



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 84 07 02 (P. 248520)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 01 14

Opis patentowy opublikowano: 88 05 10



Int. Cl.⁴ C09K 3/34

Twórcy wynalazku: Roman Dąbrowski, Jerzy Dziaduszek, Jarosław Szulc, Krystyna Kenig

Uprawniony z patentu: Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa (Polska)

Kompozycja ciekłokrystaliczna

1

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja ciekłokrystaliczna składająca się z mieszaniny związków ciekłokrystalicznych, znajdująca zastosowanie między innymi w procesie zobrazowania informacji.

W znanych dotychczas kompozycjach ciekłokrystalicznych stosowano cyjanowe pochodne bifenylu (patent Wielkiej Brytanii 1 433 130), cykloheksylobenzenu (patent RFN 2 636 684), fenylo-dioksanu (patent NRD 139 852), fenylo-pirydyny (patent RFN 2 547 737) lub izotiocyanianową pochodną cykloheksylobenzenu (patent PRL nr 138 287). Kompozycje te posiadały własności nematiców i miały dodatnią anizotropię dielektryczną, niską lepkość, niską temperaturę topnienia, dość wysoką temperaturę klarowania oraz wysoką stabilność na działanie światła, ciepła, odczynników chemicznych i pól elektrycznych.

Kompozycje ciekłokrystaliczne nematiczne o wyżej wymienionych cechach uzyskiwano poprzez zmieszanie kilku związków mających cechy nematiców należących do jednej lub kilku z wyżej wymienionych klas związków. W związku z tym, że wzrost długości i sztywności cząsteczki zmniejsza jej cechy nematiczne i zwiększa cechy smekto-

2

tycznej tylko w niewielkiej ilości w związku z niekorzystnym wzrostem lepkości w dolnym zakresie temperatur mezofazy.

Znane są również urządzenia wykorzystujące smektyczne substancje ciekłokrystaliczne (The Physics and Chemistry of Liquid Crystal Devices, ed. G. J. Sprokel, Plenum New York 1980). Substancje takie winny umożliwiać zobrazowanie informacji w zakresie temperatur $-10 \div 60^\circ\text{C}$ lub szerszym. W tym zakresie temperatur substancja nie powinna krystalizować, czyli powinna istnieć w stanie smektycznym jako stan stabilny. Ponadto korzystne jest jeśli przejście z fazy smektycznej do fazy izotropowej jest przedzielone wąskim obszarem fazy nematicznej, ponieważ stan taki ułatwia orientowanie warstw ciekłokrystalicznych polem elektrycznym dla uzyskania warstw jednorodnie uporządkowanych. Ze znanych dotychczas związków ciekłokrystalicznych trudno jest uzyskać mieszaniny ciekłokrystaliczne smektyczne posiadające szeroki zakres fazy smektycznej i wąski zakres fazy nematicznej.

Kompozycja ciekłokrystaliczna według wynalazku zawiera w swoim składzie co najmniej jedną izotiocyanianową pochodną dioksanu o wzorze 1, w którym X jest atomem tlenu, gdy Z jest atomem węgla, lub X jest atomem węgla, gdy Z jest atomem tlenu, R jest grupą alkilową ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$), alkilofenylową ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_5-$), alkilobifenylową ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$), alkilocykloheksylofenylową

($C_n H_{2n+1} C_6 H_{10} - C_6 H_5$), przy czym grupy alkilowe zawierają od 1 do 15 atomów węgla w łańcuchu, a łańcuch może być normalny lub rozgałęziony, m jest liczbą całkowitą 1 lub 2, lub jest zerem. Związki o wzorze 1, gdy $m=1$ i R jest łańcuchem alkilowym mają tylko cechy smektyków A i nie występuje w nich faza nematyczna nawet w wąskim przedziale temperatur, pomimo że zawierają w położeniu terminalnym krótkie łańcuchy alkilowe. Zmieszanie tych związków z innymi związkami w odpowiednich proporcjach prowadzi do uzyskania kompozycji o cechach nematyków lub smektyków, albo substancji posiadającej zarówno fazę smektyczną jak i nematyczną, przy czym przedziały temperatur, w których występują poszczególne fazy można regulować poprzez zmianę stężeń składników.

Związki o wzorze 1 mogą tworzyć kompozycję ciekłokrystaliczną nematyczną nawet wtedy, gdy są mieszane ze związkami smektycznymi. Można utworzyć kompozycję ciekłokrystaliczną nematyczną ze związków mających fazy smektyczne A poprzez zmieszanie wybranych związków o wzorze 1, z jednym lub kilkoma związkami ciekłokrystalicznymi zawierającymi w położeniu terminalnym cząsteczki grupę cyjanową, nitrową, aldehydową o budowie przedstawionej wzorem 2—11, w którym p i r są liczbami całkowitymi 1 i 2, R jest grupą alkilową, alkoksylową, alkilokarboksylową, alkilowęglanową, alkilofenylową, przy czym grupy alkilowe zawierają od 1 do 15 atomów węgla w łańcuchu, a łańcuch może być normalny, lub rozgałęziony, Y jest grupą nitrową, cyjanową lub aldehydową.

Niskotopliwą mieszaninę nematyczną uzyskuje się poprzez zmieszanie co najmniej jednego związku o wzorze 1, w którym $R=C_n H_{2n+1}$, X jest atomem węgla, Z jest atomem tlenu, $m=1$ co najmniej jednym związkiem o wzorze 2—11, w którym p i r są równe 1, Y jest grupą cyjanową lub nitrową. Jeżeli wymienione wyżej związki o wzorach 2—11 mają fazy smektyczne, to korzystnym jest mieszać je ze związkiem o wzorze 1, w którym n w terminalnej grupie R ma wartości 1—8 tak, aby stosunek grubości warstw smektycznych związków o wzorze 1 i o wzorze 2—11 był większy lub równy 1,2, a stężenie związków o wzorze 2—11 zmieniało się w zakresie 40—90% mol. W tym przedziale stężeń można uzyskać kompozycje ciekłokrystaliczne o własnościach nematyka, natomiast w pozostałym obszarze stężeń o własnościach smektyka jak pokazano przykładowo na poniższym diagramie fazowym (rys. 1), dotyczącym substancji złożonej z 5-n-butylo-2-(n-izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksanu nazwanej związkiem A i 4-oktyloksy-4'-cyjanobifenylu nazwanego substancją B. Symbole diagramu I, S_A , N, K oznaczają odpowiednio, I-faza izotropowa, S_A -faza smektyczna A, N-faza nematyczna, K-faza krystaliczna.

W wyniku wprowadzenia do związku A związku B występuje stopniowe obniżenie trwałości fazy smektycznej S_A składnika A. Przy stężeniu około 10% mol B pojawia się faza nematyczna, której przedział istnienia zwiększa się systematycznie i przy stężeniu większym od 50% mol. B, aż do stężenia 90% mol. B istnieje tylko faza nematycz-

na. Jeżeli do składnika B dodawać składnika A trwałość fazy smektycznej składnika B maleje gwałtownie i nie jest obserwowana w mieszaninie zawierającej 10% mol. składnika A. Obszar fazy smektycznej składnika A jest oddzielony od obszaru składnika B przerwą nematyczną. W zakresie stężeń składnika A od 45% do 10% mol. jest obserwowana tylko faza nematyczna w całym zakresie temperatur, w którym obserwuje się tę mieszaninę w stanie mezomorficznym. Faza nematyczna jako stan stabilny jest obserwowana w tym układzie dwuskładnikowym w stosunkowo wąskim przedziale temperatur 30—70°C. Sporządzając mieszaninę o większej ilości składników można przesuwając w górę i w dół zakres istnienia fazy nematycznej, jeżeli zachowa się udział składników A i B w wymienionym wyżej zakresie stężeń określającym szerokość przerwy nematycznej.

Kompozycje utworzone według powyższej reguły ze związków o wzorze 1 i wzorach 2—9, w których m lub p i r są równe 1 mają zwykle temperatury klarowania w zakresie 40—50°C; a dla podwyższenia tych temperatur wprowadzić można od kilku do kilkunastu procent związków o wzorze 1—11, w których m lub p lub r są równe 2, lub estrów o wzorze 6, w którym p i r są równe 1 a $Y=F, Cl, Br, I, COCH_3, NCS$, lub innych pochodnych dioksanu o wzorach 12—13, w których $q=2-8$.

Dla ułatwienia porządkowania się warstwy nematycznej w komórce, kompozycja powinna zawierać niewielką ilość (poniżej 1% mol.) związku optycznie czynnego, bądź związku o wzorze 1, w którym $R=C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ -lub $C_2H_5CH(CH_3)CH_2O$ -bądź związku o wzorze 2—11, w którym R ma powyższe znaczenie, bądź dowolnej pochodnej cholesterolu. Dla uzyskania mieszaniny wytwarzającej efekt przejścia fazowego cholesteryk-nematyk do mieszką związku optycznie czynnego może dochodzić do kilkudziesięciu procent. Własności kompozycji ciekłokrystalicznych nematycznych można również modyfikować, wprowadzając związki ciekłokrystaliczne o niedużej ujemnej anizotropii dielektrycznej np. estry alkilo- lub alkoksybenzoesany, alkilo- lub alkoksyfenylowe pochodne dioksanów i azoksy związki. Kompozycje ciekłokrystaliczne smektyczne można uzyskać przez zmieszanie między sobą związków o wzorze 1. Mieszaniny utworzone z kilku związków o wzorze 1, w którym $m=1$ charakteryzują się niskimi temperaturami topnienia. Wprowadzenie do takiej kompozycji ciekłokrystalicznej związków o wzorze 1, w którym $m=2$ powoduje podwyższenie temperatury klarowania. Celem uzyskania mieszaniny smektycznej, która w górnym zakresie temperatury bezpośrednio przed temperaturą klarowania posiada fazę nematyczną do substancji utworzonej ze związków o wzorze 1 dodajemy kilka lub kilkanaście procent związków o wzorze 2—11. Im udział związków o wzorze 2—11 w mieszaninie utworzonej ze związków o wzorze 1 jest większy, tym przerwa nematyczna między fazą smektyczną i izotropową jest większa. Wynalazek wyjaśniają następujące przykłady:

Otrzymywanie mieszanin nematycznych ze związków mających fazy smektyczne.

Przykład I. Z dwóch związków smektycznych sporządzono mieszaninę o składzie w % mol. 5-n-butylo-2-(4'-izotiocyanianofenyl)-1,3-dioksan o temperaturach przejść fazowych K 60: S_A 75 I —40 o temperaturach przejść fazowych K 54,5 S_A 67 N 80 I —60

Mieszanina ta ma tylko fazę nematyczną od temp. topnienia 40°C do temperatury klarowania 60°C. Mieszaninę o tym składzie można przechłodzić do 20°C i do tej temperatury obserwuje się tylko fazę nematyczną. Jeżeli do tej mieszaniny dwuskładnikowej dodano 10% mol. 4-cyano-4'-pentylofenylu to uzyskano podwyższenie temperatury klarowania do 83°C i obniżenie temperatury topnienia do 36°C. Układ ten daje się przechłodzić do 10° i do tej temperatury obserwuje się fazę nematyczną. Jeżeli mieszaninę utworzy się z dwu lub więcej związków o wzorze 1 i dwu lub więcej związków określonych przez wzory 2-12 to uzyskuje się fazę nematyczną w bardziej korzystnym dla celów praktycznych zakresie temperatur, co ilustruje przykład II.

Przykład III. Sporządzono czteroskładnikową mieszaninę o składzie w % wag. 5-n-butylo-2-(4'-izotiocyanianofenyl)-1,3-dioksan K 60: S_A 75 I 18 5-n-heksylo-2-(4'-izotiocyanianofenyl)-1,3-dioksan K 35 S_A 79 I 30 4-(trans-4'-n-pentylocykloheksylo)-1-(2-cyanoetenyl)-benzen K 48,5 S_A 61 N 149,5 I 19 4-(trans-4'-n-heptylocykloheksylo)-1-(2-cyanoetenyl)-benzen K 39 S_A 120 N 143,5 I 33

Kompozycja ta klaruje się w 60°, topi się w temperaturze -4°C i w całym tym zakresie temperatur ma tylko fazę nematyczną. Gdyby ten układ zachowywał się addytywnie, to powinno być w nim obserwowane przejście fazowe smektyk-nematyk w temperaturze 87,5°. Do kompozycji tej wprowadzono 10% barwnika pleochroicznego D 35 (produkcji BDH) i uzyskano kompozycję ciekłokrystaliczną bary fioletowo-niebieskiej przydatnej do wyświetlania bezbarwnego znaku na tle barwnym, lub barwnego na bezbarwnym tle, w zależności od konstrukcji i sposobu sterowania komórką ciekłokrystaliczną.

Przykład III. Sporządzono mieszaninę sześciuoskładnikową zawierającą w % mol. 5-n-butylo-2-(4'-izotiocyanianofenyl)-1,3-dioksan K 60: S_A 75 I 21,2 5-n-heksylo-2-(4'-izotiocyanianofenyl)-1,3-dioksan K 35 S_A 79 I 39,9 4-oktyloksy-4'-cyanobifenyl K 64,5 S_A 67,5 N 81 I 17,6 4-dodecyloksy-4'-cyanobifenyl K₁ 57: K₂ 69 (S_A) 89,8 I 0,5 4-decylo-4'-cyanobifenyl K 45 S_A 58,5 I 11,6 4-(trans-4'-n-decylocykloheksylo)-1-cyjanobenzen K 49 N 57,5 (31,5 S_A) 9,2

Mieszanina ta ma tylko fazę nematyczną od temperatury topnienia 1°C do temperatury klarowania 57°C. Jej lepkość w temp. 30°, $\eta_{30} = 27,4$ mPaS.

Mieszanina nematyczna ze związków mających fazę smektyczną i związków mających fazę nematyczną.

Przykład IV. Sporządzono układ dwuskładnikowy złożony ze związku smektycznego i nematycznego o składzie w % mol.

5-n-butylo-2-(4'-izotiocyanianofenyl)-1,3-dioksan K 60 S_A 75 I —50 5-n-heksylo-2-(4'-cyjanofenyl)-1,3-dioksan K 48,5 N (43) I —50

Układ ten ma tylko fazę nematyczną w całym przedziale temperatur, w którym istnieje w fazie mezoizomorficznej.

Przykład V. Sporządzono mieszaninę trójskładnikową zawierającą w % wag.

4-(trans-4'-propylocykloheksylo)-1-izotiocyanianobenzen K 38,5 N 44,5 I —30 4-(trans-4'-heksylocykloheksylo)-1-izotiocyanianobenzen K 12,5 N 43 I —40 5-n-heksylo-2-(4'-izotiocyanianofenyl)-1,3-dioksan K 35 S_A 79 I —30

Kompozycja ta klaruje się w 40°C, jest nematykiem do -20°C, jej anizotropia dielektryczna $\Delta\epsilon = \epsilon_{11} - \epsilon_{\perp}$ w 20°C wynosi +6,5. Jeżeli do kompozycji tej dodano 10% wag. 4-(trans-4'-butylocykloheksylo)benzoenu 4'-nitrofenolu to podwyższono temperaturę istnienia fazy nematycznej do 53°C.

Przykład VI. Sporządzono mieszaninę trójskładnikową zawierającą w % wag. 4-(trans-4'-propylocykloheksylo)-1-izotiocyanianobenzen K 38,5 N 41,5 I —30 4-(trans-4'-heksylocykloheksylo)-1-izotiocyanianobenzen K 12,5 N 49 I —40

5-(2'-metylobutylo)-2-(4-izotiocyanianofenyl)-1,3-dioksan K 53,5 S_A (47,5) I —30

Mieszanina ta jest cholesterykiem, wykazuje efekt przejścia fazowego cholesteryk — nematyk po przyłożeniu pola elektrycznego.

Przykład VII. Sporządzono mieszaninę sześciuoskładnikową zawierającą w % wag.

4-(trans-4'-propylocykloheksylo)-1-izotiocyanianobenzen 28,0 4-(trans-4'-heksylocykloheksylo)-1-izotiocyanianobenzen 29,4 4-(trans-4'-oktylocykloheksylo)-1-izotiocyanianobenzen 12,6 5-(trans-4'-heksylo-2-(4'-izotiocyanianofenyl)-1,3-dioksan 15,0 5-(4'-n-propylofenyl)-2-(4'-izotiocyanianofenyl)-1,3-dioksan 5,0 5-n-butylo-2-(4'-n-pentylocykloheksylo)-1,3-dioksan 10,0

Mieszanina ta jest nematykiem o temperaturze klarowania 57°C i dielektrycznej anizotropii $\Delta\epsilon = \epsilon_{11} - \epsilon_{\perp}$ w temperaturze 20°C +6,8. Mieszanina ta umieszczona w komórce ciekłokrystalicznej o grubości 10 μ m ma w temp. 20°C napięcie progu $V_p = 1,6$ V i napięcie nasycenia (90% kontrastu) $V_N = 2,3$ V.

Przykład VIII. Sporządzono mieszaninę sześciuoskładnikową zawierającą w % wag.

4-(trans-4'-n-propylocykloheksylo)-1-izotiocyanianobenzen 26,0 4-(trans-4'-n-heksylocykloheksylo)-1-izotiocyanianobenzen 27,3 4-(trans-4'-n-oktylocykloheksylo)-1-izotiocyanianobenzen 11,7 4-n-heptylo-4'-izotiocyanianobifenyl 15,0

5-n-pentylo-2-(izotiocyjanianobifenilo)-1,3-dioksan 10,0
 5-(4'-n-propylocykloheksylo)-2-(izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksan 10,0
 Mieszanina ta jest nematykiem w przedziale temperatur od -20 do 61°C .

Mieszaniny smektyczne i mieszaniny smektyczne z wąskim przedziałem fazy nematycznej bezpośrednio przed temperaturą klarowania.

Przykład IX. Sporządzono układ dwuskładnikowy złożony ze związków w % mol.
 5-(n-butylo)-2-(izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksan K 60 S_A 75 I —55
 5-(n-heksylo)-2-(izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksan K 39 S_A 79 I —45

Układ ten ma tylko fazę smektyczną S o temperaturze klarowania 75°C . Przechładza się łatwo, w wyniku czego faza smektyczna jest obserwowana jeszcze w temperaturach niższych od 0°C .

Przykład X. Temperaturę klarowania mieszaniny z przykładu 6 można obniżyć wprowadzając pochodną etylową, która ma niższą temperaturę klarowania niż pozostałe składniki. Mieszanina trójskładnikowa złożona z:

5-etylo-2-(4'-izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksanu mol K 70 S_A (50) I 33,3%
 5-n-butylo-2-(4'-izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksanu K 60 S_A 75 I 33,3% mol.
 5-n-heksylo-2-(4'-izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksanu K 35 S_A 74 I 33,3% mol.
 ma temperaturę przejścia z fazy smektycznej do fazy izotropowej 62°C i temperaturę przejścia z fazy krystalicznej do fazy smektycznej $S_A - 2^{\circ}\text{C}$.

Dalsze obniżenie temperatury $S_A - I$ można uzyskać wprowadzając do mieszanin opisanych w przykładzie VII w ilości 5–10% wag. dowolny dwupierścieniowy związek ciekłokrystaliczny o wzorach 2–12 mający w położeniu terminalnym cząsteczki grupę $Y = \text{CN}$, NO_2 lub NCS , a $m = 1$ i $p = 1$.

Przykład XI. Do mieszaniny trzech związków z przykładu VII mającego temperaturę przejścia $S - I$ równą 62°C wprowadzono 5% wag. 4-(trans-4'-n-propylocykloheksylo)-1-izotiocyjanianobenzenu (K 38,5 N 41,5). Uzyskano mieszaninę mającą temperaturę $S - I$ $58,5^{\circ}\text{C}$, jeżeli zaś wprowadzono 10% wag. tego związku i układ ogrzano do temperatury powyżej temperatury klarowania i następnie chłodzono, to w temperaturze 51°C obserwowano równocześnie przejście do fazy N i S_A i obie te fazy współistniały w równowadze do 46°C , poniżej tej temperatury mieszanina jest w stanie smektycznym. Jeżeli do mieszaniny trzech związków z przykładu VII wprowadzono 15% wag. związku 4-(trans-4'-n-propylocykloheksylo)-1-izotiocyjanianobenzenu i mieszaninę ogrzano do sklarowania i następnie schłodzono, to obserwowano, że w temperaturze 49°C mieszanina staje się nematykiem, a w temperaturze 47°C przechodzi stopniowo

do fazy smektycznej, w temperaturze 42°C mieszanina staje się jednofazowym układem smektycznym.

Przykład XII. Sporządzono układ trójskładnikowy złożony ze związków o składzie w % mol.
 5-etylo-2-(4'-izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksan 35,0
 5-(n-butylo)-2-(4'-izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksan 35,0
 5-(n-dodecylo)-2-(4'-izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksan 30,0
 Układ ten ma tylko fazę smektyczną o temperaturze klarowania 65°C .

Natomiast układ trójskładnikowy złożony z tych samych związków o składzie w % mol.

5-etylo-2-(4'-izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksan 30,0
 5-(n'-butylo)-2-(4'-izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksan 30,0
 5-(n-dodecylo)-2-(4'-izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksan 40,0

Ogrzany do sklarowania i następnie chłodzony, w temperaturze 62°C przechodzi do fazy nematycznej, która istnieje do temperatury 60°C . W temperaturze 60°C jest obserwowane przejście do fazy smektycznej A, która istnieje do temperatury, w której następuje krystalizacja mieszaniny.

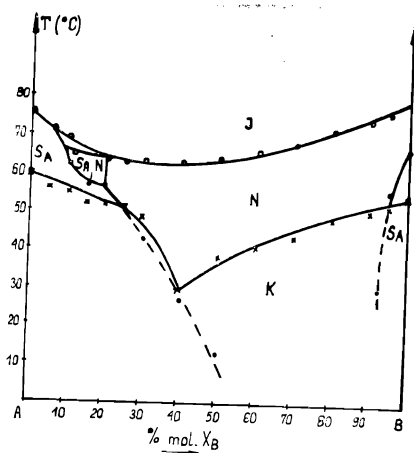
Przykład XIII. Sporządzono układ dwuskładnikowy złożony ze związków o składzie w % wag.
 5-n-oktylo-2-(4'-izotiocyjanianofenilo)-1,3-dioksan 75,0
 2-(4'-etylobifenilo)-5-(trans-izotiocyjaniano)-1,3-dioksan 25,0
 Mieszanina ta w zakresie temperatur od 49 do 40°C ma fazę nematyczną, zaś poniżej temperatury 40°C fazę smektyczną A.

Zastrzeżenia patentowe

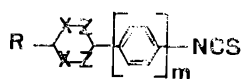
1. Kompozycja ciekłokrystaliczna składająca się z mieszaniny związków ciekłokrystalicznych wykazujących własności nematyka i/lub smektyka, **znamienna tym**, że zawiera co najmniej jedną izotiocyjanianową pochodną dioksanu o wzorze 1, w którym X jest atomem tlenu, gdy Z jest atomem węgla lub X jest atomem węgla, gdy Z jest atomem tlenu, R jest grupą alkilową, alkilofenylową, alkilobifenylową, alkilocykloheksylofenylową, przy czym grupy alkilowe zawierają od 1 do 15 węgli w łańcuchu, a łańcuch może być normalny lub rozgałęziony, m jest liczbą całkowitą 1 lub 2 lub jest zerem, przy czym może zawierać znane związki ciekłokrystaliczne wykazujące własności nematyka i/lub smektyka oraz związki dodatkowe.

2. Kompozycja ciekłokrystaliczna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że w izotiocyjanianowej pochodnej dioksanu o wzorze 1 R stanowi grupa alkilowa wykazująca aktywność optyczną.

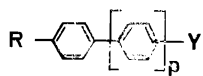
3. Kompozycja ciekłokrystaliczna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako związek dodatkowy zawiera związek optycznie czynny i/lub barwnik dichroiczny.



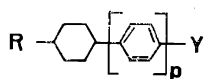
Rys. 1



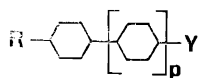
wzór 1



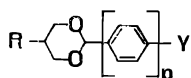
wzór 2



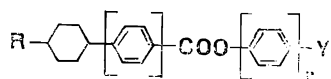
wzór 3



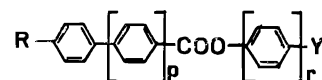
wzór 4



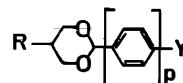
wzór 5



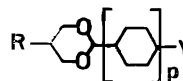
wzór 6



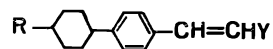
wzór 7



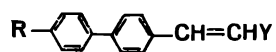
wzór 8



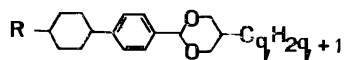
wzór 9



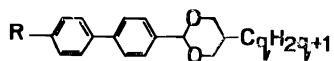
wzór 10



wzór 11



wzór 12



wzór 13