlop, a dire che i risultati della Dunlop risultano notevolmente inferiori a quelli ottenuti da noi, soprattutto per quanto riguarda la "tensile strength" e la cristallinità che troviamo anche nei campioni vulcanizzati con poco zolfo. Ad es. i nostri valori minimi per tensile strength sono sui 60 Kg/Cm², con allungamenti superiori al 1.000, nei vulcanizzati ricchi di zolfo, mentre la "tensile strength" si eleva a circa 130 con vulcanizzati (nullo) con piccoli quantitativi di zolfo (circa 1%). Al contrario i dati della Dunlop sono compresi tra 5 e 15 Kg/cm².

Vorrei che al ritorno dell'ing. Crespi e del Dottore Sabbioni dall'U.S.A. venisse impostato un programma per una messa a punto delle vulcanizzazioni dei polibutadieni a alto titolo 1,4 cis.

Cordiali saluti.

G. Natta

.//.

21 giugno 1960

3 foglio

P.S. Sebbene le conclusioni della Dunlop dicono che non vi sono sostanziali differenze tra i diversi prodotti vulcanizzati, in realtà indicano una migliore lavorabilità alla calandra, confermata da Castellanza, una maggiore resa elastica, confermata pure da noi e da Castellanza, ed una migliore resistenza alla lacerazione.
L'ing. Greco, con il quale ho parlato per telefono da Castellanza, non è del parere che si comunichino oggi dei dati numerici, data la dispersione dei valori e data anche la necessità che i processi di vulcanizzazione vengano messi a punto.

B. Natta
June 13, 1960

our ref. 639/lv

Mr. E.A. Murphy,
Dunlop Rubber Co.
Fort Dunlop,
Erdington
Birmingham 24 (Inghilterra)

Dear Mr. Murphy,

I heard from the Montecatini men that Mr. Bowyer, belonging to your Company, will come to Milan in order to examine the patent situation with the Patent Dept. of Montecatini.

I would be very grateful to you if you can send me, eventually through Mr. Bowyer himself, the results obtained by the examination of the sample of 99 cis 1,4 polybutadiene we sent to you last April.

I would like to see whether your findings agree with ours.

Thanking you very much, I send you my kindest regards.

Sincerely yours,

G.Natta

J. K. J.
June 6, 1960

our ref. 514/lv

Mr. E. A. Murphy,
Dunlop Rubber Co.
Fost Dunlop
Bridlington - Birmingham 24
(Inghilterra)

Dear Mr. Murphy,

Since in your kind letter of April 21 (BA/RJH/346), you did not mention to have received the sample of cis 1,4 (99%) polybutadiene, we had sent to you, I would very much appreciate learning whether the sample has arrived to you safely. I hope that the sample has not been lost somewhere.

I shall be very glad to receive your full report on the results obtained from your evaluation.

With kindest regards,

Yours sincerely,

G. Natra

Cartelle

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, PHONE, BIRMINGHAM"
TELEPHONE ERDINGTON 2121 (PBX.)
EXTENSION

DUNLOP RUBBER CO. LTD.
FORT DUNLOP
BIRMINGHAM 24

YOUR REF

OUR REF WC/LNT.731.

Professor G.Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico.
Piazza Leonardo da Vinci 32,
MILAN.
Italy.

2nd Jun.1960.

Dear Professor Natta,

Many thanks for the reprints of your
work which I have just received and which I
shall read with great interest.

It must be very gratifying to you
to have added so important a section of new
knowledge on high polymers.

Thanking you once again,

I remain,

Yours sincerely,

W. Cooper
W.COOPER.

May 5, 1960

your ref. WC/LMT. 696
our ref. 475/lv

W. Cooper, Esq.
Dunlop Rubber Co. Ltd.
Dunlop Research Centre,
Flock Dunlop,
Birmingham 24 (Inghilterra)

Dear Mr. Cooper,

thank you for your letter of May 5, 1960.

I entitle you to use the two figures you mention in
your letter and any other figure you want.

Under separate cover, I send you reprints of some recent
works of ours.

I sincerely hope to meet you in Moscow, and if the opportunity
arises for you, also in Milan, where you might visit
our Institute.

With my best regards.

G. Natta

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

"DUNLOPS, PHONE, BIRMINGHAM"

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

YOUR REF

OUR REF WC/LMT.696

Professor G.Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci 32,
MILAN.
ITALY.

2nd.
May
1960

475

Dear Professor Natta,

I am contributing an article, to a book edited by Professor Robb of Birmingham University, on stereospecific polymerisation. As you may imagine the outstanding work of yourself and your collaborators finds frequent mention in my review. The review deals mainly with catalyst structure and reaction mechanism but I have included a short account of the structure of the polymers. To illustrate this I am using two figures from your work, namely Fig.10 from the July issue of 'Rubber and Plastics Age' (June 1957) and Fig.6A from 'Chemistry and Industry' (London) p.1523, 1957. I have obtained ready agreement from the publishers to use these illustrations, but I felt it desirable to write to you to ensure that you have no objections.

I hope I have the pleasure to meet you once again in June at the Moscow Conference on Macromolecules.

With kind regards,

Yours sincerely,

W. Cooper

W.COOPER.

m2/m

-Carlo de Varda

3 Maggio 1960

Egr.Ing.G.deVarda

Direzione Ufficio Brevetti
Società Montecatini

S e d e

G. Natta

Prot.N.407/r1

Egregio Ingegnere,

ho ricevuto copia della lettera inviatale dall'Ing.Giustinia^m/ in date 14.4, relativa all'incontro con il Sig.Beharrell, Chairman della Dunlop Rubber Co. La pregherei di comunicarmi pér tempo la data da Lei stabilita per tale incontro.

Desidero informarla che molto probabilmente sàrà fia da Milano nel periodo tra il 12 giugno ed i primi di luglio.

I migliori saluti.

G.Natta

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

AMMINISTRATORE DELEGATO

Data, 14 aprile 1960

PROMEMORIA

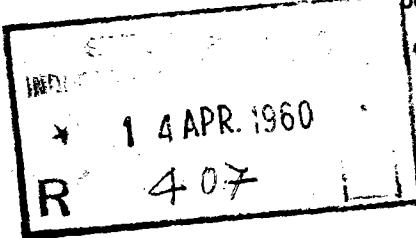
G/Ag

per il Signor

ING. DE VARDA

e copia p. c.

PROF. NATTA



Il Sig. BEHARRELL, Chairman della DUNLOP RUBBER CO., è d'accordo su un incontro tra Lei ed i suoi per una messa a punto dei brevetti sul polibutadiene.

I Signori della DUNLOP Le scriverranno per fissare una incontro in data di comune convenienza.

Fissi questa data e mi informai in modo da parlare della questione insieme al Prof. Natta e fissare le nostre direttive.

Cordiali saluti.

Ricordarmi
parlare
con
Dr. Natta
per

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, PHONE, BIRMINGHAM"

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION NO. 432

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM, 24

21st April, 1960.

EAM/RJH/346

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci 32,
Milan.
Italy.

Dear Professor Natta,

Many thanks for your letter of April 11th. indicating that you are sending us 100 g. of 99 cis 1.4 polybutadiene. We are looking forward to examining this sample with great interest, and will be pleased to give you a full report of our findings in due course.

With kind regards,

Yours sincerely,

Ernest Murphy

11th, April 1960

Cordell G. Natta
Mr. W. A. Murphy,
Dunlop Rubber Co.
Fleet Dunlop,
Huddington
Birmingham 24 (Inghilterra)

our ref. 392/lv

Dear Mr. Murphy,

I apologize for the delay with which I sent you, as I promised, a sample of about 100 g of cis 1,4 polybutadiene prepared in this Institute.

This product has the following characteristics:

I.R. analysis

cis 1,4	99
trans 1,4	0.5
1,2	0.5
	3 (M.w. ~ 231,000)

I would very much appreciate if you will inform me of the results you will obtain from the examination of this product.

Kind regards,

G. Natta

March 21, 1960

P. A. Murphy, Esq.
Dunlop Rubber Co., Ltd.
Port Dunlop - Ardington
Birmingham 24, England.

our ref. 203/1v

Bentley, London, Eng.

I apologize for answering your kind letter of February 18 and February 26 only now.

I sincerely thank you for your inviting me during the London Meeting of the Plastics Institute on "Polymeric Magnets", but, I am sorry I shall not attend to the meeting. I thought to give a lecture on the topic of polypropylene fibers, but this subject was considered not agreeing with the other subjects treated in the meeting. Therefore I gave up my decision to attend to the Congress, as I have already written to the Congress Secretariat some months ago.

I also apologize for the delay occurred in sending you the samples of high cis-content polybutadiene; this delay is due to the fact that, at the very beginning, polybutadiene with very high cis-1,4 content (> 99%) possessed a too high molecular weight and we found it difficult to obtain polymers having a really low molecular weight, as required to have a good workability and, at the same time, a very high cis-1,4 content (higher than 98%).

I hope I shall be able to send you, before the end of the month, a sample of polybutadiene having a content of about 99% and a molecular weight lower than 200.000. I would most appreciate learning your full evaluation of this product. I hope to send you soon also a sample with very narrow distribution of molecular weight.

March 21, 1960

3 sheet

With regard to the ethylene-propylene and ethylene-butene copolymers, Montecatini is producing them on a pilot plant scale and is also planning a small trial production. I do not know whether the agreements made by Montecatini with the Shell Co. for example, concerning the polymerization of diethane, our will be Montecatini to work on trials of copolymers without informing Shell beforehand.

I would like to learn whether the Dunlop Co. has no objection to our informing English-Sheil of our trials.

With kind regards to you and to Mrs. Murphy,

Wimperly of U.S.A.,

(C. Farsta)

P.S. I wish to thank you also for the data on the molecular weight distribution of natural rubber, which data interested us very much indeed.

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, PHONE, BIRMINGHAM"

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION NO. 432

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM, 24

26th February, 1960

EAM/RJH/459

203

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32
Milan
Italy.

Dear Professor Natta,

I note that you are to give a paper to the Plastics Institute in London on March 31st. I know that on these occasions you have many demands on your limited time, but I was wondering whether it would be possible to have the pleasure of your company at the Research Centre while you were in England.

I think that we now have quite a number of interesting research results on cis-polybutadiene and its application which we would be most willing to discuss with you.

With kind regards to yourself and Mrs. Natta,

Yours sincerely,

F. A. Thompson

Carlo Lamma
March 3, 1960

Mr. E.A. Murphy

Dunlop Rubber Co., Ltd.
Fort Dunlop - Erdington

Prot.N.47/r1

Birmingham 24 - England

Your Ref.432
EAM/RJH/56

Dear Mr. Murphy,

Professor Natta who is spending a period of rest on the Alps, as he has been unwell in the last two months, encharged me to write you. When he comes back to Milan, he will write you personally.

Thus I have been encharged to tell you that he is very sorry not to have answered before to your kind letter of January 18, which interested him very much.

He has not sent the cis 1,4 polybutadiene samples yet, since he wants to send you samples of a very high cis content (higher than the 99%). Owing to the unceasing progresses in polymerization, he wishes to send you samples which correspond to the best preparation method and which should be more easily evaluated with regard to the molecular weight.

With regards to the copolymers required by you, they are produced by a Montecatini pilot plant in Ferrara. Professor Natta will inquire Montecatini about the mailing of a sample to you.

With best regards.

R. Lamma (secretary)

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, PHONE, BIRMINGHAM"

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION NO. 432

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM, 24

18th January, 1960.

EAM/RJV/56

47

Professor G. Natta
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32
Milan
Italy.

Dear Professor Natta,

At last we have been able to prepare molecular weight distribution curves of masticated and non-masticated natural rubber, which I have pleasure in sending to you with this letter.

We have also included fractionation curves on a high cis-polybutadiene, see figure 4, for comparison. I hope you will find these figures of interest.

I am wondering whether you are yet able to let us have samples of very high cis-content polybutadienes of different molecular weight fractions, which we are looking forward to evaluating.

I was also wondering whether Montecatini have yet found it possible to let us have samples of their polyolefin elastomers, which we would have great pleasure in evaluating fully for them.

With all best wishes for the New Year for yourself and Mrs. Natta.

Yours sincerely,

E. A. Murphy

FRACTIONATION OF NATURAL RUBBER.

Latex natural rubber contains very high proportions of gelled material. On mastication it breaks down rapidly to a gel free product. The following average viscosities (benzene solvent) have been found together with the corresponding Mooney plasticities.

[η]	Mooney Plasticity
4.7	60
3.2	45
2.1	19
1.7	12

(Intrinsic viscosities of the sol fraction from unmasticated smoked sheet or latex rubber are in the range 6-7)

Two samples of masticated natural rubbers of average viscosities 3.06 and 1.58 respectively (corresponding to Mooney values of 40 and 13 respectively) were fractionated. Their integral and differential curves are given in Fig.1 a and b, and Fig.2 a and b. It can be seen that both possess a broad distribution of molecular weights with a small but well defined peak in the low molecular weight region. The sensitivity of polyisoprenes to oxidative degradation precluded accurate distribution curves being obtained from high molecular weight polymer.

The distributions are actually broader than many of the cis polybutadienes obtained using stereospecific catalysts. Fig.3 shows a distribution of a high cis polybutadiene.

In Fig.4 is given the distribution of a fraction from a high cis polybutadiene. The peak is sharper but the breadth of the distribution is similar. On Fig.4 are quoted the weight and number average molecular weights calculated from the distribution curve, and the osmotic and light scattering molecular weights. The agreement between the values is excellent and served as good confirmation as to the accuracy of the fractionation procedure.

R

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS. TELEX, BIRMINGHAM"

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P.B.X.)
TELEX 33/224

EXTENSION NO.

432



FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM. 24

13th October, 1959

EAM/RJH/736

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32
Milan
Italy.

Dear Professor Natta,

On returning from my very enjoyable holiday in Sicily, I would like to thank both Mrs. Natta and yourself for your very enjoyable hospitality. We both enjoyed our day in Milan very much.

With regard to the interesting discussion we had, I think the main point that arose was the question of overcoming the low resistance to cracking of carbon black reinforced cis-polybutadiene tyre tread compounds. I believe in this connection you proposed to send us a range of 100 gram samples of different narrow molecular weight distributions in order that we might attempt to find any significance of high cis content, crystallinity, and molecular weight distribution in relation to this problem of tyre tread cracking. We would be very pleased to receive these samples and report fully and confidentially to you on our results.

I also believe that we undertook to give you what information we had on the molecular weight distribution of masticated natural rubber in order that you might consider a similar distribution in cis-polybutadiene. It was also suggested that we might send you details of our method of purifying butadiene for any comment you care to make. This information is being collected and will be sent to you in the near future.

With regard to the polyolefin rubbers, we still have considerable interest in them, and I think you were proposing to ask Dr. Giustiniani whether we might have samples for confidential evaluation.

With kind regards to yourself and Mrs. Natta,

Yours sincerely,

E. Murphy

Oct. 22, 1959

our ref. 1108/lv

E. A. Murphy, Esq.
Dunlop Rubber Co. Ltd.
Port Dunlop,
Erdington,
Birmingham, 24

Dear Mr. Murphy,

thank you for your letter of Oct. 13
which I received with some delay, having left Italy
for Germany where I am still.

In Wiesbaden, I met Mr. Madge and
Mr. Cooper who probably reported you the talk we had.

After my return to Milan, I purpose to
send you the samples of cis 1,4 polybutadiene of dif-
ferent narrow molecular weight distribution. I should
be very glad to receive information on the molecular
weight distribution of masticated natural rubber in
order that we might consider a similar distribution
in our polymers, and all the other information you
kindly intend to send me.

I have informed Dr. Giustiniani of your
request of samples of the polyolefin rubbers for con-
fidential evaluation.

With kindest regards to you and
Mrs. Murphy, also from my wife.

G. Natta

23 ottobre 1959

Dr. Ing. P. Giustiniani
Amministratore Delegato
Soc. Montecatini
S e d e

ms. rif. 1127/lv

Egregio Ingegnere,

per incarico del Prof. Natta,
Le invio copia della lettera riveduta da Mr.
Murphy, e della relativa risposta del Prof. Natta.

Distinti saluti.

Dr. R. Lamma
(la segretaria)

8 Ottobre 1959

Cavallino
Carlo
G. Matta

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

Prot.N.1089/r1

P.C. Ing.B.Orsoni
Ing.G.Greco
Ing.G.Marullo

Caro Ingegnere,

unisco alla presente una relazione sull'incontro con il Dr.Murphy delle Dunlop;

Penso che sia bene non tardare troppo ad inviare i campioni promessi a Mr.Murphy. Ormai certi brevetti nostri e di altri sono già pubblicati e la Dunlop certamente proverà a riprodurre i risultati.

Poichè sarà via da Milano per diverse tempo, ho dato disposizioni all'Ing.Crespi affinchè verifichi rapidamente, appena li riceverà, le proprietà dei campioni che Novara dovrebbe inviare alla Dunlop.

Penso che convenga anche, se Lei non ha nulla in contrario, inviare piccoli campioni (100-200 gr) di poliuretano preparato qui dal Dr.Porri, dopo una verifica preliminare delle proprietà da parte dell'Ing.Crespi. Tali campioni dovrebbero corrispondere a prodotti speciali quanto una spessa distribuzione dei pesi molecolari. La loro caratterizzazione, che la Dunlop afferma di essere attrezzata a fare su campioni di solo 100 gr, sarà molto interessante anche per noi.

Cordiali saluti.

G.Matta

P.S. Se si è d'accordo su quest'ultimo punto, le
ringhierò di informare al Dr.Porri delle sue affermazioni

All/

15 febbraio 1959 - da parte di G. Matta
firmato da G. Matta - in favore di
Dr. Tom Hulka - con riferimento a

Relazione sull'incontro con Mr.Murphy della Soc.Dunlop.

Il giorno 17 settembre si è avuta la visita di Mr.Murphy, Research Director della Soc.Dunlop, Inghilterra. Presenti al colloquio erano il Prof.Natta, il Dott.Porri e l'Ing.Grespi. Mr.Murphy ha riassunto le conclusioni riportate nel rapporto Dunlop del 12.8.59; il polibutadiene inviato dalla Montecatini dà luogo a vulcanizzati che non differiscono dal prodotto Dunlop. Solo la temperatura, alla quale sul mescolatore il polibutadiene 1-4 cis perde consistenza (crumble point) è più elevata che nel prodotto Dunlop. Secondo Mr. Murphy tale temperatura cresce molto rapidamente con l'aumentare del tenore in cis.

Le proprietà dei vulcanizzati da miscela da 50:50 di polibutadiene 1-4 cis: gomma naturale mostrano soddisfacenti proprietà ed hanno una resistenza all'abrasione superiore a quella della gomma naturale. La resistenza all'abrasione diminuisce sensibilmente in tali miscele se si impiega un polibutadiene a contenuto del 90% in cis e inferiore.

Secondo Mr.Murphy le difficoltà principali nell'ottenimento di vulcanizzati di ottime proprietà possono dipendere dalla difficoltà di miscelare omogeneamente il polibutadiene 1-4 cis alla gomma naturale (in analogia a quanto si verifica con la gomma SBR), dalla difficoltà di avere proprietà meccaniche molto simili tra i

due polimeri ed inoltre dalla velocità di vulcanizzazione che può essere sensibilmente differente per i due polimeri. Il grado di vulcanizzazione che si richiede per il butadiene 1-4 cis è in genere minore di quello richiesto per la gomma naturale.

Ciò può spiegare come pneumatici costruiti con tali miscelle possano dar luogo a fessurazioni dopo qualche migliaio di chilometri in condizioni di esercizio severe.

Risultati migliori dal punto di vista della miscelazione dei due polimeri sono stati ottenuti dalla Dunlop preincalmando la mescola con il nerefumo incorporato, a 200°C per breve tempo e poi raffreddando. Risultati pure buoni sono stati ottenuti mescolando al polibutadiene 1-4 cis, 5% di polibutadiene 1-4 cis al 90-92%; si sono così ottenute proprietà ecologiche simili a quelle della gomma naturale.

Secondo Mr. Murphy, la distribuzione dei pesi molecolari può avere un'influenza decisiva sulla miscelazione dei due polimeri. Alle stesse attuali conoscenze non è possibile affermare se sia preferibile un polibutadiene a distribuzione ristretta di peso molecolare o una combinazione di diversi polibutadieni a distribuzione ristretta.

Mr. Murphy sarebbe molto lieto di esaminare dei piccoli campioni (100-200 g circa) di polibutadiene 1-4 cis a vario peso molecolare ed a distribuzione ristretta. Ciò permetterebbe di avere un'indicazione utile sulle possibilità migliori di impiego del poli-

butadiene. La Dunlop possiede un piccole impianto pilota per la produzione di polibutadiene 1-4 cis, con una potenzialità di 8 libbre/giorno (20 kg/settimana) usando catalizzatori a base di titanio. La polimerizzazione è eseguita convertendo il 30% del butadiene, in una miscela contenente il 60% di esano e il 40% di butadiene. Oppure si può usare come solvente lo stesso butadiene con conversioni però molto minori (10% circa). Il consumo di catalizzatore totale è del 0,7% sul polimero formato. Il butadiene viene essiccato su Al_2O_3 e Mr.Murphy chiede che percentuale di umidità è ammissibile nel monomero (10 p.p.m?) e quali possono essere i metodi di analisi.

Mr.Murphy ha anche riferito che il poliisoprene 1-4 cis sintetico ha una resistenza alla lacerazione minore di quella della gomma naturale. Ciò potrebbe far pensare che tale importante proprietà sia legata alla purezza sterica e non specificatamente al tipo di polimero.

Relazione sull'incontro con Mr.Murphy della Soc.Dunlop.

Il giorno 17 settembre si è avuta la visita di Mr.Murphy, Research Director della Soc.Dunlop, Inghilterra. Presenti al colloquio erano il Prof.Ratta, il Dott.Porri, e l'Ing.Brampi. Mr.Murphy ha riassunto le conclusioni riportate nel rapporto Dunlop del 12.8.59; il polibutadiene inviato dalla Montecatini di Imola a vulcanizzati che non differiscono dal predetto Dunlop. Solo la temperatura, alla quale nel miscelatore il polibutadiene 1-4 cis perde consistenza (crumble point) è più elevata che nel predetto Dunlop. Secondo Mr. Murphy tale temperatura cresce molto rapidamente con l'aumentare del tenore in cis.

Le proprietà dei vulcanizzati da miscela da 50:50 di polibutadiene 1-4 cis: gomma naturale mostrano soddisfacenti proprietà ed hanno una resistenza all'abrasione superiore a quella della gomma naturale. La resistenza all'abrasione diminuisce sensibilmente in tali miscele se si impiega un polibutadiene a contenuto del 90% in cis e inferiore.

Secondo Mr.Murphy le difficoltà principali nell'ottenimento di vulcanizzati di ottime proprietà possono dipendere dalla difficoltà di miscelare omogeneamente il polibutadiene 1-4 cis alla gomma naturale (in analogia a quanto si verifica con la gomma SBR), dalle difficoltà di avere proprietà realistiche molto simili tra i

due polimeri ed inoltre dalla velocità di vulcanizzazione che può essere sensibilmente differente per i due polimeri. Il grado di vulcanizzazione che si richiede per il butadiene 1-4 cis è in genere minore da quelle richiesto per la gomma naturale.

Ciò può spiegare come pneumatici costruiti con tali miscele possano dar luogo a fessurazioni dopo qualche migliaia di chilometri in condizioni di esercizio severe.

Risultati migliori dal punto di vista della miscelazione dei due polimeri sono stati ottenuti dalla Dunlop previscaldando la mescola con il ~~terefume~~ incorporato, a 200°C per breve tempo e poi raffreddando. Risultati pure buoni sono stati ottenuti mescolando al polibutadiene 1-4 cis, celi di polibutadiene 1-4 cis al 90-92%; si sono così ottenute proprietà ecologiche simili a quelle della gomma naturale.

Secondo Mr. Murphy, la distribuzione dei pesi molecolari può avere un'influenza decisiva sulla miscelazione dei due polimeri. Alle state attuale delle conoscenze non è possibile affermare se sia preferibile un polibutadiene a distribuzione ristretta di peso molecolare o una combinazione di diversi polibutadieni a distribuzione rispettata.

Mr. Murphy sarebbe molto lieto di esaminare dai piccoli campioni (100-200 g circa) di polibutadiene 1-4 cis a varie pesi molecolari ed a distribuzione ristretta. Ciò permetterebbe di avere un'indicazione utile sulle possibilità migliori di impiego del poli-

butadiene. La Dunlop possiede un piccolo impianto pilota per la produzione di polibutadiene 1-4 cis, con una potenzialità di 8 libbre/giorno (20 kg/settimana) usando catalizzatori a base di titanio. La polimerizzazione è eseguita convertendo il 30% del butadiene, in una miscela contenente il 60% di esano e il 10% di butadiene. Oppure si può usare come solvente lo stesso butadiene con conversioni però molto minori (10% circa). Il contenuto di metalizzatore totale è del 0,7% sul polimero formato. Il butadiene viene essiccato su Al_2O_3 , e Mr. Murphy chiede che percentuale di umidità è ammmissibile nel metanolo (10 p.p.m?) e quali possono essere i metodi di analisi.

Mr. Murphy ha anche riferito che il polisoprene 1-4 cis sintetico ha una resistenza alla lacerazione minore di quella della gomma naturale. Ciò potrebbe far pensare che tale importante proprietà sia legata alla purezza sterica e non specificatamente al tipo di polimero.

Cathleen
Dunlop

Sept. 16, 1959

Mr. Murphy,
Touring Hotel,
Via Tarchetti - Milano

our ref. 1003/lv

Dear Mr. Murphy,

I wish you could call me up as soon as you arrive in Milan, because I would like to come and fetch you at the Hotel Touring to accompany you in your visit to our Institute.

Mrs. Natta will be very glad to be at Mrs. Murphy's disposal for anything she would like during her stay in Milan, and will call her up in the afternoon.

We shall be really pleased to have you and Mrs. Murphy as our guests at home for ~~some~~.

Glad to see you soon, I send you and Mrs. Murphy, my best regards.

G. Natta

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, TELEX, BIRMINGHAM"

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P. B.X.)
TELEX 33/224

EXTENSION NO. 432

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM. 24

14th September, 1959

EAM/RJH/675

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Liazza Leonardo da Vinci, 32
Milan
Italy,

Dear Professor Natta,

Thank you very much for your letter of September 9th. It
is very kind of you to arrange with the Montecatini Company to
book us a room at the Touring Hotel, Milan.

With kind regards,

Yours sincerely,

E.A. Murphy

M

Giovanni Natta

Sept. 9. 1959

Mr. E.A. Murphy,
Dunlop Rubber Co. Ltd.,
Fort Dunlop
Erdington,
Birmingham, 24

our ref. 979/eg

Dear Mr. Murphy,

Thank you very much for your letter of
September 4.

As agreed in our previous communications
I expect you shall be in Milan on the 17th of September.
As regards the booking of a double-bedded room for you,
I realize that it is rather difficult at present, owing
to the fact that a Congress is being held in Milan. Never-
theless the Montecatini Co. could book a room for you at
the Touring Hotel (Piazza della Repubblica - Milano)

Glad to meet you soon, I send you and
Mrs. Murphy my kind regards.

G.Natta

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, TELEX, BIRMINGHAM."

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P. B.X.)
TELEX 33/224

EXTENSION NO. 432

EAM/RJH/655



FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM, 24

4th September, 1959

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32
Milan
Italy.

Dear Professor Natta,

I am sorry I have been such a long time in confirming my cable that I would like to visit you in Milan on September 17th, but I am looking forward to it very much. My wife and I will be arriving at Milan airport at 12.40. so that I should be available within an hour or so of that time, if convenient to you.

I wonder if you would be good enough to ask your secretary to book a room for my wife and myself for the evening of September 17th. We leave Milan by air for Rome next morning.

You may be interested to have the attached copy of our report on the sample of Montecatini cis-polybutadiene which, when mixed with natural rubber is a very promising alternative for natural rubber. However, I can discuss certain points about it when I meet you.

With kind regards to your wife,

Yours sincerely,

F. Murphy

Carlo Natta
Sept. 4, 1959

Mr. E. A. Murphy,
Dunlop Rubber Co. Ltd.
Fleet Dunlop
 Erdington,
 Birmingham 24 (England)

our ref. 932/lv

Dear Mr. Murphy,

I apologize for answering your kind letter of August 20 only now: the cause of my delay is due to the fact that I have come back from a holiday period just a few days ago.

I shall be very glad to meet you on the 17th of September and I hope that, by then, the Montecatini Co. will already have sent the samples of highly 1,4 cis polybutadiene, having the characteristics I already described, and an elastic behaviour similar to that of the natural rubber, even if carbon black is absent.

The samples which was previously sent, had been obtained at the Novara laboratories at particular conditions, using substances favouring chain transfer processes, in order to obtain a product which could be easily worked in a mixer. But this process of regularization of the molecular weight damaged the elastic properties, even if the relative percentage in 1,4 cis units in comparison with the other units of polybutadiene is still fairly high.

Looking forward to seeing you, I send you my best regards.

G. Natta

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, TELEX, BIRMINGHAM"

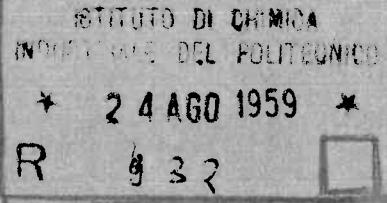
TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P. B.X.)
TELEX 33/224

EXTENSION NO. 432

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM, 24

20th August, 1959

EAM/RJH/596



Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32
Milan
Italy.

Dear Professor Natta,

First of all may I thank you for the card I received from you during your reception of Mr. Blackwood. It was a very nice thought, and I wish I had been with you.

Mr. Blackwood told me that you found our cis-polybutadiene rubber similar in physical properties to the sample we had from you, and also with the Phillips rubber, but that you had recently evolved a new catalyst system which would give you a 99% cis rubber. He mentioned that you felt this would be capable of being used without admixture with natural rubber, and also even without carbon black reinforcement. He did say that you would be able to let us have about 15 kg. of the new rubber during September, and we would certainly much appreciate receiving this, and would, of course, report to you confidentially on our findings in due course

Phillips, Dunlop, and Montecatini cis rubbers to date, blended with natural rubber, have very attractive properties for tread stocks. Our experience so far is that they crack more readily than natural rubber treads under severe conditions of service wear in truck tyres. We are carrying out extensive physical research on this phenomenon, and any views you have on it would be welcome.

Will you please give my very kind regards to Mrs. Natta,
Yours sincerely,

F. A. Murphy

MODU
Teleg.

INDICA
D'URG.

Qualifica

ESTER

L'Amministrazione non assum
lità civile in conseguenza d'

MOD. 30 (Ediz. 1955)

6 DI 17TH +++

o il 19..... ore.....
RICEVENTE
tuito N.

Le ore si contano sul meridiano

tempo medio

dell'Europa Centrale.
Nei telegrammi impressi a caratteri romani, il primo numero
dopo il nome del luogo di origine rappresenta quello del telegamma,
il secondo quello delle parole, gli altri la data e l'ora e i minuti della
presentazione.

ZIONE PROVENIENZA NUM. PAROLE

DATA DELLA PRESENTAZIONE

Giorno e mese

Ore e minuti

Bollo
di
ufficio



MIL144 CW99/BM584 BIRMINGHAM 32 25 1230 =

WILL BE IN MILAN AFTERNOON AND EVENING SEPTEMBER 17TH STOP CAN

YOU MEET ME THEN STOP PLEASE CABLE REPLY = MURPHY DUNLOP

Curtelle

Castello Dunlop
c.p.c. : Prof. NATTA

31 AUG 1959

R

Milan, August 27, 1959.

Dear Mr. Beharrell,

Thank you very much for your letter of August 18
and for the enclosed documentation.

Our Departments have carefully examined the results
also in relation to those which are obtained by them in the continuous
evaluation of the study of this attractive product.

Most likely, not to say sure, the sample sent for
your laboratories examination has felt the uneasiness which continuously
influence our collaborators when they deal with a product to be sent to rubber
transformers. They attempt, in other words, to arrive at products
allowing an easy workability to the detriment of other not less interesting
properties.

It is perfectly true that, according to what stated by
Prof. Natta, it is possible to arrive at a product containing 97/98% of
1/4 cis polybutadiene and which is comparable to rubber for its elastic
properties. As soon as possible we shall send to your laboratories an
abundant sample - for inst. 10 pounds - of a product having these proper-
ties and which therefore can be utilized also not blended with natural
rubber. Our Departments shall contact your offices direct for the delivery
of this sample.

As to patent situation, the memorandum prepared by
your Department reflects exactly the position already known to us. The
conclusions which our competent Department would arrive at appear to
slightly differ from the ones contained in your memorandum, especially
as regards Du Pont domination. At any rate, our experts shall have
the opportunity of discussing this argument at the proper time.

Needless to say, I am watching with great satisfaction the
progress of our collaboration and I do trust that arrangements of mutual satis-
faction could be arrived at soon.

With my best regards,

Yours sincerely,

Mr. G.E. Beharrell
Dunlop Rubber Co. Ltd.
St. James's House, St. James's St.
London, S.W.1.



c.p.c. : Prof. NATTA

Milan, August 27, 1959.

Dear Mr. Beharrell,

Thank you very much for your letter of August 18 and for the enclosed documentation.

Our Departments have carefully examined the results also in relation to those which are obtained by them in the continuous evolution of the study of this attractive product.

Most likely, not to say sure, the sample sent for your laboratories examination has felt the uneasiness which continuously affects our collaborators when they deal with a product to be sent to rubber transformers. They attempt, in other words, to arrive at products allowing an easy workability to the detriment of other not less interesting properties.

It is perfectly true that, according to what stated by Prof. Matta, it is possible to arrive at a product containing 97/98% of 1/4 cis polybutadiene and which is comparable to rubber for its elastic properties. As soon as possible we shall send to your laboratories an abundant sample - for inst. 10 pounds - of a product having these properties and which therefore can be utilized also not blended with natural rubber, though having satisfactory workability properties. Our Departments shall contact your offices direct for the delivery of this sample.

As to patent situation, the memorandum prepared by your Department reflects exactly the position already known to us. The conclusions which our competent Department would arrive at appear to slightly differ from the ones contained in your memorandum, especially as regards Du Pont domination. At any rate, our experts shall have the opportunity of discussing this argument at the proper time.

Needless to say that I watch with great satisfaction the progress of our collaboration and I do trust that arrangements of mutual satisfaction could be arrived at soon.

With my best regards,

Yours sincerely,

Mr. G. E. Beharrel
Dunlop Rubber Co. Ltd.
St. James's House, St. James's St.
London, S. W. 1.

Certelle
Dunlop

26 agosto 1959

Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
Soc. Montecatini
S e d e

ns. #1f. 939/lv

Care Ingegneri,

Unisco alla presente una breve relazione sulla visita di Mr. Blackwood della Dunlop australiana.

Mr. Blackwood aveva cercato di mettersi in contatto con Lei ed è stato spiacente di non averla potuto incontrare.

L'indirizzo di Mr. Blackwood è il seguente:

R. R. Blackwood, General Manager
Dunlop Rubber Australia Limited,
108 Flinders St.
Melbourne C1
VICTORIA (Australia)

Cordiali saluti.

G. Natta

A.U./

Relazione sulla visita di Mr. Blackwood a Champeluc presso il Prof. Natta.

Il 7 agosto u.s. si è avuta la visita di Mr. R.R. Blackwood, General Manager della Dunlop Australiana a Champeluc.

La Dunlop Australiana è una società relativamente indipendente dalla casa madre inglese; la sua produzione globale è circa la metà di tutta la produzione australiana, mentre ha una netta maggioranza per la produzione di articoli vari in gomma (tubi, articoli vari ecc.).

Il consumo australiano di gomma è di 45.000 tonn/anno di cui 30.000 tonn di gomma naturale e 15.000 tonn di GRS. È opinione di Mr. Blackwood che il consumo di GRS potrà aumentare notevolmente se quest'ultima verrà prodotta in Australia.

Per tali ragioni la Dunlop Australiana insieme ad altre società dell'industria della gomma sta progettando di costituire una società per la produzione di gomma sintetica in Australia. Le decisioni relative a tale progetto verrano prese nel prossimo ottobre. Mr. Blackwood si è dichiarato molto interessante sia per il polibutadiene 1-4 cis che per i copolimeri etilene-propilene. Nel caso che la Dunlop e le altre società australiane decidessero per un impianto di GRS, il butadiene verrebbe ottenuto da deidrogenazione del butano con il processo Houdry ed altro processo analogo. Mr. Blackwood pensa che la conversione di un impianto per GRS ad un impianto per la produzione di polibutadiene 1-4 cis possa essere ottenuta utilizzando una buona parte delle attrezzature dell'impianto primitivo.

Per quanto riguarda i copolimeri invece, è disponibile a Sidney un gas contenente etilene e propilene ottenuto per cracking di gasolio con un vecchio processo tedesco funzionante ad intermittenza. Di tale gas è in fase di attuazione l'utilizzazione dell'e-

tilene facendo gorgeggiare il gas nel benzole in presenza di catalizzatore per produrre etilbenzolo e quindi stirolo; il gas residue verrebbe usato per riscaldamento nella città di Sidney. Le stirene così ottenute può essere utilizzate per l'impianto di GRS di cui si è detto sopra. La disponibilità di tale gas è di circa 30.000 tenn/anno di etilene; il suo costo è di 2 pennies australiani per libbra (la sterlina australiana equivale all'incirca a 16 scellini inglesi).

Mr. Blackwood chiede se è possibile usare tale gas per la sintesi dei copolimeri etilene-propilene; gli è stato osservato che il rapporto dell'etilene rispetto al propilene è troppo elevato; il gas contiene inoltre composti nocivi per il catalizzatore impiegato ed è preferibile partire da monomeri puri nel rapporto adatto per ottenere il copolimero etilene-propilene ad una percentuale controllata dei monomeri.

Mr. Blackwood ha inoltre riferito che in America la polimerizzazione del butadiene a polimero 1-4 cis, viene anche eseguita in modo continuo senza solventi in un'apparecchiatura dalla quale alla fine viene ottenuto per estrusione il polimero finito. Il monomero non reagito viene ricuperato e rieiclate. Tale apparecchi sono costruiti dalla Welding Process Incorporated - Morrisville Pennsylvania.

Il polibutadiene 1-4 cis viene venduto attualmente ad Akron per piccoli quantitativi a 35 cents/lb. Il poliisoprene 1-4 cis della Shell cesta 30 cents/lb a Los Angeles e 35 cents/lb ad Akron. La Shell costruirà prossimamente un impianto di 40.000 tenn/anno di poliisoprene 1-4 cis.

Certelle
Dunlop

25 agosto 1959

Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
Soc. Montecatini
S e d e

ns.rif. 938/ly

Care Ingegneri,

ricevo la Sua lettera del 24 agosto insieme con copia della lettera e delle relazioni Dunlop del 18/8/59. Rilevo da quest'ultime che le proprietà del predetto inviate dalla Montecatini alla Dunlop non differiscono sostanzialmente da quelle del predetto ottenute secondo il procedimento Phillips. Ciò può essere attribuito alla grande dispersione dei pesi molecolari del predetto inviato e dalla presenza in questo di una nettevole percentuale di bassi polimeri.

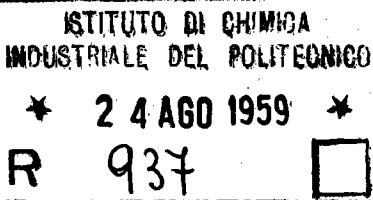
I dati relativi al frazionamento riportati dalla Dunlop coincidono praticamente con quelli indicati nella relazione dell'Ist. Donegani N. 64/1 del 21/7/59.

Desidere fare presente che campioni che abbiamo avuto occasione di esaminare in precedenza, sia preparati a Novara che a Milano, avevano dato dei vulcanizzati che presentavano alti carichi di rottura, anche in assenza di cariche rinforzanti e cristallizzavano inoltre nettamente sotto stire. Tutta la nostra politica brevettuale veniva infatti impostata su queste proprietà che avvicinavano il polibutadiene 1,4 cis ad alte titole alla gomma naturale, e che le differenziavano quindi da ogni altra gomma polibutadienica sintetica.

Tali caratteristiche non sono state riscontrate dalla Dunlop nel predetto Montecatini; è probabile che ciò sia dovuto alla presenza di alte percentuali di bassi polimeri, che probabilmente influenzano favorevolmente la lavorabilità del predetto, ma influiscono negativamente sulle proprietà meccaniche. È importante quindi cercare di ottenere predetti aventi peso molecolare medio non troppo elevato, che presentino perciò buona lavorabilità ma che siano esenti da frazioni a troppe basse peso molecolare.

Da un anno circa stiamo lavorando in questo senso al Politecnico, come risulta da alcuni brevetti depositati recentemente, e riteniamo che il problema possa essere risolto anche per una produzione industriale.

Per quanto riguarda la situazione brevettuale, tenute conto di quanto scrive la Dunlop, allego una breve relazione.
Cordiali saluti.



Cav. Kelly
Pavia
Data, 24 agosto 1959

PROMEMORIA

a/sb

per il Signor

BRKV

ISTITUTO DENEGRANI

Prof. MATTA

CHED

SIEPS



Qui unita Vi rimetto copia di una lettera e relativi allegati inviatomi dal Presidente della Dunlop Sig. Beharrell a proposito delle prove eseguite dalla Dunlop sul campione di polifluidione da noi a suo tempo inviato.

Sarà opportuno che egli stesso, per la parte di propria competenza, mi faccia pervenire una nota con le eventuali osservazioni a proposito degli elementi raccolti dalla Dunlop.

In possesso di queste note provvederà a riunirVi per discutere il da farsi.

Una osservazione che sorge a prima vista è quella che riflette l'opinione della Dunlop secondo la quale anche il nostro polifluidione non può essere adoperato se non in miscela con gomma naturale. Ciò contrasta non solo con la nostra opinione, ma anche con quella espressa dagli amici della Goodrich Gulf e secondo la quale il polifluidione 1 - 4 Gia ad alto titolo interessa per una applicazione non in miscela proprio per le sue caratteristiche.

Interessanti - e questo accenna vale specialmente per BRKV - le considerazioni dell'Willie Brevetti della Dunlop in rapporto alla situazione brevettuale in Gran Bretagna. Dice ciò perché esse collimano come esposizione con quelle che a suo tempo furono formulate dal Prof. Matta e da BRKV stesso.

Nella nostra esposizione mancano i riferimenti alle domande di brevetto I.G.I., Monsanto e Badische, delle quali è bene tenere conto.

Le conclusioni alle quali arriva la Dunlop sono però un po' differenti dalle nostre. In realtà Dunlop crede che Du Pont domini la situazione. Qualcuno di Voi, forse, ha ritenuto e ritiene che la dominazione sia di Phillips. Ma anche su ciò ci interrogheremo nella prossima riunione.

Potrebbe decidere riappuntare al più presto al Sig. Beharrell conto di convocarVi mercoledì/giovedì della settimana prossima.

Gordiali saluti.

All.

30 Luglio 1959

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

Rif.N.893/r1

Caro Ingegnere,

Le unisco la relazione sulle caratteristiche del polibutadiene 1,4 cis, che è stata rielaborata da SEID in base ai nuovi dati forniti in parte da NOvara ed in parte da noi.

Penso che tale relazione possa essere inviata alla Dunlop.

Cordiali saluti.

G.Natta

All/

30 Luglio 1959

Dunlop

Egr.Ing.B.ORSONI
Direzione S.E.P.S.
Società Montecatini
S E D E

Egregio Ingegnere,

Con riferimento al precedente colloquio telefonico, Le confermo che Mr.Blackwood della Dunlop verrà a Milano il 6 agosto.

Come d'accordo; La pregherei di inviare una macchina Montecatini all'Albergo DIANA alle ore del 7 agosto, dove si troverà anche l'Ing.Crespi che accompagnerà Mr.Blackwook a Champoluc e lo riaccompagnerà a Milano in serata.

Cordiali saluti e auguri di buone vacanze.

G.Natta

ITALCABLE

902/TAG0308 BIRMINGHAM 25/24 27 1658

Indirizzo e Numero - Provenienza - Numero Parole - Data - Ora - Eventuali

PER LA RISPOSTA
TELEFONATE AL N. 8838

PROFESSOR NATTA INSTITUTO DI
MICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
PIZZALEONARDODAVINCI 32 MILAN



TELEGRAMMA via Italcable / via Radio

10 lug 59 23.31 27.1.1959
spazio riservato agli spostamenti

BLACKWOOD STAYING DIANA HOTEL V.LE PIAVE 42 MILAN 6TH AUGUST
= MURPHY DUNLOP +

Il Governo Italiano e la Società Italcable non assumono alcuna responsabilità in conseguenza del servizio telegрафico.
Le tariffe « VIA ITALCABLE » e « VIA ITALO RADIO » sono uguali a quelle delle vie meno costose.

Good afternoon
Referring your cable I propose meeting with Blackwood on
Friday Montecatini car will bring Blackwood to Champoluc
return Milan same evening. Please answer. Natta

Dunlop

Indirizzo: Doctor Murphy
Dunlop Rubber Co/
Fort Dunlop
- Erdington
Birmingham 24 (Inghilterra
" " ")

MONTECATINI

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

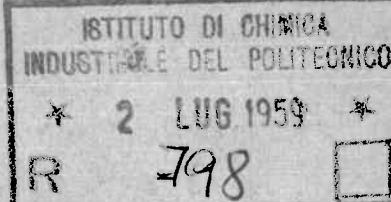
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Egregio Signor
Ing. PIERO GIUSTINIANI
Amministratore Delegato

- Sede -

Novara, 1/7/1959



e.p.c.

Sig. Prof. GIULIO NATTA
" Ing. GIULIO BALLABIO

Caro Giustiniani,

mi riferisco alla lettera del Sig. Prof. Natta in data 26 u.s.-

Che la Montecatini abbia rispetto alla Dunlop una minore esperienza nel campo della valutazione delle gomme elastiche non deve sorprendere nessuno, perché il polibutadiene 1-4 cis preparato lo scorso anno dall'Istituto Donegani è la prima vera gomma prodotta dalla nostra Società in grado di competere con le altre gomme del commercio sintetiche e naturali.

Nei contatti avuti con i tecnici della Pirelli, contatti che non sono stati per noi affatto mortificanti, in 4 o 5 sedute si è potuto arrivare alla preparazione di campioni di tutta soddisfazione per l'industria delle gomme.

Per una valutazione generale di un elastomero non si può trascurare la parte tecnologica e la nostra valutazione in tal senso del campione inviatoci dalla Dunlop deriva dalla nostra esperienza, dai contatti avuti con la Pirelli e dalle notizie ricevute dalla letteratura tecnica (Rubber and Plastics Age, Ottobre 1958, pegg. 867-874).

Scendendo in dettaglio, sia la Pirelli sia la Phillips dichiarano che presentano difficoltà di lavorazione i polibutadieni 1-4 cis che hanno un Mooney superiore a 40-50.

* Le indicazioni relative "working on the roll-mixture" hanno il confronto dei dati riportati nell'articolo sopra citato, secondo il quale i tipi di polibutadiene con Mooney superiore a 40 non sarebbero conve-

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

Seguito alla lettera

(2)

stamente impiegabili neppure nelle mescole con gomme naturali. Pertanto le affermazioni riportate in questo paragrafo non possono trovere difficoltà ed essere accettate.

Debo in ogni modo far presente che tutto quanto affermato si riferisce al campione esaminato (Mooney 67,5), e pertanto sarebbe opportuno domandare alla Dunlop campioni di gomma a Mooney 40 che è quello richiesto dagli utilizzatori.

Le conclusioni riappiglano e riassumono tutto quanto detto nei paragrafi precedenti.

Della nota preparata per la Dunlop sono dell'avviso di eliminare a pag. 2 quanto si riferisce all'analisì del cobalto e del molibdeno, dato che questi elementi non sono presenti.

- Indubbiamente al Politecnico ci sono tecnici di alto valore; tuttavia il dott. Cesellì dell'Istituto ha ormai una vastissima esperienza sull'analisì all'I.R. avendo seguito tutto il nostro lavoro sulla polimerizzazione del butadiene, è perfettamente al corrente dei metodi impiegati al Politecnico e alla Phillips e fu incaricato, d'accordo con il Prof. Netto, di analizzare il campione di polibutadiene 1-4 cis presentato all'Esposizione di Bruxelles e di preparare lo spettro relativo.

- Per quanto riguarda il campione Dunlop, il dott. Cesellì ha proceduto all'analisì con il metodo elaborato al Politecnico e descritto a pag. 4 del rapporto n° 64.

In questo tipo di analisi oltre all'influenza dell'apparecchio c'è una interpretazione soggettiva che può portare a scarti di qualche %. Il dott. Cesellì è in genere un po' prudente nell'assegnare ai nostri polibutadiene titoli molto elevati.

- Per ciò che riguarda il controllo che il Politecnico desidera fare, mi premuro comunicarti che, già un mese fa, fu spedito da me direttamente al Prof. Netto un campione di 100 g del polibutadiene Dunlop con tutte le caratteristiche da noi trovates titolo in 1-4 cis, 1-4 trans e 1-2, gels, peso molecolare, viscosità Mooney.

(Avrei richiesto un campione Phillips.)
Non c'è stato l'indirizzo del 20/9/

Cordiali saluti.

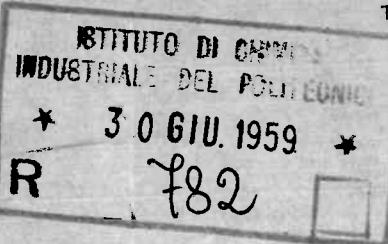
"MONTECATINI"

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

AMMINISTRATORE DELEGATO

G/ra

*Cordello
Dunlop*



Telegrammi GABBRO MILANO

Telefono 6333

Telefoni interurbani

chiedere GABBRO MILANO

SEDE MILANO

Via F.Turati, 18

Milano, 27 giugno 1959

Caro Natta,

Polibutadiene Dunlop - Alla Dunlop è già stata inviata una relazione abbastanza "purgata" che, però, ha dovuto necessariamente contenere qualche elemento, altrimenti si sarebbe composta soltanto dell'indirizzo e della firma !

Dalla relazione è stato depennato con cura tutto quanto si riferiva al nostro prodotto perchè è bene che le osservazioni su questo vengano fatte dalla stessa Dunlop.

Dico all'ing. Marullo di mandarLe un residuo di campione, se ancora ce l'ha, perchè Ella possa controllare la composizione all'analisi infrarossa.

In pari tempo Le faccio pervenire, a parte, l'edizione purgata della relazinne che è stata mandata alla Dunlop.

Cordiali saluti.

Preg.mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
MILANO

*Chiedere a Boni
Ottaviani
Analisi
Controlli
Dunlop*

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, TELEX, BIRMINGHAM"

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P. S. X)
TELEX 33/224

EXTENSION NO. 432

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM, 24

27th July, 1959



EAM/RJH/813

Dunlop

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci 32
Milan
Italy.

Dear Professor Natta,

Thank you for your letter of July 20th and also for the copy of your paper on the infra-red analysis of polybutadiene which, I am sure, we shall find very interesting.

You will by now have received my cable saying that on August 6th, Mr. Blackwood will be staying at:

Diana Hotel
V.le Piave 42
Milan.

With kind regards,

Yours sincerely,

F. A. Murphy

ITALCABLE

LUM0844/TAG0999 BIRMINGHAM 20 28 1543

PER LA RISPOSTA
TELEFONATE AL N. 883

ELT PROFESSOR NATTA ISTITUTO DI
CHIMICA INDUSTRIALE DEL
POLITECNICO PIAZZA LEONARDO

DAVINCI 32 MLN =



TELEGRAMMA via Italcable via ITALO RADIO

1771

Spazio riservato agli eventuali di aggiunte

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO

R

* 29 LUG 1959 *

GRD

Zagato

YOUR ARRANGEMENTS REGARDING BLACKWOOD SATISFACTORY = MURPHY + 8

dobbiamo confermare ad Orsoni per le macchine all'Hotel Diana

Rh

8-
1/4

macchine da cotto
via Rinio 72

Il Governo Italiano e la Società Italcable non assumono alcuna responsabilità in conseguenza del servizio telegрафico.
Le tariffe « VIA ITALCABLE » e « VIA ITALO RADIO » sono uguali a quelle delle vie meno costose.

Certaldo
26 giugno 1959

Egr. Ing. P. Giustiniani
Amministratore Delegato
Soc. Montedatini
S a d e
p.c. Ing. Marullo
Ing. Ballabio

ns.rif.772/eg

Oggetto : Polibutadiene DUNLOP

Care Ingegnere,

Ho avuto in visione da parte dei RENI uno stralcio della relazione di Novara N°64 del 3 giugno (che io non avevo ricevuto), nel quale vengono riferiti i risultati dell'esame del polibutadiene DUNLOP ricevi in unità 1,4 cis.

Immagino che Lei vorrà rispondere alla DUNLOP tenendo conto dei risultati dell'esame di Novara. Mi permetto di suggerirle di limitare le informazioni da trasmettere alla DUNLOP, eliminando tutto quanto si riferisce alle prove tecnologiche, in quanto tali prove sono certamente state fatte già dalla DUNLOP stessa in modo molto più esauriente e vi è il pericolo che le prove fatte a Novara lascino l'impressione che la Montedatini abbia una minore esperienza nel campo della valutazione delle gomme elastiche. Infatti certe affermazioni quali quelle a pag. 4 del paragrafo "working on the roll-mixture" appaiono molto discutibili. Anche l'ultima parte delle conclusioni a pag. 7 non può essere generalizzata nella forma di tale relazione.

Consiglierei però di comunicare alla DUNLOP l'analisi infrarossa, le curve dilatometriche, le curve di cristallinità, ed eventualmente il rebound a bassa temperatura.

Gradirei però controllare la composizione del polibutadiene all'analisi infrarossa al Politecnico, dato che disponiamo qui di uno staff in tale campo che conosce a fondo i metodi analitici.

Cordiali saluti.

G. Natta

*Corkell
Dunlop.*

July 23, 1959

our Ref. 870/lv

E.A. Murphy Esq.
Dunlop Rubber Co., Ltd.
Fost Dunlop,
Erdington,
Birmingham, 24 (England)

Dear Mr. Murphy,

thank you for your letter of July 20.
I am sorry not to meet you in Italy as I hoped to.

As regards the visit of Mr. Blackwood, I would like to have full details before the 29th of July as I shall not be in Milan afterwards and the laboratory of the Polytechnic will be closed.

In order to arrange the trip that Mr. Blackwood will take to Champoluc, I would like learning, before my leaving, where it will be possible to find Mr. Blackwood, in Milan.

I herewith enclose the proofs of a paper describing the I.R. analysis of insaturations in polybutadienes, we are adopting at present.

This method gives values which are slightly higher than the ones obtained by means of the first method we used on a solid film and are slightly lower than those obtained by Phillips. (Anal. Chem. 31, 529 (1959))

With my kindest regards,

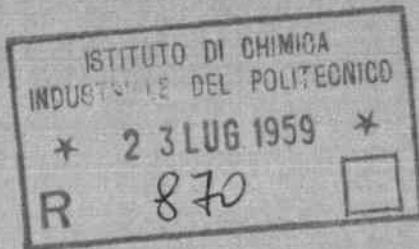
G. Natta

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS. TELEX. BIRMINGHAM."

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P. B.X.)
TELEX 33/224

EXTENSION NO. 432



FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM. 24

20th July, 1959

EAM/RH/698

Professor G Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32,
Milano
Italy.

Dear Professor Natta,

Thank you very much for your letter of 16th July and your kindness in arranging to see Mr. Blackwood. Very unfortunately I shall not be with him, but I am sending your letter on to him, so that I expect you will be hearing from him directly.

We have now completed our trials with the Montecatini cis-polybutadiene and I am hoping to be able to send you a full report within the next week, which I hope you will find interesting.

With kind regards,

Yours sincerely,

F. Murphy

Corkello
Dunlop

16th July 1959

E.A.Murphy
DUNLOP Rubber Co. Ltd.,
Fost Dunlop
Erdington
Birmingham, 24
(Inghilterra)

our refs. 883/eg

Dear Dr. Murphy,

The delay with which I answer your kind letter of July 8, 1959, is caused by the fact that I arrived in Milan just yesterday evening, after a week's journey abroad.

From the 1st of August I shall be on holidays at Champoluc (Aosta Valley) which is a very picturesque spot placed at 5000 feet of height above the sea level.

As I ~~will~~ be very pleased to see both of you, if you and Mr. Blackwood like to visit me and to go sightseeing the Aosta Valley and the Italian Alps, I shall send a car to fetch you at the address you will communicate me.

Generally the Milan weather in August is very hot: therefore almost everyone (and also most of the Montecatini people) takes this opportunity of going on holidays. I believe that also you will enjoy Champoluc much more than Milan.

With my kindest regards,

G.Natta

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS. TELEX, BIRMINGHAM"

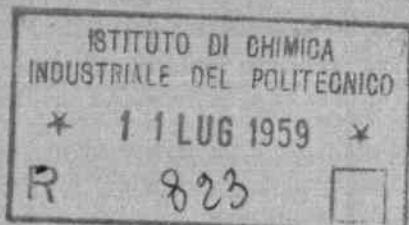
TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P. B.X)
TELEX 33/224

EXTENSION NO. 432

EAM/RJH/455

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM, 24

8th July, 1959



Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32
MILANO
Italy.

Dear Professor Natta,

It is some time since we had the pleasure of hearing from you. I hope very shortly now to be able to send you a report on the cis-polybutadiene we had from Montecatini. We have found this material very interesting, and should like an opportunity of discussing some of the points with you.

We have with us at present Mr. R. R. Blackwood who is the Managing Director of the Australian Dunlop. As I think you know, during our last meeting with Dr. Giustiniani, he said that any mutual interest we had on cis'polybutadiene would be extended to Australia. Mr. Blackwood is proposing visiting Milan on the 6th and 7th August, and I was wondering whether it would be possible for you to meet him on that occasion.

With kind regards to yourself and Mrs. Natta,

Yours sincerely,

E. Murphy

W. A. Guillet

Dunlop 23rd April 1959

Mr. Murphy
Dunlop Rubber Co.Ltd
Fort Dunlop
Erdington
BIRMINGHAM 24
Inghilterra

rif. 495/pn

Dear Mr. Murphy,

thank you for your kind letter of April 16th.

Ing. Giustiniani has informed me on the interview he had with you in London and I was very glad to learn that a collaboration will be developed between the Dunlop and the Montecatini, particularly in the field of 1-4 cis polybutadienes.

With the kindest regards,

Sincerely yours,

G. Natta

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, TELEX, BIRMINGHAM"

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P. B.X.)
TELEX 33/224

EXTENSION NO. 432

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM, 24

16th April, 1959

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci 32,
Milano
Italia.

Dear Professor Natta,

Thank you very much for your letter of 8th April which we found very interesting.

I expect Dr. Giustiniani will be informing you that we had a very good meeting yesterday and that arising from it proposals were made for collaboration between Montecatini and Dunlop on cis-polybutadiene.

It has been arranged that we exchange samples of cis-polybutadiene and that I am to send our samples to Montecatini for the attention of Dr. Ballabio in Milan.

I personally am very pleased about this, and am looking forward to the possibility of increased collaboration with Montecatini and, I hope, yourself in the future.

With regard to the scientific points raised in your letter, I have passed these on and we would like to reply to them later.

We shall be very pleased to have a copy of your manuscript on the infra-red analysis of polybutadienes, which we shall read with great interest.

With kind regards,

Yours sincerely,

F. A. Murphy

22 aprile 1959

V. Miretti

**Egr. Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
S.p.a. Montecatini**

rif. 494/pm

**C.p.s. Istituto Dinegani
S.p.a.
M.R.V.
S.M.D.**

**Ogg. Invio di campione di polibutadiene 1-4 cis alla
Dunlop**

Caro Ingegnere,

ricevo la sua lettera del 21 corrente diretta all'Istituto Dinegani, relativa all'invio di un campione di 10 lb. del nostro miglior polibutadiene 1,4 cis.

Preporrei che tale campione venga accuratamente depurato dal catalizzatore ed eventualmente trattato in modo che le tracce del catalizzatore vengano mascherate con altri composti di metalli di transizione, ad es. il titanio.

Cordiali saluti.

G. Mattei

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

AMMINISTRATORE DELEGATO

PROMEMORIA

ISTITUTO DI OTTO INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 22 APR. 1959 *
R 494

Data.

21 aprile 1959

G/m

per il Signor **ISTITUTO DONOGHAN**

D.G.

SEPS

BREV

→ PROF. MATTA
SEID

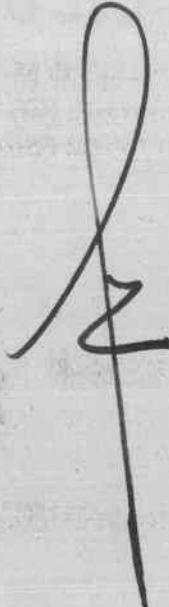
Con la DUNLOP sono rimaste d'accordo
di inviare un campione di 10 libbre (5 Kg.) del nostro migliore
poliuretano 1,4 c.t. Un campione analogo ci sarà inviato dalla
DUNLOP.

Per semplicità ho detto alla DUNLOP di
inviare il suo campione all'indirizzo del SEID, all'attenzione del-
l' Ing. Ballabio.

Il campione in partenza sarà indirizzato
alla Dunlop, all'attenzione del Signor Murphy.

Non appena l' Ing. Ballabio avrà ricevuto
il campione dalla Dunlop lo invierà, per il necessario esame, all'I-
stituto Donoghian che riferirà ampiamente.

Cordiali saluti.



Contellby
April 8th 1959

Dr. E. Murphy
Dunlop Rubber Co.Ltd.
Fort Dunlop
BIRMINGHAM 24

our ref. 402/pn
your ref. EAM/EMS/199

*F. C.
Aug. Giustiniani
Aug. D'Isola*

Dear Doctor Murphy,

coming back to Milan after some days absence I found your kind letter of March 26th which arrived just on March 31st.

As my secretary has already written it was not possible to me to come to London for the International Conference on Co-ordination Chemistry.

Ing. Giustiniani told me that ~~he shall~~ have the pleasure to meet you on April 14th.

I thank you very much for the report you sent me n. CR1866 of the spectroscopic Section of your Chemical Research Dpt., in which you compare the results of the infrared analysis you effected on different polymers with a high 1,4 cis polybutadiene content.

I shall send you in a short time copy of a manuscript on the infrared analysis of the polybutadienes which our spectroscopic section is preparing for the printing.

We think that the main cause of the divergences between our results and those of Philips is due to the fact that an adsorption band of the isotactic 1-2 monomeric units falls in the zone utilized to determine the integrated adsorption concerning the 1,4 cis.

A confirmation of the low title of 1,4 cis polybutadienes Philips is given by its low melting temperature (about -8°C) with respect of our best 1,4 cis polybutadienes which melt at about 0°C.

The considerable differences of the mechanical properties must be therefore attributed to a statistic

.//.

April 8th 1959

- 2 -

letter to Dr. Murphy - Dunlop Robber Co. - Birmingham

distribution in the polymeric chain of the monomeric units having different chemical or steric configuration.

I have the pleasure to inform you that the researches in the field of the 1,4 cis polybutadiene production in pilot plants are going on very well and therefore I am sure that a commercial production of 1,4 cis polybutadiene may be decided in Italy in a short time.

My kindest regard to you and Mrs. Murphy,

Sincerely yours,

G. Natta

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

"DUNLOPS. TELEX. BIRMINGHAM"

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION

TELEX 33/224

432

YOUR REF

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO

* 31 MAR 1959 *

R 402

OUR REF

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

EAM/EMS/199

26th March, 1959.

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci 32,
Milano,
Italy.

Dear Professor Natta,

We have recently been carrying out comparisons on infra red spectra of polybutadiene rubbers and I thought you might be interested to have the enclosed report, which summarises some of our findings.

You will note we have used the information published in your recent paper to the XVth Annual Technical Conference of the American Society of Plastics Engineers in January last.

Although we have not been able to arrive at the very high cis contents you have achieved, we are now in the region of 96% and find that even at this level the rubber is of considerable potential interest.

I was wondering whether you feel that it might now be possible for us to exchange samples for evaluation. I believe we are meeting Dr. Giustiniani on April 14th and perhaps this and other possible collaborations may be considered on that occasion.

I note that you are giving papers at the forthcoming International Conference on Co-ordination Chemistry between April 6th and 11th. A visit from you would be very welcome at the Research Centre, either before, during or after the conference.

With very kind regards to you and Mrs. Natta,

Yours sincerely,

E. Murphy

Minero

April 4, 1959

Mr. E. A. MURPHY
Dunlop Research Centre
Dunlop Rubber Co. Ltd.
Port Dunlop
BIRMINGHAM 24 - England

Dear Mr. Murphy,

With reference to your kind letter of March 26, 1959, I wish to inform you that Prof. Natta is, at present, out of Milan.

Moreover, due to unforeseen engagements, he cannot attend the International Conference on Coordination Chemistry in London. The two papers by Prof. Natta and co-workers will be presented one by Prof. Giorgio Massanti and one by Prof. Piero Pino.

Prof. Natta will reply to your letter as soon as he will be back in Milan.

With best regards,

Sincerely yours,

Dr. R. Luzzati (secretary)

Dunlop
December 24, 1958

1373/mb

Mr. E.A. Murphy
Dunlop Rubber Co.Ltd.,
Fort Dunlop
Hrdington
Birmingham, 24 (England)

Dear Mr. Murphy,

I was pleased to receive your kind letter of the 19th. inst.,

I knew that Mr. Giustiniani had recently written to Mr. Beharrel suggesting a meeting for the second half of February.

I am going to leave for a short period of vacation to Switzerland and I shall be back about at the half of next month. After that time, I will gladly meet you.

I learnt, to my pleasure, that you are progressing steadily both with cis-polybutadiene and olefin rubbers.

As for 1,4 cis polybutadiene, we were able to get some fundamental improvements, since we are in a position to obtain, directly by polymerization, not only the wanted molecular weights, but also a predetermined distribution of the same molecular weights.

Montecatini is presently being carried out in pilot plants both the production of copolymers and high purity 1,4 cis polybutadiene. I do hope that within the time Mr. Beharrel set aside for visiting Mr. Giustiniani, the situation will have sufficiently evolved and that meeting may be fruitful.

With renewed greetings and wishes which I beg you to convey to Mrs. Murphy, I remain,

Sincerely yours,

G. Natta

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

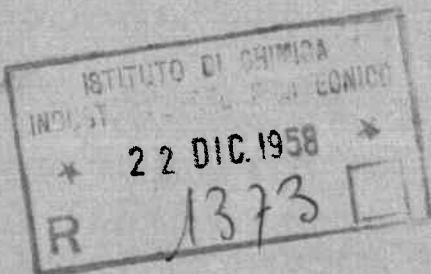
TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, TELEX, BIRMINGHAM"

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P. B.X.)
TELEX 33/224

EXTENSION NO. 432

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM, 24

19th December, 1958



EAM/RJH/1150

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32,
Milano,
Italy.

Dear Professor Natta,

Arising out of the discussion we had at our very pleasant meeting in July, I am wondering whether you feel that the time is now arriving when we could contemplate the closer collaboration we had envisaged for the future. We ourselves are progressing steadily both with cis-polybutadiene and olefin rubbers. We have also heard of your own progress and were interested to hear from Dr. Grace of the exhibit of olefin rubber tyres at the recent Chicago exhibition.

Mr. Beharrell has written to Dr. Giustiniani suggesting the possibility of another meeting in the near future, but I thought I would like to make a similar contact with you from our mutual research points of view.

With all best wishes to you and Mrs. Natta for Christmas,

Yours sincerely,

R. A. Murphy

"MONTECATINI"
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

AMMINISTRATORE DELEGATO

G/ra

Giulio Natta



Milano, 30 ottobre 1958

Caro Natta,

dopo il discorso con la Polymer non so se convenga dar seguito alla proposta di Murphy della quale Ella mi parla con la Sua del 21 u.s.

Andiamo avanti per ora nella collaborazione con la Pirelli e più in qua vedremo.

Cordiali saluti.

Preg.mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
MILANO

GN

Dunlop
21 Ottobre 1958

Rif.N.1115/r1

Egr. Ing. P. Giustiniani
Amministratore Delegato
Società Montecatini
S e d a

Caro Ingegnere,

ricevo una lettera da Mr. Murphy della Dunlop, di cui
Le invio copia.

L'ing. Crespi ha visitato il Laboratorio Dunlop di Birmingham,
ma a causa del breve tempo disponibile non ha potuto vedere che una
piccola parte. Gli hanno anche mostrato degli pneumatici fatti con i
copolimeri.

Nella lettera che Le acciendo, Mr. Murphy mi dice che la
Dunlop potrebbe fare delle prove di valutazione sui nostri campioni, ed
inoltre potrebbe mandarci in cambio dei campioni fatti da loro.

Nel caso che Lei ritenga che si debba dare un seguito alla
cosa, La prego di informarmi.

I migliori saluti.

G. Natta

All/

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

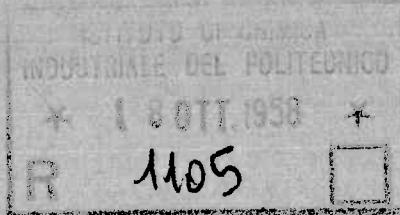
TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, TELEX, BIRMINGHAM"

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P. S.X.)
TELEX 33/224

EXTENSION NO. 432

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM. 24

15th October, 1958.



EAM/RJH/938

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32,
Milano
Italy.

Dear Professor Natta,

Thank you very much for your letter of 9th October received this morning. I am very sorry that we were not able to call upon you on our way to Greece, but all our plans were upset by a failure in the plane which delayed us for more than a day. However, I do hope that on some future occasion we shall both have the pleasure of meeting you in Italy.

We shall be very pleased to welcome Dr. Crespi at the Research Centre during his visit to Birmingham on October 17th. If he cares to get in touch with me we will make the necessary arrangements to meet him.

I am very glad to hear that your work on cis-polybutadiene and copolymers is progressing well. I think that during your last visit we did discuss the possibility of being able to carry out evaluation tests here on any samples you might care to let us have at this stage. We might be able to reciprocate with some samples from our laboratories.

Yours sincerely,

J. Murphy

October 9, 1958

Ref. No. 1073/mb

Mr. E. A. Murphy
Dunlop Rubber Co. Ltd.
Fort Dunlop
Erdington
Birmingham 24
(England)

Dear Mr. Murphy,

I expected to have the pleasure to seeing you on your way back from the trip you were going to make to Greece, as you told me last July in London.

Since I think you are now again in Birmingham, I wish to inform you hereby that a coworker of mine of the ~~Hellenic~~ Polytechnic, Dr. Giovanni Crespi, will have the opportunity to visit England next week.

He is expected to deliver a lecture at Leicester and Birmingham on the physical-technological properties of polypropylene. As he will deliver his lecture at Birmingham on october 17, he wishes he could meet you or some of your coworkers from Dunlop and visit eventually your Research Institute. Dr. Crespi carried out in my Laboratory many tests ~~about~~ the physical properties of 1,4 cis polybutadiene and C_2C_3 vulcanized copolymers.

Our works either on 1,4 cis polybutadiene at a content higher than 96%, or on copolymers, were getting on very well, also as far as it concerns the semplification of the process and the increase of the yield in the production of such polymers.

Please accept from Mrs. Natta and me the best regards that we wish you to convey also to Mrs. Murphy.

Yours sincerely,

(G. Natta)

Champoluc, XXXX September 7, 1958



E.A. Murphy
Dunlop Rubber Co.Ltd.
Fort Dunlop
Erdington
Birmingham 24

/mb

Dear Mr. Murphy,

Thank you so much for your kind letter of August 7.

I learnt, to my pleasure, of the possible forthcoming meeting between Ing. Giustiniani and Mr. Beharrel in order to discuss a collaboration between your Company and Montecatini in the new polymer fields.

The Montecatini Research Centre of Ferrara is developing the production of copolymers in pilot plants and remarkable improvements were also obtained in the Research Laboratories in both polibutadiene and copolymers fields.

Looking forward to meeting you in Milan, please present my best regards to Mrs. Murphy.

Yours sincerely,

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, TELEX, BIRMINGHAM"

TELEPHONE:
ERDINGTON 2121 (P. 8.X)
TELEX 35/224

EXTENSION NO. 432

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM, 24

7th August, 1958.

EAM/RJH/737

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32
Milano
Italy.

Dear Professor Natta,

Thank you very much for your nice letter of 29th July.
I am very pleased that you found your visit both to us and
the High Polymer Conference of interest, and I am looking
forward to the possibility of interesting mutual associations
for the future.

I heard from Mr. Beharrel that he had received a letter
from Dr. Giustiniani in which he hoped to have a meeting with
Mr. Beharrel in September to discuss possible ways of
collaboration between our two Companies in the new polymer
field.

May I send our kind regards to your charming wife.

Yours sincerely,

F. Murphy

September 5, 1958

Mr. E.A. Murphy
Dunlop Research Centre
Dunlop Rubber Co., Ltd.,
Fort Dunlop
Birmingham 24

/mb

Dunlop.

Dear Mr. Murphy,

This will acknowledge the good receipt of your kind letter of 15th August and of the enclosed cheque for £s 1.10.0 which you kindly sent to me.

You should not have troubled you for that.

I avail myself of this opportunity for sending you my best regards and I am looking forward to meeting you again very soon in Italy.

Sincerely yours,

G. Natta

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

"DUNLOPS, TELEX, BIRMINGHAM"

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (PBX.)

EXTENSION

TELEX 33/224

YOUR REF

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

15th August, 1958.

OUR REF

EAM/RJH/784

Professor G. Natta,
Istituto Chimica Industriale del
Polytechnico di Milano,
Milan
Italy.

Dear Professor Natta,

I have been asked by Mr. Silversides
to make a refund to you in connection
with your spare ticket for the
Conference Dinner, and I have pleasure
in enclosing herewith a cheque for
£1.10.0d. to cover this.

With kind regards,

Yours sincerely,

F. Murphy

Turati
July 29 1958

Egr. Sig.ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
Montecatini S.p.A.
Via Turati 18
M i l a n o . -

Caro Ingegnere,

poichè non volevo attendere oltre a ringraziare i signori della Dunlop della cortese accoglienza ricevuta, ho scritto a Mr. Murphy la lettera di cui Le unisco copia.

saluti.

Cordiali a

G. Natta

All/

Arabelle
July 29, 1958

Mr. E. A. Murphy
Dunlop Research Centre
Birmingham.-

Our ref.: 902/mb

Dear Mr. Murphy,

I came back on Friday afternoon to Milan after a very good flight across the Alps. I want, hereby, to thank you for all kindnesses you and other people from Dunlop Co. had for us during our staying at Stratford, Birmingham and Nottingham.

I am extremely pleased to have had the chance of visiting your Research Laboratory in Birmingham and I wish to thank you also for the two reports concerning the polybutadiene fractionation you so kindly gave to me.

I was very pleased to hear that also you are of opinion that the new rubbers obtained either from copolymers C₁ - C₂ or from pure 1,4 cis polybutadiene are highly promising.

As soon as I got to Milan, on Friday afternoon, I went and visited Dr. Giustiniani, who was leaving for Belgium and I informed him about our talks. He will come back from Belgium next Thursday and, most probably, is going to take his summer holidays soon afterwards. I hope he could write before leaving Milan to Dr. Beharrel: in any case, I want you to know that Dr. Giustiniani is very much inclined to examine the possibility of making an agreement with your Company and that he will be very glad to arrange a meeting with your Company, for instance, for the next September.

In this connexion, Dr. Giustiniani has now charged the Patent Dept. to examine thoroughly any possibility of manufacturing copolymers and of employing them for rubber production in England, taking into consideration the agreements previously made by Montecatini in that country.

./.
.

Letter addr. to Mr. E.A. Murphy - Birmingham - our ref. 902/mb

I hope to have the pleasure of meeting Mrs. Murphy and you on your way back from Greece and, in the meantime, do receive, dear Mr. Murphy, my best personal wishes.

Yours sincerely,

G. Matta

Cestello
G. Natta

July 29, 1958

Mr. E.W. Madge
Dunlop Research Centre
Birmingham

Dear Mr. Madge,

I returned to Milan after a very good journey rejoiced by a marvellous whether and I want to express to Mrs. Madge and you my gratitude for the courtesy you had for me during my staying in England.

With my best personal regards,

Yours very truly,
Prof. G. Natta

Stralcio dal "Chemical Trade Journal" del 4/7/58.

DUNLOP'S NEW LATEX ADHESIVES PLANT.

In their recently built factory in Birmingham, Dunlop's Compositions Division are now producing latex compounds and adhesives in new plant specially designed by their own chemical engineers. In this plant, large mixing and vulcanising tanks provide for mixing at low or high viscosities, vulcanising at a precisely controlled range of temperatures and de-aerating conditions.

M

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

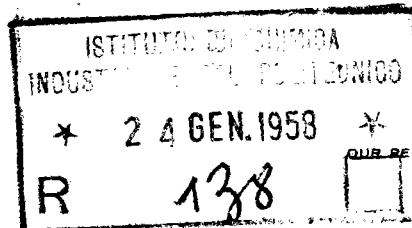
"DUNLOPS. TELEX. BIRMINGHAM"

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION

TELEX 33/224

YOUR REF



DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

21st January, 1958.

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32,
MILANO.

Dear Professor Natta,

Many thanks for your letter of January 17th, received today,
together with a letter for Mr. Corish.

I am very pleased that you will be able to visit us in
July and we will make definite arrangements a little nearer
the time.

With kindest regards,

Yours sincerely,

E. Murphy

*Eugenio
Dunlop*

January 17, 1958

Ref.n.59/

Mr. E.A. MURPHY
DUNLOP Rubber Co., Ltd.
Fort Dunlop
BIRMINGHAM, 24 (England)

Dear Mr. Murphy,

many thanks for your kind letter of January 10, 1958. I shall be very pleased to see you at Nottingham during the July Conference, and also to come to Birmingham to visit the Dunlop Research Centre.

As to the Mr. Corish's letter, I send you my answer; please transmit it to him.

Awaiting the pleasure to seeing you at Nottingham, I send you my kindest regards.

Yours sincerely,

G.Natta

Encl.

Mr. Murphy
DUNLOP RESEARCH CENTRE
BIRMINGHAM, 24

La ringrazio della Sua lettera del 10.1.58 e sarà lieto di incontrarla a Nottingham nel ~~ix~~ prossimo luglio e Le assicuro che molto volontieri verrà a far visita al Dunlop Research Centre a Birmingham.

Per quanto riguarda la lettera di Mr. Corisch, Le unisco la mia risposta che La prego di volergli trasmettere.

(Saluti)

All.

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

"DUNLOPS. TELEX, BIRMINGHAM"

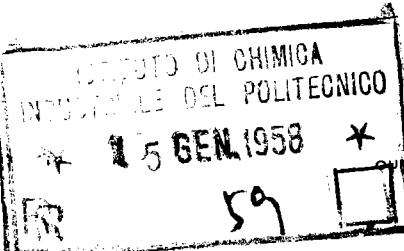
TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION

TELEX 33/224

YOUR REF

OUR REF



DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

EAM/P.18

10th January, 1958.

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32,
MILANO.

Dear Professor Natta,

Enclosed is a letter written by one of our chemists, Mr. Corish, who I think you met when you visited us here last year. He suggested that you might be interested in the point raised and might care to comment on it.

I am a member of the committee responsible for organising the International High Polymer Conference at Nottingham in July and I was very pleased to note that you will be attending and giving a paper. As you will be in England on that occasion we thought it would be nice if you would care to visit us at the Research Centre again, as we very much enjoyed our discussions with you on the previous occasion.

The dates of the conference are Monday July 21st to Thursday July 24th. I do not, of course, know what your plans are but Nottingham is only 40 miles away from Birmingham and we could arrange a car to bring you here, either during the conference period or sometime in the following week.

With kind regards,

Yours sincerely,

E.A. Murphy

Specie
January 17, 1958

Ref. No. 64/r1

Mr. P. J. Corish

Spectroscopy Section
DUNLOP RESEARCH CENTRE
Dunlop Rubber Co. Ltd.
Fort Dunlop
BIRMINGHAM 24 - England

Dear Mr. Corish,

I received your letter of January 10, and I thank you for having informed me about the spectrographic examinations you made on butadiene polymerisation in benzene.

I wish to inform you that our experiments carried out also in benzene, but without employing triphenyl aluminum, do not show the presence of phenyl groups in the polymer. Furthermore, several experiments on propylene polymerisation with aluminum triethyl in benzene, and in other ~~aromatic~~ solvents (in which a chain transfer is more easy than in benzene), never showed the presence of aromatic groups.

The presence of phenyl groups, you found sometimes in polybutadienes, may be attributed to several reasons, as the Titanium tetrachloride is a typical catalyst for Friedel-Crafts reaction, and a-s butadiene can polymerize also by cationic processes.

Therefore, using low ratios of alkyl-aluminum/titanium tetrachloride, and putting the butadiene before completing the reaction between Titanium tetrachloride and alkyl-aluminum, it is possible that a cationic polymerization occurs, according to Friedel-Crafts. The butadiene, (on the contrary of the case of olefins) polymerizes also very easily by radicalic processes, and it is known that, during the first preparation of catalyst, alkyl compounds of titanium are formed, that decompose with formation of free radicals. It is possible, also, that in a radicalic process, a chain transfer with the solvent may occur.

I should like, therefore, to know the polymerisation conditions in which you found the presence of phenyl groups in polybutadiene. You may also examine if such presence is limited to the case of polymers obtained using particular ratios of tetrachloride Titanium/metallorganic compounds, or to the case of particular conditions of putting the monomer into the catalytic system.

With best regards? I am,

Sincerely yours,
G. Natta

Mr. Corish

Ricevo la Sua lettera del 10 gennaio e La ringrazio di avermi comunicato le osservazioni spettrografiche fatte nella polimerizzazione del butadiene e del benzolo.

Desidero informarLa che le prove da noi eseguite pure in benzolo, ma senza ~~è~~ impiego di alluminio trifenile, non hanno indicato presenza di gruppi fenilici del polimero. Inoltre Numerose prove da noi fatte di polimerizzazione di propilene pure in benzolo non hanno mai lasciato rilevare ~~la~~ presenza di gruppi fenilici. La presenza di gruppi fenilici da Lei riscontrata qualche volta con butadiene può essere attribuita a diverse ragioni, poichè il tetracloruro di titanio è un tipico catalizzatore della Friedel-Crafts e poichè il butadiene può polimerizzare anche con processi cationici.

E' possibile che per bassi rapporti alluminio alchile-tetracloruro di titanio o per ~~la~~ introduzione del butadiene prima della completa reazione tra tetracloruro di titanio ed alluminio alchile possa aver luogo una polimerizzazione cationica di tipo Friedel-Crafts. Inoltre il butadiene polimerizza con grande facilità con processi radicalici ed è noto che nella prima preparazione del catalizzatore si formano dei composti di titanio alchilati che si decompongono con formazione di radicali liberi.

E' possibile che in un processo radicalicò possa aver luogo un trasferimento di catene con solvente.

Le sarei perciò grato se volesse comunicarmi le condizioni di polimerizzazione, nelle quali ha rilevato la presenza di gruppi fenilici nel polibutadiene, oppure se Lei volesse esaminare se tale presenza di gruppi fenilici è limitata al caso di polimeri ottenuti con particolari rapporti tra titanio tetracloruro e composti metallorganici o per particolari condizioni di introduzione del monomero nel sistema catalitico.

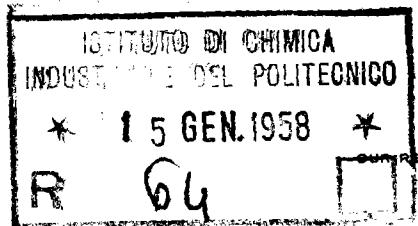
DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, PHONE, BIRMINGHAM"
TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)
EXTENSION 670

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP
BIRMINGHAM 24

YOUR REF



PJC.JK.3913

10th January 1958.

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32,
MILANO.

Dear Professor Natta,

I was very interested to read your note in the Journal of Polymer Science, October 1957, p.120, on "The Nature of Catalysts for Low Pressure Ethylene Polymerisation". It happens that we have recently done some work here which seems relevant to the matter you were considering, and I hope, therefore, that the following comments will be of interest to you.

You point out that terminal $-C_6H_5$ groups occur in "low pressure" polyethylene prepared from titanium compounds and organo-aluminium compounds, the latter containing phenyl groups; these $-CH_2-C_6H_5$ groups were characterised by I.R. absorptions at 14.36μ and 13.45μ . You then suggest that as organic groups initially bound to the aluminium appear as terminal groups in the polymer, in the complex containing Ti and Al the polymerisation must start at the Al-C bond. The relevant polymerisations were all carried out in benzene solution.

We have examined the I.R. spectra of polybutadienes prepared in our laboratories using transition metal compounds and organo-metallic compounds, neither of which contained phenyl groups, the polymerisation being carried out in benzene solution. In some cases, bands at 13.45μ and 14.36μ (as well as absorptions at ca. 6.67μ and ca. 6.25μ) indicated that terminal phenyl groups were present in the polymers, just as found by you for polyethylene. These phenyl groups were not present, however, in polymers when aliphatic solvents, e.g. heptane, were used for the polymerisations. This would suggest that the solvent takes part in the polymerisation, perhaps acting as a 'chain terminator', being activated by

the Friedel-Crafts type catalysts present.

The presence or absence of these phenyl groups depends upon the conditions of polymerisation and identical catalyst systems can give polymers with differing amounts of phenyl groups, dependent on the conditions. No hard-and-fast rule can be laid down yet for prediction of this effect.

Extending this argument to the case of 'low pressure' polyethylene, it seems to me well worthwhile to re-examine the polymerisations in an aliphatic solvent, e.g. heptane, to check whether, in fact, the phenyl groups come from the catalyst or from the solvent.

I hope that these comments will be helpful to you.

With kindest regards,

Yours sincerely,

P. J. Corish.

P. J. Corish
Spectroscopy Section

December 3, 1957

Ref.n.1949/el

Mr. E.A. MURPHY

Dunlop Research Centre
Dunlop Rubber Co., Ltd.

Fort Dunlop

BIRMINGHAM, 24 - England

*Dunlop
Futura*

Dear Mr. Murphy,

Please excuse my delay in answering your letter of November 15, due to the fact that I wanted before to speak with Mr. Giustiniani. As you know, he should like to get a possible mutual collaboration in the development of the new elastomers.

Mr. Giustiniani, however, told me, some days ago, that he is even waiting for clarifying some patent situations in England, and therefore, he will get again in touch with you as soon as these will be defined more precisely. I hope this will be get shortly.

I am pleased to learn that you are making progress in the field of elastomers researches. We too made last months further progress specially in obtaining high polymerization yields with ~~catalyst~~ catalyst consumption and lower polymerization costs.

With my kindest regards,

Sincerely yours,

Giulio Natta

Mr. MURPHY,

La prego scusarmi se rispondo soltanto adesso alla Sua lettera del 15 nov. Ho voluto parlare della cosa con l'Ing. Giustiniani, il quale considera sempre con molto interesse una possibile mutual collaboration in the development and manufacture of new olefin elastomers.

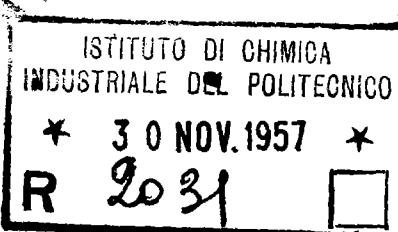
L'Ing. Giustiniani mi ha però fatto presente che è ancora in attesa di precisare alcune posizioni di carattere brevettuale per l'Inghilterra e che si riserva di riprendere contatto con Lei appena tali posizioni saranno precise, cosa che spero possa avvenire in breve tempo.

Sono lieto di apprendere che anche Voi avete fatto progressi nel campo di ricerche degli elastomeri nel quale noi pure abbiamo in questi ultimi mesi fatto notevoli progressi, soprattutto nel senso di ottenere elevate rese con bassi costi di polimerizzazione.

I migliori saluti.

"MONTECATINI"
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
AMMINISTRATORE DELEGATO

G/bg



Telegrammi GABBRO MILANO
Telefono 6333
Telefoni interurbani
chiedere GABBRO MILANO
SEDE MILANO
Via F.Turati, 18

Milano, 29 novembre 1957

Caro Natta,

devo ancora una risposta alla Sua
del 21 novembre con allegata lettera di Murphy.

Io sono d'avviso che ci convenga
attendere la lettera di Shell (che non è ancora arrivata) prima
di prendere qualsiasi altra posizione in Inghilterra.

Risponda quindi a Murphy che sia-
mo in attesa di precisare alcune posizioni di carattere brevet-
tuale e che ci riserviamo quindi di riprendere contatto con lui.

Cordiali saluti.

Egregio Signor
Prof. GIULIO NATTA
M I L A N O.

21 Novembre 1957

Rif. N. 1963/r1

Egr. Ing. P. Giustiniani
Amministratore Delegato
Società Montecatini
Milano - Via F. Turati 18

Caro Ingegnere,

Ricevo la lettera di cui Le allego copia,
da parte di Mr. Murphy della Dunlop di Birmingham. Le sarei
grato se Lei volesse gentilmente suggerirmi che cosa devo
rispondere.

Cordiali saluti.

G. Natta

All/

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

'DUNLOPS. TELEX. BIRMINGHAM'

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION

TELEX 33/224

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

YOUR REF

OUR REF EAM/P.932

1949
Mr J. A. Murphy

15th November, 1957.

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32,
Milano,
Italy.

Dear Professor Natta,

In view of the very interesting and pleasant meeting Mr. Beharrell and I had with you and your Montecatini colleagues in Milan last July, I am writing informally to enquire whether you know if there has been any progress in forming proposals for possible mutual collaboration in the development and manufacture of new olefin elastomers.

I believe that one of the points agreed upon was that Dr. Giustiniani would submit proposals for a development agreement in the autumn, which we would certainly be very pleased to consider.

We ourselves are making progress in this field of research which is of great interest to us.

With best regards,

Yours sincerely,

E. A. Murphy

Chiesto con lettera 1963
presso uff. Giustiniani —
Annotare ns posta —

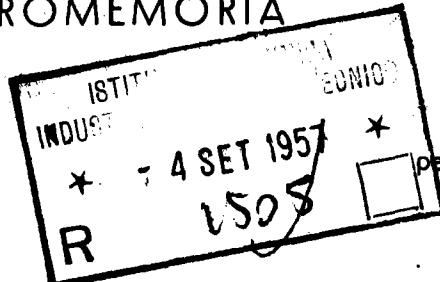
MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Brevetti e Documentazione Tecnica

RP/ma

PROMEMORIA



per il Signor

Prof. Giulio NATTA

Direttore Istituto Chimica Industriale
Politecnico di Milano

Oggetto: Trattative Dunlop -

Ci riferiamo alla nota dello "Inventions & Patents Dept." della Dunlop ricevuta alla fine dello scorso luglio, nella quale è esposta la situazione brevettuale relativa alla polimerizzazione di olefine e dieni, e della quale Le abbiamo trasmesso 3 fotocopie il 26/7/ u.s.

Ci sembra che il prospetto nella prima pagina della nota contenga dati giusti; nel rispondere faremo rilevare che il ns/brevetto italiano 537.425 (U.63) è compreso nel belga 538.782 (Gr. Bretagna 16362/55, U.59+U.63+Ut.76).

Potremo confermare che Montecatini-Ziegler hanno il brevetto più vecchio per quanto riguarda la copolimerizzazione di olefine fra loro, in quanto ciò è coperto, sia pure con scarsi esempi, nel brevetto base U.59+U.63+Ut.76. —

Per la copolimerizzazione di dieni con olefine potremo forse mettere in evidenza la esistenza di un esempio nel brevetto base, ed inoltre la esistenza del ns. U.73b (Belgio 546.150 - Gr. Bretagna 7622/56, con priorità italiana 18/3/55, che sembra non sia a conoscenza della Dunlop), per quanto non sia un bel brevetto.

Potremo inoltre segnalare il ns. U.96 (Belga 553.655, Gran Bretagna 38429/56, con priorità italiana 23/12/55) per un processo perfezionato per ottenere copolimeri delle olefine adatti per elastomeri.

Per quanto riguarda la concorrenza, le conclusioni della Dunlop sembrano più o meno giuste: il brevetto inglese della Du Pont 776.326, pubblicato per l'opposizione ma non ancora concesso, e che non abbiamo ancora visto, dovrebbe corrispondere sostanzialmente al brevetto italiano 549.909 che conosciamo.

Ovviamente non sarà il caso, in una risposta alla Dunlop, di prendere alcuna posizione per quanto riguarda le reali priorità dei vari processi.

Le saremo grati se vorrà esprimerci il Suo punto di vista.

Con i migliori saluti.

"BREVETTI E DOC. TECNICA"

12 Settembre 1957

Rif. N. 1505/rl

Egr. Ing. G. de Varda
Direzione Ufficio Brevetti
Società Montecatini
Se d e

Trattative Dunlop

Rispondo alla Vs. lettera del 3.9 (RP/ma) e sono pienamente d'accordo con le osservazioni da Voi fatte alla nota della Dunlop.

Per quanto riguarda i copolimeri delle diolefine il nostro brevetto U.63 non contiene che un esempio (propilene-isoprene, la miscela di parteza del quale contiene solo il 2% di oléfina) ma penso che esso limiti il valore del brevetto DuPont e Goodrich specialmente se emisaranno concesse delle claim generiche sui copolimeri. In tale caso i nostri brevetti successivi potrebbero risultare meno dipendenti da quelli della concorrenza.

Per quanto riguarda i copolimeri di olefine ritengo che i nostri primi brevetti uniti al Ut. 76 rappresentino una copertura sufficiente e consentano la valorizzazione del U.96, che rappresenta il procedimento di reale interesse pratico.

I migliori saluti.

G. Natta

1521
September 10, 1957

Prof. E. H. IMMERMUT

DUNLOP - Deutsche Dunlop Gummi Co.
HANAU AM MAIN - Germ. Occ.

Dear Mr. Immergut,

with reference to your letter of September 9, 1957, concerning the change of your travel plans, I wish to inform you that I have to come to Rome from September 15 to 22 to attend the Congress on coordination complexes, and, therefore, I cannot assure you if I shall be in Milan on September 23.

Prof. Danusso is at present in Prague to attend the International Symposium on Macromolecular Chemistry, will go next week to Wien and probably will be back to Milan on Monday, September 23.

I do hope to be able to see you during your visit in Milan, but in the case I am away, please address yourself directly to my Institute. My co-workers, Dr. Corradini and Dr. Mazzanti, who speak both English, will be glad to talk with you.

With my best personal regards.

Sincerely yours,

G. NATTA

DUNLOP
DEUTSCHE DUNLOP GUMMI COMPAGNIE A.G.
HANAU AM MAIN

6th September, 1957.
EHI/G

Prof. G. Natta
Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Piazza Leonardo da Vinci
32 - Milano
ITALY

RECEIVED
1957 SEP 10 1957
1521

Dear Professor Natta:

*Vabell
free time
dates.*
I have to change my travel plans and will be in Italy already a week earlier than I had written you from Birmingham so that I could visit you on Monday, September 23rd if that is convenient for you.

Unfortunately my wife cannot come to Italy and so I will not be able to show you our little daughter.

Looking forward to seeing you again
I am,

with best regards,

Yours sincerely,

E.H. Immergut

E.H. Immergut

September 4th, 1957

Rif.n.1486

Mr. E.H. IMMERGUT
Dunlop Rubber Co., Ltd.
Fort Dunlop
BIRMINGHAM, 24 (England)

Dear Mr. Immergut,

I have received your letter of August 27th,
from which I knowthat you are going to come to Italy. Rosita
and I should be very glad to see you, your Lady and Baby Immergut.

I do not know whether I am in Milan on 30.9,
but it is very likely that I am in Milan at least on 1.10.
Everyway Danusso will be glad to see you.

With best regards to you and Mrs. Immergut.

Yours sincerely,

Prof.G.Natta

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

DUNLOPS, TELEX, BIRMINGHAM'

TELEPHONE: Erdington 2121 (P.B.X.)

EXTENSION

TELEX 33/224

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

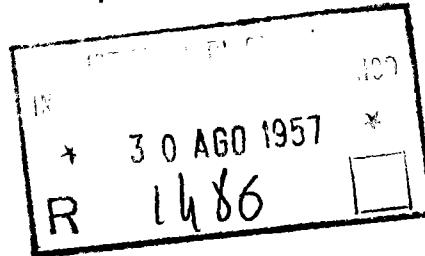
BIRMINGHAM 24

YOUR REF

OUR REF

27th August, 1957
EHI/HW

Prof. G. Natta
Insituto Di Chimica
Industriale Del Politecnico
Piazza Leonardo Da Vinci
32 - Milano
ITALY.



Dear Professor Natta,

I am now in Europe with my wife and our little daughter and I hope we will have the opportunity to visit you and Rosita in Milano. Since our baby is 9 weeks old only, I don't know yet whether my wife will be with me or will prefer to stay with her parents in Stockholm where she is right now. But in any case I hope to be in Milano from September 28th to September 30th and I could visit you at your laboratory on Monday, September 30th if you are in Milano at that time. If you are not there I will say hello to Danusso.

With best regards to you and Rosita

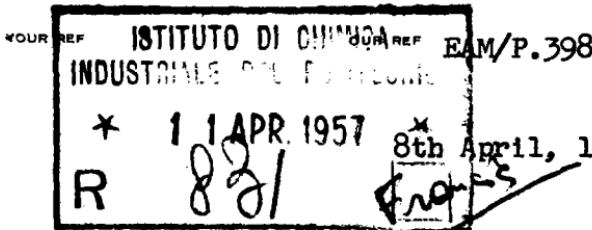
Yours sincerely,

E. H. Immergut

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, PHONE, BIRMINGHAM"
TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)
EXTENSION

DUNLOP RUBBER CO. LTD.
FORT DUNLOP
BIRMINGHAM 24



Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci,
32 - Milano,
Italy.

Dear Professor Natta,

Many thanks for your letter of April 4th.
I was very pleased to have the opportunity
of meeting you again at the Symposium in
London.

Mr. Beharrell is on a visit to North
America at the present time, as you may
have heard from his secretary, but no
doubt he will be writing to you on his
return with regard to a possible contact
with Montecatini.

With kind regards,

F. Murphy

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

Telegrams:
DUNLOP, TELEX, LONDON
Cables:
DUNLOP, LONDON
Telephone:
WHITEHORN 6700

ST. JAMES'S HOUSE
ST. JAMES'S STREET
LONDON, S.W.1

* 10 APR. 1957

8th April, 1957.

R

8/5

Dunlop

Frenchie

Professor Giulio Natta,
Istituto di Chimica Industriale del
Politecnico,
MILANO,
Italie,

Dear Sir,

In Mr. Beharrell's absence from the country I acknowledge receipt of your letter of the 4th April.

I know Mr. Beharrell will be very pleased to have your note and on his return at the end of the month I will take an early opportunity of showing it to him.

Yours sincerely,

Arch G. Hookin

Private Secretary to
Mr. G. E. Beharrell.

"MONTECATINI"
SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

AMMINISTRATORE DELEGATO

Telegrammi GABBRO MILANO
Telefono 6333
Telefoni interurbani
chiedere GABBRO MILANO
SEDE MILANO
Via F.Turati, 18

G/sb

Milano, 8 luglio 1957

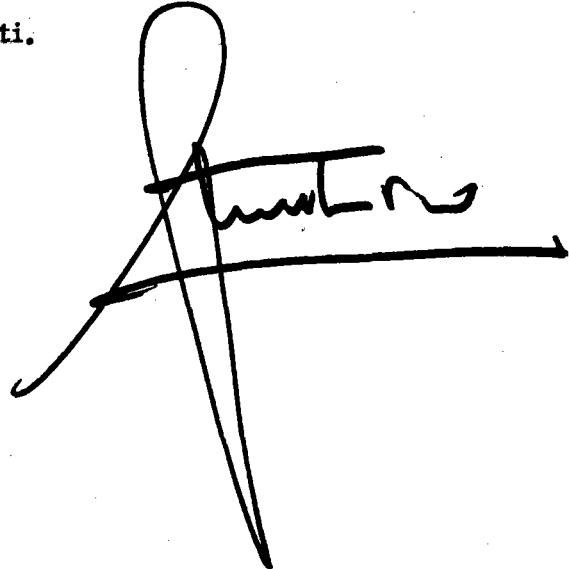
Caro Natta,

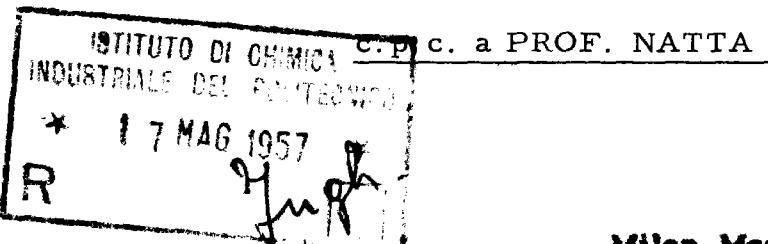
Le ricordo che venerdì 26 corrente alle ore 9 saranno qui i Sigg. Beharrel e Murphy della Dunlop.

Sarà opportuno che ci vediamo qualche giorno prima perchè, allo stato attuale delle cose, occorre riflettere molto prima di parlare con questi Signori.

Cordiali saluti.

Egregio Signor
Prof. GIULIO NATTA
CHAMPOLUC.





Milan, May 16, 1957

Dear Sir,

Upon returning to Milan I found your kind letter dated May 3, 1957.

I have read with great interest about the position you kindly outlined, concerning your Company as a consumer of natural and synthetic rubber in the United Kingdom and in other parts of the world.

I can easily realize how and why a so important Company, having a technical organization as Dunlop Co. has, is interested in the development of researches in the field of elastin polymerisation in general.

It is therefore with great pleasure that I take note of your proposal to meet each other as soon as possible in order to have an exchange of views about our programs and possibilities deriving from a cooperation between our two Companies.

Owing to the fact that I too shall be frequently away in June, I suggest you to meet each other during the week starting from July 1.

Since I would like Prof. Natta to participate in our meeting, I should be grateful to you if Mr. Murphy and you accepted to be our guests in Milan.

Awaiting your kind confirmation, I remain,

Yours sincerely,

Mr. G. E. Beharrel
Managing Director
Dunlop Rubber Co., Ltd.
London, S. W. 1.

Murphy L. date
1. July
1957

G. E. Beharrel

11 aprile 1957

Egr. Nig. Ing. P. Giustiniani
Amministratore Delegato
Soc. Montecatini
S e d e

N° 831 / *Franco*

Caro Ingegnere,

ricevo da Mr. Murphy della Dunlop una lettera di cui Le unisco copia.

Cordiali saluti

(G. Natta)

All. copia lettera
8/4/1957

April 4, 1957

M. 786

Mr.E.A.MURPHY, Director of Research
Dunlop Rubber Co.Ltd.
Research Center
Erdington - Birmingham - England

Dear Mr.Murphy,

I wish to thank you for your kindness during my short stay in London.

In my return to Milan, I informed Mr.Giustiniani, Managing Director of Montecatini Co. about the talk I had with Mr.Beharrell and you. I have just now written to Mr.Beharrell to inform him that Montecatini will be pleased to get contacted by your Company to discuss the possibility of licenses in the field of new synthetic rubbers.

I think that it will be possible to consider an eventual meeting of the people of your Company in Milan, only after the Milan Fair, that is after the end of April.

With best personal regards, I remain,

Sincerely yours,

Giulio Natta

1178X
April 4, 1957

Mr.G.E.BEHARRELL
Vice Chairman and Managing Director
Dunlop Rubber Co.
St.James's Street James's
L O N D O N - England

Dear Mr.Beharrell,

I enjoyed very much making your acquaintance, and I wish to thank you very deeply for all the kindnesses I received from the fine people of Dunlop Co. during my short stay in London.

I informed Mr.Giustiniani, Managing Director of Montecatini Co., about the talk had with you and Mr.Murphy in London. I wish to inform you that Montecatini Co.will be pleased to set contacted by you to discuss the possibility of licenses in the field of new synthetic rubbers.

Hoping to have soon the pleasure of meeting you again; I send you my best personal wishes.

Very sincerely yours,

Giulio Netta

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, PHONE, BIRMINGHAM"
TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)
EXTENSION 670

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP
BIRMINGHAM 24

YOUR REF



2nd April 1957.

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci,
32 - Milano,
Italy.

Dear Professor Natta,

I should like to thank you very much for sending me I.R. spectra of the structurally different polybutadienes which you have prepared. I received the spectra from Dr. Cooper and the one of cis-1,4-polybutadiene is especially interesting. Dr. Kraus, with whom I discussed the analysis of polybutadienes recently, uses the area under the cis-1,4 band at 13.6μ as a measure of cis-1,4 content and showed me similar spectra to yours.

Thanking you once again for your kindness.

Yours sincerely,

(Signature)
95.2% cis-1,4

P. J. Corish.

P. J. Corish

Mention
return to letter
Abey

~~S3X~~
~~Forward~~

March 6, 1957

Mr. E. A. Murphy, Director

Dunlop Research Centre
Dunlop Rubber Co. Ltd.

Fort Dunlop

BIRMINGHAM 24 - England

Dear Mr. Murphy,

I decided to partecipate to the International Synthetic Rubber Symposium, and I send you, enclosed here, the copy of a letter I have written to Mr. G. E. Beharrell, Chairman of the Symposium.

I would be very glad to give, during this Symposium, a short lecture on our researches in the field of new synthetic rubbers, but I am afraid it is too late to enclose my lecture in the Programme.

Looking forward to see you again in London, I send you my best regards.

Very sincerely yours,

Giulio NATTA

Encl /

~~EXPRESS~~

March 6, 1957

Mr. G. E. BEHARRELL, Chairman
International Synthetic Rubber
Symposium
c/o The Rubber & Plastics Age
Gaywood House
Great Peter Street
L O N D O N - S.W.1. (England)

Dear Mr. Beharrell,

I received the Programme of the International Synthetic Rubber Symposium to be held on 26th, 27th and 28th March 1957. This Programme is very interesting for me, and therefore I have decided to participate to the Symposium.

If it is not too late, I would like to present some results on the structure of the four pure stereoisomers of butadiene, and, eventually, on the properties of new saturated elastomers obtained from alpha-olefines.

Please let me know your decision about my eventual lecture as soon as possible.

With best regards.

Very sincerely yours,

Giulio NATTA

G. Natta
February 20, 1957

Mr. E.A. MURPHY
Director of Research
DUNLOP Rubber Co., Ltd.
Fort Dunlop
BIRMINGHAM, 24 (England)

Dear Mr. Murphy,

I wish to thank you very deeply for the very kind reception I received in Birmingham. I appreciated very much to visit your interesting and very equipped laboratories, and I keep a very pleasant remembrance from my visit in Birmingham.

Hoping to have soon an other occasion to meet you, I send you my best regards and thanks.

Sincerely yours,

(Giulio Natta)

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

"DUNLOPS, PHONE, BIRMINGHAM"

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

YOUR REF

OUR REF

EAM/P.198



25th February, 1957.

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 31,
Milano.
Italy.

Dear Professor Natta,

Thank you very much for your letter of February 20th.

We were very pleased that you were able to visit us and we much enjoyed the discussions with you.

I think when you were with us you said that you would like to have more information about the apparatus we are constructing to determine paramagnetic resonance. We should be pleased to assist in this if we could and perhaps a little later on one of your assistants might care to visit us and see the apparatus.

With kind regards,

Yours sincerely,

F. Murphy

Alexander Murphy

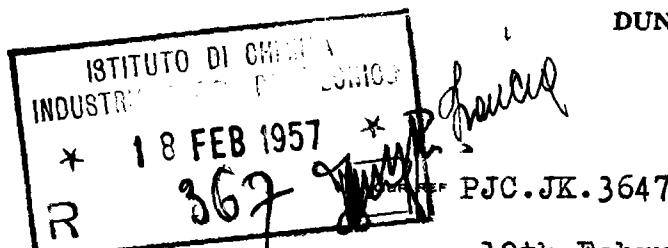
DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOPS, PHONE, BIRMINGHAM"
TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)
EXTENSION 670

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP
BIRMINGHAM 24

YOUR REF



12th February 1957.

Prof. G. Natta,
Instituto di Chimica Industriale des Politecnico,
MILANO,
Italy.

Dear Professor Natta,

With reference to our conversation of Thursday last, February 7th, I would be extremely grateful if you could supply me with further details of the infra-red spectra of some of your polymers.

The IR spectrum of pure (or almost pure) cis 1,4-polybutadiene would be of great interest as I am attempting to correlate the frequencies of the bands due to cis 1,4 addition with the environment of the cis 1,4 unit in polybutadienes.

IR spectra of isotactic, syndiotactic and atactic polymers together with the dichroisms obtained from polarised spectra, if available, would link up with work we have carried out here on differences in spectra due to rotational isomerism. I enclose reprints of papers published in the Chemical Society on this topic.

I hope that you had a pleasant trip home to Italy.
Thanking you in advance for your co-operation.

Mille grazie,

Yours sincerely,

P. J. Corish

P. J. Corish

Encl.

ITALCABLE

effiso e Numero - Provenienza - Numero Parole - Data - Ore - Indicazioni eventuali

40255 TAG01642 BIRMINGHAM 43 1 1115

PER LA RISPOSTA
TELEFONATE AL N. 88.38

T NATTA ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
PIAZZA LEONARDO DA VINCI 32 MILANO



TELEGRAMMA via Italcable via ItaloRadio

1957 FEB 1 14 53

Spazio riservato agli estremi di rideamento

825 GRO

R66

Dunlop



ITE VOTRE LETTRE DU 26 COURANT SEROUS TRES HEUREUX VOUS
ECEVOIR LE 7 FEBRIER A BIRMINGHAM STOP VOUS TROUVEREZ UN
MESSAGE AU GROSVENOR HOUSE LONDRES A VOTRE ARRIVEE -MURPHY +

23)
François

Dunlop

30 Janvier 1957

EXPRES

Mr. M.E. VALTIER

2, rue Etienne Marey

P A R I S, 20ème.

Cher Monsieur,

je fais suite à ma lettre du 26 courant pour vous informer qu'étant donné le peu de temps à ma disposition en Angleterre j'ai décidé de renoncer à la visite des laboratoires I.C.I. pour visiter seulement ceux Dunlop dans la journée du jeudi 7 février. Je me limiterai à rencontrer les MM. de la Soc. I.C.I. à Londres dans la soirée du jeudi.

Je pourrais donc venir tôt dans la matinée à Birmingham et rester jusqu'aux premières heures de l'après-midi pour m'entretenir avec les MM. della Soc. Dunlop, et je repartirai pour Londres dans l'après-midi.

Je vous prie de bien vouloir me communiquer si ce programme est à votre gré, en tenant compte que je partirai en avion le dimanche 3 février et que mon adresse sera la suivante :

"Grosvenor House", Park Lane, London W.1.

cher Dans l'espérance de très bientôt vous rencontrer, je vous adresse, "Monsieur, mes salutations les meilleures.

(Prof.G.Matta)

SOCIÉTÉ ANONYME
DES PNEUMATIQUES

DUNLOP

AU CAPITAL DE
3.780.000.000 DE FR.

SIÈGE SOCIAL :
64, RUE DE LISBONNE

A
PARIS (8^e)

USINES A
MONTLUCON (Allier)
LE BOURGET (Seine)
MANTES - LA - JOLIE
(5.-4.-0.)

TÉLÉPHONE :
DE PARIS
CAR. 52-70
23 LIGNES

DE PROVINCE
WAG. 73-10
ET LA SUITE

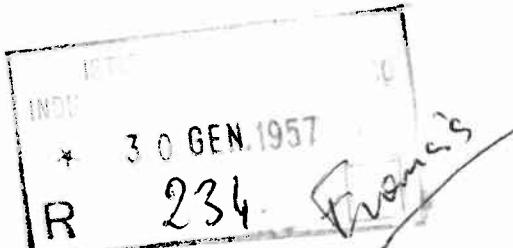
ADR. TÉLEGR.
PNEUMATIC 37
PARIS

REG. DU COM.
SEINE 54 B 1684

C. C. POSTAUX
PARIS N° 140-91

RAPPELER DANS LA RÉPONSE

EV/EV/VF-I56



PARIS, le 29 Janvier 1957

Professor G. NATTA
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico
32, Piazza Leonardo da Vinci
MILANO - Italia -

PAR AVION
Monsieur le Professeur ,

C'est avec grand plaisir que je viens de prendre connaissance de votre aimable lettre du 26 Janvier courant , et je vous remercie vivement d'avoir bien voulu , en dépit du programme déjà très chargé de votre prochaine visite en Angleterre , accepter de vous rendre à notre Centre de Recherches de Birmingham .

J'ai transmis votre lettre à Mr MADGE , Directeur Adjoint de ce Centre , en le priant de bien vouloir prendre les dispositions nécessaires pour votre visite .

Selon toute vraisemblance , je pense qu'une de nos voitures , vous conduira directement des laboratoires des I.C.I. , à notre Centre de Recherches , à l'heure qui vous conviendra le mieux .

Si votre horaire le permet , nous nous arrangerons pour que vous arriviez au Centre assez tôt , pour déjeuner avec Mr MURPHY , et ses principaux collaborateurs .

Autant que je m'en souvienne , il faut près de trois heures , pour se rendre en voiture de Birmingham à l'aéroport de Londres , ce qui vous obligera , si vous partez le 8 Février au matin , de quitter l'hôtel , avant 7 heures .

Je pense qu'il serait peut-être préférable pour vous de passer la nuit à Londres , où nous pourrons si vous le désirez , vous retenir une chambre , pour la nuit du 7 Février . Dans ce cas , il vous sera possible de quitter Birmingham , dans la soirée , par un train direct .

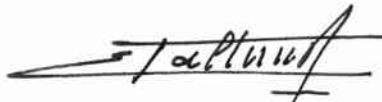
J'espère être en mesure de vous faire parvenir , avant la fin de cette semaine , la réponse de Mr MADGE , et de vous préciser les dispositions que nous aurons prises , pour votre visite à Birmingham .

Vous serait-il possible de me faire connaître le nom de l'hôtel où vous logerez , au cours de votre séjour à

Manchester , afin que le cas échéant , Mr MURPHY puisse vous joindre par téléphone , dans la soirée du Mercredi 6 Février ?

Vous en remerciant par avance , et dans l'attente du plaisir de vous lire ,

Je vous prie de croire , Monsieur le Professeur , à l'assurance de mes sentiments les meilleurs



E. Valtier

Centre de Recherches DUNLOP

TÉLÉPHONE

de Paris :
CARNOT 52.70 et la suite

de Province :
WAGRAM 73.10

Adresse Télégraph. :
PNEUMATIC 37 PARIS

CODES | BENTLEY'S CODE
LOMBARD

STÉ ANONYME DES PNEUMATIQUES'

DUNLOP

CAPITAL 3.780.000.000 DE FRANCS
64, RUE DE LISBONNE - PARIS-8°

USINES A MONTLUÇON
(ALLIER)

LE BOURGET (SEINE)
MANTES-LA-JOLIE
(S-O.)

COMPTÉ CHÈQUES POSTAUX
PARIS N° 140-91
REG. COM. SEINE 54 B 1684

TOUTE LA CORRESPONDANCE DOIT
ÊTRE ADRESSÉE À LA SOCIÉTÉ
SANS DESIGNATION DE PERSONNE

RAPPELER DANS LA RÉPONSE

EV/EV
VF-152

PARIS, LE 20 Janvier 1957

Professor G. NATTA
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico
32, Piazza Leonardo da Vinci
MILANO -Italia-

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO

* 24 GEN. 1957 *

R 175 Francis

Monsieur le Professeur ,

Renouvelant l'invitation qu'il vous a faite , au cours de l'entretien qu'il a eu avec vous à Milan , au mois de Novembre dernier , Mr MURPHY , Directeur de notre Centre de Recherches (Birmingham) , m'a chargé de vous demander s'il vous serait éventuellement possible , au cours de votre passage en Angleterre , de venir à Birmingham .

Mr MURPHY serait en effet très heureux d'avoir le plaisir de vous rencontrer à nouveau , et de vous faire visiter nos laboratoires de recherches , et leurs diverses installations annexes .

Je crois savoir que vous envisagez de vous rendre en Angleterre au début de Février , et que vous avez prévu de donner une conférence à Manchester , le 6 Février prochain .

J'ai pensé qu'il vous serait peut-être possible de passer par Birmingham , en vous rendant de Londres à Manchester , ou vis-versa .

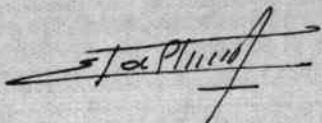
Dans l'affirmative , nous prendrions toutes dispositions nécessaires , pour vous éviter toute perte de temps , et une de nos voitures pourra éventuellement être mise à votre disposition , pour vous conduire directement soit à Londres , soit à Manchester , suivant le cas .

Je m'excuse vivement de vous transmettre cette invitation si tardivement , mais l'annonce de votre visite en Angleterre , vient seulement de nous être transmise .

Espérant qu'il vous sera possible , sans inconvenient pour le programme que vous vous êtes déjà fixé pour ce voyage , de nous rendre visite , et dans l'attente du plaisir de vous revoir ,

;... / ...

Je vous prie de croire , Monsieur le Professeur , à l'assurance de mes sentiments les meilleurs .



E. Valtier

P.S. Je vous serais très obligé de bien vouloir adresser votre réponse , directement à l'adresse suivante :

M.E. Valtier , 2, rue Etienne Marey , Paris 20^e

Vous pouvez si vous le désirez me répondre en Italien .

le 26 Janvier 1957

Mr. M. E. VALTIER
2, rue Etienne Marey
P A R I S 20ème (France)

Cher Monsieur,

Je viens de recevoir votre lettre du 20 Janvier et je m'empresse de vous remercier pour votre aimable invitation. Ce serait avec grand plaisir que je profiterais de ma venue en Angleterre pour visiter vos laboratoires de recherches à Birmingham; malheureusement j'ai très peu de temps disponible car j'ai reçu des autres invitations auparavant et j'ai déjà fixé mon retour pour le 8 Février de Londre, avec l'avion qui part le matin vers 10 heures, pour Genève.

En venant à Birmingham je ne peut éviter de visiter aussi la Imperial Chemical Industries qui m'avait invitée auparavant. Je pourrais dédier la matinée du 7 Février à la I.C.I. et l'après-midi à vous à Birmingham, si cela est possible en partant le matin de bonne heure de Manchester.

Pour le retour, je vous prie de me faire savoir s'il est convenable de partir le matin du 8 Février en voiture de Birmingham pour rejoindre directement l'aéroport de Londre, ou s'il est préférable de passer la nuit à Londre.

Dans l'attente de vous lire, je vous prie de croire, Monsieur, à l'assurance de mes sentiments les meilleurs.

Giulio Natta

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

M I L A N O

SETTORE PROGETTI E STUDI

MILANO
VIA F. TURATI, 18

12 Ott. 1956.

Preg.mo Signore
Prof. Giulio Natta
Istituto di Chimica Industriale
Politecnico di
Milano.

Egregio Professore,

Le mando copia di lettera di
Mr. E. A. Murphy, Director of Research della
Dunlop Rubber Co. Ltd. inglese.

Pare che questo Signore e altri intendano essere
da noi il 26 Ottobre pomeriggio.

Cordialmente :

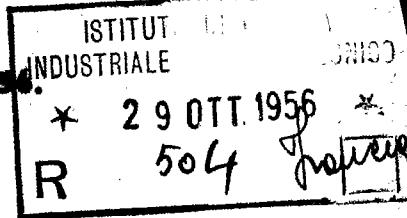
All.
Or/sl.

L. Minci

MONTECATINI
Settore Progetti e Studi

Preg. mi Signori
Ing. Giustiniani,
Prof. Natta,
Ing. De Varda.

Sede, 26 Ottobre 1956.



Mr. E. A. Murphy, Director of Research della Dunlop Rubber Co. Ltd., mi ha chiesto, così in generale, se noi eravamo disposti a considerare la cessione a Dunlop dei risultati delle nostre ricerche nel campo degli elastomeri.

Ho risposto che si tratta di un campo molto vasto e vario, nel quale vi sono diversi argomenti che devono essere trattati separatamente. Una volta che noi avessimo riconosciuto di avere degli sviluppi suscettibili di essere ceduti a Dunlop, e tenute conto anche delle nostre relazioni in Inghilterra, noi saremo lieti di considerare un rapporto con Dunlop.

Or/sl.

V. U. /

TÉLÉPHONE

de Paris :
CARNOT 52.70 et la suite
de Province :
WAGRAM 73.10
Adresse Télégraph. :
PNEUMATIC 37 PARIS
CODES | BENTLEY'S CODE
LOMBARD

STÉ ANONYME DES PNEUMATIQUES

DUNLOP

CAPITAL 2.780.000.000 DE FRANCS
64, RUE DE LISBONNE - PARIS-8°

USINES A MONTLUÇON
(ALLIER)

LE BOURGET (SEINE)

MANTES-GASSICOURT
(S.-O.)

COMPTE CHÈQUES POSTAUX

PARIS N° 140-91

REG. COM. SEINE n° 32.541.848.86

RÉP. R.R.D. SEINE 9063 C. A.O.

TOUTE LA CORRESPONDANCE DOIT
ÊTRE ADRESSÉE A LA SOCIÉTÉ
SANS DÉSIGNATION DE PERSONNE

RAPPELER DANS LA RÉPONSE

EV/EV/VF-130

PARIS, LE 19 Octobre 1956

Palace

66 4932
63 9749

Professor G. MATTA
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico
32, Piazza Leonardo da Vinci
MILANO (Italia)

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO

* 23 OTT. 1956 *

R H39

Monsieur le Professeur ,

J'ai bien reçu votre aimable lettre du 8 Octobre courant , et vous en remercie vivement .

En dépit de nos efforts , il ne nous sera pas possible d'être à Milan avant le 26 Octobre prochain . Nous pensons arriver à l'aérodrome de Milan vers 10 heures , et nous repartirons vraisemblablement le 27 Octobre , dans la soirée .

Nous regrettons vivement , que du fait d'engagements antérieurs , il ne nous soit pas possible d'avancer de quelques jours , la date de notre passage à Milan , toutefois nous serions très heureux de pouvoir vous rencontrer , si vous êtes encore à Milan le 26 Octobre .

Je vous remercie d'avoir bien voulu nous faire réserver trois chambres au Palace Hotel . Puis-je me permettre de vous demander , si vous ne l'avez déjà fait , de bien vouloir préciser à la Direction de cet hôtel , la date exacte de notre arrivée (26 Octobre)

~~Téléphone~~ Vous en remerciant par avance , et dans l'espoir de vous rencontrer très prochainement ,

je vous prie de croire , Monsieur le Professeur , à l'assurance de mes sentiments les meilleurs .

E. Valtier

Centre de Recherches DUNLOP

405
18 Ottobre 1956

Frueile

Egr. Sig. E. VALTIER
c/o Miss I.A. Doig
" Dunlop Research Centre "
Fort Dunlop
BIRMINGHAM, 24 - England

Egregio Dottor Valtier,

con riferimento alla Sua lettera del 5.10 ed alla mia dell'8 corr., Le comunico che sono riuscito a spostare la mia partenza al 28 ottobre e ritengo quindi di poterLa incontrare nel periodo in cui Lei sarà a Milano, cioè il 26 e 27 c.m.

Desidererei però sapere se la prenotazione già fatta delle 3 camere riservate all'Hotel Palace debba essere confermata per il 25 ottobre.

In attesa di una Sua conferma al riguardo, Le invio i migliori saluti.

(Prof. Giulio Natta)

296 Isencia

8 Ottobre 1956

Egr. Sig. E. Valtier
c/o Miss I. A. Doig
Dunlop Research Centre
Fort Dunlop
BIRMINGHAM 24 - England

Egregio Dottor Valtier,

Come ~~le~~ ho già comunicato nelle mie precedenti lettere, non posso oggi confermarLe in modo definitivo se il giorno 26 Ottobre potrò incontrarmi con i Sigg. Murphy e Cooper, a causa di altri precedenti impegni e del fatto che dovrò lasciare Milano per un periodo dal 26-27 Ottobre al 6 di Novembre. Prevedo di essere a Milano fino al 25 Ottobre, oppure ~~dal~~ 5 al 15 Novembre.

Sono molto spiacente di non poterLe assicurare di essere a Milano durante la Vostra preannunciata visita, ma penso che qualche persona della Montecatini possa rispondere alle questioni che Vi interessano ed eventualmente accompagnarVi a visitare il mio Istituto anche in mia assenza, se la cosa vi può interessare.

Ho fatto prenotare dalla mia segreteria tre camere al Palace Hotel per il 24 Ottobre. Nel caso che tale data non vada bene, Vi prego di informarmi in modo che possa spostare la prenotazione.

I migliori saluti.

(Prof. G. Natta)



June 13, 1958

Ref.n.634/el

Mr. E.A. MURPHY

Dunlop Rubber Co., Ltd.
Fort Dunlop - Erdington
BIRMINGHAM, 24 - England

Dear Mr. Murphy,

many thanks for your very kind letter of May 23, 1958. According to your proposal, we plan to arrive in Birmingham on the evening of July 17, and stay with you on July 18 and 19, and then leave Birmingham to Nottingham on July 20.

I wish to thank you for your very appreciate invitation to the theatre party to the Shakespeare Memorial Theatre at Stratford : my wife will enjoy very much this opportunity.

We would appreciate your assistance in securing a hotel reservation for the nights of the 17th, 18th and 19th. Please let me know the Hotel.

Awaiting the pleasure to meet you soon, I send you my best regards.

Sincerely yours,

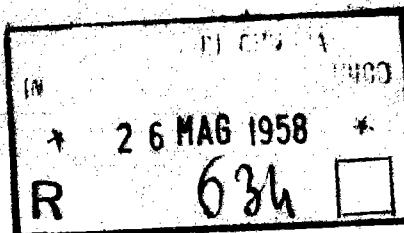
G.Natta

DUNLOP RUBBER CO., LTD.

TELEGRAPHIC ADDRESS:
"DUNLOP, TELEX, BIRMINGHAM"

TELEPHONE:
ERDINGTON 2111 (P.B.S.)
TELEX 35/224

EXTENSION NO. 432



EAM/RJH/500

FORT DUNLOP
ERDINGTON
BIRMINGHAM, 24

23rd May, 1958.

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico,
Piazza Leonardo da Vinci, 32,
Milano,
Italy.

Dear Professor Natta,

Thank you very much for your letter of May 20th. I am very glad that you will be able to spend some little time with us in July, and have noted the dates that you suggest. If possible, the first two dates would be more convenient to us, namely July 18-19.

As it happens we have a theatre party to the Shakespeare Memorial Theatre at Stratford upon Avon for an afternoon performance of "Pericles" on July 19th and we were wondering if you and your wife would care to join us.

Perhaps you would let us know about this and we will arrange to book hotel accommodation for you.

Yours sincerely,

E A Murphy

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:
DUNLOPS. TELEX, BIRMINGHAM
TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)
EXTENSION
TELEX 33/224 513

YOUR REF

OUR REF EV/LB.

DUNLOP RUBBER CO. LTD.
FORT DUNLOP
BIRMINGHAM 24

5th October, 1956.

Professor G. Natta,
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico
32, Piazza Leonardo da Vinci
Milano (Italia)



Dear Professor Natta,

I am at present in Birmingham, for a few days, and I have just had a talk with Mr. Murphy about our visit to Italy.

Mr. Murphy has confirmed his intention to go to Milan on October 26th and 27th, when he hopes to have the pleasure of meeting you.

He would also very much like to contact Dr. Orsoni and Dr. Paesano, from the Montecatini Co., to discuss with them various questions, including patents relating to preparation of new olefines and diolefines stereoisomeric polymers.

Attached is a copy of the letter Mr. Murphy sent to Dr. Paesano.

Could you please confirm as soon as possible, if you will be in Milan at this time, and if you will be able to see us then. We expect to arrive at Milano Airport at 13.00 hours.

You can send your cable, or letter, directly to this address.

M. E. Valtier,
c.c. Miss I. A. Doig,
Dunlop Research Centre,
Fort Dunlop,
Birmingham.24. (England).

Sincerely yours,

E. Valtier.

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:

"DUNLOPS, PHONE, BIRMINGHAM"

TELEPHONE: ERDINGTON 2121 (P.B.X.)

EXTENSION

DUNLOP RUBBER CO. LTD.

FORT DUNLOP

BIRMINGHAM 24

YOUR REF

OUR REF

EAN/P.742

4th October, 1956.

Mr. Pasano,
Co-ordinating Technical Developments,
Società Montecatini,
via F. Farati,
18. Milan,
Italy.

Dear Dr. Pasano,

You may have heard via Professor Matta from M. Veltier of our French Dunlop organisation that Dr. Cooper and I will be in Europe during the week commencing October 21st. During that time we should very much like to meet Professor Matta, Dr. Orseni and yourself to discuss research and developments matters of possible mutual interest to our two companies.

The date of October 26th has already been mentioned in correspondence with Professor Matta and I am writing to know whether it would be convenient to meet you during the afternoon of that day. If this can be arranged will you be good enough to reserve three rooms for us in Milan for the night of October 26th.

Yours faithfully,
For DUNLOP RUBBER CO. LTD.

b. a. murphy

Director of Research.

DUNLOP RESEARCH CENTRE

TELEGRAPHIC ADDRESS:
DUNLOP, PHONE, BIRMINGHAM
TELEPHONE: EBDINGTON 2121 (P.8.X)
EXTENSION:

DUNLOP RUBBER CO. LTD.
FORT DUNLOP
BIRMINGHAM 24

YOUR REF.

OUR REF.

EAP/P.742

4th October, 1956.

Dr. Paesano,
Co-ordinating Technical Developments,
Società Montecatini,
via P. Purati,
18. Milano,
Italy.

Dear Dr. Paesano,

You may have heard via Professor Matta from M. Valtier of our French Dunlop organisation that Dr. Cooper and I will be in Europe during the week commencing October 21st. During that time we should very much like to meet Professor Matta, Dr. Orsoni and yourself to discuss research and developments matters of possible mutual interest to our two companies.

The date of October 26th has already been mentioned in correspondence with Professor Matta and I am writing to know whether it would be convenient to meet you during the afternoon of that day. If this can be arranged will you be good enough to reserve three rooms for us in Milan for the night of October 26th.

Yours faithfully,
For DUNLOP RUBBER CO. LTD.

John Murphy

TÉLÉPHONE

de Paris :
CARNOT 52.70 et la suite
de Province :
WAGRAM 73.10
Adresse Télégraph. :
PNEUMATIC 37 PARIS
CODES | BENTLEY'S CODE
LOMBARD

STÉ ANONYME DES PNEUMATIQUES'

DUNLOP

CAPITAL 3.780.000.000 DE FRANCS
64, RUE DE LISBONNE - PARIS-8°

USINES A MONTLUÇON
(ALLIER)

LE BOURGET (SEINE)

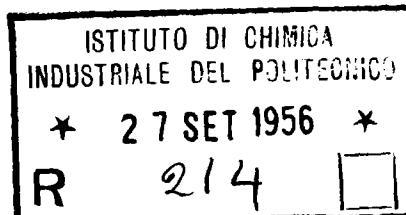
MANTES-LA-JOLIE
(S.-O.)

COMPTÉ CHÈQUES POSTAUX
PARIS N° 140-91
REG. COM. SEINE 54 B 1684

TOUTE LA CORRESPONDANCE DOIT
ETRE ADRESSÉE À LA SOCIÉTÉ
SANS DÉSIGNATION DE PERSONNE

RAPPELER DANS LA RÉPONSE

EV/EV/VF-122



PARIS, LE 24 Septembre 1956

Monsieur le Professeur G. NATTA
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico
32, Piazza Leonardo da Vinci
MILANO (Italia)

Monsieur le Professeur ,

J'ai bien reçu votre aimable lettre
du 17 courant , et vous en remercie vivement .

Je comprends parfaitement qu'il vous soit difficile de
pouvoir , un mois à l'avance , nous confirmer s'il vous sera
possible d'être à Milan , le 26 Octobre prochain , et je m'excuse
vivement de ne pouvoir de mon côté , vous proposer
actuellement d'autres dates pour cette rencontre , sinon le
27 ou 28 Octobre .

Je pense qu'il vous sera possible , dans quelques jours ,
de me préciser ce point , et de me confirmer s'il nous sera
possible de nous rendre à l'Institut Polytechnique de Milan .

Dans l'affirmative , puis-je vous demander de bien vouloir faire réservoir , par votre Secrétariat , trois chambres
(chambres pour une personne) , dans l'hôtel de votre choix
pour la nuit précédant notre visite à vos laboratoires .

Jé serais de mon côté très heureux de pouvoir vous rencontrer , au cours de votre prochain passage à Paris , et éventuellement de vous mettre en relation avec les représentants de notre Société qui assisteront au Congrès de Chimie Industrielle .

Dans le cas où notre visite à Milan s'avérait impossible je ferais tout mon possible pour que Mr Murphy et le Dr Cooper puissent vous rencontrer à Paris , si toutefois ils ne sont pas en déplacement à cette époque .

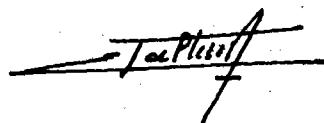
Il va de soi , que si vous avez prochainement l'occasion

... / ...

de vous rendre en Grande Bretagne , c'est avec grand plaisir que nous vous recevrons à notre Centre de Recherches de Birmingham .

Dans l'attente du plaisir de vous lire prochainement ,

Je vous prie de croire , Monsieur le Professeur , à l'assurance de mes sentiments les meilleurs .



E. Valtier

Centre de Recherches DUNLOP

TÉLÉPHONE

de Paris :
CARNOT 52.70 et la suite

de Province :
WAGRAM 73.10

Adresse Télégraph. :
PNEUMATIC 37 PARIS

CODES | BENTLEY'S CODE
LOMBARD

STÉ ANONYME DES PNEUMATIQUES

DUNLOP

CAPITAL 3.780.000.000 DE FRANCS

64 RUE DE LISBONNE - PARIS-8

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO

* 12 SET 1956 *

R 98

USINES A MONTLUÇON

(ALLIER)

LE BOURGET (SEINE)

MANTES-LA-JOLIE
(S.-O.)

COMPTÉ CHÈQUES POSTAUX
PARIS N° 140-91

REG. COM. SEINE 54 B 1684

TOUTE LA CORRESPONDANCE DOIT
ETRE ADRESSEE A LA SOCIETE
SANS DESIGNATION DE PERSONNE

RAPPeler DANS LA RÉPONSE

EV/EV/VF-II6

PARIS, LE 8 Septembre 1956

Monsieur le Professeur G. NATTA
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico
32, Piazza Leonardo da Vinci
MILANO (Italia)

Monsieur Le Professeur ,

J'ai l'avantage de vous accuser
réception de votre aimable lettre du 1^e Août dernier , et
je m'excuse vivement de n'avoir pu , du fait de la fermeture
annuelle de nos bureaux pendant le mois d'Août , vous répondre
plus rapidement .

Je vous remercie d'avoir répondu favorablement à
ma demande , et de bien vouloir accepter de recevoir Messieurs
MURPHY et COOPER , au cours de leur prochain passage en
Italie .

Je viens de transmettre votre lettre à Monsieur
MURPHY , en lui demandant de bien vouloir me préciser les
principaux problèmes qu'il souhaiterait discuter avec vous .

Je crois savoir que d'une façon générale , il serait
très heureux de pouvoir procéder , avec vous , à un échange
de vues sur l'importante question de la préparation des polymères ,
à l'aide de catalyseurs à surface active , et en particulier
des polyoléfines et polydioléfines à haut degré de cristallinité .

En ce qui concerne les brevets protégeant la préparation de ces derniers polymères , je ne connais pas quelles sont exactement les intentions de Monsieur MURPHY , mais je pense qu'il serait éventuellement très intéressé d'avoir une discussion avec vous et le Docteur B. ORSANI sur ce sujet .

J'espère être prochainement en mesure de vous répondre d'une façon plus précise sur ces divers points .

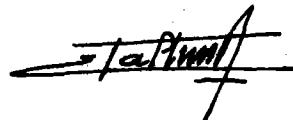
... / ...

De mon côté , je vous serais très obligé de bien vouloir dès que cela vous sera possible , me faire savoir si le Vendredi 26 Octobre prochain , date proposée pour la visite de Monsieur MURPHY vous convient . Il se confirme pour notre part , que cette date serait la plus pratique , puisqu'il nous sera possible d'arriver à Milan , la veille au soir .

Toutefois si cette date ne vous convenait pas , vous serait-il possible d'envisager cette visite pour le Samedi 27 , ou le Lundi 29 Octobre ?

Dans l'attente du plaisir de vous lire prochainement ,

Je vous prie de croire , Monsieur le Professeur , à l'assurance de mes sentiments les meilleurs .



E. Valtier

Centre de Recherches DUNLOP

TÉLÉPHONE

de Paris :
CARNOT 52.70 et la suite
de Province :
WAGRAM 73.1.0
Adresse Télégraph. :
PNEUMATIC 37 PARIS
CODES | BENTLEY'S CODE
LOMBARD

STÉ ANONYME DES PNEUMATIQUES

DUNLOP

CAPITAL 2100.000.000 DE FRANCS
3.780.000.000 de Rs
64, RUE DE LISBONNE - PARIS-8°

USINES A MONTLUÇON
(ALLIER)

LE BOURGET (SEINE)

MANTES-GASSICOURT
(S-O.)

COMPTÉ CHÈQUES POSTAUX
PARIS N° 140-91

REG. COM. SEINE n° 30000-54 B 1684
RÉP. R.R.D. SEINE 9863 C. A.O.

TOUTE LA CORRESPONDANCE DOIT
ÊTRE ADRESSÉE A LA SOCIÉTÉ
SANS DESIGNATION DE PERSONNE

François

PARIS, LE 12 Juin 1956

EV/EV/VF-97

Professeur G. NATTA
Istituto Politecnico Italiana
Piazza Davinci
MILANO
Italia

Monsieur le Professeur ,

Monsieur E.A. MURPHY , Directeur de notre Centre de Recherches de Birmingham , doit se rendre en Italie et en France , vers la fin du mois d'Octobre prochain .

Il m'a récemment fait savoir qu'il serait très heureux , à cette occasion , d'avoir le plaisir de vous rencontrer à Milan , et d'avoir un entretien avec vous .

Chargé de l'organisation de son voyage , j'ai l'avantage de vous demander s'il vous serait possible de recevoir Monsieur MURPHY , soit le Vendredi 26 Octobre , soit au début de la semaine suivante .

Espérant que vous voudrez bien envisager favorablement cette proposition , j'aurais plaisir à reprendre contact avec vous , dès que cela vous sera possible , afin de fixer le programme de cette visite .

Il est vraisemblable que M. MURPHY sera accompagné du Dr COOPER , responsable de notre Section de Recherches sur les hauts polymères .

Je vous serais très obligé , de bien vouloir adresser votre réponse directement à :

M. E. Valtier 2, rue Etienne Marey Paris 20^e

Dans l'attente du plaisir de vous lire ,
je vous prie de croire , Monsieur le Professeur , à l'assurance de mes sentiments les meilleurs

E. Valtier

E. Valtier
Dunlop , Centre de Recherches

N.B. Vous pouvez rédiger votre réponse en Italien

98

17 Settembre 1956

Mr. Sig. M. E. Valtier
2, rue Etienne Marey
P A R I S 20^e - Francia

Egregio Signor Valtier,

Ricevo la Sua lettera dell'8 c.m. e sono spiacente di non poterLe per ora confermare definitivamente la data per un incontro con i Sigg. Murphy e Cooper, poichè in un periodo compreso tra la seconda quindicina di Ottobre ed i primi giorni di Novembre probabilmente dovrò recarmi per un certo tempo fuori di Italia. Terò comunque presenti le date previste per la visita dei Sigg. Murphy e Cooper per concordare, se mi sarà possibile, di essere a Milano in tale epoca. Poichè poi dal 18 al 24 Novembre dovrò venire a Parigi in occasione del XXIX Congrès de Chimie Industrielle, potrò eventualmente incontrarli a Parigi in tale periodo.

La prego di gradire i migliori saluti.

(Prof. G. Natta)

812 A

15 Giugno 1956

Egr. Sig. F. Valtier
2, rue Etienne Marey
P A R I S 20^e

Egregio Signor Valtier,

Ho ricevuto la Sua lettera del 12 u.s. (EV/EV.VF-97), indirizzata al Professor Natta, relativa alla visita del Signor Murphy nel prossimo ottobre, in Italia.

Desidero informarLa che il Professor Natta si trova attualmente negli Stati Uniti e tornerà probabilmente verso agosto. Ho provveduto ad inviarLe copia della Sua lettera ma penso che sia difficile che possa risponderLe prima del suo ritorno a Milano.

La prego di gradire distinti saluti.

Dr. sa R. Lamma (segretaria)

219 A
1 Agosto 1956

François

Sgr. Sig. L. Valtier
2, rue Etienne Marey
PARIS 20^e - Francia

Egregio Signor Valtier,

Ritorno appena ora a Milano dopo un'assenza di due mesi e rispondo alla Sua lettera del 12 Giugno.

Non mi è possibile fissare ora a distanza di due mesi, se il 26 ottobre ed i giorni successivi sarò a Milano, essendo in questo periodo già molto impegnato. Se, come spero, sarò a Milano, sarò lieto di incontrare Monsieur E.A. Murphy e il Dottor Cooper. In caso di mia assenza, darò disposizioni affinchè possano visitare questi laboratori, se la cosa li interessa.

La prego di comunicarmi quali sono gli argomenti sui quali i sigg. Murphy & Cooper desiderano parlare durante la loro visita, affinchè possa eventualmente metterli in contatto con persone esperte in tale campo. Nel caso che siano interessati ai nuovi polimeri stereoisomeri delle olefine e diolefine, La informo che i brevetti derivati dai miei studi sulla loro preparazione appartengono alla Società Montecatini. Per ogni eventuale schiarimento in proposito, potranno perciò rivolgersi all'Ing. B. Orsoni, Direttore Settore Progetti e Studi Società Montecatini, Via F. Turati 16 - Milano.

Le prego di gradire i migliori saluti,

(F. C. Natta)