



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 883.874

Classif. Internat.: C07B/301J

Mis en lecture le: 16-10-1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 17 juin 1980 à 15 h. 40**au Service de la Propriété industrielle;***ARRÊTE :**

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : STANDARD OIL COMPANY,
200 East Randolph Drive, Chicago, Illinois 60601 (Etats-Unis
d'Amérique)

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Composés du bore inhibant la formation de
goudrons au cours de la réaction "ène"

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 20 juin 1979,
n° 050.462 au nom de J.B. Hanson dont elle est l'ayant
cause.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 15 juillet 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

803874

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

STANDARD OIL COMPANY

p o u r

Composés du bore inhibant la formation de goudrons au cours de la réaction "ène".

Demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique n° 050.462 du
20 juin 1979 en faveur de J.B. HANSON.

La présente invention concerne un procédé pour obtenir un produit de réaction "ène" sensiblement exempt de goudrons issu d'un acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique et d'un hydrocarbure à non-saturation éthylénique. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé d'utilisation d'un composé du bore comme agent réduisant la formation des goudrons et autres sous-produits résineux pendant la réaction "ène" d'un hydrocarbure à non-saturation éthylénique

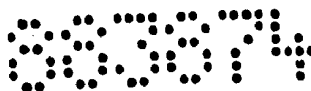
CD.MdC.PG.4F

050.462

avec un acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique, des goudrons étant en substance un produit de décomposition thermique de l'acide dicarboxylique non saturé.

Les produits de la réaction "ène" peuvent être utilisés à de nombreuses fins, par exemple dans des adhésifs et des huiles isolantes, comme matières premières pour la fabrication d'huiles lubrifiantes synthétiques, d'agents de conservation, de polyesters, d'additifs pour les combustibles et lubrifiants, etc. Ces produits trouvent une application fort importante comme matières premières dans la fabrication d'additifs améliorant les propriétés des combustibles et lubrifiants. Le plus couramment, le produit de réaction d'un acide dicarboxylique substitué et d'une amine telle qu'une polyamine peut être utilisé dans les essences et lubrifiants. Ceux de ces additifs qui ont un poids moléculaire moyen en nombre de moins de 500 sont souvent utiles dans les combustibles tels que les essences pour inhiber la rouille, les dépôts dans le carburateur, le givrage du carburateur, etc. Ceux de ces additifs qui ont un poids moléculaire moyen en nombre de plus d'environ 500 ont trouvé d'importantes applications comme dispersants dans les huiles moteurs pour empêcher la formation de dépôts nuisibles sur les surfaces du moteur par les produits d'oxydation des lubrifiants, les combustibles, les produits d'usure, les poussières aspirées, etc.

La réaction "ène" de Diels-Alder entre un hydrocarbure à non-saturation éthylénique et un acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique est l'addition de l'hydrocarbure non saturé sur l'acide dicarboxylique non saturé. Un exemple de cette réaction est l'addition du polyisobutylène sur l'anhydride maléique:



des carbonés qui se présentent sous forme granulaire et goudronneuse. Comme le résidu granulaire tend à rester en suspension dans le produit de réaction et ne peut en être séparé aisément, le produit recherché est souvent inacceptable du point de vue industriel. Les résidus goudronneux résineux tendent à se déposer sur la surface intérieure du réacteur qui doit être périodiquement arrêté pour être débarrassé de ces goudrons par nettoyage. La destruction de l'acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique par la décomposition thermique est de plus un inconvénient économique.

Différents inhibiteurs de la formation des goudrons et sous-produits résineux de la réaction "ène" ont déjà été proposés. De manière générale, ces inhibiteurs se répartissent en trois classes: (1) les acides benzènesulfoniques substitués, (2) les composés halogénés tels que les polymères halogénés ou la dibromohydantoïne et (3) les composés du genre phénothiazine ou quinone. Les inhibiteurs du type des acides benzènesulfoniques substitués présentent les inconvénients que l'acide sulfonique est fort acide et constitue par son pouvoir de corrosion un risque pour le personnel et pour l'appareillage servant à la production de l'anhydride succinique substitué. De plus, les acides sulfoniques provoquent, comme on le sait, l'isomérisation de l'acide dicarboxylique et font baisser le rendement en produit. Les inhibiteurs du type des composés organiques halogénés ont l'inconvénient de contaminer le produit par un résidu halogéné et de constituer par le pouvoir de corrosion un certain risque pour le personnel et l'appareillage. Les inhibiteurs du genre phénothiazine ou quinone sont relativement onéreux.

Il serait donc évidemment intéressant de disposer



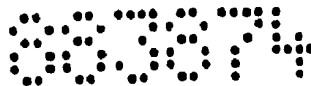
d'un inhibiteur non corrosif, peu onéreux et très actif des goudrons et sous-produits résineux de la réaction "ène" exécutée au moyen d'acides dicarboxyliques à non-saturation α, β -éthylénique.

L'invention a pour but principal d'améliorer la réaction "ène" d'un hydrocarbure à non-saturation éthylénique avec un acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique. Elle a aussi pour but de réduire la formation des goudrons et sous-produits résineux pendant la réaction "ène". D'autres buts de l'invention ressortiront de sa description ci-après.

La Demanderesse a découvert que la réaction "ène" d'un hydrocarbure à non-saturation éthylénique avec un acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique peut être améliorée par la présence d'une quantité efficace d'un composé du bore. Le composé du bore semble stabiliser l'acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique contre la décomposition thermique et empêcher ainsi la formation de goudrons et autres sous-produits résineux.

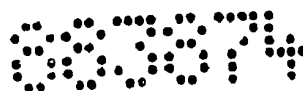
En bref, le procédé de l'invention est exécuté par réaction d'un hydrocarbure à non-saturation éthylénique avec un acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique dans les conditions de la réaction "ène" en présence d'une quantité efficace d'un composé du bore.

Des composés du bore qui sont utiles pour la production d'anhydrides dicarboxyliques substitués sont notamment l'acide borique, des sels de l'acide borique tels que le borate d'ammonium, les borates d'amines, le borate de sodium, le borate de potassium, le borate de calcium, le borate de magnésium, outre les métaborates et autres sels, les oxydes du bore tels que B_2O_3 , entre autres, des sels du bore tels que l'arséniate de bore, des hydrures de bore tels que



le diborane, le dihydrotétraborane, le pentaborane, l'hexaborane, des composés organiques du bore tels que les borates de trialkyle ou trialkoxybores, par exemple le borate de triméthyle, le borate de triéthyle, le borate de diéthyle et de propyle, le borate de triisopropyle, le borate de tributyle, le borate de tridécyle, etc., outre d'autres composés organiques du bore tels que les acides arylboroniques, les triarylboroxènes, le triméthylborane, les aminoboranes et le borazène. En raison de leur haute activité et de leur prix peu élevé, l'acide borique (H_3BO_3), les sels de l'acide borique et l'oxyde de bore sont les composés préférés.

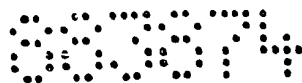
Les hydrocarbures à non-saturation éthylénique qui sont utiles pour la réaction "ène" de l'invention sont des composés sensiblement hydrocarbonés d'environ 10 à 430 atomes de carbone qui contiennent environ 1 à 4 liaisons oléfiniques. Ces composés oléfiniques peuvent contenir d'autres radicaux fonctionnels tels que des radicaux hydroxyle, des radicaux carbonyle, des radicaux carboxyle, des radicaux halogène, des radicaux alkyle et aryle, des radicaux azotés, des radicaux organométalliques, des radicaux contenant du soufre, etc. La propriété importante de l'alkène est qu'il comprend au moins un radical à non-saturation éthylénique contenant un atome d'hydrogène allylique pour la réaction "ène". En l'absence de l'atome d'hydrogène allylique, l'oléfine doit être capable de s'isomériser dans les conditions de réaction en une oléfine contenant un atome d'hydrogène allylique. Les substituants qui augmentent la densité électronique de la double liaison facilitent aussi la réaction. Les hydrocarbures à non-saturation éthylénique qui conviennent sont notamment le décène, l'isodécène, le dodécène, le t-dodécène, le 2-éthyldecène, l'eicosène,



le pentacontène, etc. Ces composés peuvent être extraits directement des courants de raffinage du pétrole ou être obtenus par oligomérisation d'oléfines telles que l'éthylène, le propylène ou le butylène. D'autres hydrocarbures à non-saturation éthylénique qui peuvent être utilisés sont les polymères issus de la polymérisation d'oléfines courantes telles que l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 2-butène et l'isobutylène. Ces polymères ont d'habitude un poids moléculaire d'environ 140 à 6.000 et sont obtenus suivant des techniques de polymérisation bien connues dans l'industrie.

De préférence, les polyalkènes visqueux qui sont des polymères d'oléfines sont préférés parce qu'ils sont faciles à obtenir, peu onéreux et très réactifs. Ces polymères peuvent compter jusqu'à environ 430 atomes de carbone et sont obtenus à partir d'alkènes monomères tels que l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le cis-2-butène, le trans-2-butène et l'isobutylène. Les polyalkènes visqueux sont couramment produits par polymérisation d'un courant d'alkène sous pression au contact d'un catalyseur à base de chlorure d'aluminium. Les polyalkènes préférés parce qu'ils sont très réactifs et peu onéreux sont le polypropène, le polyisobutylène et le polybutène d'un poids moléculaire d'environ 140 à 6.000 et de préférence, en raison de la commodité de réaction et de la grande activité, d'un poids moléculaire d'environ 200 à 3.000.

Des acides dicarboxyliques à non-saturation α,β -éthylénique utiles pour la réaction "ène" sont notamment l'anhydride maléique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'anhydride citraconique, l'acide citraconique, l'anhydride itaconique, l'acide itaconique, l'anhydride éthylmaléique, l'acide éthylmaléique, les anhydrides maléiques



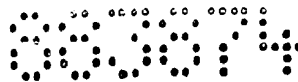
halogénés (par exemple chlorés), etc. Il est préférable d'utiliser l'acide maléique ou l'anhydride maléique parce qu'ils réagissent aisément et sont peu onéreux.

La réaction "ène" entre l'hydrocarbure à non-saturation éthylénique et l'acide dicarboxylique à non-saturation α,β -éthylénique est exécutée suivant des techniques industrielles connues. Cette réaction peut être exécutée par charges successives ou de manière continue dans des cuves munies d'agitateurs, des réacteurs sous pression, des zones à réaction continue ou d'autres réacteurs équivalents assurant le contact intime entre les réactifs.

Pour la conduite de la réaction par charges successives, les réactifs sont introduits dans le réacteur fermé contenant ou non une atmosphère inerte (exempte d'oxygène) sous la pression ordinaire ou sous pression plus élevée. Les réactifs peuvent être admis à la température ordinaire dans le réacteur. Toutefois, l'hydrocarbure à non-saturation éthylénique peut être utilisé à une température élevée pour abréger la durée de réaction et faire baisser la viscosité. L'acide dicarboxylique à non-saturation α,β -éthylénique peut être introduit sous forme solide ou sous forme dispersée dans une fraction de l'hydrocarbure non saturé ou bien peut être chauffé et ajouté à l'état fondu au mélange de réaction. Pendant la réaction, le mélange est agité tandis que la température de réaction est réglée. La réaction peut être exécutée commodément par introduction d'une masse fondue de l'acide dicarboxylique à non-saturation α,β -éthylénique et de l'hydrocarbure à non-saturation éthylénique préchauffé dans le réacteur de façon que les réactifs en mélange apportent suffisamment de chaleur pour faire avancer la réaction. Au terme de la réaction, l'acide dicarboxylique en excès peut être chassé par

distillation. Le produit qui peut contenir des quantités mineures d'hydrocarbures non saturés peut être filtré et alors utilisé. La durée de réaction exécutée par charges successives peut être de 4 à 24 heures ou davantage.

Pour une réaction continue, des courants de l'acide dicarboxylique et de l'hydrocarbure non saturé à la température ambiante ou chauffés peuvent être introduits à une extrémité d'une zone de réaction horizontale ou verticale. Les réactifs peuvent être mis en contact intime dans la zone pendant une durée suffisante à une température et sous une pression qui conviennent. Le produit peut être soutiré de la zone de réaction et amené à des épurateurs et filtres appropriés. Pour une conversion maximale des réactifs et une formation minimale de produits de dégradation résineux, goudronneux ou solides, la réaction peut être exécutée avec l'acide dicarboxylique en reflux continu. Le taux de reflux peut être légèrement supérieur à la consommation d'acide dicarboxylique par la réaction. De cette façon, la solution de réaction est maintenue saturée en acide dicarboxylique pendant toute la réaction. L'acide dicarboxylique qui se trouve en excès sur la quantité nécessaire pour saturer la zone de réaction s'échappe de manière continue par distillation en tête de la zone de réaction et évite ainsi l'apparition d'une phase distincte d'acide dicarboxylique dans le réacteur et donc la contamination du produit de réaction. La baisse de la concentration en acide dicarboxylique fait diminuer aussi la quantité de produits de dégradation. L'alimentation en hydrocarbure non saturé peut être réglée aussi de manière que le taux de reflux et le débit d'alimentation de l'hydrocarbure non saturé s'équilibrent à la valeur du rapport stoechiométrique des réactifs. En marche continue, une durée de réaction plus brève est



possible, par exemple de 1 à 8 heures.

Le composé du bore peut être admis à la réaction de toute manière appropriée. Par exemple, il peut être mis en suspension ou en solution dans l'un ou l'autre courant des réactifs. En variante, le composé du bore peut être admis directement dans le réacteur ou bien être dissous dans un solvant inerte, comme le pentane, l'heptane, l'essence, le kérosène, une fraction d'huile lubrifiante, le benzène, le toluène, etc. avant d'être admis dans le réacteur.

Le composé du bore peut être utilisé pour la réaction en concentrations d'environ 1,0 à 100.000 parties en poids par million de parties en poids de l'hydrocarbure à non-saturation éthylénique. Le composé du bore peut être utilisé conjointement avec différents autres auxiliaires ou catalyseurs donnant des résultats quelque peu moins bons, comme les acides alkylbenzènesulfoniques, les inhibiteurs halogénés ou la phénothiazine ou d'autres additifs ou catalyseurs déjà connus pour cette réaction. De préférence, la concentration en composé du bore est d'environ 100 à 1.000 parties en poids par million de parties en poids d'hydrocarbure non saturé pour la conservation du composé du bore et pour la répression efficace de la formation de sous-produits goudronneux et résineux.

D'ordinaire, la réaction peut être exécutée avec environ 0,5 à 10 moles d'acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique par mole d'hydrocarbure à non-saturation éthylénique. De préférence, elle est exécutée avec un faible excès d'hydrocarbure à non-saturation éthylénique. Par exemple, l'hydrocarbure non saturé est mis à réagir en quantité d'environ 1 à 1,5 mole avec environ 1 mole de l'acide dicarboxylique non saturé. Ce petit excès favorise une réaction complète et réduit la concentration

O O O O O O O O O O

résiduelle en hydrocarbure non saturé dans le produit. La réaction peut être exécutée à une température d'environ 100 à 300°C sous une pression égale ou supérieure à la pression ambiante. Toutefois, pour ajuster la viscosité des réactifs et réduire au minimum la décomposition thermique de l'acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique, le mélange de réaction est maintenu à une température d'environ 200 à 250°C.

Bien que la validité de l'invention ne soit liée à aucune hypothèse sur le mode d'action du composé du bore, la Demanderesse est portée à croire que le composé du bore réagit avec l'acide dicarboxylique non saturé et le stabilise à l'égard de la décomposition thermique tout en activant ce composé de manière favorisant la réaction "ène".

L'invention est illustrée sans être limitée par les exemples suivants.

EXEMPLE 1.-

On introduit 919 g (environ 1 mole) d'un polybutène visqueux d'un poids moléculaire d'environ 1.022 dans un ballon à fond rond en pyrex à trois cols muni d'une enveloppe chauffante, d'un agitateur mécanique, d'un régulateur de température, d'un tube de purge par l'azote, d'une ampoule d'admission chauffée et d'un condenseur. On introduit par pesée 84,3 g (0,86 mole) d'anhydride maléique dans l'ampoule d'admission chauffée. On chauffe l'anhydride maléique et on le maintient à l'état fondu dans l'ampoule. On ajoute sous forme de poudre solide au polymère contenu dans le ballon 2,3 g (0,04 mole) d'acide borique (H_3BO_3). On agite le contenu du ballon et on le chauffe à 215°C. On chasse les constituants volatils du polymère et de l'acide borique en purgeant le ballon au moyen d'un courant d'azote. On ajoute l'anhydride maléique fondu contenu dans l'ampoule chauffée



peu à peu en 4 heures au polybutène. On maintient le mélange de réaction à 215°C pendant environ 18 heures. Au terme de cette durée, on porte la température du ballon à 238°C et on entretient dans le ballon un courant d'azote de 56 litres/heure pour entraîner l'anhydride maléique qui n'a pas réagi. Après 2 heures d'entraînement, on refroidit le mélange de réaction à environ 150°C et on le filtre sur de la Célite. Pour déterminer la quantité du résidu goudronneux insoluble qui s'est formé pendant la réaction, on pèse le ballon et les autres pièces de l'appareillage avant la réaction. Après la réaction, on rince l'appareil soigneusement à l'hexane et on le sèche. On pèse à nouveau l'appareil pour déterminer la quantité de goudrons et d'autres dépôts adhérant dans l'appareil.

EXEMPLE 2.-

On répète les opérations de l'exemple 1, mais avec 1.022 g de polybutène et 2,5 g d'acide borique à environ 235°C.

EXEMPLE 3.-

On répète les opérations de l'exemple 2, mais avec 1.022 g de polybutène et 1 g (0,014 mole) d'oxyde borique (B_2O_3) au lieu d'acide borique.

EXEMPLE 4.-

On répète les opérations de l'exemple 2, mais avec 1.022 g de polybutène et 2,5 g (0,035 mole) d'oxyde borique au lieu d'acide borique.

EXEMPLE 5.-

On répète les opérations de l'exemple 1, mais au moyen d'environ 1 g (0,01 mole) de borate de tributyle au lieu d'acide borique.

EXEMPLE 6.-

On répète les opérations de l'exemple 1, mais

au moyen de 1,4 g d'acide p-toluènesulfonique en solution dans 2,8 g d'anhydride acétique au lieu d'acide borique.

EXEMPLE 7.-

On répète les opérations de l'exemple 6, mais à environ 236°C au lieu de 215°C.

EXEMPLE 8.-

On répète les opérations de l'exemple 1, mais en ajoutant de la dibromohydantoïne au mélange de réaction au lieu d'acide borique de manière à établir une concentration finale d'environ 0,02% sur la base du poids du mélange de réaction.

EXEMPLE 9.-

On répète les opérations de l'exemple 8, mais au moyen de 1.022 g de polybutène et à 235°C.

EXEMPLE 10.-

On répète les opérations de l'exemple 1 sans acide borique.

EXEMPLE 11.-

On répète les opérations de l'exemple 10, mais avec 1.022 g de polybutène et à 235°C.

Le tableau ci-après rassemble les résultats relevés lors des réactions entre l'alkène et l'anhydride maléique en présence des différents inhibiteurs indiqués dans les exemples 1 à 11. On détermine la quantité de goudrons mentionnés en pesant l'appareil avant la réaction de l'alkène avec l'anhydride maléique, en exécutant la réaction, en recueillant l'anhydride succinique, en rinçant l'appareil à l'hexane et en le séchant, puis en pesant l'appareil à nouveau pour déterminer la quantité de goudrons insolubles adhérent à l'intérieur.

00074

T A B L E A U

Inhibition de la formation du goudron

Exem- ple	Inhibiteur	Tempéra- ture de réaction (°C)	Inhibi- teur (%) ¹	Goudrons (%) ¹
1	H ₃ BO ₃	215	0,25	0,08
2	H ₃ BO ₃	235	0,25	0,04
3	B ₂ O ₃	235	0,10	0,04
4	B ₂ O ₃	235	0,25	0,20
5	B(OC ₃ H ₈) ₃	215	0,10	0,11
6	acide p-toluènesulfonique	215	0,15	0,15
7	acide p-toluènesulfonique	235	0,15	0,09
8	dibromodiméthylhydantoïne	215	0,02	0,04
9	dibromodiméthylhydantoïne	235	0,02	0,05
10	néant (témoin)	215	-	0,4
11	néant (témoin)	235	-	0,6

¹ % en poids sur la base du poids d'alkène.

Le tableau ci-dessus montre que les composés du bore sont des inhibiteurs qui, en faibles concentrations, inhibent fortement la formation des goudrons pendant la réaction.

Bien que divers modes et détails de réalisation aient été décrits pour illustrer l'invention, il va de soi que celle-ci est susceptible de nombreuses variantes et modifications sans sortir de son cadre.

85374

REVEN DICATIONS

1.- Procédé pour produire un dérivé substitué d'acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique sensiblement exempt de goudrons et sous-produits de réaction résineux, caractérisé en ce qu'on fait réagir, dans des conditions favorisant la réaction "ène", un acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique avec un hydrocarbure à non-saturation éthylénique en présence d'une quantité d'acide borique, d'un sel d'acide borique, d'un oxyde du bore ou d'un borate de trialkyle qui est efficace pour réduire la formation de goudrons et de sous-produits de réaction résineux.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composé du bore est contenu dans le mélange de réaction en une concentration d'environ 1 à 100.000 parties en poids par million de parties en poids de l'hydrocarbure non saturé.

3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrocarbure à non-saturation éthylénique comprend un hydrocarbure sensiblement linéaire d'un poids moléculaire d'environ 140 à 6.000.

4.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'hydrocarbure à non-saturation éthylénique comprend du polyisobutylène ou du polypropène.

5.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique à non-saturation α, β -éthylénique comprend de l'acide maléique ou de l'anhydride maléique.

6.- Procédé pour produire un acide succinique substitué sensiblement exempt de goudrons et sous-produits de réaction résineux, caractérisé en ce qu'on fait réagir dans des conditions favorisant la réaction "ène" un hydrocar-

553874

bure à non-saturation éthylénique et de l'acide maléique ou de l'anhydride maléique en présence d'une quantité efficace d'un composé du bore choisi parmi l'acide borique, un oxyde du bore, un sel d'acide borique et un borate de trialkyle.

7.- Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que l'hydrocarbure à non-saturation éthylénique est un hydrocarbure sensiblement linéaire d'un poids moléculaire d'environ 140 à 6.000.

8.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que l'hydrocarbure à non-saturation éthylénique comprend du polyisobutylène et du polypropène.

9.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le composé du bore est contenu dans le mélange de réaction en une concentration d'environ 1 à 100.000 parties en poids par million de parties en poids de l'hydrocarbure non saturé.

Bruxelles, le 17 juin 1980

P.Pon.de STANDARD OIL COMPANY

OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

