

Warszawa, dnia 7 sierpnia 1951 r.



C096 35/40

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34217

Kl. 22 a, ~~35~~ 35/40

Ciba Société Anonyme
(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników trisazowych

Zgłoszono 29 lipca 1943 r.

Udzielono 28. sierpnia 1950 r.

Pierwszeństwo: 2 września 1942 r. (Szwajcaria)

Stwierdzono, że można otrzymać cenne barwniki trisazowe, sprzęgając 1,3-dwuoksynaftalen z jednej strony z dwuazonowaną aminą szeregu aryłowego, zawierającą w położeniu orto względem grupy dwuazonowej lakotwórczą grupę, a z drugiej strony ze związkiem azodwuazonowym, otrzymywanym przez jednostronne sprzęganie czteroazonowanej benzydyny ze zdolnym do sprzęgania się kwasem orto-oksyarylokarbonowym. Otrzymane barwniki traktuje się ewentualnie środkami oddającymi metal.

Do wytwarzania barwników z 1,3-dwuoksynaftalenu można stosować zgodnie z wynalazkiem znane związki dwuazonowe szeregu np. benzenowego i naftalenowego, zawierające w położeniu orto względem grupy dwuazonowej grupę lakotwórczą, np. grupę wodorotlenową, karboksylową, alkoksylową lub alkoksycarboksylową. Jako składniki dwuazonowe wchodzi więc w grę aminofenole, np. 5-nitro-2-amino-1-fenol, kwas 4-nitro-, 4-metylo- i 4-chloro-2-amino-1-fenolo-6-sulfonowy, kwas 6-nitro- lub 6-chloro-2-amino-

1-fenolo-4 sulfonowy, kwas 2-amino-1-fenolo-6-karbono-4-sulfonowy, kwas 4-nitro-2-amino-1-benzoesowy, 4,6-dwunitro-2-amino-1-fenol, kwas 4-metylo-2-amino-1-fenolo-5-sulfonowy, kwas 3,6-dwuchloro-2-amino-1-fenolo-4-sulfonowy, kwas 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowy oraz ich produkty podstawienia.

Związki azodwuazonowe, stosowane według wynalazku jako dalsze składniki sprzęgania, można otrzymywać w sposób znany przez połączenie równocząsteczkowych ilości czteroazonowanej benzydyny i zdolnego do sprzęgania się kwasu orto-oksyarylokarbonowego, np. kwasu salicylowego, oraz jego zdolnych do sprzęgania się produktów podstawienia. Sprzęganie można wykonywać w podanej kolejności albo też w kolejności odwrotnej. Otrzymuje się w ten sposób szereg przeważnie brunatnych barwników o dobrej trwałości.

Barwniki, otrzymywane sposobem według wynalazku, nadają się do barwienia i drukowania najrozmaitszych włókien, zwierzęcych, a zwłaszcza

cza włókien zawierających celulozę, np. bawełny, lnu, sztucznego jedwabiu i wełny celulozowej ze zregenerowanej celulozy. Przeprowadzanie w kompleksowe związki z metalami uskutecznia się bądź przed barwieniem podczas wytwarzania barwników jako ostatnią przemianę, bądź podczas procesu barwienia, to jest gdy barwnik jest już częściowo na włóknie utrwalaony, bądź wreszcie na włóknie. Jako metale wchodzi tutaj w grę np. chrom, kobalt, żelazo, a zwłaszcza miedź. Przeprowadzanie w takie kompleksowe związki metali jako ostatnią przemianę przy wytwarzaniu barwnika można uskutecznić wtedy, gdy związek barwnika z metalem dzięki obecności dostatecznej liczby grup nadających rozpuszczalność, np. sulfonowych (SO_3H), wykazuje jeszcze dostateczną rozpuszczalność. Te barwniki, których związki kompleksowe z metalami są trudno rozpuszczalne lub nierozpuszczalne, traktuje się związkami metali, np. miedziuje się, najkorzystniej po wybarwieniu. Najlepiej stosować przy tym, zwłaszcza przy barwieniu włókien celulozowych, sposób miedziowania jednokąpielowego, znany z patentu francuskiego nr. 809893, polegający na tym, że w jednej i tej samej kąpeli najpierw barwi się, a następnie zaraz miedziuje. Stosuje się przy tym korzystnie w środowisku słabo zasadowym kompleksowe winiany miedzi albo podobne związki metali odporne na działanie zasad. W podanych niżej przykładach części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 9,2 części benzydyny czteroazonuje się, jak zwykle, kwasem solnym i azotynem sodowym. Przezroczysty roztwór czteroazonowy spręża się w ciągu 1 godziny w temperaturze 5 — 6°C z roztworem 8 części kwasu salicylowego i 20 części sody w 60 częściach wody. Otrzymuje się brunatno pomarańczową zawiesinę związku azodwuazonowego.

9,4 części 2-aminofenolo-4-sulfoamidu dwuazonuje się kwasem solnym i azotynem sodowym i zawiesinę dwuazonową w ciągu pół godziny w temperaturze 4 — 6°C wprowadza się do roztworu 8,5 części 1,3-dwuoksynaftalenu, 8 części sody i 5 części objętościowych 30%-owego ługu sodowego w 50 częściach wody. Po jednogodzinnym mieszanii w temperaturze 5 — 8°C sprężanie jest skończone. Barwnik wydziela się przez dodanie 30 części soli kuchennej i odsacza. W postaci pasty wprowadza się go do zawiesiny uprzednio przygotowanego związku azodwuazonowego. Spręża się przez godzinę w temperaturze 11 — 12°C i przez 50 godzin w temperaturze 18 — 20°C, ogrzewa do 90°C i odsacza z gorącej mieszaniny reakcyjnej wytworzony barwnik trisazowy. Po wysuszeniu jest on ciemnym proszkiem, który w wodzie i w roztworze sody rozpuszcza

się z zabarwieniem żółtobrunatnym, w rozcieńczonych alkaliach z zabarwieniem brunatnym, w stężonym zaś kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym. Barwi on bawełnę w jednokąpielowym procesie późniejszego miedziowania na odcienie brunatu hawanna, trwałe na pranie.

Przykład II. 11,2 części kwasu 4-chloro-2-aminofenolo-6-sulfonowego dwuazonuje się w zwykły sposób kwasem solnym i azotynem sodowym. Roztwór dwuazonowy w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 4 — 6°C wprowadza się do roztworu 8,5 części 1,3-dwuoksynaftalenu, 8 części sody i 2 części wodorotlenku sodowego w 50 częściach wody. Miesza się w ciągu godziny w temperaturze 5 — 8°C i w ciągu 4 godzin w temperaturze 15 — 20°C. Barwnik wydziela się przez dodanie 40 części soli kuchennej. W postaci pasty wprowadza się go do wytworzonego według przykładu I roztworu azodwuazonowego z benzydyny i kwasu salicylowego. Spręża się przez 1 godzinę w temperaturze 10 — 12°C i przez 50 godzin w temperaturze 18 — 22°C, ogrzewa się do 85°C po rozcieńczeniu mieszaniny reakcyjnej 100 częściami wody i odsacza wytworzony barwnik trisazowy.

Po wysuszeniu jest on ciemnym proszkiem, który w wodzie rozpuszcza się z zabarwieniem czerwobrunatnym, w rozcieńczonych alkaliach z zabarwieniem brunatnym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym i barwi włókna roślinne w jednokąpielowym procesie późniejszego miedziowania na trwałe odcienie brunatne. Jeżeli w tym przykładzie 11,2 części kwasu 4-chloro-2-aminofenolo-6-sulfonowego zastąpić 11,7 częściami kwasu 4-nitro-2-aminofenolo-6-sulfonowego albo 9,45 częściami kwasu 2-aminofenolo-4-sulfonowego, to otrzymuje się barwniki podobne.

Przykład III. 13,8 części kwasu 1,3,6-trójkloro-2-aminobenzeno-4-sulfonowego dwuazonuje się, jak zwykle, kwasem solnym i azotynem sodowym. Zawiesinę związku dwuazonowego zadaje się 20 częściami krystalicznego octanu sodowego i miesza w zwykłej temperaturze dopóty, aż znajdujący się w położeniu 1 atom chloru nie zostanie zastąpiony grupą wodorotlenową, co na ogół następuje po upływie kilku godzin. Rozpuszczony obecnie związek o-oksyzdwuazonowy wprowadza się w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 5 — 8°C do roztworu 8 części 1,3-dwuoksynaftalenu, 18 części sody i 5 części objętościowych 30%-owego ługu sodowego w 100 częściach wody. Miesza się w ciągu godziny w temperaturze 5 — 10°C, następnie przez 20 godzin w temperaturze 15 — 20°C i wydziela się wytworzony barwnik jednoazowy przez dodanie soli kuchennej. Wprowadza się go jeszcze w stanie wilgotnym do otrzy-

manej według przykładu I zawiesiny związku azodwuazonowego z benzydyny i kwasu salicylowego. Sprzęga się przez godzinę w temperaturze 10 — 12°C i przez 24 godzin w temperaturze 18 — 20°C, ogrzewa do 90°C i po dodaniu soli kuchennej odsąca wytworzony barwnik trisazowy z gorącej mieszaniny reakcyjnej. Barwnik ten po wysuszeniu jest ciemno zabarwionym proszkiem, który w wodzie i w rozcieńczonych alkaliach rozpuszcza się z zabarwieniem brunatnym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym i barwi włókna roślinne w jednokąpielowym procesie późniejszego miedziowania na odcienie brunatne, trwałe na pranie i światło.

Przykład IV. 11,7 części kwasu 6-nitro-2-aminofenolo-4-sulfonowego dwuazonuje się w zwykły sposób kwasem solnym i azotynem sodowym w temperaturze 10 — 15°C. Roztwór dwuazonowy w ciągu pół godziny w temperaturze 4 — 6°C wprowadza się do roztworu 8,5 części 1,3-dwuoksynaftalenu, 8 części sody i 2 części wodorotlenku sodowego w 50 częściach wody. Miesza się w ciągu godziny w temperaturze 5 — 8°C i wydziela barwnik jednoazowy przez dodanie 60 części soli kuchennej. W postaci pasty wprowadza się go do wytworzonego według przykładu I związku azodwuazonowego z benzydyny i kwasu salicylowego. Sprzęga się przez 1 godzinę w temperaturze 10 — 12°C i przez 50 godzin w temperaturze 18 — 22°C, po rozcieńczeniu mieszaniny reakcyjnej 100 częściami wody ogrzewa do 85°C i odsąca wytworzony barwnik trisazowy. Po wysuszeniu jest on ciemnym proszkiem, który w wodzie i rozcieńczonym roztworze sody rozpuszcza się z zabarwieniem bordoczerwonym, w rozcieńczonych alkaliach żrących z zabarwieniem fioletowobrunatnym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem błękitnoczerwonym i barwi włókna roślinne w jednokąpielowym procesie późniejszego miedziowania na trwałe odcienie brunatne.

Przykład V. 11,6 części kwasu 2-amino-1-fenolo-6-karbo-4-sulfonowego dwuazonuje się w zwykły sposób w kwasie solnym za pomocą azotynu sodowego w temperaturze 15 — 20°C. Związek dwuazonowy w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 4 — 6°C wprowadza się do roztworu 8,5 części 1,3-dwuoksynaftalenu, 8 części sody i 2 części wodorotlenku sodowego w 50 częściach wody. Miesza się przez godzinę w temperaturze 5 — 8°C i przez 14 godzin w temperaturze 10 — 15°C, a następnie wydziela barwnik jednoazowy przez dodanie 60 części soli kuchennej. Wprowadza się go w postaci pasty do azodwuazonowego związku, wytworzonego według przykładu I. Sprzęga się przez godzinę w temperaturze 10 — 12°C i przez 50 godzin w temperaturze 18 —

22°C; mieszaninę reakcyjną po rozcieńczeniu jej 100 częściami wody ogrzewa się do 85°C i odsąca wytworzony barwnik trisazowy. Po wysuszeniu jest on ciemnym proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem pomarańczowobrunatnym, w rozcieńczonym roztworze sody z zabarwieniem żółtobrunatnym, w rozcieńczonych alkaliach żrących z zabarwieniem brunatnoczerwonym, w stężonym zaś kwasie siarkowym — z zabarwieniem fioletowym i barwi włókna roślinne w jednokąpielowym procesie późniejszego miedziowania na trwałe odcienie brunatne.

Przykład VI. 7,7 części 5-nitro-2-amino-1-fenolu dwuazonuje się w zwykły sposób azotynem sodowym w kwasie solnym. Zawiesinę tego związku dwuazonowego w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 4 — 6°C wprowadza się do roztworu 8,5 części 1,3-dwuoksynaftalenu, 8 części sody i 2 części wodorotlenku sodowego w 50 częściach wody. Miesza się przez godzinę w temperaturze 5 — 8°C i wydziela barwnik jednoazowy przez dodanie 40 części soli kuchennej. Barwnik ten w postaci pasty wprowadza się do związku azodwuazonowego, wytworzonego według przykładu I. Sprzęga się przez godzinę w temperaturze 10 — 12°C i przez 24 godziny w temperaturze 18 — 22°C, po rozcieńczeniu 100 częściami wody ogrzewa się mieszaninę sprzęgania do 95°C i odsąca wytworzony barwnik trisazowy. Po wysuszeniu jest on ciemnym proszkiem, który w wodzie i w roztworze sody rozpuszcza się z zabarwieniem czerwobrunatnym, w rozcieńczonych alkaliach żrących z zabarwieniem fioletowobrunatnym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym i barwi włókna roślinne w jednokąpielowym procesie późniejszego miedziowania na trwałe odcienie brunatne.

Przykład VII. 9,1 części kwasu 4-nitro-2-amino-1-benzoesowego dwuazonuje się w zwykły sposób azotynem sodowym w kwasie solnym. Zawiesinę tego związku dwuazonowego wprowadza się w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 4 — 6°C do roztworu 8,5 części 1,3-dwuoksynaftalenu, 13 części sody i 2 części wodorotlenku sodowego w 80 częściach wody. Miesza się w ciągu godziny w temperaturze 5 — 8°C i odsąca wytworzony barwnik jednoazowy. W postaci pasty wprowadza się go do związku azodwuazonowego, wytworzonego według przykładu I. Sprzęga się przez godzinę w temperaturze 5 — 8°C i przez 24 godziny w temperaturze 18 — 22°C, po rozcieńczeniu 100 częściami wody ogrzewa się do 95°C i odsąca wytworzony barwnik trisazowy. Po wysuszeniu jest on ciemnym proszkiem, który w wodzie i rozcieńczonym roztworze sody rozpuszcza się z zabarwieniem żółtobrunatnym, w rozcieńczonych alkaliach żrących z zabarwieniem

pomarańczowobrunatnym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem bordoczerwonym i barwi włókna roślinne w jednokąpielowym procesie późniejszego miedziowania na trwałe odcienie żółtobrunatne.

Przykład VIII. 22,7 części 55%-owej pasty ze zdwuazonowanego kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego, co odpowiada 11,9 częściom kwasu 1-amino-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego, wprowadza się w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 4 — 6°C do roztworu 8,5 części 1,3-dwuoksynaftalenu, 8 części sody i 2 części wodorotlenku sodowego w 100 częściach wody. Miesza się w ciągu godziny w temperaturze 5 — 8°C, dodaje 10 części soli kuchennej i miesza znowu przez godzinę w temperaturze 10 — 15°C. Wytworzony barwnik jednoazowy odsącza się i wprowadza w postaci pasty do wytworzonego według przykładu I związku azodwuazonowego z benzydyny i kwasu salicylowego. Sprzęga się przez godzinę w temperaturze 10 — 12°C i przez 48 godzin w temperaturze 18 — 22°C, po rozcieńczeniu 100 częściami wody ogrzewa się mieszaninę reakcyjną do 80°C i wydziela barwnik trisazowy przez dodanie 20 części soli kuchennej. Po wysuszeniu jest on ciemnym proszkiem, który w wodzie i w roztworze sody rozpuszcza się z zabarwieniem brunatnym, w rozcieńczonych alkaliach żrących z zabarwieniem pomarańczowoczerwonym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem błękitnoczerwonym i barwi włókna roślinne w jednokąpielowym procesie późniejszego miedziowania na trwałe kolory pomarańczowobrunatne.

Przykład IX. 25,5 części 58%-owej pasty z kwasu 6-nitro-1-dwuazono-2-oksynaftaleno-4-sulfonowego (co odpowiada 14,2 częściom kwasu 6-nitro-1-amino-2-naftolo-4-sulfonowego) wprowadza się w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 4 — 6°C do roztworu 8,5 części 1,3-dwuoksynaftalenu, 18 części sody i 2 części wodorotlenku sodowego w 100 częściach wody. Miesza się w ciągu godziny w temperaturze 5 — 8°C, dodaje 10 części soli kuchennej i miesza znowu przez godzinę w temperaturze 10 — 15°C. Wytworzony barwnik jednoazowy odsącza się i w postaci pasty wprowadza się go do związku azodwuazonowego, wytworzonego według przykładu I. Sprzęga się przez godzinę w temperaturze 10 — 12°C i przez 48 godzin w temperaturze 18 — 22°C, ogrzewa się do 75°C i wydziela barwnik trisazowy przez dodanie 20 części soli kuchennej. Po wysuszeniu jest on ciemnym proszkiem, który rozpuszcza się w wodzie i w rozcieńczonym roztworze sody z zabarwieniem brunatnym, w rozcieńczonych alkaliach z zabarwieniem brunatnym z odcieniem czerwonym, a w stężonym kwasie siarkowym

z zabarwieniem fioletowym i barwi włókna roślinne w jednokąpielowym procesie późniejszego miedziowania na trwałe odcienie pomarańczowobrunatne.

Przykład X. 9,2 części benzydyny czterozonuje się, jak zwykle, azotynem sodowym w kwasie solnym. Przezroczysty roztwór czterozonowy łączy się w ciągu godziny w temperaturze 4 — 6°C z roztworem 8 części kwasu salicylowego i 20 części bezwodnego węglanu sodowego w 80 częściach wody. Otrzymuje się brunatnopomarańczową zawiesinę czterozonowanej benzydyny sprzęgniętej jednostronnie z kwasem salicylowym.

11,65 części 6-nitro-2-amino-1-fenolo-4-sulfamidu dwuazonuje się w zwykły sposób azotynem sodowym w kwasie solnym. Otrzymany związek dwuazonowy w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 4 — 6°C wprowadza się do roztworu 8,0 części 1,3-dwuoksynaftalenu, 8 części bezwodnego węglanu sodowego i 5 części objętościowych 30%-owego ługu sodowego w 50 częściach wody. Miesza się przez 2 godziny w temperaturze 5 — 10°C, następnie przez 15 godzin w temperaturze 15 — 20°C i odsącza wytworzony barwnik jednoazowy, w razie potrzeby po dodaniu soli kuchennej. Barwnik ten w postaci pasty wprowadza się do wytworzonej, jak wyżej, zawiesiny związku azodwuazonowego z benzydyny i kwasu salicylowego. Sprzęga się w ciągu godziny w temperaturze 10 — 12°C i przez 24 godziny w temperaturze 18 — 20°C, ogrzewa do 90°C i po dodaniu soli kuchennej do gorącej mieszaniny reakcyjnej odsącza się wytworzony barwnik trisazowy. Po wysuszeniu barwnik ten jest ciemnym proszkiem, który w wodzie i w rozcieńczonym roztworze sody rozpuszcza się z zabarwieniem brunatnym, w rozcieńczonych alkaliach z zabarwieniem brunatnoczerwonym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym i barwi włókna roślinne w jednokąpielowym procesie późniejszego miedziowania na odcienie brunatne trwałe na pranie i światło.

Przykład XI. 10,15 części kwasu 2-amino-4-metylo-1-oksyzbenzeno-5-sulfonowego, otrzymanego przez gotowanie 2-nitro-4-metylo-1-oksyzbenzeno z kwaśnym siarczynem znaną metodą, dwuazonuje się w zwykły sposób azotynem sodowym w kwasie solnym. Otrzymany związek dwuazonowy w ciągu pół godziny w temperaturze 4 — 6°C wprowadza się do roztworu 8 części 1,3-dwuoksynaftalenu, 8 części bezwodnego węglanu sodowego i 5 części objętościowych 30%-owego ługu sodowego w 50 częściach wody. Miesza się przez 1 godzinę w temperaturze 5 — 10°C, przez 1 godzinę w temperaturze 10 — 15°C i odsącza

wytworzony barwnik jednoazowy po dodaniu soli kuchennej. W postaci pasty wprowadza się go do otrzymanej według przykładu I zawiesiny związku azodwuazonowego z benzydyny i kwasu salicylowego. Sprzęga się przez godzinę w temperaturze 10 — 12°C i przez 20 godzin w temperaturze 18 — 20°C, ogrzewa się do 70 — 80°C i odsącza z gorącej mieszaniny reakcyjnej wytworzony barwnik trisazowy po dodaniu soli kuchennej. Po wysuszeniu jest on ciemnym proszkiem, który w wodzie i w rozcieńczonym roztworze sody rozpuszcza się z zabarwieniem żółtobrunatnym, w rozcieńczonych alkaliach żrących z zabarwieniem czerwobrunatnym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym i barwi włókna roślinne w jednokąpielowym procesie późniejszego miedziowania na odcienie brązowe, trwałe na światło i pranie.

Przykład XII. 9,45 części kwasu 2-amino-1-fenolo-4-sulfonowego dwuazonuje się kwasem solnym i azotynem sodowym i zawiesinę dwuazonową w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 4 — 6°C wprowadza się do roztworu 8 części 1,3-dwuoksynaftalenu, 8 części bezwodnego węgla sodowego i 5 części objętościowych 30%-owego ługu sodowego w 50 częściach wody. Miesza się przez dwie godziny w temperaturze 5 — 10°C, następnie przez 15 godzin w temperaturze 15 — 20°C i wydziela wytworzony barwnik jednoazowy przez dodanie soli kuchennej i rozcieńczonego kwasu octowego. Barwnik ten w postaci pasty wprowadza się do zawiesiny związku azodwuazo-

nowego otrzymanego według przykładu X z benzydyny i kwasu salicylowego. Sprzęga się przez godzinę w temperaturze 10 — 12°C i przez 24 godziny w temperaturze 18 — 20°C, ogrzewa się do 90°C i odsącza z gorącej mieszaniny reakcyjnej, po dodaniu do niej soli kuchennej, wytworzony barwnik trisazowy. Barwnik ten po wysuszeniu jest ciemnym proszkiem, który w wodzie i w rozcieńczonym roztworze sody rozpuszcza się z zabarwieniem brunatnym, w rozcieńczonych alkaliach żrących z zabarwieniem brunatnoczerwonym, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym i barwi włókna roślinne w jednokąpielowym procesie późniejszego miedziowania na odcienie brązowe, trwałe na pranie i światło.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania barwników trisazowych, znamienny tym, że 1,3-dwuoksynaftalen sprzęga się z jednej strony ze związkiem dwuazonowym szeregu aryłowego, zawierającym w położeniu orto względem grupy dwuazonowej grupę lakto-twórczą, a z drugiej strony ze związkiem azodwuazonowym, otrzymywanym przez jednostronne sprzęganie czteroazonowanej benzydyny ze zdolnym do sprzęgania się kwasem orto-oksyarylokarbonowym i tak otrzymywane barwniki traktuje się ewentualnie środkami oddającymi metal.

Ciba Société Anonyme
Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy