RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233922**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420726**

(22) Data zgłoszenia: **03.03.2017**

(51) Int.Cl.
A01N 43/08 (2006.01)
A01N 33/12 (2006.01)
C07C 209/12 (2006.01)
C07C 211/62 (2006.01)
A01P 15/00 (2006.01)
A01P 7/00 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania cieczy jonowych z anionem askorbinianowym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
10.09.2018 BUP 19/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.12.2019 WUP 12/19

(73) Uprawniony z patentu:
INSTYTUT OCHRONY ROŚLIN – PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY W POZNANIU, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL
TOMASZ KLEJDYSZ, Poznań, PL
KACPER KOTERAS, Janikowo, PL
MICHAŁ NIEMCZAK, Inowrocław, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 233922 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania cieczy jonowych z anionem askorbinianowym.

Ciecze jonowe składają się z mieszaniny kationów i anionów, przy czym kation jest najczęściej rozbudowanym, organicznym jonem z czwartorzędowym atomem azotu lub fosforu, lub trzeciorzędowym atomem tlenu lub siarki. Anionami mogą być jony pochodzenia nieorganicznego lub organicznego. Ciecze jonowe na ogół charakteryzują się bardzo niską prężnością par, niepalnością oraz chemiczną obojętnością wobec enzymów, dlatego często w literaturze opisywane są jako przyjazne dla środowiska substancje. O pozostałych właściwościach fizycznych i chemicznych decyduje kation i dzięki temu możliwa jest synteza cieczy jonowych specjalnego zastosowania, takiego jak fungicydowe ciecze jonowe, herbicydowe ciecze jonowe, paramagnetyczne ciecze jonowe. Ciecze jonowe stosuje się również jako środki ochrony drewna, związki powierzchniowo czynne, substancje antyelektrostatyczne, zmiękczające, dezynfekujące.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania cieczy jonowych z anionem askorbinianowym i kationem amoniowym, o wzorze ogólnym 1, w którym K oznacza kation: dicocodimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 2, lub benzylodimetylo(uwodorniony tallow)amoniowy o wzorze ogólnym 3, lub bis(hydroksyetylo)metylooleylamoniowy o wzorze ogólnym 4, lub didecylodimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 5, lub dimetylodioktyloamoniowy o wzorze ogólnym 6, lub tetradecylotrimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 7, lub heksadecylotrimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 8, lub oktadecylotrimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 9, lub dokozylotrimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 10, gdzie „coco" oznacza nasycony podstawnik alkilowy o ośmiu (5%), dziesięciu (6%), dwunastu (50%), czternastu (19%), szesnastu (10%) i osiemnastu (10%) atomach węgla; „uwodorniony tallow" oznacza nasycony podstawnik alkilowy o dwunastu (1%), czternastu (4%), szesnastu (31%) i osiemnastu (64%) atomach węgla; „oleyl" oznacza nienasycony podstawnik alkilowy o dwunastu (5%), czternastu (1%), szesnastu (14%) i osiemnastu (18%) atomach węgla; polegający na tym, że odpowiedni czwartorzędowy chlorek amoniowy poddaje się reakcji wymiany anionu z wodorotlenkiem potasu w stosunku molowym 1:1, w rozpuszczalniku organicznym z grupy: izopropanol, lub acetonitryl, lub metanol, lub aceton, lub etanol, korzystnie metanol, w temperaturze od 20 do 60°C, korzystnie 40°C, po czym wydzielony produkt uboczny odsącza się, a pozostały w przesączu czwartorzędowy wodorotlenek amoniowy poddaje się reakcji zobojętniania z kwasem askorbinowym w stosunku molowym 1:1, w temperaturze od 20 do 40°C, korzystnie 25°C, w czasie co najmniej 10 minut, następnie odparowuje się rozpuszczalniki, a produkt suszy pod obniżonym ciśnieniem.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-ekonomiczne:

- surowce do produkcji deterentów pokarmowych na bazie cieczy jonowych z anionem askorbinianowym są tanie i łatwo dostępne,
- budowa anionu askorbinianowego jako występującego powszechnie w naturze determinuje niską toksyczność i dobrą biodegradowalność cieczy jonowych go zawierających,
- nowe związki mają budowę jonową, są nielotne i stabilne termicznie.

Przykładowymi cieczami jonowymi z anionem askorbinianowym są:

- askorbinian dicocodimetyloamoniowy
- askorbinian benzylodimetylo(uwodorniony tallow)amoniowy
- askorbinian bis(hydroksyetylo)metylooleylamoniowy
- askorbinian didecylodimetyloamoniowy
- askorbinian dimetylodioktyloamoniowy
- askorbinian tetradecylotrimetyloamoniowy
- askorbinian heksadecylotrimetyloamoniowy
- askorbinian oktadecylotrimetyloamoniowy
- askorbinian dokozylotrimetyloamoniowy

Nazwy zwyczajowe podstawników coco, uwodorniony tallow oraz oleyl oznaczają:

- coco – oznacza mieszaninę podstawników nasyconych zawierających osiem atomów węgla (5%), dziesięć atomów węgla (6%), dwanaście atomów węgla (50%), czternaście atomów węgla (19%), szesnaście atomów węgla (10%) oraz osiemnaście atomów węgla (10%),
- uwodorniony tallow (hydrogenated tallow) – oznacza mieszaninę podstawników nasyconych zawierającą dwanaście atomów węgla (1%), czternaście atomów węgla (4%), szesnaście atomów węgla (31%) oraz osiemnaście atomów węgla (64%),

- oleyl – oznacza mieszaninę podstawników nienasyconych zawierającą: dwanaście atomów węgla (5%), czternaście atomów węgla (1%), szesnaście atomów węgla (14%) oraz osiemnaście atomów węgla (80%).

Sposób otrzymywania cieczy jonowych z anionem askorbinianowym ilustrują poniższe przykłady:

Przykład 1

Otrzymywanie askorbinianu dicocodimetyloamoniowego

W kolbie umieszczono w pierwszej kolejności 9,02 g (0,017 mola) chlorku dicocodimetyloamoniowego rozpuszczonego w 20 cm^3 izopropanolu i dodano do kolby 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu w celu przeprowadzenia reakcji wymiany anionu. Całość mieszano w temperaturze 20°C przez 10 minut na mieszadle magnetycznym. Następnie produkt uboczny odsączono, a następnie małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego rozpuszczonego w wodzie, ciągle mieszając. Reakcję zobojętniania prowadzono w 20°C przez 10 minut. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem z użyciem wyparki próżniowej uzyskując produkt końcowy.

Wydajność reakcji wyniosła 98%. Strukturę produktu sprawdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Poniżej przedstawiono opis widma protonowego i węglowego:

^{1}H NMR (DMSO) δ [ppm] = 0,86 (t, 6H, *J* = 6,53 Hz); 1,25 (s, 36H); 1,28 (s, 4H); 1,66 (s, 4H); 3,01 (s, 6H); 3,17 (s, 2H); 3,24 (m, 4H); 3,51 (s, 1H); 4,02 (m, 4H); ^{13}C NMR (DMSO) δ [ppm] = 171,5; 167,1; 162,8; 71,5; 69,5; 62,7; 62,0; 50,1; 31,4; 29,1; 28,5; 25,8; 25,4; 22,1; 13,9.

W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla $C_{34,12}H_{67,24}NO_6$ (M_{mol} = 587,58 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 69,54; H = 11,50; N = 2,41.

Wartości zmierzone (%): C = 69,05; H = 11,25; N = 2,78.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 265 nm.

Przykład 2

Otrzymywanie askorbinianu benzylodimetylo(uwodorniony tallow)amoniowego

Syntezę rozpoczęto reakcją wymiany anionu. W tym celu w kolbie umieszczono 25 cm^3 roztworu zawierającego 6,38 g (0,017 mola) chlorku benzylodimetylo(uwodorniony tallow)amoniowego rozpuszczonego w acetonitrylu, a następnie dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu. Następnie przez 20 minut pozostawiono mieszaninę reakcyjną na mieszadle magnetycznym w temperaturze 30°C. Następnie produkt uboczny odsączono, a następnie małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego rozpuszczonego w wodzie. Reakcję zobojętniania prowadzono w 25°C przez 20 minut do uzyskania obojętnego pH. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem z użyciem wyparki próżniowej uzyskując produkt końcowy. Wydajność reakcji wyniosła 95%. W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla $C_{32,16}H_{10,09}NO_6$ (M_{mol} = 552,04 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 69,96; H = 10,09; N = 2,54.

Wartości zmierzone (%): C = 69,63; H = 9,88; N = 2,36.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 219 i 262 nm.

Przykład 3

Otrzymywanie askorbinianu bis(hydroksyetylo)metylooleylamoniowego

Do 6,43 g (0,017 mola) chlorku bis(hydroksyetylo)metylooleylamoniowego rozpuszczonego w 30 cm^3 metanolu dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu – drugiego reagenta w reakcji wymiany anionu. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 40°C przez 30 minut ciągle mieszając. Następnie usunięto produkt uboczny – chlorek potasu przeprowadzając sączenie pod obniżonym ciśnieniem, a następnie małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego rozpuszczonego w wodzie i mieszano w temperaturze 30°C przez 30 minut. Odczyn był obojętny. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem z użyciem wyparki próżniowej uzyskując produkt końcowy. Wydajność reakcji wyniosła 91%. W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla $C_{28,38}H_{53,76}NO_8$ (M_{mol} = 537,05 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 63,43; H = 10,08; N = 2,62.

Wartości zmierzone (%): C = 63,57; H = 10,21; N = 2,41.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 264 nm.

Przykład 4

Otrzymywanie askorbinianu didecylodimetyloamoniowego

Pierwszą z dwóch reakcji przeprowadzonych w tej syntezie jest reakcja protonowania wymiany anionu. Mieszaninę reakcyjną zawierającą 6,14 g (0,017 mola) chlorku didecylodimetyloamoniowego rozpuszczonego w 35 cm^3 acetonu umieszczono w kolbie i dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu. Aby uzyskać optymalny stopień przereagowania układ mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego w temperaturze 50°C przez 40 minut, po czym produkt uboczny odsączono. Aby przeprowadzić reakcję zobojętniania małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego rozpuszczonego w wodzie. Reakcję prowadzono w 35°C przez 40 minut. Rozpuszczalniki odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Wydajność reakcji wyniosła 74%. W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla $C_{32}H_{63}NO_6$ (M_{mol} = 557,86 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 67,03; H = 11,05; N = 2,79.

Wartości zmierzone (%): C = 66,54; H = 11,37; N = 3,01.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 264 nm.

Przykład 5

Otrzymywanie askorbinianu dimetylodioktyloamoniowego

Do przygotowanego roztworu 5,20 g (0,017 mola) chlorku dimetylodioktyloamoniowego rozpuszczonego w 35 cm^3 etanolu dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu. Całość mieszano przez 60 minut w temperaturze 60°C. Następnie po zakończeniu reakcji odsączono produkt uboczny. Do przesączu dodano małymi porcjami przy ciągłym mieszaniu 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego. Reakcję zobojętniania prowadzono w temperaturze 40°C przez 50 minut. Rozpuszczalniki z mieszaniny odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem na wyparce próżniowej. Wydajność reakcji wyniosła 85%. Strukturę produktu sprawdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Poniżej przedstawiono opis widma protonowego i węglowego:

^{1}H NMR (DMSO) δ [ppm] = 0,86 (t, 6H, *J* = 6,88 Hz); 1,26 (s, 16H); 1,28 (s, 4H); 1,63 (s, 4H); 3,01 (s, 6H); 3,18 (s, 4H); 3,25 (m, 2H); 3,51 (s, 1H); 4,38 (m, 4H); ^{13}C NMR (DMSO) δ [ppm] = 176,3; 171,2; 167,4; 72,8; 71,5; 63,5; 62,8; 48,6; 31,4; 28,8; 28,5; 25,8; 22,2; 13,9.

W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla $C_{24}H_{47}NO_6$ (M_{mol} = 501,75 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 64,69; H = 10,63; N = 3,14.

Wartości zmierzone (%): C = 64,93; H = 10,33; N = 3,51.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 265 nm.

Przykład 6

Otrzymywanie askorbinianu tetradecylotrimetyloamoniowego

W kolbie umieszczono w pierwszej kolejności 5,73 g (0,017 mola) chlorku tetradecylotrimetyloamoniowego rozpuszczonego w 25 cm^3 etanolu i dodano do kolby 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu w celu przeprowadzenia reakcji wymiany anionu. Całość mieszano w temperaturze 50°C przez 30 minut na mieszadle magnetycznym. Po tym czasie odsączono pod obniżonym ciśnieniem produkt uboczny. Do przesączu małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego ciągle mieszając. Reakcję prowadzono w 20°C przez 30 minut. Etanol odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem z użyciem wyparki próżniowej uzyskując produkt końcowy. Wydajność reakcji wyniosła 91%. Strukturę produktu sprawdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Poniżej przedstawiono opis widma protonowego i węglowego:

^{1}H NMR (DMSO) δ [ppm] = 0,86 (t, 3H, *J* = 6,89 Hz); 1,26 (s, 20H); 1,27 (s, 2H); 1,66 (s, 2H); 3,08 (s, 9H); 3,17 (s, 2H); 3,31 (m, 2H); 3,50 (s, 1H); 4,13 (m, 4H); ^{13}C NMR (DMSO) δ [ppm] = 175,3; 167,6; 162,5; 72,7; 71,5; 65,2; 63,5; 52,2; 31,3; 29,1; 28,7; 28,6; 25,8; 22,1; 13,9.

W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla $C_{23}H_{45}NO_6$ (M_{mol} = 431,61 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 64,00; H = 10,51; N = 3,25.

Wartości zmierzone (%): C = 63,95; H = 10,82; N = 3,11.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 265 nm.

Przykład 7

Otrzymywanie askorbinianu heksadecylotrimetyloamoniowego

Aby przeprowadzić wymianę anionu w kolbie umieszczono w pierwszej kolejności 5,45 g (0,017 mola) chlorku heksadecylotrimetyloamoniowego rozpuszczonego w 25 cm^3 metanolu i dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu w celu przeprowadzenia reakcji wymiany anionu. Całość mieszano w temperaturze 45°C przez 40 minut na mieszadle magnetycznym, po czym odsączono pod obniżonym

ciśnieniem produkt uboczny. Następnie małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego rozpuszczonego w wodzie, ciągle mieszając. Reakcję prowadzono w 25°C przez 35 minut. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem z użyciem wyparki próżniowej uzyskując produkt końcowy. Wydajność reakcji wyniosła 99%. Strukturę produktu sprawdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Poniżej przedstawiono opis widma protonowego i węglowego:

^{1}H NMR (DMSO) δ [ppm] = 0,86 (t, 3H, *J* = 6,87 Hz); 1,24 (s, 24H); 1,27 (s, 2H); 1,66 (s, 2H); 3,06 (s, 9H); 3,17 (s, 2H); 3,29 (m, 2H); 3,51 (s, 1H); 3,90 (m, 4H); ^{13}C NMR (DMSO) δ [ppm] = 175,3; 167,6; 162,6; 72,8; 69,3; 65,3; 64,5; 52,1; 31,4; 29,1; 28,8; 28,6; 25,8; 22,2; 13,9.

W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla $C_{25}H_{49}NO_6$ (M_{mol} = 459,36 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 65,32; H = 10,75; N = 3,05.

Wartości zmierzone (%): C = 65,04; H = 10,67; N = 3,41.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 269 nm.

Przykład 8

Otrzymywanie askorbinianu oktadecylotrimetyloamoniowego

W pierwszym etapie do 5,93 g (0,017 mola) chlorku oktadecylotrimetyloamoniowego rozpuszczonego w 25 cm^3 izopropanolu i dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu w celu przeprowadzenia reakcji wymiany anionu. Całość mieszano w temperaturze 30°C przez 60 minut na mieszadle magnetycznym. Następnie odsączono pod obniżonym ciśnieniem produkt uboczny. W drugim etapie do przesączonej mieszaniny poreakcyjnej małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego rozpuszczonego w wodzie. Reakcję prowadzono w 20°C przez 20 minut. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem z użyciem wyparki próżniowej uzyskując produkt końcowy. Wydajność reakcji wyniosła 99%. W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla $C_{27}H_{53}NO_6$ (M_{mol} = 487,72 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 66,49; H = 10,95; N = 2,87.

Wartości zmierzone (%): C = 66,13; H = 10,41; N = 2,63.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 265 nm.

Przykład 9

Otrzymywanie askorbinianu dokozylotrimetyloamoniowego

Do 3,51 g (0,011 mola) chlorku dokozylotrimetyloamoniowego rozpuszczonego w 30 cm^3 metanolu dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku w celu wymiany anionu chlorkowego. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 50°C przez 20 godzin ciągle mieszając. Następnie wytrącony chlorek potasu, który jest w tej reakcji produktem ubocznym, odsączono z użyciem wyparki próżniowej. Następnie w celu zobojętnienia mieszaniny dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze 30°C przy ciągłym mieszaniu. Metanol odparowano za pomocą wyparki próżniowej w celu osuszenia produktu końcowego. Wydajność reakcji wyniosła 93%. W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla $C_{31}H_{61}NO_6$ (M_{mol} = 543,83 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 68,47; H = 11,31; N = 2,58.

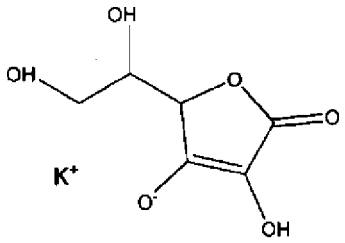
Wartości zmierzone (%): C = 68,83; H = 11,09; N = 2,76.

Zastrzeżenie patentowe

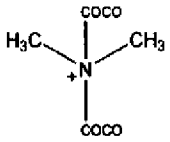
1. Sposób otrzymywania cieczy jonowych z anionem askorbinianowym i kationem amoniowym o wzorze ogólnym 1, w którym K oznacza kation: dicocodimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 2, lub benzylodimetylo(uwodorniony tallow)amoniowy o wzorze ogólnym 3, lub bis(hydroksyetylo)metylooleylamoniowy o wzorze ogólnym 4, lub didecylodimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 5, lub dimetylodioktyloamoniowy o wzorze ogólnym 6, lub tetradecylotrimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 7, lub heksadecylotrimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 8, lub oktadecylotrimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 9, lub dokozylotrimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 10, gdzie „coco" oznacza nasycony podstawnik alkilowy o ośmiu (5%), dziesięciu (6%), dwunastu (50%), czternastu (19%), szesnastu (10%) i osiemnastu (10%) atomach węgla; „uwodorniony tallow" oznacza nasycony podstawnik alkilowy o dwunastu (1%), czternastu

(4%), szesnastu (31%) i osiemnastu (64%) atomach węgla; „oleyl" oznacza nienasycony podstawnik alkilowy o dwunastu (5%), czternastu (1%), szesnastu (14%) i osiemnastu (18%) atomach węgla, **znamienny tym**, że czwartorzędowy chlorek amoniowy K poddaje się reakcji wymiany anionu z wodorotlenkiem potasu w stosunku molowym 1:1, w rozpuszczalniku organicznym z grupy: izopropanol, lub acetonitryl, lub metanol, lub aceton, lub etanol, korzystnie metanol, w temperaturze od 20 do 60°C, korzystnie 40°C, po czym wydzielony produkt uboczny odsącza się, a pozostały w przesączu czwartorzędowy wodorotlenek amoniowy poddaje się reakcji zobojętniania z kwasem askorbinowym w stosunku molowym 1:1, w temperaturze od 20 do 40°C, korzystnie 25°C, w czasie co najmniej 10 minut, następnie odparowuje się rozpuszczalniki, a produkt suszy pod obniżonym ciśnieniem.

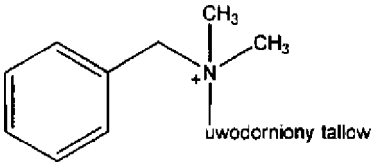
Rysunki



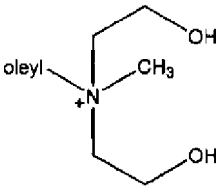
Wzór 1



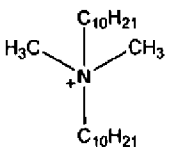
Wzór 2



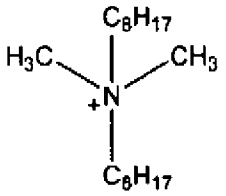
Wzór 3



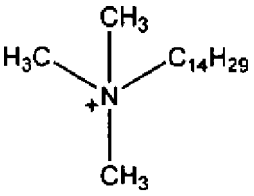
Wzór 4



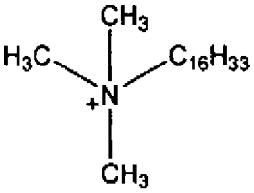
Wzór 5



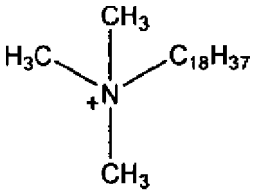
Wzór 6



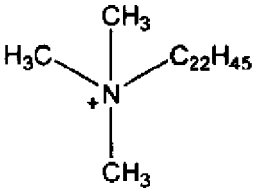
Wzór 7



Wzór 8



Wzór 9



Wzór 10

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)