



Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu le procès-verbal dressé le 10 août 1979 à 14 h. 00

au Service de la Propriété Industrielle ;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à* MM. Mikhaïl V. VISHNYAKOV, Jury E. NOSOVSKY, Rema S. BARSHTEIN, Vladimir L. SVERDLIK, Vladimir S. SCHERBAKOV, Vladimir V. BAJUROV, Vera G. GORBUNOVA, Irina N. AFANASIEVA et Valentina S. KALININA

resp. à : Shelepikhnskaya naberezhnaya, 8, korpus 2, kv. 85, Moscou,
Volzhsky bulvar, 43, kv.44, Moscou,
2 ulitsa Bebelya, 26, kv. 139, Moscou,
ulitsa Verkhnekranoselskaya, 34, kv. 55, Moscou,
ulitsa Lesnaya, 8, kv. 58, Reutov Moskovskoi Oblasti,
ulitsa Fryazevskaya, 35, korpus I, kv. 36, Moscou,
2 Pugachevskaya ulitsa, 8, korpus 8, kv. 10, Moscou,
naberezhnaya M. Gorkogo, 4/22, korpus B, kv.46, Moscou
et
ulitsa Pushkinskaya, 8, kv. 113, Scherbinka
Moskovskoi Oblasti (Union des Républiques Socialistes
Soviétiques)

repr. par l'Office Parette (Fred.Maes) à Bruxelles
un brevet d'invention pour : Procédé de préparation des
polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques.

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.*

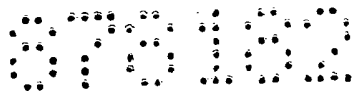
Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 11 février 1980.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

L. GALPETEUR

Directeur



Br/4144.
P.78021-X-65.

MEMOIRE DESCRIPTIF

à l'appui d'une demande de
B R E V E T D ' I N V E N T I O N

pour

"Procédé de préparation des polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques"

par

- ✓ 1) Mikhail Vladimirovich VISHNYAKOV,
Shelepikhinskaya naberezhnaya, 8, korpus 2, kv.85,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓ 2) Jury Efimovich NOSOVSKY,
Volzhsky bulvar, 43, kv.44,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓ 3) Rema Samuilovich BARSHTAIN,
2 ulitsa Bebelya, 26, kv.139,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓ 4) Vladimir Lvovich SVERDLIK,
ulitsa Verkhnekranoselskaya, 34, kv.55,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓ 5) Vladimir Sergeevich SCHERBAKOV,
ulitsa Lesnaya, 8, kv.58,
REUTOV MOSKOVSKOI OBLASTI (U.R.S.S.),
- ✓ 6) Vladimir Vasilievich BAJUROV,
ulitsa Fryazevskaya, 35, korpus I, kv.36,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓ 7) Vera Gavrilovna GORBUNOVA,
2 Pugachevskaya ulitsa, 8, korpus 8, kv.10,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓ 8) Irina Nikolaevna AFANASTEVA,
naberezhnaya M. Gorkogo, 4/22, korpus B, kv.46,
MOSCOU (U.R.S.S.),
- ✓ 9) Valentina Semenovna KALININA,
ulitsa Pushkinskaya, 8, kv.113,
SCHERBINKA MOSKOVSKOI OBLASTI (U.R.S.S.).

La présente invention concerne les procédés de préparation de polyesters et a notamment pour objet un procédé de préparation de polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques, en particulier d'une masse moléculaire de 600 à 8000, par transestérification d'esters dialcoyliques d'acides dicarboxyliques par des glycols. Les produits de la réaction sont utilisés essentiellement en tant que plastifiants de polymères variés, de préférence du chlorure de polyvinyle, de la nitrocellulose, du caoutchouc. Ils sont également employés dans les caoutchoucs mastiqués pour la fabrication de câbles, dans la fabrication de linoléum, de flexibles résistants aux combustibles et aux huiles pour les automobiles et les tracteurs, de joints pour réfrigérateurs, etc.,.

On connaît déjà un procédé de préparation de téréphtalate de polyéthylène-glycol par transestérification du téréphtalate de diméthyle par l'éthylène-glycol à une température de 150 à 200°C et sous une pression de 760 mm de Hg jusqu'à une pression résiduelle de 5 mm de Hg. Afin d'accélérer le processus de transestérification, on déshydrate l'un des réactifs de départ, à savoir l'éthylène-glycol, avant d'effectuer la transestérification. On effectue la déshydratation de l'éthylène-glycol dans un appareil séparé en le chauffant sous vide jusqu'à une température de 120 à 160°C en chassant le mélange glycol-eau par distillation. Au cours de la déshydratation on chasse par distillation de 2 à 20% d'éthylène-glycol (cf. le brevet de la République démocratique allemande n° 73 652, classe 39c 16 ; C08 g).

Le procédé connu de préparation de polyesters présente des inconvénients sérieux :

1. La réalisation de la déshydratation sous forme d'un stade distinct dans un appareil séparé entraîne une complication du procédé dans son ensemble, exige un matériel supplémentaire et prolonge la durée totale du procédé de 5 à 10%.

2. On ne soumet à la déshydratation qu'un seul des réactifs et notamment le glycol, bien que, comme l'ont indiqué les recherches, l'ester dialcoylique commercial de l'acide dicarboxylique contienne 0,05 à 0,30% d'eau. La mise en oeuvre

d'un diester non desséché conduit à une hydrolyse partielle du catalyseur de transestérification, surtout dans le cas où l'on utilise un catalyseur soluble dans le diester, (par exemple le n-dibutylcaprylateétain), ainsi qu'à une
 5 prolongation de la durée du procédé dans un rapport de 1,8/1 à 2,0/1.

3. Au cours de la déshydratation on perd de 2 à 20% du glycol chassé par distillation sous forme d'un mélange d'eau et de glycol.

10 Le but de la présente invention est de supprimer les inconvénients précités.

On s'est donc proposé de résoudre le problème suivant : dans un procédé de préparation de polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques par transestérification d'esters
 15 d'acides dicarboxyliques par des glycols, modifier les conditions de la déshydratation des réactifs de départ de façon que les normes de consommation des matières premières soient réduites, que le procédé dans sa totalité soit simplifié et que sa durée soit diminuée.

20 La solution à ce problème consiste en un procédé de préparation de polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques par transestérification d'esters dialcoyliques d'acides dicarboxyliques par des glycols dans un réacteur de transestérification à une température de 150 à 250°C et sous une
 25 pression de 760 mm de Hg jusqu'à une pression résiduelle de 5 mm de Hg, avec déshydratation du mélange réactionnel de départ avant l'exécution de la transestérification, caractérisé suivant l'invention en ce qu'on effectue la déshydratation dans le même réacteur en introduisant dans le mélange réactionnel initial un composant qui forme un mélange azéotrope avec
 30 l'eau, à raison de 3 à 15%, de préférence de 5 à 10% de la masse du mélange réactionnel initial, en chassant ensuite par distillation le mélange azéotrope à des températures ne dépassant pas 100°C et sous une pression de 760 mm de Hg
 35 jusqu'à une pression résiduelle de 20 mm de Hg.

La proportion expérimentalement déterminée du composant qui forme le mélange azéotrope avec l'eau, égale à 3 - 15%, assure les conditions optimales pour la marche du procédé. Si l'on utilise une proportion plus basse que 3%, il y a tout

d'abord un entraînement partiel du glycol conjointement avec le mélange azéotrope chassé par distillation, et ensuite, l'élimination de l'eau du mélange réactionnel s'achève à des températures plus élevées, ce qui provoque l'hydrolyse du catalyseur de transestérification. La mise en oeuvre d'une proportion dudit composant plus élevée que 15% ne donne pas d'effet technologique et en même temps augmente la consommation de chaleur et d'agent de refroidissement, réduit le volume effectif de l'appareillage réactionnel.

Comme composant destiné à la déshydratation du mélange réactionnel initial on peut employer n'importe quel composé susceptible de former un mélange azéotrope avec l'eau. Il est préférable d'utiliser des monoalcools aliphatiques en $C_2 - C_4$, notamment des alcools qui entrent dans la composition des diesters initiaux. Dans ce cas, le mélange azéotrope chassé par distillation du mélange réactionnel pendant la déshydratation, et le sous-produit de la réaction (le monoalcool aliphatique entrant dans la composition du diester initial correspondant) chassé par distillation au cours de la synthèse peuvent être recueillis dans un même récepteur pour être réutilisés ensuite sans purification complémentaire.

Le procédé de préparation de polyesters conforme à l'invention offre les avantages suivants :

1. L'exécution de la déshydratation dans le même réacteur que la transestérification permet de simplifier le génie chimique du procédé, de réduire la durée des opérations de 5 à 10% et de diminuer les dépenses d'énergie du fait que la déshydratation intervient au cours du passage du réacteur en régime de service (c'est-à-dire au cours du réchauffage du réacteur).

2. L'hydrolyse du catalyseur est exclue ; pour cette raison son activité n'est pas compromise, ce qui permet en outre de raccourcir de 1,8 à 2 fois la durée des opérations.

3. Au cours de la déshydratation il n'y a pas élimination par distillation du mélange glycol-eau, ce qui permet d'abaisser les normes de consommation du glycol de 2 à 20%.

4. L'utilisation, à titre de composant formant un mélange azéotrope avec l'eau, d'un monoalcool aliphatique entrant dans la composition de l'ester dialcoylique d'acide dicarboxy-

REVUE

lique initial permet de réduire les normes de consommation d'alcool de 2 à 4% par suppression du stade de purification de l'alcool.

5 L'unité dans laquelle on peut réaliser la présente invention se compose d'un réacteur à marche intermittente ou à marche continue et d'un sous-ensemble de séparation des vapeurs sortant du réacteur. On peut utiliser comme réacteur un appareil d'estérification quelconque, notamment un appareil à bouilleur, un appareil à sections, une cascade de réacteurs. 10 Le sous-ensemble de séparation peut être réalisé sous forme d'une colonne de rectification (garnie de corps de remplissage ou équipée de plateaux), fonctionnant solidairement avec le réacteur.

15 Pour obtenir un polyester on place dans le réacteur un ester dialcoylique d'acide dicarboxylique, un glycol, un catalyseur de transestérification et un composant susceptible de former un mélange azéotrope avec l'eau. Ensuite on effectue le réchauffage du mélange réactionnel sous une pression de 760 à 20 mm de Hg en portant ledit mélange à une température 20 de 150 à 250°C. Au cours du réchauffage il y a déshydratation du mélange réactionnel par élimination de l'eau avec le composant formant avec celui-ci un mélange azéotrope. La déshydratation s'achève à une température ne dépassant pas 100°C. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 25 150 à 250°C, on cesse le réchauffage et on effectue la transestérification à la température précitée et sous une pression de 760 mm de Hg jusqu'à une pression résiduelle de 5 mm de Hg.

30 On sépare en glycol et en alcool le mélange de vapeurs de glycol et de monoalcool aliphatique dans une colonne de rectification. On recycle en continu dans la réaction le glycol du bouilleur de la colonne. On condense les vapeurs d'alcool dans un condenseur-réfrigérant, on dirige une partie du condensat à titre de reflux de la colonne et on élimine 35 de la réaction l'alcool résiduel.

On peut utiliser à titre d'esters dialcoyliques d'acides dicarboxyliques initiaux divers esters d'acides des séries aliphatique et aromatique, notamment des acides phtalique, adipique, sébacique et des monoalcools aliphatiques, notamment

8

de l'alcool méthylique et de l'alcool butylique.

Parmi les glycols on peut utiliser notamment l'éthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le propylène-glycol-1,2.

5 On peut utiliser comme catalyseurs des catalyseurs de transestérification quelconque, notamment le tétrabutoxytitane, l'acétate de zinc, le n-dibutyldicaprylateétain, le charbon actif, un mélange d'acétate de zinc et de charbon actif, un mélange de n-dibutyldicaprylateétain et de charbon actif.

10 Comme composants formant un mélange azéotrope avec l'eau on peut utiliser notamment des monoalcools aliphatiques en $C_2 - C_4$, le benzène, le toluène, le dioxanne-1,4.

15 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention seront mieux compris à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation concrets mais non limitatifs.

Exemple 1.

20 Dans une unité à marche intermittente comprenant un appareil à bouilleur de 10 litres de capacité avec un agitateur, une chemise de chauffage et de refroidissement et une colonne de rectification à corps de remplissage, on obtient de l'adipate de polyéthylène-glycol par transestérification de l'adipate de dibutyle par le diéthylène-glycol en présence d'un système catalytique n-dibutyldicaprylateétain-25 charbon actif. A titre de composant formant un mélange azéotrope avec l'eau on utilise l'alcool n-butylique.

30 On place dans le réacteur 5.800 grammes d'adipate de dibutyle, 2.400 grammes de diéthylène-glycol, 1.230 grammes (15% de la masse du mélange réactionnel initial) d'alcool n-butylique, 5, 15 grammes de n-dibutyldicaprylateétain et 145 grammes de charbon actif. Après la mise en place de cette charge on abaisse la pression dans le système jusqu'à 40 mm de Hg de pression résiduelle et on commence le réchauffage du mélange réactionnel jusqu'à la température 35 de 250°C. La déshydratation du mélange réactionnel intervient au cours du réchauffage. On élimine du cycle le mélange de vapeurs de l'alcool n-butylique et de l'eau bouillant au cours de la déshydratation. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint 95°C, on cesse de chasser par distillation

le mélange eau-alcool. On n'a pas décelé de diéthylène-glycol dans les produits chassés par distillation.

5 Lorsque la température dans le réacteur atteint 250°C on abaisse la pression résiduelle jusqu'à 25 mm de Hg et on effectue la transestérification dans les conditions indiquées. On achève les opérations 270 minutes après le début du réchauffage du mélange réactionnel, dès que l'indice d'hydroxyle du mélange réactionnel atteint 0,3%.

10 A titre de comparaison, on effectue dans l'unité décrite dans ce qui précède une synthèse analogue suivant la procédure connue. Au préalable on réalise dans un appareil séparé la déshydratation du diéthylène-glycol. A cet effet on place dans l'appareil 2560 grammes de diéthylène-glycol et on le déshydrate en chassant par distillation un mélange eau-glycol
15 à la température de 150°C et sous une pression résiduelle de 10 mm de Hg. On chasse avec le mélange eau-glycol 160 grammes de diéthylène-glycol (6,25% de la masse des produits chargés). La durée des opérations a été de 60 minutes. Après la déshydratation du diéthylène-glycol on le place dans le
20 réacteur de transestérification. On place dans ce même réacteur 5.800 grammes d'adipate de dibutyle, 5, 15 grammes de n-dibutyldicaprylateétain et 145 grammes de charbon actif, et on effectue la transestérification à une température de 250°C et sous une pression résiduelle de 25 mm de Hg. Le temps
25 nécessaire pour obtenir un indice d'hydroxyde du mélange réactionnel de 0,3% est de 300 minutes, et la durée totale des opérations est de 480 minutes.

30 Pour comparer la qualité des polyesters obtenus suivant le procédé conforme à l'invention et le procédé connu, on prélève au cours des deux opérations des échantillons et on effectue leur analyse qualitative. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

f

TABLEAU

5	Indice de qualité	Procédé de l'invention	Procédé connu
	Coloration suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt	n° 3	n° 4
10	Indice d'hydroxyle, %	0,3	0,3
	Viscosité à 25°C, centipoises	30 000	26 500
	Masse moléculaire	8 000	7 600
15	Indice d'acide, mg de KOH/g	2,5	3,2

Exemple 2.

20 On obtient dans l'unité décrite dans l'exemple 1 le phtalate de polyéthylène-glycol par transestérification du phtalate de diméthyle par l'éthylène-glycol en présence de tétrabutoxytitane en tant que catalyseur. A titre de composant formant un mélange azéotrope avec l'eau on utilise le

25 dioxanne-1,4.

On place dans le réacteur 6 200 grammes de phtalate de diméthyle, 2 300 grammes d'éthylène-glycol, 8,05 grammes de tétrabutoxytitane et 850 grammes (10% de la masse de mélange réactionnel initial) de dioxanne-1,4. Après la mise en place

30 des réactifs on abaisse la pression dans le système jusqu'à 20 mm de Hg résiduels et on commence le réchauffage du mélange réactionnel jusqu'à la température de 150°C. On achève de chasser par distillation le mélange azéotrope de dioxanne-1,4 et d'eau à la température de 30°C. On ne décèle pas

35 d'éthylène-glycol dans les produits chassés par distillation.

Aussitôt que dans le réacteur la température atteint 150°C, on abaisse la pression résiduelle jusqu'à 10 mm de Hg et on effectue la transestérification dans les conditions

8

indiquées. On achève le processus 360 minutes après le début de réchauffage du mélange réactionnel, après que l'indice d'hydroxyde du mélange réactionnel ait atteint 0,3%.

5 On obtient en définitive un polyester de caractéristiques suivantes : coloration suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt n° 3, masse moléculaire 1000, viscosité à 25°C, 250 centipoises, indice d'acide 1,5 milligrammes de KOH/gramme.

Exemple 3.

10 On obtient dans l'unité décrite dans l'exemple 1 de l'adipate de polydiéthylène-glycol par transestérification de l'adipate de dibutyle avec le diéthylène-glycol en présence d'un système catalytique acétate de zinc - charbon actif. A titre de composant formant un mélange azéotrope avec l'eau on utilise le benzène.

15 On place dans le réacteur 5 800 grammes d'adipate de dibutyle, 1980 grammes de diéthylène-glycol, 21 grammes d'acétate de zinc, 42 grammes de charbon actif et 390 grammes (5% de la masse du mélange réactionnel de départ) de benzène. La mise en place des réactifs terminée, on abaisse la pression
20 dans le système jusqu'à 500 mm de Hg résiduels et on commence à réchauffer le mélange réactionnel jusqu'à la température de 190°C. On finit de chasser par distillation le mélange azéotrope benzène-eau à la température de 70°C. Les matières
25 chassées par distillation ne contiennent pas de diéthylène-glycol décelable.

Dès que la température de 190°C a été atteinte dans le réacteur, on abaisse la pression résiduelle jusqu'à 5 mm de Hg et on effectue la transestérification dans les conditions indiquées. On achève les opérations 210 minutes après le
30 début du réchauffage du mélange réactionnel une fois que l'indice d'hydroxyle atteint 0,3%.

On obtient en définitive un polyester ayant les caractéristiques suivantes : coloration suivant l'échelle fer-cuivre-cobalt - n° 2, masse moléculaire 1500, viscosité à 25°C -
35 350 centipoises, indice d'acide 2 milligrammes de KOH/gramme.

Exemple 4.

On obtient dans l'unité décrite dans l'exemple 1 du sébaçate de polypropylène - glycol par transestérification de sébaçate de dibutyle avec le propylène-glycol-1,2 en présence

d'acétate de zinc comme catalyseur. Comme composant formant un mélange azéotrope avec l'eau on utilise l'alcool n-butylique.

On place dans le réacteur 6 200 grammes de sébaçate de dibutyle, 1150 grammes de propylène-glycol-1,2, 19,5 grammes d'acétate de zinc et 220 grammes (3% de la masse du mélange réactionnel initial) d'alcool n-butylique. La mise en place des réactifs terminée, on commence le réchauffage du mélange réactionnel sous la pression atmosphérique (760 mm de Hg). On chasse par distillation le mélange d'alcool n-butylique et d'eau et on termine cette opération à une température de 100°C. On ne décèle pas de propylène-glycol-1,2 dans les produits chassés par distillation.

Lorsque la température dans le réacteur atteint 200°C, on cesse de réchauffer le mélange réactionnel et on effectue la transestérification à la température indiquée et sous la pression atmosphérique. On cesse les opérations 370 minutes après le début du réchauffage du mélange réactionnel, dès que l'indice d'hydroxyde du mélange réactionnel atteint 0,35%.

On obtient en définitive un polyester ayant les caractéristiques suivantes : coloration suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt n° 3, masse moléculaire 600, viscosité à 25°C 150 centipoises, indice d'acide 2,5 milligrammes de KOH par gramme.

Exemple 5.

On obtient dans l'unité décrite dans l'exemple 1 de l'adipate de polypropylène-glycol par transestérification de l'adipate de dibutyle avec le propylène-glycol-1,2, en présence d'un système catalytique constitué de n-dibutyldicaprylateétain et de charbon actif. A titre de composant formant un mélange azéotrope avec l'eau on utilise le toluène.

On place dans le réacteur 6000 grammes d'adipate de dibutyle, 1 520 grammes de propylène-glycol-1,2, 5,5 grammes de n-dibutyldicaprylateétain, 155 grammes de charbon actif et 540 grammes (7% de la masse du mélange réactionnel initial) de toluène. La mise en place des réactifs terminée, on abaisse la pression dans le système jusqu'à 600 mm de Hg de pression résiduelle, et on commence le réchauffage du mélange réactionnel jusqu'à la température de 210°C. On achève de chasser par distillation le mélange toluène-eau à la température

de 82°C. On ne décèle pas de propylène-glycol-1,2 dans les produits chassés par distillation.

5 Aussitôt que la température dans le réacteur atteint 210°C, on abaisse la pression résiduelle jusqu'à 25 mm de Hg et on effectue la transestérification dans les conditions précitées. On achève les opérations 320 minutes après le début du réchauffage du mélange réactionnel, quand l'indice d'hydroxyle du mélange réactionnel atteint 0,3%.

10 On obtient en définitive un polyester de caractéristiques suivantes : coloration suivant l'échelle au fer-cuivre-cobalt n° 3, masse moléculaire 2550, viscosité à 25°C 1200 centipoises, indice d'acide 1,8 milligramme de KOH par gramme.

15 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre des revendications qui suivent.

/

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de préparation de polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques par transestérification d'esters dialcoyliques d'acides dicarboxyliques avec des glycols dans un réacteur de transestérification, à une température de 150
 5 à 250°C et sous une pression de 760 mm de Hg jusqu'à une pression résiduelle de 5 mm de Hg, avec déshydratation du mélange réactionnel initial avant l'exécution de la transestérification, caractérisé en ce qu'on effectue ladite déshydratation dans le même réacteur, en introduisant dans le
 10 mélange réactionnel initial un composant susceptible de former un mélange azéotrope avec l'eau, à raison de 3 à 15% de la masse du mélange réactionnel initial, et en chassant ensuite le mélange azéotrope à des températures ne dépassant pas 100°C et sous une pression de 760 mm de Hg jusqu'à une
 15 pression résiduelle de 20 mm de Hg.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composant susceptible de former un mélange azéotrope avec l'eau est introduit à raison de 5 à 10% de la masse du mélange réactionnel initial.

20 3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'à titre de composant formant un mélange azéotrope avec l'eau on utilise des monoalcools aliphatiques en C₂ à C₄.

25 4. Polyesters de glycols et d'acides dicarboxyliques, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé faisant l'objet de l'une des revendications 1 à 3.

Bruxelles, le 10 août 1979.

P.Pon. : 1) Mikhail Vladimirovich VISHNYAKOV,
 2) Jury Efimovich NOSOVSKY,
 3) Rema Samuilovich BARSHEIN,
 4) Vladimir Lvovich SVERDLIK,
 5) Vladimir Sergeevich SCHERBAKOV,
 6) Vladimir Vasilievich BAJUROV,
 7) Vera Gavrilovna GORBUNOVA,
 8) Irina Nikolaevna AFANASIEVA,
 9) Valentina Semenovna KALININA.

Pr. Office PARETTE (Fred. Maes).

