

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237268**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427819**

(22) Data zgłoszenia: **19.11.2018**

(51) Int. Cl.

C07C 209/20 (2006.01)

A01N 37/16 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

(54) **Pary jonowe (4-chloro-2-X-fenoksy)octanu z L-proliną, L-histydyną i L-arginianem metylu, sposób otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicyd**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

01.06.2020 BUP 12/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.03.2021 WUP 06/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL

DAMIAN KRYSZTIAN KACZMAREK, Izabelin, PL

MARIUSZ KOT, Poznań, PL

KATARZYNA MARCINKOWSKA, Mosina, PL

JOANNA KACZMAREK, Opalenica, PL

PL 237268 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są pary jonowe (4-chloro-2-X-fenoksy)octanu z L-proliną, L-histydyną i L-arginianem metylu, sposób otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicyd.

Pary jonowe są zbudowane z anionu i kationu powiązanych słabym lub mocnym oddziaływaniem elektrostatycznym. Do tej grupy zaliczyć można między innymi sole czwartorzędowe oraz cieczce jonowe. Ta klasa związków zbudowana jest z kationu organicznego oraz anionu organicznego lub nieorganicznego. W celu odróżnienia cieczy jonowych od soli czwartorzędowych stosuje się podział temperaturowy, gdzie cieczce jonowe posiadają temperaturę topnienia poniżej 100°C, a sole zaczynają się powyżej tej temperatury topnienia. Dzięki budowie jonowej istnieje bardzo szeroka możliwość dobrania kationów i anionów. Zaprojektowana sól może posiadać odpowiadające właściwości fizykochemiczne potrzebne w danym procesie.

Szczególną grupę stanowią herbicydowe cieczce jonowe, które w swojej strukturze posiadają co najmniej jeden jon o aktywności chwastobójczej. Szczególnie istotne jest aby wykorzystywać do syntezy tej grupy substraty pochodzenia naturalnego. Można znaleźć wiele publikacji opisujących bio-cieczce jonowe. W ostatnich latach głównie skupiano się nad wykorzystaniem kationów choliny, betainy, czy L-karnityny (J. Pernak i in., ACS Sustainable Chem. Eng., 2014, 2, 2845–2851; J. Pernak i in., Chem. Eur. J., 2016, 22, 12012–12021). Kationy te występują w środowisku oraz są nieszkodliwe dla człowieka, dlatego są takie popularne. Dodatkowo ulegają biodegradacji, co podnosi walor tych związków. Znaleźć można również doniesienia literaturowe na temat cieczy jonowych zawierających w swoich strukturach kationy naturalne, które wykazywały aktywność biologiczną (J. Pernak i in., ACS Sustainable Chem. Eng., 2018, 6, 2741–2750).

Istotnym odkryciem w ostatnich latach była synteza aminokwasowych cieczy jonowych, gdzie jako jon wykorzystano aminokwas. Publikacje naukowe głównie opierają się nad wykorzystaniem aminokwasów jako źródła anionu (P. Ossowicz i in., TENSIDE SURFACT DET, 2017, 54, 500–509). Jednak istnieje również możliwość uzyskania z aminokwasów protonowych cieczy jonowych, które w swojej strukturze będą posiadać pożądaną anion.

Łącząc pomysł uzyskania aminokwasowych cieczy jonowych oraz bioherbicydowych cieczy jonowych postanowiono uzyskać pary jonowe z aminokwasem (źródło kationu) oraz kwas (4-chloro-2-metylofenoksy)octowym (MCPA) oraz (2,4-dichlorofenoksy)octowym (2,4-D) (źródło anionu). W wyniku przeprowadzonych syntez uzyskano sześć nowych związków w postaci białych ciał stałych o temperaturze topnienia poniżej 100°C. Jedynie L-prolina (161–164°C) oraz L-histydyna (142–144°C) z anionem 2,4-D okazały się protonowymi solami amoniowymi.

Istotą wynalazku są pary jonowe (4-chloro-2-X-fenoksy)octanu z L-proliną, L-histydyną i L-arginianem metylu, o wzorze ogólnym 1, w którym K^+ oznacza kation L-proliny o wzorze ogólnym 2 albo kation L-histydyny o wzorze ogólnym 3, albo kation L-arginianu metylu o wzorze ogólnym 4, natomiast X oznacza grupę metylową albo chlorową.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że do L-proliny o wzorze ogólnym 5, dodaje się kwasu (2,4-dichlorofenoksy)octowego o wzorze ogólnym 6 albo (4-chloro-2-metylofenoksy)octowego o wzorze ogólnym 7, w stosunku molowy aminokwasu do kwasu fenoksyooctowego 1:1, przy czym reakcję przeprowadzi się w temperaturze 20–25°C, korzystnie 20°C w metanolu, następnie odparowuje rozpuszczalnik, a powstały produkt suszy się w temperaturze 50°C.

Drugi sposób otrzymywania polega na tym że do monohydratu chlorowodorku L-histydyny o wzorze ogólnym 8 albo dichlorowodorku i-arginianu metylu o wzorze ogólnym 9, dodaje się wodorotlenek sodu albo potasu do momentu uzyskania punktu izoelektrycznego, przy czym reakcję przeprowadzi się w temperaturze 20–25°C, korzystnie 20°C w metanolu albo mieszaninie woda/metanol w stosunku 2:5, korzystnie 1:1, następnie odparowuje się rozpuszczalnik, po czym otrzymany aminokwas oczyszcza się poprzez przemywanie wodą albo schłodzenie do temperatury 5°C, a następnie odsącza produkt uboczny, a otrzymany aminokwas następnie poddaje się reakcji protonowania z kwasem (2,4-dichlorofenoksy)octowego o wzorze ogólnym 6 albo (4-chloro-2-metylofenoksy)octowego o wzorze ogólnym 7, reakcję prowadzi się przez 1 godzinę w temperaturze 20–25°C, korzystnie 20°C 25°C, po czym odparowuje się rozpuszczalnik, a powstały produkt suszy się w temperaturze 50°C.

Zastosowanie par jonowych (4-chloro-2-X-fenoksy)octanu z L-proliną, L-histydyną i L-arginianem metylu jako herbicydu.

Korzystnym jest, gdy pary jonowe stosuje się w postaci czystej. Korzystnym jest także, gdy pary jonowe stosuje się w postaci roztworu wodno-etanolowego o stężeniu od 0,025 do 0,05%, korzystnie,

0,05% albo w postaci roztworu wodno-dowanolowej o stężeniu od 0,025 do 0,05%, korzystnie 0,025%, albo w postaci roztworu wodnego o stężeniu od 0,025 do 0,05%, korzystnie 0,05%.

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

- otrzymano nowe sole organiczne z wysoką wydajnością, a produkty charakteryzują się wysoką czystością,
- w syntezie nie powstają szkodliwe produkty uboczne,
- produkty charakteryzują się wysoką czystością,
- syntezę przebiegają w łagodnych warunkach,
- syntezowane sole organiczne są silnymi herbicydami,
- poprzez zastosowanie kationów, będących pochodnymi L-proliny, L-histydyny i L-arginianu metylu otrzymane pary jonowe mają zwiększoną biodostępność.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

Przykład 1

Do kolby wprowadzono 0,0120 mola L-proliny, po czym rozpuszczono w metanolu (50 cm³). Następnie dodano stechiometryczną ilość kwasu (4-chloro-2-metylo-fenoksy)octowego. Mieszaninę reakcyjną mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 30 minut w temperaturze 20°C. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej, a produkty wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 24 godziny.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 1,96 (m, 2H); 2,12 (m, 1H); 2,23 (s, 3H); 2,30 (m, 1H); 3,27 (m, 1H); 3,36 (m, 1H); 4,09 (m, 1H); 4,61 (s, 2H); 6,67 (m, 1H); 7,07 (m, 1H); 7,11 (m, 1H).

¹³C NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 15,5; 20,7; 37,3; 37,4; 40,4; 52,6; 104,1; 117,1; 117,8; 120,7; 121,1; 146,9; 163,8; 164,3.

Analiza elementarna CHN dla C₁₄H₁₈ClNO₅ (M_{mol} = 315,75 g/mol): wartości obliczone (%): C = 53,26; H = 5,75; N = 4,44; wartości zmierzone: C = 53,59; H = 5,99; N = 4,28.

Przykład 2

Do kolby wprowadzono 0,0120 mola L-proliny, po czym rozpuszczono w metanolu (50 cm³). Następnie dodano 0,0120 mola kwasu (2,4-dichlorofenoksy)octowego. Reakcję protonowania prowadzono przez 30 minut w temperaturze 25°C. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej, a produkty wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 24 godziny.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 1,96 (m, 2H); 2,12 (m, 1H); 2,30 (m, 1H); 3,27 (m, 1H); 3,36 (m, 1H); 4,09 (m, 1H); 4,61 (s, 2H); 6,67 (m, 1H); 7,07 (m, 1H); 7,20 (m, 1H).

¹³C NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 20,7; 37,3; 37,4; 40,4; 52,6; 104,1; 117,0; 117,8; 120,7; 121,6; 147,0; 163,8; 164,3.

Analiza elementarna CHN dla C₁₃H₁₅Cl₂NO₅ (M_{mol} = 336,17 g/mol): wartości obliczone (%): C = 46,45; H = 4,50; N = 4,17; wartości zmierzone: C = 46,05; H = 4,76; N = 4,37.

Przykład 3

Ciecze jonowe z kationem L-histydyny były otrzymane z monohydratu chlorowodorku L-histydyny. W kolbie umieszczono 0,0104 mola substratu, a następnie dodano 20 cm³ metanolu i 50 cm³ wody. Następnie dodano metanolowy roztwór zawierający 0,0115 mola NaOH (10% molowy nadmiar). Dozowano go do kolby przez 3 godziny w temperaturze 20°C do momentu uzyskania pH punktu izoelektrycznego L-histydyny wynoszącego 7,4. W kolejnym etapie syntezy do mieszaniny reakcyjnej dodano stechiometryczną ilość kwasu (4-chloro-2-metylofenoksy)octowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C. Następnie odparowano metanol, a wytrącony produkt odsączono próżniowo przemywając go wodą, w celu usunięcia powstałej ubocznie w pierwszym etapie soli nieorganicznej. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 24 godziny.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 2,23 (s, 3H); 3,39 (m, 2H); 4,09 (m, 1H); 4,52 (s, 2H); 6,75 (m, 1H); 7,10 (m, 2H); 8,67 (m, 1H).

¹³C NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 18,3; 28,7; 56,5; 70,1; 115,4; 120,5; 127,8; 129,1; 130,7; 131,7; 133,0; 136,8; 157,8; 175,3; 179,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{15}H_{18}ClN_3O_5$ ($M_{mol} = 355,78$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 50,64; H = 5,10; N = 11,81; wartości zmierzone: C = 50,89; H = 5,44; N = 11,93.

Przykład 4

Ciecze jonowe z kationem L-histydyny były otrzymane z monohydratu chlorowodoru L-histydyny. W kolbie umieszczono 0,0201 mola substratu, a następnie dodano 50 cm³ metanolu i 50 cm³ wody. Następnie przygotowano metanolowy roztwór zawierający 0,0221 mola NaOH (10% molowy nadmiar). Roztwór wodorotlenku sodu dodawano do kolby przez 3 godziny do momentu uzyskania pH punktu izoelektrycznego L-histydyny (7,4) w temperaturze 25°C. W kolejnym etapie syntezy do mieszaniny reakcyjnej dodano stechiometryczną ilość kwasu (2,4-dichlorofenoksy)octowego. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze 25°C mieszając mieszaninę reakcyjną. Następnie odparowano metanol, a wytrącony produkt odsączono próżniowo przemywając go wodą, w celu usunięcia powstałej ubocznie w pierwszym etapie soli nieorganicznej. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 24 godziny.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 3,39 (m, 2H); 4,09 (m, 1H); 4,52 (s, 2H); 6,75 (m, 1H); 7,10 (m, 2H); 8,67 (m, 1H).

¹³C NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 28,7; 56,5; 70,1; 115,4; 120,5; 127,5; 129,1; 130,7; 131,7; 133,4; 136,8; 157,3; 175,3; 179,1.

Analiza elementarna CHN dla $C_{14}H_{15}Cl_2N_3O_5$ ($M_{mol} = 376,19$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 44,70; H = 4,02; N = 11,17; wartości zmierzone: C = 44,89; H = 4,35; N = 11,41.

Przykład 5

W celu uzyskania cieczy jonowych z kationem L-argininanu metylu, w pierwszym etapie otrzymano L-argininan metylu z dichlorowodoru L-argininanu metylu. W tym celu w kolbie umieszczono 0,0077 mola substratu, a następnie dodano 50 cm³ metanolu. W zlewce odważono 0,015 mola wodorotlenku potasu, który rozpuszczono w metanolu. Roztwór ten dozowano do kolby przez 3 godziny w temperaturze 20°C. Mieszaninę reakcyjną mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie została ona schłodzona do temperatury 5°C, po czym odsączono powstałą sól nieorganiczną.

W kolejnym etapie do mieszaniny reakcyjnej dodano stechiometryczną ilość kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego. Reakcję prowadzono przez 1 godzinę w temperaturze 20°C mieszając mieszaninę reakcyjną za pomocą mieszadła magnetycznego. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej, a produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 24 godziny.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 1,78 (m, 2H); 1,98 (m, 2H); 2,21 (s, 3H); 3,25 (m, 3H); 3,85 (s, 3H); 4,69 (m, 2H); 6,95 (m, 1H); 7,24 (m, 1H); 7,30 (m, 1H).

¹³C NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 18,0; 25,6; 28,7; 41,5; 53,6; 53,8; 69,1; 116,0; 124,5; 126,7; 128,7; 130,7; 154,6; 158,7; 170,9; 175,3.

Analiza elementarna CHN dla $C_{16}H_{25}ClN_4O_5$ ($M_{mol} = 388,85$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 49,42; H = 6,48; N = 14,41; wartości zmierzone: C = 49,87; H = 6,76; N = 14,25.

Przykład 6

W celu uzyskania cieczy jonowych z kationem L-argininanu metylu, w pierwszym etapie otrzymano L-argininan metylu z dichlorowodoru L-argininanu metylu. W tym celu w kolbie umieszczono 0,0077 mola substratu, a następnie dodano 50 cm³ metanolu. W zlewce odważono 0,015 mola wodorotlenku potasu, który rozpuszczono w metanolu. Roztwór ten dozowano do kolby przez 3 godziny w temperaturze 20°C. Mieszaninę reakcyjną mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie została ona schłodzona do temperatury 5°C, po czym odsączono powstałą sól nieorganiczną.

W kolejnym etapie do mieszaniny reakcyjnej dodano stechiometryczną ilość kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego. Reakcję prowadzono przez 1 godzinę w temperaturze 20°C mieszając mieszaninę reakcyjną. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej, a produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 24 godziny.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą -widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 1,75 (m, 2H); 1,99 (m, 2H); 3,23 (m, 3H); 3,84 (s, 3H); 4,68 (m, 2H); 6,94 (m, 1H); 7,21 (m, 1H); 7,38 (m, 1H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 25,6; 28,7; 41,6; 53,6; 53,8; 69,2; 116,0; 124,6; 126,8; 128,7; 130,7; 154,6; 158,7; 170,9; 175,3.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_5$ ($M_{\text{mol}} = 409,26$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 44,02; H = 5,42; N = 13,69; wartości zmierzone: C = 44,41; H = 5,66; N = 13,38.

Przykładowe zastosowanie

Badania aktywności biologicznej syntezowanych cieczy jonowych z anionem herbicydowym zostały przeprowadzone w Instytucie Ochrony Roślin w Poznaniu. Chabra bławatka oraz rzepak ozimy zostały wybrane jako rośliny na których zostały wykonane badania aktywności chwastobójczej. Nasiona wysiewano do doniczek wypełnionych glebą. Po wytworzeniu czterech liści na rośliny nanoszono związek w postaci czystej, opryskiwano przygotowanym roztworem wodno-etanolowym i wodno-izopropanolowym badanego związku za pomocą opryskiwacza kabinowego wyposażonego w rozpylacz Tee Jet 1102, przemieszczający się nad roślinami ze stałą prędkością 3,1 m/s. Rozpylacz znajdował się w odległości 40 cm od wierzchołków roślin, ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 0,2 MPa. Wydajność cieczy w przeliczeniu na 1 ha wynosił 200 dm³. Związki zastosowano w ilości odpowiadającej dawce 400 g herbicydu (anionu) w przeliczeniu na 1 ha. Środkami stanowiącymi punkt odniesienia były zarejestrowane w Polsce herbicydy: Chwastox Extra 300 SL (zawierający 300 g kwasu MCPA w formie soli sodowo-potasowych w 1 dm³ preparatu) oraz Aminopielik Standard 600 SL zawierający 600 g 2,4-D w 1 dm³ środka).

Po wykonaniu zabiegu opryskiwania doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni, w temperaturze 20°C (± 2) i wilgotności powietrza 60%. Po upływie dwóch tygodni rośliny ścięto i określono ich masę z dokładnością do 0,01 g, oddzielnie dla każdej doniczki. Badanie wykonano w czterech powtórzeniach w układzie całkowicie losowym. Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczono redukcję świeżej masy roślin.

Badane cieczy jonowe wykazują aktywność herbicydową co ilustruje tabela 1.

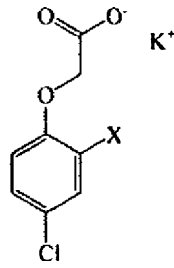
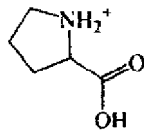
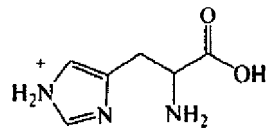
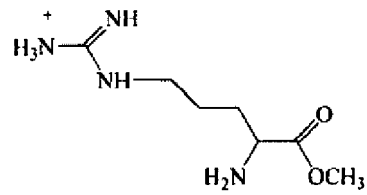
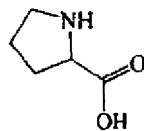
Tabela 1

Salts	Redukcja [%]: Chaber bławatek	Redukcja [%]: Rzepak ozimy
[L-Pro][MCPA]	96	79
[L-His][MCPA]	93	20
[L-Arg-OCH3][MCPA]	81	23
Chwastox Extra 300 SL	57	15
[L-Pro] [2,4-D]	84	10
[L-His] [2,4-D]	73	3
[L-Arg-OCH3] [2,4-D]	66	-6
Aminopielik Standard 600 SL	94	13

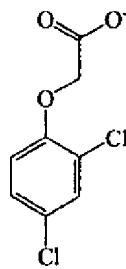
Syntezowane cieczy jonowe ze względu na wysoką aktywność wobec chabra bławatka, można zakwalifikować jako herbicydowe cieczy jonowe. Jednak część z otrzymanych związków okazała się selektywnymi herbicydami. Związki zawierające anion 2,4-D wykazały wysoką aktywność wobec chabra bławatka, jednak wobec rzepaku ozimego były na poziomie standardów lub słabsze. Wynioskować zatem można, że aminokwasowe cieczy jonowe z anionem MCPA mogą działać jako herbicydy na większą grupę chwastów, natomiast z anionem 2,4-D na wybrane chwasty.

Zastrzeżenia patentowe

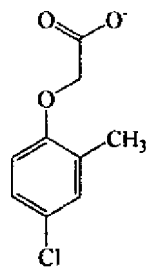
1. Pary jonowe (4-chloro-2-X-fenoksy)octanu z L-proliną, L-histydyną i L-arginianem metylu, o wzorze ogólnym 1, w którym K^+ oznacza kation L-proliny o wzorze ogólnym 2 albo kation L-histydyny o wzorze ogólnym 3, albo kation L-arginianu metylu o wzorze ogólnym 4, natomiast X oznacza grupę metylową albo chlorową.
2. Sposób otrzymywania par jonowych (4-chloro-2-X-fenoksy)octanu z L-proliną określonych zastrz. 1, **znamienny tym**, że do L-proliny o wzorze ogólnym 5, dodaje się kwasu (2,4-dichlorofenoksy)octowego o wzorze ogólnym 6 albo (4-chloro-2-metylofenoksy)octowego o wzorze ogólnym 1, w stosunku molowym aminokwasu do kwasu fenoksyoctowego 1:1, przy czym reakcje przeprowadzi się w temperaturze 20–25°C, korzystnie 20°C w metanolu, następnie odparowuje rozpuszczalnik, a powstały produkt suszy się w temperaturze 50°C.
3. Sposób otrzymywania par jonowych (4-chloro-2-X-fenoksy)octanu z L-histydyną i L-arginianem metylu, określonych zastrz. 1, **znamienny tym**, że do monohydratu chlorowodoru L-histydyny o wzorze ogólnym 8 albo dichlorowodoru L-arginianu metylu o wzorze ogólnym 9, dodaje się wodorotlenek sodu albo potasu do momentu uzyskania punktu izoelektrycznego, przy czym reakcje przeprowadzi się w temperaturze 20–25°C, korzystnie 20°C w metanolu albo mieszaninie woda/metanol w stosunku 2:5, korzystnie 1:1, następnie odparowuje się rozpuszczalnik, po czym otrzymany aminokwas oczyszcza się poprzez przemywanie wodą albo schłodzenie do temperatury 5°C, a następnie odsącza produkt uboczny, a otrzymany aminokwas następnie poddaje się reakcji protonowania z kwasem (2,4-dichlorofenoksy)octowego o wzorze ogólnym 6 albo (4-chloro-2-metylofenoksy)octowego o wzorze ogólnym 7, reakcję prowadzi się przez 1 godzinę w temperaturze 20–25°C korzystnie 20°C 25°C, po czym odparowuje się rozpuszczalnik, a powstały produkt suszy się w temperaturze 50°C.
4. Zastosowanie par jonowych (4-chloro-2-X-fenoksy)octanu z L-proliną, L-histydyną i L-arginianem metylu określonych zastrz. 1 jako herbicydy.
5. Zastosowanie według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że pary jonowe stosuje się w postaci czystej.
6. Zastosowanie według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że pary jonowe stosuje się w postaci roztworu wodno-etanolowego o stężeniu od 0,025 do 0,05%, korzystnie 0,05%.
7. Zastosowanie według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że pary jonowe stosuje się w postaci roztworu wodno-dawanolowej o stężeniu od 0,025 do 0,05%, korzystnie 0,025%.
8. Zastosowanie według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że pary jonowe stosuje się w postaci roztworu wodnego o stężeniu od 0,025 do 0,05%, korzystnie 0,05%.

Rysunki**Wzór 1****Wzór 2****Wzór 3****Wzór 4**

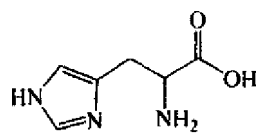
Wzór 5



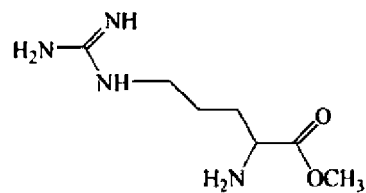
Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8



Wzór 9