

**Wodna dyspersja kationomerów uretanowo-akrylowych,
sposób wytwarzania wodnej dyspersji kationomerów uretanowo-akrylowych
oraz sposób wytwarzania fotoutwardzalnej powłoki z wykorzystaniem tej
wodnej dyspersji**

Przedmiotem wynalazku jest wodna dyspersja kationomerów uretanowo-akrylowych, sposób wytwarzania wodnej dyspersji kationomerów uretanowo-akrylowych oraz sposób wytwarzania fotoutwardzalnej powłoki z wykorzystaniem tej wodnej dyspersji mające zastosowanie zwłaszcza do wytwarzania powłok powierzchni niezłaznych.

Wodne dyspersje klasycznych liniowych, niemodyfikowanych kationomerów poliuretanowych są znane w literaturze, jednak ze względu na swoją specyficzną budowę, charakteryzują się one niską hydrofobowością i słabą odpornością na ciecze o charakterze polarnym. Aby poprawić te właściwości można zmodyfikować strukturę takiego jonomeru poprzez zastosowanie substancji o niskiej swobodnej energii powierzchniowej oraz wbudowanie monomerów zawierających wiązania nienasycone, zdolne do wytworzenia przestrzennie usieciowanej struktury. Obecność w łańcuchu kationomeru ugrupowania jonowego pozwala nie tylko na uzyskanie proekologicznego, wodnego systemu powłokowego, o obniżonej zawartości lotnych związków organicznych (VOC), ale również stanowi potencjalne miejsce do modyfikacji chemicznej w kierunku uzyskania materiałów o właściwościach bakteriobójczych. Czwartorzędowe sole amoniowe znane są bowiem jako substancje o potencjale bakteriobójczym, jednak zwykle stosowane są jako modyfikatory fizyczne, podobnie jak powszechnie

używane srebro koloidalne, przez co łatwo wypłukują się z powierzchni powłoki, wpływając na powstanie zjawiska bakterioodporności.

Shuo Du i współautorzy [Shuo Du, Yaya Wang, Caixia Zhang, Xiulin Deng, Xiaohu Luo, Yuxiang Fu, Yali Liu: *Self-antibacterial UV-curable waterborne polyurethane with pendant amine and modified by guanidinoacetic acid*; *J Mater Sci* (2018) 53:215–229; <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1527-2>] otrzymali kationomery PU o właściwościach antybakteryjnych, przy zastosowaniu jako modyfikatora kwasu guaninoctowego (GAA). Podstawowymi monomerami użytymi do syntezy były diizocyjanian izoforonu (IPDI) oraz polikaprolactono diol, a dzięki zastosowaniu trójfunkcyjnego oligomeru – polikaprolaktono triolu uzyskano rozgałęzioną strukturę łańcucha. Prepolimer zakańczano monohydroksyfunkcyjnymi monomerami. Dzięki zastosowaniu N,N – dimetyloctanoloaminy, którą neutralizowano kwasem octowym możliwe było zdyspergowanie kationomeru w wodzie, natomiast wbudowanie metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA) umożliwiło uzyskanie powłoki utwardzalnej pod wpływem promieniowania UV przy dodatku fotoinicjatora (Darocur 1173). Powłoki modyfikowane za pomocą GAA wykazywały ponad 92% redukcję bakterii (*Escherichia coli* oraz *Bacillus subtilis*) jednak ich hydrofilowość była wysoka (kąt zwilżania wodą poniżej 70°).

Hua Xin i współautorzy [Hua Xin, Yiding Shen, Xiaorui Li: *Novel cationic polyurethane-fluorinated acrylic hybrid latexes: Synthesis, characterization and properties*; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 384 (2011) 205–211; <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.056>] do zwiększenia hydrofobowości kationomeru syntezowanego z IPDI, poloksytetrametyleno glikou, akrylanu 2-hydroksyetylu (HEA) oraz N-metylodietanoloaminy (NMDA) neutralizowanej kwasem octowym zastosowali mieszaninę perfluorowanego akrylanu o wzorze sumarycznym $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($n=6-8$), który razem ze styrenem i akrylanem butylu stanowiły reaktywne rozcieńczalniki w procesie rodnikowej polimeryzacji emulsyjnej. Uzyskane materiały charakteryzowały się znaczną hydrofobowością (kąt zwilżania wodą poniżej 105°).

Qing Yu, i współautorzy [Qing Yu, Peiting Pan, Zongliang Du, Xiaosheng Du, Haibo Wang, Xu Cheng: *The study of cationic waterborne polyurethanes modified by two different forms of polydimethylsiloxane: RSC Adv.*, 2019, 9, 7795-7802; <https://doi.org/10.1039/C8RA09961H>] otrzymali liniowy, niepodatny na sieciowanie kationomer poliuretanowy przy użyciu IPDI, glikolu polipropylenowego, NMDA neutralizowanej kwasem octowym oraz 1,4-butanodiolu. Jako modyfikatory, mające na celu zwiększenie hydrofobowości materiału, zastosowano dwa rodzaje polisiloksanów o wzorach strukturalnych I i II. Uzyskane materiały charakteryzowały się wysokim kątem zwilżania wodą (ponad 105°) niezależnie od zastosowanego modyfikatora.

Problemem technicznym stawianym przed niniejszym wynalazkiem jest uzyskanie stabilnych czasowo wodnych dyspersji polimerowych, zdolnych do sieciowania pod wpływem promieniowania UV, które po utwardzeniu wytworzą powłoki o zwiększonej hydrofobowości dedykowane na powierzchnie nieżelazne, a dodatkowo również o zwiększonej bakteriobójczości zwłaszcza względem bakterii *Staphylococcus aureus* i *Escherichia Coli*.

Wodna dyspersja kationomerów uretanowo-akrylowych, według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera od 10,63% do 10,67% wag. diizocyjanianu izoforonu; od 11,96% do 12,00% wag. polisiloksanu o wzorze 1; od 2,85% do 2,86% wag. N-metylodietanoloaminy, od 2,78% do 2,79% wag. akrylanu 2-hydroksyetylu; od 1,56% do 1,90% wag. kwasu akrylowego oraz od 69,88% do 70,12% wag. wody.

Sposób wytwarzania wodnej dyspersji kationomerów uretanowo-akrylowych, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie do reaktora wprowadza się od 35,3% do 35,7% wag. diizocyjanianu izoforonu, od 39,7% do 40,2% wag. polisiloksanu o wzorze 1, od 9,5% do 9,6% wag. N-metylodietanoloaminy oraz katalizator i rozpuszczalnik, całość miesza się, po czym przechodzi się do drugiego etapu, w którym do mieszaniny dozuje się od 9,2 do 9,3% wag. akrylanu 2-hydroksyetylu, miesza się i utrzymuje w temperaturze 50°C

do zaniku grup izocyjanianowych, a następnie przechodzi się do trzeciego etapu, w którym do mieszaniny dodaje się od 5,2% do 6,3% wag. kwasu akrylowego, po czym dodaje wodę i miesza do uzyskania jednorodnej dyspersji.

Korzystnie w pierwszym etapie reakcję prowadzi się w temperaturze 50°C do obniżenia zawartości grup izocyjanianowych do 3,95% wag.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeśli w drugim etapie reakcję prowadzi się w temperaturze 50°C do zaniku grup izocyjanianowych.

Następne korzyści uzyskiwane są, jeśli w trzecim etapie, przed dodaniem kwasu akrylowego, mieszaninę chłodzi się do temperatury 35°C, a po dodaniu kwasu akrylowego mieszaninę utrzymuje się w tej temperaturze przez godzinę, a następnie, przed dodaniem wody, mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej oraz zwiększa się intensywność mieszania.

Kolejne korzyści uzyskiwane są, jeżeli jako rozpuszczalnik stosuje się aceton.

Następne korzyści uzyskuje się, jeżeli aceton odparowuje się po dodaniu wody.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeżeli rozpuszczalnik stosuje się w ilości 26,7% wag. względem polimeru.

Kolejne korzyści uzyskiwane są, jeżeli jako katalizator stosuje się dilaurylian dibutylocyny, przy czym katalizator stosuje się w ilości 0,1% wag. względem polisiloksanu.

Następne korzyści uzyskiwane są, jeżeli wodę dodaje się w ilości 70% wag. względem polimeru.

Sposób wytwarzania fotoutwardzalnej powłoki z wykorzystaniem wodnej dyspersji, według wynalazku charakteryzuje się tym, że wodną dyspersję miesza się z fotoinicjatorem, w postaci 3% wag. 2-hydroksy-2-metylopropiofenonu, do uzyskania homogenicznej mieszaniny, a następnie uzyskaną kompozycję nanosi się na podłoże, suszy się, po czym utwardza się pod wpływem promieniowania UV.

Otrzymana w wyniku realizacji wynalazku wodna dyspersja kationomerów uretanowo-akrylowych charakteryzuje się wysoką stabilnością czasową, o czym świadczą badania potencjału zeta oraz średniego wymiaru cząstek. Uzyskana dyspersja po usieciowaniu za pomocą promieniowania UV pozwala na uzyskanie trwałych powłok o zwiększonej hydrofobowości, względem powłok znanych ze stanu techniki, na podłożach nieżelaznych, takich jak szkło czy drewno. Ponadto nieoczekiwanie stwierdzono, że rozwiązanie pozwala również na uzyskanie powłok charakteryzujących się zwiększoną bakteriobójczością, zwłaszcza względem bakterii *Staphylococcus aureus* i *Escherichia Coli*.

Rozwiązanie według wynalazku jest bliżej wyjaśnione w przykładach wykonania na rysunku, na którym przedstawiono wzór I strukturalny polisiloksanu stosowanego do modyfikacji kationomerów, gdzie R stanowi grupa alkoksylowa (-C₃H₆-O-C₂H₄-).

Wodna dyspersja kationomerów uretanowo-akrylowych, w pierwszym przykładzie wykonania zawiera 10,63% wag. diizocyjanianu izoforonu; 11,96% wag. polisiloksanu o wzorze I; 2,85% wag. N-metylodietanoloaminy, 2,78% wag. akrylanu 2-hydroksyetylu, 1,90% wag. kwasu akrylowego oraz 69,88% wag. wody.

Wodna dyspersja kationomerów uretanowo-akrylowych, w drugim przykładzie wykonania zawiera 10,65% wag. diizocyjanianu izoforonu; 11,98% wag. polisiloksanu o wzorze I; 2,86% wag. N-metylodietanoloaminy, 2,78% wag. akrylanu 2-hydroksyetylu, 1,73% wag. kwasu akrylowego oraz 70,00% wag. wody.

Wodna dyspersja kationomerów uretanowo-akrylowych, w trzecim przykładzie wykonania zawiera 10,67% wag. diizocyjanianu izoforonu; 12,00% wag. polisiloksanu o wzorze I; 2,86% wag. N-metylodietanoloaminy, 2,79% wag. akrylanu 2-hydroksyetylu, 1,56% wag. kwasu akrylowego oraz 70,12% wag. wody.

Sposób wytwarzania wodnej dyspersji kationomerów uretanowo-akrylowych, w pierwszym przykładzie realizacji, prowadzi się z wykorzystaniem

kolby zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i rurkę z doprowadzeniem azotu. Do kolby wprowadza się 88,9g (35,3% wag.) diizocyjanianu izoforonu, 100,0g (39,7% wag.) polisiloksanu o wzorze 1, 23,8g (9,5% wag.) N-metylodietanoloaminy oraz katalizator w postaci 0,1g (0,1% wag. względem polisiloksanu) dilaurynianu dibutylocyny, a także rozpuszczalnik w postaci 91,2g acetonu (26,7% wag. względem polimeru). Całość miesza się z prędkością 500 obrotów na minutę, a reakcję prowadzi się w temperaturze 50°C do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniży się do 3,95% wag. Następnie w drugim etapie do mieszaniny dozuje się 23,2g (9,2% wag.) akrylanu 2-hydroksyetylu i utrzymuje w temperaturze 50°C do zaniku grup izocyjanianowych. W trzecim etapie mieszaninę chłodzi się do temperatury 35°C, wkrapla się do niej 15,8g (6,3% wag.) kwasu akrylowego i utrzymuje się w tej temperaturze przez 1h. Następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej i zwiększa się intensywność obrotów mieszadła do prędkości 2000 obrotów na minutę i wkrapla się do niej 584g (70% wag. względem polimeru) wody. Następnie za pomocą wyparki odparowuje się z dyspersji aceton uzyskując jednorodną wodną dyspersję, opisaną w trzecim przykładzie wykonania, o następującej charakterystyce: potencjał Zeta: 39 mV; średni rozmiar cząstek: 17 nm; pH: 4,8; zawartość suchej masy: 29,4% wag.

Uzyskany został kationomer uretanowo-akrylowy zawierający 35,3% wag. diizocyjanianu izoforonu; 39,7% wag. polisiloksanu o wzorze 1; 9,5 % wag. N-metylodietanoloaminy; 9,2 % wag. akrylanu 2-hydroksyetylu oraz 6,3% kwasu akrylowego.

Sposób wytwarzania wodnej dyspersji kationomerów uretanowo-akrylowych, w drugim przykładzie realizacji, prowadzi się z wykorzystaniem kolby zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i rurkę z doprowadzeniem azotu. Do kolby wprowadza się 88,9g (35,5% wag.) diizocyjanianu izoforonu, 100,0g (39,9% wag.) polisiloksanu o wzorze 1, 23,8g (9,5% wag.) N-metylodietanoloaminy oraz katalizator w postaci 0,1g (0,1% wag.

względem polisiloksanu) dilaurynianu dibutylocyny, a także rozpuszczalnik w postaci 91,2g acetonu (26,7% wag. względem polimeru). Całość miesza się z prędkością 500 obrotów na minutę, a reakcję prowadzi się w temperaturze 50°C do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniży się do 3,95% wag. Następnie w drugim etapie do mieszaniny dozuje się 23,2g (9,3% wag.) akrylanu 2-hydroksyetylu i utrzymuje w temperaturze 50°C do zaniku grup izocyjanianowych. W trzecim etapie mieszaninę chłodzi się do temperatury 35°C, wkrapla się 14,4g (5,8% wag.) kwasu akrylowego i utrzymuje w tej temperaturze przez 1h, a następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej i zwiększa się intensywność obrotów mieszadła do prędkości 2000 obrotów na minutę i wkrapla się do niej 584g (70% wag. względem polimeru) wody. Następnie za pomocą wyparki z dyspersji odparowuje się aceton uzyskując jednorodną wodną dyspersję, opisaną w pierwszym przykładzie wykonania, o następującej charakterystyce: potencjał Zeta: 37 mV; średni rozmiar cząstek: 20 nm; pH: 5,5; zawartość suchej masy: 30% wag.

Uzyskany został kationomer uretanowo-akrylowy zawierający 35,5% wag. diizocyjanianu izoforonu; 39,9% wag. polisiloksanu o wzorze 1; 9,5 % wag. N-metylodietanoloaminy; 9,3 % wag. akrylanu 2-hydroksyetylu oraz 5,8% kwasu akrylowego.

Sposób wytwarzania wodnej dyspersji kationomerów uretanowo-akrylowych, w trzecim przykładzie realizacji, prowadzi się z wykorzystaniem kolby zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, wkrapłacz i rurkę z doprowadzeniem azotu. Do kolby wprowadza się 88,9g (35,7% wag.) diizocyjanianu izoforonu, 100,0g (40,2% wag.) polisiloksanu o wzorze 1, 23,8g (9,6% wag.) N-metylodietanoloaminy oraz katalizator w postaci 0,1g (0,1% wag. względem polisiloksanu) dilaurynianu dibutylocyny, a także rozpuszczalnik w postaci 91,2g acetonu (26,7% wag. względem polimeru). Całość miesza się z prędkością 500 obrotów na minutę, a reakcję prowadzi się w temperaturze 50°C do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniży się do 3,95% wag.

Następnie w drugim etapie do mieszaniny dozuje się 23,2g (9,3% wag.) akrylanu 2-hydroksyetylu i utrzymuje w temperaturze 50°C do zaniku grup izocyjanianowych. W trzecim etapie mieszaninę chłodzi się do temperatury 35°C, wkrapla się 12,9g (5,2% wag.) kwasu akrylowego i utrzymuje się w tej temperaturze przez 1h. Następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej, zwiększa się intensywność obrotów mieszadła do prędkości 2000 obrotów na minutę i wkrapla się do niej 584g (70% wag. względem polimeru) wody. Następnie za pomocą wyparki odparowuje się z dyspersji aceton uzyskując jednorodną wodną dyspersję, opisaną w drugim przykładzie wykonania, o następującej charakterystyce: potencjał Zeta: 56 mV; średni rozmiar cząstek: 20 nm; pH: 5,4; zawartość suchej masy: 30,5% wag.

Uzyskany został kationomer uretanowo-akrylowy zawierający 35,7% wag. diizocyjanianu izoforonu; 40,2% wag. polisiloksanu o wzorze 1; 9,6 % wag. N-metylodietanoloaminy; 9,3 % wag. akrylanu 2-hydroksyetylu oraz 5,2% kwasu akrylowego.

Sposób wytwarzania fotoutwardzalnej powłoki z wodnej dyspersji kationomeru uretanowo-akrylowego, w pierwszym przykładzie realizacji opisano poniżej. W pierwszej kolejności dyspersję kationomeru uretanowo-akrylowego, według trzeciego przykładu wykonania, miesza się z fotoinicjatorem rodnikowym w postaci 3% wag. 2-hydroksy-2metylopropiofenonu do uzyskania homogenicznej mieszaniny, następnie uzyskaną kompozycję nanosi się na podłoże szklane, suszy się w temperaturze 80°C, a po wysuszeniu utwardza się pod wpływem promieni UV przy pomocy lampy żelazowej 200-800nm – DYNAMAX-Light Curing System UVC-5 – w czasie 30s.

Otrzymana powłoka charakteryzowała się następującymi właściwościami:

- połysk, 26/60/85°GU: 165/157/109;
- kąt zwilżenia dla wody, deg: 110;
- Tg, °C: 38.

Sposób wytwarzania fotoutwardzalnej powłoki z wodnej dyspersji kationomeru uretanowo-akrylowego, w drugim przykładzie realizacji opisano poniżej. W pierwszej kolejności dyspersję kationomeru uretanowo-akrylowego, według pierwszego przykładu wykonania, miesza się z fotoinicjatorem rodnikowym w postaci 3% wag. 2-hydroksy-2metylopropiofenonu do uzyskania homogenicznej mieszaniny, następnie uzyskaną kompozycję nanosi się na podłoże szklane, suszy się w temperaturze 80°C, a po wysuszeniu utwardza się pod wpływem promieni UV przy pomocy lampy żelazowej 200-800nm – DYNAMAX-Light Curing System UVC-5 – w czasie 30s.

Otrzymana powłoka charakteryzowała się następującymi właściwościami:

- połysk, 26/60/85°GU: 163/155/106;
- kąt zwilżenia dla wody, deg: 112;
- Tg, °C: 45;
- % redukcji bakterii *Staphylococcus aureus* po 24h: 99,86;
- % redukcji bakterii *Escherichia coli* po 24h: 99,85.

Sposób wytwarzania fotoutwardzalnej powłoki z wodnej dyspersji kationomeru uretanowo-akrylowego, w trzecim przykładzie realizacji opisano poniżej. W pierwszej kolejności dyspersję kationomeru uretanowo-akrylowego, według drugiego przykładu wykonania, miesza się z fotoinicjatorem rodnikowym w postaci 3% wag. 2-hydroksy-2metylopropiofenonu do uzyskania homogenicznej mieszaniny, następnie uzyskaną kompozycję nanosi się na podłoże szklane, suszy się w temperaturze 80°C, a po wysuszeniu utwardza się pod wpływem promieni UV przy pomocy lampy żelazowej 200-800nm – DYNAMAX-Light Curing System UVC-5 – w czasie 30s.

Otrzymana powłoka charakteryzowała się następującymi właściwościami:

- połysk, 26/60/85°GU: 179/167/115;
- kąt zwilżenia dla wody, deg: 103;
- Tg, °C: 37.

Próbki z fotoutwardzalnymi powłokami wytworzonymi w powyższych przykładach realizacji zestawiono z próbką porównawczą uzyskaną w sposób opisany poniżej. Do kolby, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i doprowadzenie azotu, wprowadzono 88,9g (36,3 %wag.), 100,0g (40,8 %wag.) polisiloksanu o wzorze 1, 23,8g (9,7 %wag.) N-metylodietanoloaminy oraz katalizator w postaci 0,1g (0,1% wag. względem polisiloksanu) dilaurynianu dibutylocyny, a także rozpuszczalnik w postaci 91,9g acetonu (27,3 % wag. względem polimeru). Całość mieszano z prędkością 500 obrotów na minutę, a reakcję prowadzono w temperaturze 50°C do momentu, aż zawartość grup izocyjanianowych obniżyła się do 3,95% wag. Następnie w drugim etapie do mieszaniny wdozowano 23,2g (9,5% wag.) akrylanu 2-hydroksyetylu i utrzymano w temperaturze 50°C do zaniku grup izocyjanianowych. W trzecim etapie mieszaninę schłodzono do temperatury 35°C, wkroplono do niej 9,2g (3,7 %wag.) kwasu mrówkowego i utrzymano w tej temperaturze przez 1h. Następnie mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej i zwiększono intensywność obrotów mieszadła do prędkości 2000 obrotów na minutę, po czym wkroplono do niej 572g (70% wag. względem polimeru) wody. Następnie za pomocą wyparki odparowuje się z dyspersji aceton uzyskując jednorodną wodną dyspersję, o następującej charakterystyce: potencjał Zeta: 26 mV; średni rozmiar cząstek: 14 nm; pH: 4,9; zawartość suchej masy: 30% wag.

Uzyskany został kationomer uretanowo-akrylowy o składzie: 36,3 % wag. diizocyjanianu izoforonu, 40,8% wag. polisiloksanu o wzorze 1, 9,7% wag. N-metylodietanoloaminy, 9,5% wag. akrylanu 2-hydroksyetylu oraz 3,7% kwasu mrówkowego.

Uzyskaną dyspersję zmieszano z fotoinicjatorem rodnikowym w postaci 3% wag. 2-hydroksy-2metylopropiofenonu. Po uzyskaniu homogenicznej mieszaniny, uzyskaną kompozycję naniesiono na podłoże szklane, wysuszono w temperaturze 80°C, a po wysuszeniu utwardzono pod wpływem promieni UV przy pomocy lampy żelazowej 200-800nm – DYNAMAX-Light Curing System UVC-5 – w czasie 30s. W tabeli 1 porównano połysk, kąt zwilżenia oraz temperaturę zeszklenia

dla powłok uzyskanych w pierwszym, drugim oraz trzecim przykładzie realizacji oraz w próbie porównawczej. W tabeli 2 porównano bakteriobójczość, powłoki porównawczej z powłoką uzyskaną w pierwszym przykładzie realizacji.

Tabela 1

mierzony parametr	Próbka porównawcza	Próbka z powłoką z pierwszego przykładu realizacji	Próbka z powłoką z drugiego przykładu realizacji	Próbka z powłoką z trzeciego przykładu realizacji
polysk, 20/60/85 °GU	153/135/103	165/157/109	163/155/106	179/167/115
kąt zwilżania dla wody, deg	102	110	112	103
Tg, °C	42	38	45	37

Tabela 2

mierzony parametr	Próbka porównawcza	Próbka z powłoką z drugiego przykładu realizacji
% redukcji bakterii <i>Staphylococcus aureus</i> po 24h	95,98	99,86
% redukcji bakterii <i>Escherichia coli</i> po 24h	99,02	99,85

RZECZNIK PATENTOWY

Piotr Okarminus