

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

69 490

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22a,47/04

Zgłoszono: 12.XI.1968 (P 130 013)

Pierwszeństwo: 23.XI.1967 Wielka Brytania

MKP C09b 47/04

Opublikowano: 10.04.1974

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku Victor David Poole

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania nowych barwników ftalocyjaninowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników ftalocyjaninowych, zwłaszcza do barwienia tekstylnego materiału celulozowego, dających wybarwienia o wysokiej trwałości szczególnie, gdy są stosowane według dobrze znanej metody barwienia barwnikami reaktywnymi.

Trwałość koloru w procesie barwienia na mokro materiału tekstylnego za pomocą barwników reaktywnych zależy od wytworzenia się wiązania chemicznego między grupą aktywną barwnika a grupą aminową lub hydroksylową materiału tekstylnego w czasie barwienia.

W praktyce stosuje się wodne roztwory barwników lub wodne pasty drukarskie, wskutek czego część barwnika nie wytrąca się na włóknie, a w ubocznej reakcji grupa aktywna barwnika zamiast z materiałem tekstylnym wiąże się z wodą. Według ogólnej zasady, im większe jest stężenie barwnika, tym mniejsza ilość barwnika wchodzi w reakcję. Konsekwentnie, ponieważ stosuje się nadmiar barwnika, w celu usunięcia niezwiązanego barwnika, należy wybarwiony lub zadrukowany materiał wyprać we wrzącym roztworze mydła lub detergentu. Ta strata barwnika jak i inne dodatkowe czynności przyczyniają się do tego, że farbowanie lub drukowanie jest bardziej kosztowne zwłaszcza, gdy się chce uzyskać głębokie odcienie wybarwień.

2

Pożądanym jest więc, aby reaktywny barwnik związać w 90, korzystnie w 95 lub więcej procentach, ale taki zasięg przereagowania trudno osiągnąć.

5 Niniejszy wynalazek dotyczy grupy barwników reaktywnych, które osiągają taki poziom związania z włóknem, że nawet intensywne wybarwienia i wydruki, wykonane z ich zastosowaniem na tkaninach, nie wykazują tendencji do plamienia i tworzenia barwnych zacieków w procesach dalszej obróbki, a zwłaszcza podczas prania.

10 Sposobem według wynalazku wytwarza się barwniki o ogólnym wzorze 1, w którym Pc oznacza rdzeń ftalocyjaniny, A oznacza rodnik alkilenowy ewentualnie podstawiony, X oznacza rdzeń s-triazyny z co najmniej jednym atomem chlorowca reaktywnym z celulozą lub rdzeń pyrymidyny z co najmniej jednym atomem chlorowca reaktywnym z celulozą lub grupą metanosulfonylową, jeden z rodników R₁ i R₂ oznacza grupę estru alkilowego kwasu siarkowego, a drugi oznacza atom wodoru lub grupę estru alkilowego kwasu siarkowego, X stanowi wartość liczbowa 0—2, oraz y i z stanowią wartości liczbowe 1—3, przy czym suma podstaw-
25 ników bezpośrednio związanych z rdzeniem ftalocyjaniny nie przekracza 4.

30 Rdzeń ftalocyjaniny oznaczony symbolem Pc stanowi np. ftalocyjaninę niklową lub kobaltową, korzystnie ftalocyjaninę miedziową. Podstawniki w

rdzeniu ftalocyjaniny mogą być przyłączone w pozycji 4', korzystnie jednak w pozycji 3'.

A stanowi rodnik alkilenowy o 1—6 atomach węgla, najkorzystniej etylen lub propylen, ewentualnie podstawiony rodnik alkilenowy, np. grupami alkilowymi, hydroksylowymi lub grupami kwasu siarkowego.

Jako przykłady grup estru alkilowego kwasu siarkowego oznaczonych symbolem R_1 i R_2 można wymienić grupy estru etylowego lub propylowego kwasu siarkowego. Korzystnie jest, aby symbol R_1 oznaczał atom wodoru a R_2 grupę estru etylowego kwasu siarkowego.

Jako przykłady podstawników X można wymienić rodniki: s-triazynyłowy-2 i pirymidyłowy-2 lub pirymidyłowy-4, z co najmniej jednym atomem bromu w pozycji 2, 4 lub 6 korzystnie atomem chloru, a w przypadku grupy pirymidyłowej grupą metanosulfonyłową.

W przypadku s-triazyny przy wolnym węglu w pierścieniu może być podstawiona grupa niereaktywna, np. I-rzędowa amina, ewentualnie z jednym lub dwoma podstawnikami, zetyfikowana grupa hydroksylowa i zetyfikowana grupa merkaptanowa. W przypadku podstawionych grup aminowych stanowią one na przykład mono- i dwualkiloaminy, korzystnie z grupami alkilowymi o nie więcej niż 4 atomach węgla, które mogą także zawierać podstawniki, na przykład grupę hydroksylową, siarczanową lub alkoksylową oraz grupy fenylaminową i naftyloaminową, niezawierające grupy sulfonowej.

Barwnik według wynalazku posiada korzystnie jako podstawnik grupę 2-chloro-4-metoksy-6-triazyny. W celu uzyskania pożądaných właściwości nowego barwnika okazuje się rzeczą zasadniczą, aby po wybarwieniu w wytrąconym pigmentie pozostały najwyżej dwie, korzystnie jedna albo żeby pigment nie posiadał grup sulfonowych w cząsteczce, ponieważ warunkują one jego rozpuszczalność. Ze względu na to, że przy wytwarzaniu znanymi sposobami struktury ftalocyjaniny trudno uniknąć obecności przynajmniej jednej takiej grupy, wobec tego rodniki A, R_1 , R_2 i X we wzorze 1 nie powinny w ogóle posiadać grup sulfonowych, które pozostałyby w cząsteczce wytrąconego pigmentu po procesie barwienia. Tak więc, podczas gdy grupy triazynowe nie powinny zawierać związanej z rodnikiem aromatycznym grupy sulfonowej pozostającej w cząsteczce pigmentu w czasie procesu farbowania, dopuszczalne jest, a nawet korzystne, aby były obecne takie grupy, które powodując rozpuszczalność pigmentu w czasie barwienia ulegały hydrolizie.

Jako przykłady dopuszczalnych grup powodujących rozpuszczalność barwnika można wymienić alifatycznie powiązane siarczanowe grupy estrowe i kwasu sulfonowego lub sulfofenoksyłowe i sulfotiofenylowe wbudowane do pierścienia heterocyklicznego. Ostatnie trzy wymienione grupy są aktywne w stosunku do celulozy.

Zgodnie z wyżej wymienionymi szerokimi definicjami korzystne produkty stosowane do farbowania zawierają w sumie trzy grupy sulfonowe i estru kwasu siarkowego, a korzystne produkty stosowa-

ne do drukowania zawierają w sumie cztery grupy sulfonowe i estru kwasu siarkowego.

Materiałem wyjściowym odpowiednim do wytwarzania nowych barwników mogą być odpowiednie produkty wytworzone z niepodstawionych lub sulfo- podstawionych ftalocyjanin przez działanie kwasem chlorosulfonowym, dowolnie w obecności chlorku tionylu lub tróchlorku fosforu, do wytworzenia polisulfonylochlorku ftalocyjaniny, a następnie poddanie otrzymanego polisulfonylochlorku reakcji z wodnym roztworem alifatycznej dwuaminy o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i A mają wyżej podane znaczenie, w celu wytworzenia podstawionej ftalocyjaniny lub mieszaniny podstawionych ftalocyjanin zawierających 0—2 grup sulfonowych i 2—4 grupy sulfonoamidowe o ogólnym wzorze 3, w którym A, R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie.

Można zgodnie z wynalazkiem poddawać reakcji polisulfochlerek ftalocyjaniny z aminą, w której grupa alkilowa R_2 jest już zestyfikowana kwasem siarkowym przed reakcją, korzystnie jednak jest najpierw skondensować polisulfochlerek ftalocyjaniny z N-(hydroksyalkilo)alkilenodwuaminą, a następnie produkt kondensacji zestyfikować, działając przez krótki okres czasu 100% kwasem siarkowym i stosując przy tym mieszanie. W celu wytworzenia polisulfochlorku ftalocyjaniny podstawionego chlorkiem sulfonylu, głównie w pozycji 3', traktuje się niepodstawioną ftalocyjaninę samym kwasem chlorosulfonowym. Nieuniknione jest przy tym powstanie niewielkiej ilości grup sulfonowych. Aby powstał związek podstawiony w pozycji 4', koniecznym jest wyjść z odpowiednich pochodnych 4' kwasu sulfonowego i przeprowadzić je w sulfochlerek. Liczba wprowadzonych grup zmienia się zależnie od temperatury i czasu trwania reakcji z kwasem chlorosulfonowym, a stosunek grup chlorku sulfonylu do grup sulfonowych zmienia się zależnie od tego, czy do mieszaniny chlorosulfonującej dodaje się chlorku tionylu, czy też tróchlorku fosforu.

Alifatycznymi dwuaminami stosowanymi w sposobie wytwarzania według wynalazku podstawionych ftalocyjanin są na przykład: 2-hydroksypropyleno-1,3-dwuamina, N-(2-hydroksyetylo)-etylenodwuamina, N,N'-dwi(2-hydroksyetylo)-etylenodwuamina i 2-siarczanopropyleno-1,3-dwuamina.

Nowe barwniki zgodnie z wynalazkiem, wytwarza się również przez poddanie reakcji wyżej wymienionych ftalocyjanin z podstawnikami lub ich mieszanin z 1 do n — 1 molami związku o ogólnym wzorze X-chlorowiec, w którym X oznacza rodnik o wyżej podanym znaczeniu, natomiast n oznacza liczbę całkowitą grup sulfonamidowych o ogólnym wzorze 3, przypadających na jeden rdzeń ftalocyjaniny.

Powyższy proces można dogodnie przeprowadzić przez zmieszanie związku o wzorze X-chlorowiec, z wyżej określoną ftalocyjaniną lub ich mieszaniną w środowisku wodnym, w obecności czynnika wiążącego tworzący się chlorowcowodór.

Reakcję prowadzi się w odpowiedniej temperaturze rzędu 0—60°C zależnie od zastosowanego związku X-chlorowiec. Takimi związkami o wzo-

rze X-chlorowiec stosowanymi w sposobie według wynalazku są na przykład: 4,5-dwuchloro-6-metylo-2-metylo-sulfonylopirymidyna, 2,4,6-trójbromo- i trójdychloropirymidyny, 2,4,5,6-czterochloropirymidyna, 5-metylo-2,4,6-trójdychloropirymidyna, 2,4-dwuchloro-5-nitro-6-metylopirymidyna, 2,4-dwuchloro-5-nitropirymidyna, 2,4,6-trójdychloro-5-cyjanopirymidyna, 5-karboetoksy-2,4-dwuchloropirymidyna, 5-karboksy-2,4-dwuchloropirymidyna, bromek cyjanurowy, chlorek cyjanurowy i pierwszorzędowe produkty kondensacji bromku cyjanurowego lub chlorku cyjanurowego z amoniakiem lub organiczny merkaptan, hydroksy związek lub organiczna I-rzędowa lub II-rzędowa amina, w których każda grupa powodująca rozpuszczalność jest zdolna do hydrolizy, na przykład metanol, etanol, izopropanol, fenol, orto-, meta- i parachlorofenole, o-, m- i p-sulfofenole, tiofenol, kwas tioglikolowy, kwas dwuetylodwutiokarbaminowy, merkaptobenzotiazol, tioacetamid-, metylo-, dwumetylo-, etylo-, dwuetylo-, n-propylo-, izopropylo-, butylo-, hekso-, lub cykloheksyloamid, toluidyna, piperidyna, morfolina, metoksyetyloamina i etanoloamina.

Wynalazek obejmuje również swym zakresem odmianę powyższego sposobu wytwarzania barwników o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza rdzeń s-triazyny z podstawnikiem, stanowiącym atom chloru lub bromu lub grupę aminową, ewentualnie z podstawnikiem, polegającą na użyciu chlorku lub bromku cyjanurowego do wytwarzania barwnika o wzorze 1, w którym X oznacza rdzeń s-triazyny z podstawionymi dwoma atomami chloru lub bromu i poddaniu takiego barwnika reakcji z amoniakiem albo I-rzędową lub II-rzędową aminą w ilości 1 mol na każdy rdzeń s-triazyny.

Reakcję wymiany atomu chloru lub bromu wbudowanych w rdzeń s-triazyny w związkach o wzorze 1, na różnego rodzaju podstawniki, prowadzi się w wodnym środowisku przy wartości pH 5–7, przy czym wyzwalaający się chlorowcowodór zobojętnia się za pomocą czynnika wiążącego kwas, na przykład za pomocą wodorotlenku sodu lub węgla, w temperaturze reakcji około 60°C.

Nowe barwniki wyodrębnia się znanym sposobem, zwykle stosowanym przy wydzielaniu rozpuszczalnych w wodzie barwników reaktywnych, na przykład przez wysolenie lub też suszenie rozpyłowe. Jeśli zachodzi potrzeba dodaje się stabilizatorów, na przykład kwaśnych fosforanów metalu alkalicznego.

Nowe rozpuszczalne w wodzie barwniki zostały ocenione na podstawie barwienia tkaniny z bawełny naturalnej lub zregenerowanej, przez wyfarbowanie lub drukowanie tkanin celulozowych z równoczesnym użyciem substancji wiążącej kwas, takiej jak wodorotlenek sodu, węglan sodu lub dwuwęglan sodu, przy czym materiał barwiony poddawano obróbce wyżej wymienionymi substancjami przed, w czasie, lub po wprowadzeniu do kąpieli barwnika. Kiedy proces barwienia wymaga ogrzewania, wprowadza się trójdychlorooctan sodu, który wskutek ogrzewania przechodzi w substancję wiążącą kwas.

Stosowane w ten sposób do barwienia tkanin celulozowych nowe barwniki, o odcieniu błękitu tur-

kusowego, odznaczają się bardzo wysoką odpornością na światło i wilgoć zwłaszcza na pranie. Poza tym tylko niewielką ilość barwnika niezwiązanego usuwa się w czasie prania mydłem, czynności stosowanej zwykle przy procesie barwienia barwnikiem reaktywnym, co oznacza, że nowe barwniki przewyższają pod tym względem podobne i znane barwniki, których wszystkie grupy oznaczone ogólnym wzorem 4 posiadają reaktywny podstawnik oznaczony symbolem X, lub w którym są obecne dwie lub więcej grup sulfonowych przyłączonych do cząsteczki i pozostających w czasie procesu barwienia.

Poniższe przykłady ilustrują, ale nie ograniczają wynalazku, przy czym dane liczbowe wyrażone są w częściach i procentach wagowych.

Przykład I. Mieszaninę 57,6 części ftalocyjaniny miedzi i 300 części kwasu chlorosulfonowego miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 135–140°C, następnie ochładza do temperatury 80°C, dodaje 50 części chlorku tionylu i ponownie miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze 85–90°C, ochładza do temperatury 20°C, po czym wylewa na lód. Wytrącony sulfochlorek odsąca się i przemycwa wodą w ilości 500 części. Mieszaninę sulfochlorku ftalocyjaniny z 1000 częściami wody miesza się w temperaturze 0–5°C, utrzymując wartość pH w granicach 7, przez dodawanie roztworu wodorotlenku sodu. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się 62 części N-(β-hydroksyetylo)-etylenodwuminy i miesza w temperaturze 15–20°C w ciągu 18 godzin, a następnie odsąca osad, przemycwa się 2000 częściami wody i suszy.

Mieszaninę 25 części otrzymanego produktu i 230 części 100% kwasu siarkowego miesza się w ciągu 18 godzin, utrzymując temperaturę 15–20°C, a następnie wylewa się na lód, produkt odsąca i suszy. Otrzymany produkt miesza się z 500 częściami wody i doprowadza środowisko do wartości pH 10 przez dodawanie roztworu wodorotlenku sodu. Osad wytrąca się przez wysolenie za pomocą octanu potasu, a następnie przemycwa 20% octanem potasu, po czym etanolem i suszy. 15,5 części powyższego produktu miesza się z 250 częściami wody, w temperaturze 35°C, aż do uzyskania klarownego roztworu, po czym dodaje się 1,8 części 2,4-dwuchloro-6-metoksytriazyny rozpuszczonej w 20 częściach acetonu. Następnie w ciągu powyżej 5 minut dodaje się 10 części 4% roztworu wodorotlenku sodu, a następnie roztworu 7 części fosforanu dwuwodropotasowego i 3,5 części fosforanu wodorodwusodowego w 50 częściach wody. Wytrącony barwnik o ogólnym wzorze 5 przez wysolenie, odsąca się i suszy.

Do merceryzowania tkaniny bawełnianej na walcach drukarki stosuje się pastę do druku o następującym składzie:

3,3 części barwnika,

49,2 części wody,

10 części mocznika,

35 części 4% wodnego roztworu alginianu sodu,

1 część soli sodowej kwasu m-nitrobenzenosulfonowego,

1,5 części dwuwęglanu sodu.

Po ukończeniu czynności merceryzowania tkani-

nę suszy się na powietrzu w temperaturze 60°C, a następnie poddaje się działaniu pary wodnej w ciągu 5 minut, w temperaturze 100°C.

Tkanina wybarwiona na jasny odcień błękitu turkusowego odznaczała się doskonałą odpornością na pranie i światło, przy czym tak duża ilość barwnika była utrwalona na tkaninie, że po wyfarbowaniu jej wystarczyło krótkotrwałe płukanie w wodzie. Pomiar spektroskopowy wykazał utrwalenie na tkaninie 95% barwnika.

Przykład II. Barwnik przygotowano, postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że stosowano sulfochlorek, utworzony przez ogrzewanie w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 120°C mieszaniny złożonej z 57,6 części ftalocyjaniny miedzi i 660 części kwasu chlorosulfonowego.

Otrzymany barwnik o ogólnym wzorze 6 użyto do drukowania merceryzowanej tkaniny bawełnianej sposobem opisanym w przykładzie I i uzyskano odcień jasnego błękitu turkusowego, przy czym stopień utrwalenia barwnika wynosił 80%. W wyfarbowaniu według sposobu jak w przykładzie I uzyskano stopień utrwalenia barwnika rzędu 85–90%.

Przykład III. Przygotowano barwnik sposobem podanym w przykładzie I, stosując sulfochlorek, uzyskany przez ogrzewanie w ciągu 4 godzin w temperaturze 135–140°C mieszaniny złożonej z 57,6 części ftalocyjaniny miedzi i 280 części kwasu chlorosulfonowego, ochłodzenie mieszaniny poredakcyjnej do temperatury 95–100°C, a następnie wprowadzenie w ciągu powyżej 2 godzin 83 części trójkloru fosforu, otrzymując barwnik o wzorze 7.

Druk wykonany na merceryzowanej tkaninie bawełnianej według sposobu opisanego w przykładzie I, miał odcień jasnego błękitu turkusowego, przy czym stopień utrwalenia barwnika wynosił 98%.

Przykład IV. Przygotowano barwnik sposobem opisanym w przykładzie I, stosując sulfochlorek uzyskany przez ogrzewanie 57,6 części ftalocyjaniny miedzi z 660 częściami kwasu chlorosulfonowego w temperaturze 120°C w ciągu 2 godzin, następnie ochłodzenie mieszaniny poredakcyjnej do temperatury 80–85°C, dodanie 50 części chlorku tionylu i mieszanie w ciągu 2 godzin w temperaturze 85–90°C. Uzyskano barwnik o wzorze 8.

Druk na merceryzowanej tkaninie bawełnianej, według sposobu opisanego w przykładzie I, miał odcień jasnego błękitu turkusowego, a stopień utrwalenia barwnika wynosił 95%.

W niżej podanym zestawieniu podano dalsze przykłady nowych barwników uzyskanych przez zastąpienie 62 części N-(β-hydroksyetylo)-etylenodwuaminy użytej w przykładzie I przez inne aminy.

Przykłady:

V. 71 części N-(β-hydroksyetylo)-1,3-dwuamino-propanu.

VI. 79 części 1-amino-2-metylo-2-N-(β-hydroksyetylo) aminopropanu.

VII. 71 części N-(β-hydroksypropylo)-etylenodwuaminy.

VIII. 98 części N,N'-dwi-(β-hydroksyetylo) pro-

pylenodwuaminy.

Niżej podane zestawienie podaje przykłady nowych barwników uzyskanych przez zastąpienie 1,8 części 2,4-dwuchloro-6-metoksy-s-triazyny użytej w przykładzie I, innymi odpowiednimi związkami

Przykłady:

IX. 1,7 części 2,4-dwuchloro-6-amino-s-triazyny.

X. 2,5 części 2,4-dwuchloro-6-fenoksy-s-triazyny.

XI. 2,4 części 2,4-dwuchloro-6-anilino-s-triazyny.

XII. 1,8 części 2,4,6-trójkloropirymidyny.

XIII. 2,3 części 2,4,5,5'-czterochloropirymidyny.

XIV. 2,1 części 2,4,6-trójkloro-5-cyjanopirymidyny.

XV. 2,2 części 2,4,6-trójkloro-5-karboetoksypirymidyny.

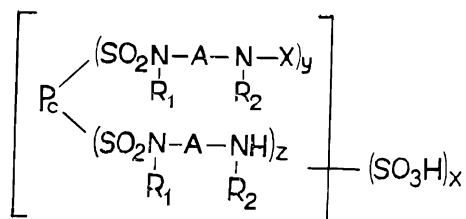
XVI. 2,0 części 2,4-dwuchloro-5-karboksypirymidyny.

XVII. 2,4 części 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyny.

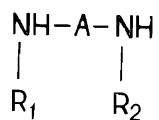
Wybarwienia uzyskane powyższymi barwnikami mają odcień jasnego błękitu turkusowego i odznaczają się doskonałą odpornością na pranie i światło, zarówno w wybarwieniach przez farbowanie jak i przez drukowanie na bawełnie w obecności węglanu sodu lub dwuwęglanu sodu.

Zastrzeżenie patentowe

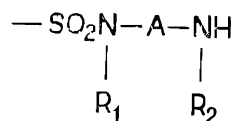
Sposób wytwarzania nowych barwników ftalocyjaninowych o ogólnym wzorze 1, w którym Pc oznacza rdzeń ftalocyjaniny, A oznacza rodnik alkilenowy, ewentualnie podstawiony, X oznacza rdzeń s-triazyny zawierający co najmniej jeden atom reaktywnego chlorowca z celulozą lub rdzeń pirymidyny zawierający co najmniej jeden atom reaktywnego chlorowca z celulozą lub grupę metanosulfonylową, jeden z rodników R₁ i R₂ oznacza grupę estru alkilowego kwasu siarkowego a drugi oznacza atom reaktywnego chlorowca z celulozą lub rdzeń pirymidyny zawierający co najmniej jeden atom reaktywnego chlorowca z celulozą lub grupę metanosulfonylową, jeden z rodników R₁ i R₂ oznacza grupę estru alkilowego kwasu siarkowego a drugi oznacza atom wodoru lub grupę estru alkilowego kwasu siarkowego, X stanowi wartość liczbowa 0–2, y i z stanowią wartości liczbowe 1–3, przy czym suma podstawników bezpośrednio powiązanych z rdzeniem ftalocyjaniny nie przekracza 4, **znamienny tym**, że podstawioną ftalocyjaninę zawierającą 0–2 grupy kwasu sulfonowego i 2–4 grupy sulfonoamidowe o ogólnym wzorze 3, w którym A, R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie lub mieszaninę ftalocyjanin podstawionych wymienionymi podstawnikami, poddaje się reakcji z 1 do n–1 molami związku o ogólnym wzorze X-chlorowiec, w którym X ma wyżej podane znaczenie, natomiast n stanowi wartość liczbowa grup sulfonamidowych o ogólnym wzorze 3, przy czym jeśli całkowita ilość grup sulfonowych w związkach ftalocyjanianu i X-chlorowca nie przekracza 2 a X ewentualnie stanowi dwuchloro-s-triazynę lub dwubromo-s-triazynę, otrzymany związek w wyniku wymienionej reakcji poddaje się działaniu amoniaku lub I-rzędowej lub II-rzędowej aminy w celu podstawienia atomów chloru lub bromu grupami aminowymi ewentualnie podstawionymi.



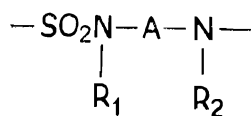
WZÓR 1



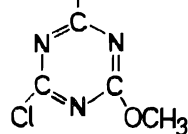
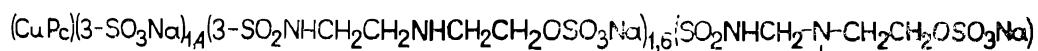
WZÓR 2



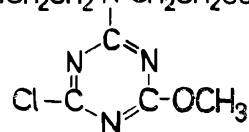
WZÓR 3



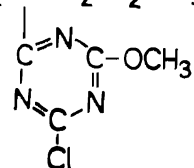
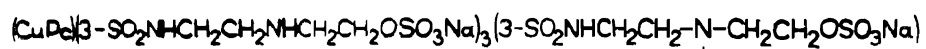
WZÓR 4



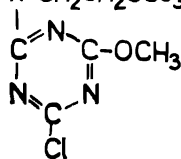
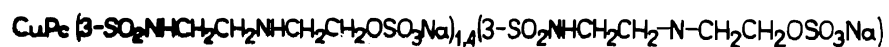
WZÓR 5



WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 8

Cena 10 zł