

Termiczne sieciowanie samoprzylepnych klejów silikonowych nadtlenkami organicznymi

Adrian Krzysztof Antosik^{1),*}, Paulina Ragańska¹⁾, Zbigniew Czech¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.792

Streszczenie: Badano wpływ zawartości (0,5–3,0 % mas.) związków sieciujących – nadtlenu benzoilu (BPO) oraz nadtlenu dichlorobenzoilu (DCIBPO) – na proces sieciowania wybranych samoprzylepnych klejów silikonowych (Si-PSA). Wszystkie badane samoprzylepne kleje silikonowe charakteryzowały się doskonałą adhezją oraz dużą wartością kohezji. W większości przypadków zwiększenie udziału związków sieciujących wpływało na zwiększenie kohezji i na zmniejszenie adhezji kleju. Stwierdzono, że odpowiedni dobór nadtlenu organicznego pozwala na uzyskanie określonych wartości kohezji i adhezji silikonowych klejów samoprzylepnych.

Słowa kluczowe: samoprzylepne kleje silikonowe (Si-PSA), adhezja, kohezja, przylepność, sieciowanie termiczne, nadtlenek benzoilu, nadtlenek dichlorobenzoilu.

Thermal crosslinking of silicone pressure-sensitive adhesives using organic peroxides

Abstract: The effect of the concentration of crosslinking agent [benzoyl peroxide (BPO) and dichlorobenzoyl peroxide (DCIBPO), in the range of 0.5 – 3.0 wt. %] on the crosslinking process of the selected silicone pressure-sensitive adhesives (Si-PSA) was investigated. All of the tested silicone adhesives showed excellent peel adhesion and high cohesion. In most cases, an increase in the crosslinking agent concentration resulted in the improved cohesion and reduced peel adhesion of Si-PSA. The specific parameters of the investigated silicone pressure-sensitive adhesives such as cohesion and peel adhesion can be obtained by a suitable selection of organic peroxide additive.

Keywords: silicone pressure-sensitive adhesives (Si-PSA), peel adhesion, cohesion, tack, thermal crosslinking, benzoyl peroxide, dichlorobenzoyl peroxide.

Kleje samoprzylepne (PSA) są stosowane do wytwarzania różnorodnych materiałów, takich jak: taśmy montażowe, etykiety, folie ochronne, taśmy maskujące i banery reklamowe, a także do produkcji szerokiego asortymentu samoprzylepnych produktów medycznych w postaci plastrów, bandaży, taśm operacyjnych oraz elektrod biomedycznych. Taśmy samoprzylepne używane do łączenia ze sobą różnych materiałów – metalu, papieru, tworzyw sztucznych, szkła, drewna, skóry – charakteryzuje stała siła odrywania i przyklejania, a także doskonała odporność na starzenie, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej. Wysokiej jakości kleje samoprzylepne wykazują znaczną odporność na działanie światła, tlenu i wilgoci [1–8]. Samoprzylepne kleje silikonowe (Si-PSA) cechuje duża elastyczność, sprężystość oraz hydrofobowość (nie przepuszczają wody). Charakteryzują się niską temperaturę zeszklenia,

w temperaturze pokojowej zachowują stabilną elastyczną konsystencję. Niskie napięcie powierzchniowe samoprzylepnych klejów silikonowych umożliwia łatwe rozprowadzanie ich na powierzchni różnorodnych materiałów. Dzięki temu, że nie oddziałują negatywnie na skórę ludzką, znalazły zastosowanie do produkcji plastrów i innych wyrobów medycznych. Samoprzylepne kleje silikonowe mają doskonałe właściwości barierowe wobec jonów, a polimery silikonowe użyte jako otoczka kapsułki doustnej znajdują się na nieaktywnej liście FDA. W przeprowadzanych badaniach nie stwierdzono negatywnego wpływu silikonowych klejów samoprzylepnych oraz polimerów silikonowych wykorzystywanych do produkcji doustnych kapsułek na organizm ludzki [9–15].

Właściwości mechaniczne i fizykochemiczne klejów samoprzylepnych, m.in. adhezja, kohezja i przylepność (*tack*), zależą w dużej mierze od rodzaju oraz ilości zastosowanego związku sieciującego. Proces sieciowania klejów samoprzylepnych ma na celu zwiększenie ich kohezji. Usieciowane kleje samoprzylepne wykazują większą kohezję a jednocześnie mniejszą adhezję i przylepność niż analogiczne kleje nieusieciowane [16–19].

¹⁾ Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: lunatyk88@interia.pl

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach wykorzystano handlowo dostępne kleje silikonowe firmy Dow Corning (USA) o symbolach 280A, 282, Q2-7566, Q2-7657, Q2-7735 oraz nadtlenek benzoilu (BPO) i nadtlenek dichlorobenzoilu (DCIBPO) produkcji Peroxid-Chemie (Niemcy), jako związki sieciujące [20].

Przygotowanie próbek do badań

Samoprzylepny klej silikonowy rozcieńczono toluenem w celu zmniejszenia lepkości. Do tak przygotowanego roztworu kleju dodawano wcześniej przygotowaną mieszaninę nadtlenu benzoilu (BPO) lub nadtlenu dichlorobenzoilu (DCIBPO) z toluenem. Całość mieszaniny aż do uzyskania mieszaniny homogenicznej.

Mieszaninę powlekano następnie, za pomocą powlekkarki firmy BASF, folię poliestrową o grubości 36 μm . Folię pokrytą klejem silikonowym sieciowano w ciągu 10 min w kanale suszącym w temp. 125 °C. Wysuszoną warstwę kleju zabezpieczano folią poliestrową. Gramatura warstw badanych klejów samoprzylepnych wynosiła 75 g/m².

Identyczny sposób przygotowania próbek zastosowano w odniesieniu do wszystkich badanych klejów [20].

Metody badań

– Lepkość klejów silikonowych zawierających 1,8 % mas. nadtlenu benzoilu (BPO) lub 1,8 % mas. nadtlenu dichlorobenzoilu (DCIBPO) określano za pomocą wiskozymetru Brookfielda, w temperaturze pokojowej, bezpośrednio po sporządzeniu mieszaniny oraz po upływie 30 i 90 dni przechowywania w temperaturze pokojowej [20].

– Adhezję klejów samoprzylepnych mierzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick-Roell Z1, według metody AFERA 4001. W odniesieniu do każdego rodzaju kleju przeprowadzono 5 pomiarów [20].

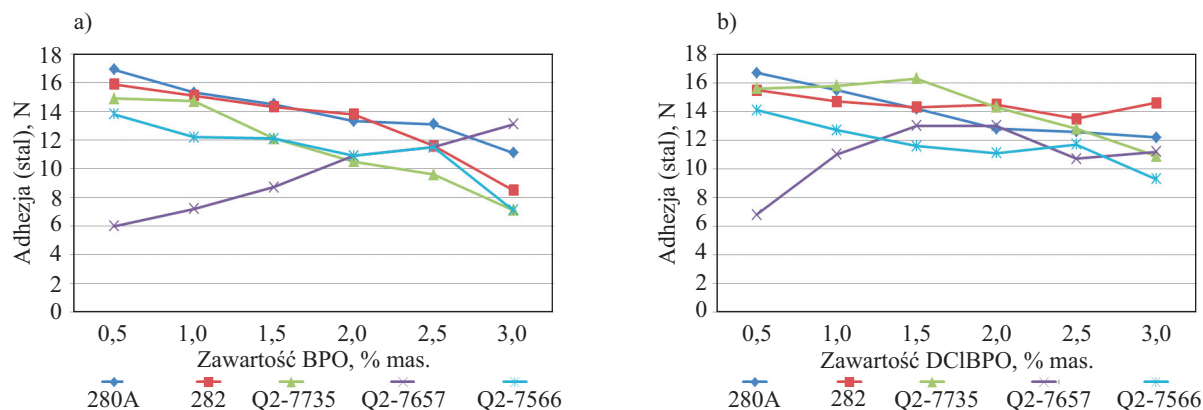
– Kohezję oceniano według metody AFERA 4012. Przygotowane paski (o szerokości 2,5 cm i długości 15 cm) folii poliestrowej z naniesioną warstwą badanego kleju przyklejano do stalowej płytki i obciążano odważnikiem o masie równoważnej sile 10 N. Tak przygotowaną próbkę umieszczano w specjalnie skonstruowanej maszynie i stopniowo zwiększano temperaturę pomiaru od 20 °C do ok. 240 °C. Maszyna umożliwiała automatyczny odczyt czasu i temperatury, w chwili, gdy nastąpiło pęknięcie kohezyjne [20].

– Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej, za pomocą aparatu DSC firmy TA Instruments model Q 100, wyznaczano efekt cieplny procesu sieciowania wybranych klejów silikonowych nadtlenu benzoilu (BPO) lub nadtlenu dichlorobenzoilu (DCIBPO), w podwyższonej temperaturze [20].

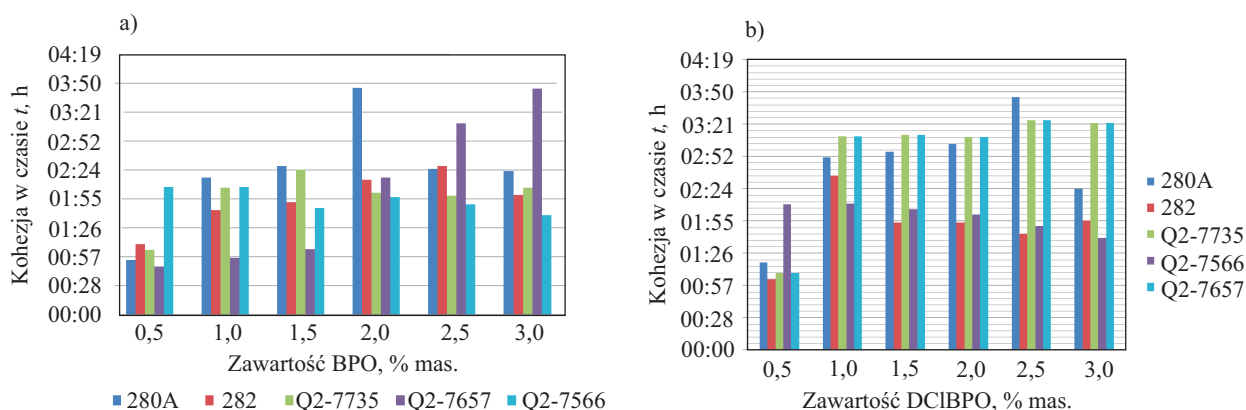
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Adhezja

Największą adhezję wykazywały kleje sieciowane za pomocą 0,5 % mas. nadtlenu benzoilu. Wraz ze wzrostem ilości stosowanego związku sieciującego, wartość adhezji kleju malała (rys. 1). Jedynie w przypadku silikonowego kleju samoprzylepnego o symbolu Q2-7657, wzrost udziału BPO wpływał na zwiększenie adhezji. Stwierdzono, że Si-PSA o symbolu Q2-7657 jest klejem przeznaczonym do sieciowania za pomocą specjalnego związku na bazie platyny. Dlatego też BPO sieciujący termicznie nie spowodował wyraźnego zwiększenia kohezji (por. rys. 2) w porównaniu z kohezją innych klejów, ale wpłynął na wzrost wartości adhezji kleju do płytki stalowej, ocenianej wg normy AFERA 4001. W przypadku zastosowania DCIBPO, jako termicznie reagującego związku sieciującego, jego zwiększający się udział powodował zmniejszenie adhezji kleju w wyniku rosnącego stopnia usieciowania kleju. Najwyższe wartości adhezji wykazywały próbki zawierające najmniejszą ilość nadtlenu dichlorobenzoilu, wynoszącą 0,5 % mas. W odnie-



Rys. 1. Adhezja badanych klejów silikonowych sieciowanych różnymi ilościami nadtlenu organicznego: a) BPO, b) DCIBPO
Fig. 1. Adhesion of silicone adhesives crosslinked using various concentrations of organic peroxide: a) BPO, b) DCIBPO



Rys. 2. Kohezja, wyrażona jako czas upływający do chwili pęknięcia kohezji, badanych klejów silikonowych zawierających różne ilości nadtlenu organicznego: a) BPO, b) DCIBPO

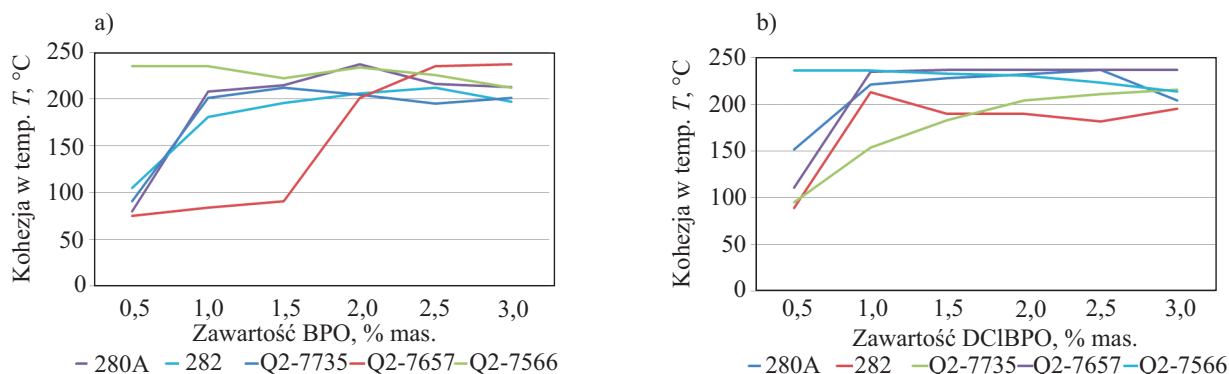
Fig. 2. Cohesion, expressed as a time elapsed until cohesion crack occurs, of silicone adhesives containing various concentrations of organic peroxide: a) BPO, b) DCIBPO

sieniu do silikonowego kleju samoprzylepnego o symbolu Q2-7735, największą adhezję zaobserwowano w przypadku 1,5 % mas. zawartości DCIBPO (16,3 N). DCIBPO jest efektywniejszym związkami sieciującym niż BPO, czego dowodem jest maksimum adhezji Si-PSA o symbolu Q2-7657 osiągnięte przy użyciu ok. 2 % mas. DCIBPO. W warunkach większego stężenia tego związku sieciującego zaobserwowano niewielki spadek wartości adhezji (rys. 1).

Kohezja

Wartości kohezji silikonowych klejów samoprzylepnych, określonej jako czas upływający do chwili pęknięcia kohezji, przedstawiono na rys. 2. Na ogół wzrost stężenia nadtlenu benzoilu wpływał na wydłużenie tego czasu. Kohezja kleju o symbolu 280A osiągnęła maksimum, gdy udział BPO wynosił 2 % mas. Po przekroczeniu tej wartości następowało przesięciowanie kleju i zmniejszenie adhezji warstwy samoprzylepnej (oderwanie badanych próbek od płytki stalowej). W odniesie-

niu do kleju o symbolach Q2-7735, Q2-7657 i 282 kohezja osiągała maksimum, gdy udział związku sieciującego wynosił, odpowiednio, 1,5 % mas., 3 % mas. oraz 2,5 % mas. W przypadku kleju o symbolu Q2-7566 wraz ze wzrostem zawartości BPO zaobserwowano spadek kohezji. Prawdopodobnie jest to spowodowane niedużą zawartością grup metylowych w bocznym łańcuchu kleju, w wyniku czego już w warunkach niewielkiego dodatku nadtlenu benzoilu (BPO) może następować przesięciowanie kleju. W odniesieniu do większości próbek z udziałem DCIBPO wzrost zawartości środka sieciującego powodował wydłużenie czasu potrzebnego do pęknięcia kohezji. W kilku przypadkach odnotowano skrócenie czasu kontaktu warstwy kleju z płytką stalową (przedwczesne oderwanie się próbki od płytki stalowej), co było konsekwencją przesięciowania kleju i zmniejszenia adhezji warstwy samoprzylepnej. Wartości kohezji klejów o symbolach Q2-7735, 280A i 282 osiągają maksimum, gdy dodatek związku sieciującego (DCIBPO) wynosi, odpowiednio, 3 % mas., 2,5 % mas. i 1 % mas. W odniesieniu do kleju o symbolu Q2-7566 wraz ze wzrostem



Rys. 3. Kohezja, wyrażona jako temperatura pęknięcia kohezji, badanych klejów silikonowych zawierających różne ilości nadtlenu organicznego: a) BPO, b) DCIBPO

Fig. 3. Cohesion, expressed as a temperature of cohesion crack, of silicone adhesives containing various concentrations of organic peroxide: a) BPO, b) DCIBPO

zawartości nadtlenu dichlorobenzoilu zaobserwowano spadek kohezji, co może być — podobnie jak w przypadku użycia BPO — spowodowane przesieciowaniem kleju wynikającym z niewielkiej zawartości grup metylowych w bocznym łańcuchu kleju. Największą kohezją charakteryzował się klej o symbolu 280A sieciowany 2 % mas. BPO. Zwiększenie dodatku związku sieciującego spowodowało przesieciowanie kleju i zmniejszenie jego adhezji do płytki stalowej, co uniemożliwiło właściwy pomiar kohezji w czasie.

Wartości kohezji silikonowych klejów samoprzylepnych, wyrażone jako ich wytrzymałość termiczna, przedstawia rys. 3. Wytrzymałość termiczna klejów jest wprost proporcjonalna do czasu upływającego do chwili pęknięcia kohezijnego. Maksimum wytrzymałości termicznej kleju 280A odpowiada udziałowi 2 % mas. BPO i temp. 237 °C. Maksymalną wytrzymałość termiczną klejów Q2-7735, Q2-7657 i 282 zaobserwowano natomiast w warunkach, odpowiednio, 1,5 % mas. BPO przy 212 °C, 3 % mas. BPO przy 237 °C i 2,5 % mas. BPO przy 212 °C. W przypadku kleju Q2-7566, już dodatek 0,5 % mas. BPO umożliwia osiągnięcie maksimum kohezji. W wyniku przesieciowania kleju oderwanie badanej próbki od płytki stalowej (tzw. pęknięcie adhezyjne) następuje już w niższej temperaturze. Klej 280A sieciowany DCIBPO osiąga maksimum wytrzymałości termicznej wówczas, gdy udział tlenu wynosi 2,5 % mas. w temp. 237 °C. Kleje Q2-7735 i 282 osiągały maksimum w warunkach udziału DCIBPO 3 % mas. w temp. 216 °C oraz 2,5 % mas. w temp. 212 °C. W przypadku kleju Q2-7566 dodatek już 0,5 % mas. nadtlenu dichlorobenzoilu pozwala na osiągnięcie maksimum wytrzymałości termicznej. Klej Q2-7657 sieciowany 1 % mas. DCIBPO osiągał maksimum wytrzymałości termicznej w temp. 237 °C, zwiększenie ilości związku sieciującego nie powodowało już przesieciowania kleju. Zastosowanie DCIBPO do sieciowania kleju Q2-7735 (przeznaczonego do sieciowania związkami platyny) pozwoliło na relatywnie duży wzrost jego kohezji w porównaniu z wartością uzyskaną po zastosowaniu BPO. Wskazuje to na jednoznacznie lepszą efektywność DCIBPO niż BPO, jako reagującego termicznie związku sieciującego.

Stabilność lepkości samoprzylepnych klejów silikonowych sieciowanych nadtlenukami organicznymi

Tabela 1 przedstawia lepkości rozpuszczalnikowych samoprzylepnych klejów silikonowych zawierających nadtlenuki benzoilu, wyznaczone zaraz po wymieszaniu kleju oraz po 30 i 90 dniach. We wszystkich przypadkach nastąpiło zwiększenie lepkości. Najwyraźniejszą zmianę lepkości w czasie składowania zaobserwowano w odniesieniu do kleju Q2-7657 (przeznaczonego do sieciowania związkami platyny), co może świadczyć o większej reaktywności tego kleju wobec BPO, a zwłaszcza DCIBPO, w porównaniu z reaktywnością innych badanych klejów. Wzrost lepkości badanych klejów silikonowych sieci-

wanych tlenkami organicznymi reagującymi termicznie nie wpływał jednak w istotnym stopniu na ich właściwości aplikacyjne, umożliwiające łatwe rozprowadzanie po 3 miesiącach składowania w temperaturze pokojowej.

T a b e l a 1. Lepkość badanych klejów silikonowych sieciowanych przy użyciu 1,8 % mas. nadtlenu organicznego

T a b l e 1. Viscosity of silicone adhesives crosslinked using 1.8 wt % organic peroxide

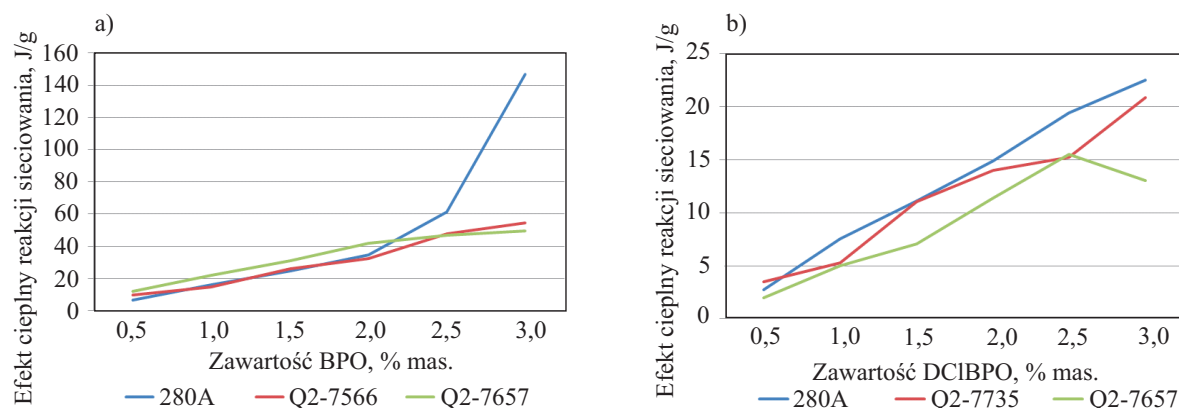
Symbol	η_0 , mPa · s	η_{30} , mPa · s	η_{90} , mPa · s
Lepkość klejów silikonowych zawierających 1,8 % mas. BPO			
280A	21 600	23 600	28 800
282	13 100	14 200	16 800
Q2-7735	17 400	18 300	20 000
Q2-7657	35 500	42 000	49 000
Q2-7566	22 000	24 000	31 000
Lepkość klejów silikonowych zawierających 1,8 % mas. DCIBPO			
280A	15 800	16 400	17 800
282	9 900	10 800	12 900
Q2-7735	16 900	17 900	19 200
Q2-7657	30 000	32 000	36 000
Q2-7566	24 500	26 800	31 800

η_0 — lepkość mierzona bezpośrednio po sporządzeniu roztworu kleju, η_{30} — lepkość mierzona po upływie 30 dni, η_{90} — lepkość mierzona po upływie 90 dni.

η_0 — viscosity determined immediately after the preparation of adhesive solution, η_{30} — viscosity after 30 days, η_{90} — viscosity after 90 days.

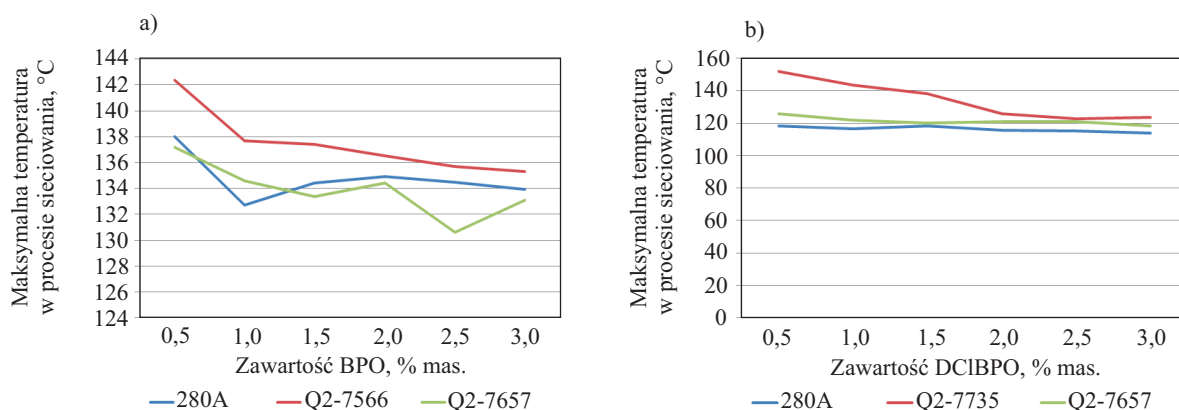
Efekty ciepne wyznaczone metodą różnicowej kalometrii skaningowej

Intensywność obserwowanego w trakcie sieciowania klejów efektu cieplnego rośnie wraz ze zwiększaniem ilości użytego związku sieciującego (rys. 4). Może to być spowodowane mniej efektywnym sieciowaniem próbek zawierających większe ilości BPO, ponieważ cząstki nadtlenu benzoilu, niebiorące udziału w sieciowaniu, w podwyższonej temperaturze ulegają rozkładowi termicznemu, co wpływa na zwiększenie efektu cieplnego procesu. Sieciowanie kleju 280A za pomocą 3 % mas. BPO przebiega z relatywnie bardzo dużym efektem cieplnym. Zwiększeniu ilości zastosowanego do sieciowania DCIBPO towarzyszy wzrost intensywności efektu cieplnego procesu. Nie zaobserwowano skokowego wzrostu efektu cieplnego związanego z wydzielaniem ciepła, co pozwala sądzić, iż reakcja przebiega stabilnie i większa część dodanego DCIBPO jest zużyta w procesie sieciowania. Rysunek 5 przedstawia zależność maksymalnej temperatury, mierzonej w warstwie samoprzylepnej w trakcie reakcji sieciowania, od zawartości środka sieciującego w wybranych klejach silikonowych. Zaobserwowano spadek maksymalnej temperatury reakcji



Rys. 4. Zależność efektu cieplnego sieciowania badanych silikonowych klejów samoprzylepnych od zawartości związku sieciującego: a) BPO, b) DCIBPO

Fig. 4. Dependence of the crosslinking thermal effect for silicone pressure-sensitive adhesives on the crosslinking agent concentration: a) BPO, b) DCIBPO



Rys. 5. Zależność maksymalnej temperatury sieciowania badanych silikonowych klejów samoprzylepnych od zawartości związku sieciującego: a) BPO, b) DCIBPO

Fig. 5. Dependence of the maximum crosslinking temperature for silicone pressure-sensitive adhesives on the crosslinking agent concentration: a) BPO, b) DCIBPO

sieciowania wraz ze zwiększaniem ilości zastosowanych nadtlenuków organicznych. Prawdopodobnie jest to spowodowane rosnącą, wraz z udziałem w układzie BPO lub DCIBPO, ilością wydzielanych produktów ubocznych reakcji sieciowania termicznego (dichlorobenzenu, benzenu, kwasu dichlorobenzoesowego i kwasu benzoowego).

PODSUMOWANIE

Właściwości samoprzylepnych klejów silikonowych (Si-PSA) sieciowanych termicznie organicznymi nadtlenukami (według mechanizmu rodnikowego) zależą od rodzaju oraz stężenia zastosowanych związków sieciujących. Zwiększanie zawartości BPO lub DCIBPO w układzie wpływało na znaczne (na ogół) zwiększenie kohezji, a jednocześnie zmniejszenie adhezji badanego kleju. Spośród badanych samoprzylepnych klejów silikonowych najlepszymi właściwościami kohezyjnymi i adhezyjnymi charakteryzował się klej o symbolu 280A sieciowany za pomocą 2,5 % mas. DCIBPO. Nieoczekiwanie

stwierdzono też możliwość zastosowania taniego nadtlenuku organicznego DCIBPO do sieciowania termicznego kleju silikonowego Q2-7657, co pozwala na wyeliminowanie drogich związków na bazie platyny, wykorzystywanych do sieciowania tego typu kleju.

LITERATURA

- [1] Pang B., Ryu C.-M., Kim H.-II.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *129*, 276. <http://dx.doi.org/10.1002/app.38737>
- [2] Czech Z., Pelech R., Butwin A.: *Czas. Techn. Ch.* **2008**, *2*, 293.
- [3] Czech Z.: *Polym. Int.* **2003**, *52*, 347. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1151>
- [4] Tan H.S., Pfister W.R.: *PSTT* **1999**, *2*, 60.
- [5] Czech Z.: *Int. J. Adhes. Adhes.* **2006**, *26*, 414. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.06.009>
- [6] Sun S., Li M., Liu A.: *Int. J. Adhes. Adhes.* **2013**, *41*, 98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.10.011>
- [7] Kajtna J., Likozar B., Golob J., Krajnc M.: *Int. J. Adhes. Adhes.* **2008**, *28*, 382. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2007.11.003>

- [8] Czech Z., Wilpiszewska K., Tyliszczak B., Jiang X., Bai Y., Shao L.: *Int. J. Adhes. Adhes.* **2013**, *44*, 195. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.03.002>
- [9] Tolia G., Li S.K.: *J. AAPS PharmSciTech* **2013**, *1*.
- [10] Lane M.E.: *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2013**, *84*, 449. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpb.2013.01.018>
- [11] *Pat. USA* 2013/0 150 535 (2013).
- [12] *Pat. USA* 5 248 739 (1993).
- [13] *Pat. USA* 5 162 410 (1992).
- [14] Webster I.: *Int. J. Adhes. Adhes.* **1997**, *17*, 69. [http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496\(96\)00024-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496(96)00024-3)
- [15] Townsend B.W., Ohanehi D.C., Dillard D.A., Austin S.R., Salmon F., Gagnon D.R.: *Int. J. Adhes. Adhes.* **2011**, *31*, 639. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.06.017>
- [16] Czech Z., Butwin A.: *Wiadomości Chemiczne* **2009**, *63*, 269.
- [17] Zosel A.: *Int. J. Adhes. Adhes.* **1998**, *18*, 265. [http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496\(98\)80060-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7496(98)80060-2)
- [18] Czech Z., Wojciechowicz M.: *Eur. Polym. J.* **2009**, *29*, 186.
- [19] Kajtna J., Golob J., Krajnc M.: *Int. J. Adhes. Adhes.* **2009**, *29*, 265. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2008.04.012>
- [20] Klementowska P.: „Badania nad sieciowaniem silikonowych klejów samoprzylepnych”, Zakład Technologii i Recyklingu Tworzyw Sztucznych, Szczecin 2005.

Otrzymano 15 XI 2013 r.



We would like to cordially invite you to the MoDeSt 2016 Conference
Cracow, Poland, September 4–8, 2016

Topics:

- Polymer Modification, Blends
- Composites, Nanocomposites, Bionanocomposites
- High-tech Polymers for Technical and Medical Applications
(Including Polymer Coatings and Optoelectronic Materials)
- Polymer Degradation and Stabilization (Including Fire Retardancy and Art Conservation)
- Polymers and Environment (Biodegradation, Bio-based Polymers, Recycling, Reuse)

Contact:

Industrial Chemistry Research Institute (ICRI), ul. Rydygiera 8, 01-793 Warsaw, Poland
tel./fax.: +48 22 633 98 04, e-mail: modest2016@ichp.pl

www.ichp.pl/MoDeSt2016

We look forward to seeing you in Cracow!