

Warszawa, 15 marca 1935 r.

nle  
arszawie

URZĄD PATENTOWY

COAc 87/54<sup>2</sup>

# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 21024.

Kl. 12 q, 1/02.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
(Frankfurt n. M., Niemcy).

### Sposób wytwarzania pochodnych 4-aminodwufenyloaminy.

Zgłoszono 7 marca 1933 r.

Udzielono 25 stycznia 1935 r.

Pierwszeństwo: 9 marca 1932 r. dla zastrz. 1; 10 marca 1932 r. dla zastrz. 2;  
2 lipca 1932 r. dla zastrz. 3. (Niemcy).

Stwierdzono, że otrzymuje się pochodne 4-aminodwufenyloaminy, podstawione w położeniu 3 bądź grupą alkoksylową, bądź grupą alkylową, sprzęgając dwufenyloaminy, podstawione w położeniu 3 wymienionymi grupami i niepodstawione w położeniu 4, z odpowiednim związkiem dwuazonowym i rozszczepiając powstały barwnik azowy w sposób znany zapomocą środków redukujących.

Jest to zupełnie niespodziewane, że grupa azowa, wskutek obecności którejkolwiek z wymienionych grup w położeniu 3, zostaje skierowana w położenie 4.

Wymienione grupy: alkoksylowa i alkylowa różnią się od siebie przy sprzęganiu swoistymi właściwościami tak, że np. gdy

grupa alkoksylowa znajduje się w położeniu 3, przy równoczesnym zajęciu położenia 3' przez grupę alkylową, sprzęganie odbywa się w położeniu orto względem grupy alkoksylowej.

Dalej stwierdzono, że wpływ znajdującej się w położeniu 3 grupy alkoksylowej lub grupy alkylowej niepodstawionych w położeniu 4 pochodnych dwufenyloaminy występuje w sposób analogiczny przy znanym samo przez się nitrozowaniu dwufenyloaminy przy azocie i przegrupowywaniu znajdującej się przy azocie grupy nitrozowej, wskutek czego powstaje związek, w którym grupa nitrozowa jest wprowadzona do pierścienia. Po zredukowaniu otrzymanego w ten sposób związku 4-nitrozowego

powstają również i w tym przypadku pochodne 4-aminodwufenyloaminy, podstawione w położeniu 3 wyżej wymienionymi grupami.

Stwierdzono poza tem, że wpływ grupy alkoksylowej, znajdującej się w położeniu 3 w pochodnych dwufenyloaminy, występuje również w takim samym stopniu, jeżeli poddać nitrozowaniu *N*-acylo-3-alkoksydwufenyloaminy. Grupa nitrowa zajmuje wówczas położenie 4. Przez redukcję otrzymanych *N*-acylo-nitrowych związków i przez odszczepienie grupy acylowej lub też przez odszczepienie grupy acylowej od związku nitrowego i przez następną redukcję otrzymuje się pochodne — 3-alkoksy-4-aminodwufenyloaminy.

Przykład I. Zawiesinę związku dwuazowego, wytworzoną z 35 części wagowych kwasu sulfanilowego, 300 części objętościowych wody, 7 części objętościowych kwasu siarkowego o 66°Bé i 14 części wagowych azotynu sodowego, dodaje się w temperaturze 10° — 15°C do roztworu, zawierającego w 500 częściach objętościowych ksylenu i 40 częściach objętościowych pirydyny 41 części wagowych 3-metoksydwufenyloaminy. Obie warstwy mieszaniny emulguje się przez 8 godzin, silnie mieszając, przy czem tworzy się barwnik w postaci małych czerwonych igiełek. Po skończonem sprzęganiu alkalizuje się mieszaninę reakcyjną zapomocą sody i oddestylowuje ksylen zapomocą pary wodnej. Otrzymany w ten sposób roztwór barwnika z kwasu sulfanilowego i 3-metoksydwufenyloaminy zadaje się 75 częściami objętościowymi ługu sodowego o 37°Bé, ogrzewa powstały roztwór do wrzenia, a następnie dodaje powoli 75 części wagowych pyłku cynkowego i gotuje tak długo, aż rozszczepienie barwnika zostanie ukończone. Wówczas wydziela się, przy odbarwianiu się wrzącego roztworu, 4-amino-3-metoksydwufenyloamina w postaci oleju, krzepnącego przy ostudzeniu. Otrzymany związek odsąca się zapomocą

pompy ssącej i przekrystalizowuje z ligroiny; otrzymuje się go w postaci prawie bezbarwnych igiełek. Jest on identyczny z 4-amino-3-metoksydwufenyloaminą, otrzymywaną według niemieckiego patentu Nr 512 722.

Przykład II. Związek dwuazowy, wytworzony w sposób zwykły z 54 części wagowych kwasu sulfanilowego, 300 części objętościowych wody, 18 części objętościowych kwasu siarkowego o 66°Bé i 22 części wagowych azotynu sodowego, rozpuszczonego w 60 częściach objętościowych wody, odsąca się zapomocą pompy ssącej, przemywa 50 częściami objętościowymi 25%-go roztworu soli kuchennej, zadaje 250 częściami objętościowymi alkoholu i ochładza do +10°C. Do otrzymanej w ten sposób zawiesiny związku dwuazowego dodaje się 47,6 części wagowych drobnosproszkowanej 3-metoksy-3'-chlorodwufenyloaminy i 7 części objętościowych kwasu solnego o 20°Bé, miesza przez 2 godziny w temperaturze 15°C i w ciągu 6 godzin w temperaturze pokojowej, przy czem tworzy się barwnik azowy. Powstały barwnik, wyosobniony zwykłym sposobem i przemyty do odczynu obojętnego, rozpuszcza się, gotując, w 22 częściach objętościowych ługu sodowego o 37°Bé i 250 częściach objętościowych wody, zadaje gorącym roztworem trójsiarczku sodowego, wytworzonego z 6 części wagowych siarki, 35 części wagowych krystalicznego siarczku sodowego i 32 części objętościowych 2-n ługu sodowego, i gotuje w ciągu 7 godzin, przy czem barwnik zostaje rozszczepiony na kwas sulfanilowy i 4-amino-3-metoksy-3'-chlorodwufenyloaminę. Po przekrystalizowaniu otrzymanej zasady z benzenu, otrzymuje się ją w postaci słabo zabarwionych igieł o punkcie topnienia 79°—80°C; produkt acetylowy wykazuje punkt topnienia 136°—137°C. Otrzymana zasada jest identyczna z zasadą, którą można otrzymać przez kondensację kwasu 2,4-dwuchlorobenzoesowego z 1-amino-4-ace-

tyloamino-3-metoksybenzenem, przez od-szczepienie grupy karboksylowej i zmydlenie grupy acetylowej. Zapomocą syntezy tej dowiedziony zostaje skład produktu, otrzymanego według niniejszego przykładu.

Przykład III. Do otrzymanej według przykładu II zawiesiny związku dwuazowego, otrzymanego z kwasu sulfanilowego, w alkoholu dodaje się w temperaturze  $+10^{\circ}\text{C}$  37 części wagowych 3-metylodwufenyloaminy (Annalen der Chemie, tom 355, str. 324), wlewa 10 części objętościowych kwasu solnego o  $20^{\circ}\text{Bé}$  i miesza tak długo, aż utworzy się barwnik azowy. Otrzymany w ten sposób barwnik rozpuszcza się w temperaturze  $40^{\circ}$ — $45^{\circ}\text{C}$  w 60 częściach objętościowych ługu sodowego o  $37^{\circ}\text{Bé}$  i 300 częściach objętościowych wody, poczem do roztworu tego wlewa w temperaturze tej roztwór 45 części wagowych podsiarczynu sodowego w 150 częściach objętościowych wody i podwyższa temperaturę w ciągu  $\frac{1}{4}$  godziny do  $90^{\circ}$ — $95^{\circ}\text{C}$ , przyczem wydziela się, z odbarwieniem się roztworu barwnika, 4-amino-3-metylodwufenyloamina w postaci ciągliwego oleju, krzepnącego przy niższej temperaturze. Po przekrystalizowaniu aminy z mieszaniny benzenu i ligroiny otrzymuje się ją w postaci prawie bezbarwnych słupków. Wytworzony związek jest identyczny z 4-amino-3-metylodwufenyloaminą, otrzymaną według niemieckiego patentu Nr 512 722.

Przykład IV. 199 części wagowych 3-metoksydwufenyloaminy rozpuszcza się w 600 częściach objętościowych lodowatego kwasu octowego, zadaje roztwór 125 częściami objętościowymi kwasu solnego o  $20^{\circ}\text{Bé}$  i ochładza go do  $5^{\circ}\text{C}$ . W temperaturze  $5^{\circ}$ — $10^{\circ}\text{C}$  wlewa się w ciągu jednej godziny roztwór 69 części wagowych azotynu sodowego w 200 częściach objętościowych wody, miesza przez  $\frac{1}{2}$  godziny, przyczem wytwarza się 3-metoksy-*N*-nitrozodwufenyloamina. Do otrzymanego w ten sposób brunatno zabarwionego roztworu dodaje się,

chłodząc z zewnątrz wodą z lodem, w temperaturze  $10^{\circ}$ — $15^{\circ}\text{C}$ , 250 części objętościowych kwasu solnego o  $20^{\circ}\text{Bé}$ , miesza w ciągu  $\frac{1}{2}$  godziny przy  $10^{\circ}$ — $15^{\circ}\text{C}$ , a następnie w ciągu jednej godziny w temperaturze  $25^{\circ}$ — $30^{\circ}\text{C}$ , wskutek czego grupa nitrozowa, znajdująca się przy azocie, zostaje związana bezpośrednio z pierścieniem. Następnie otrzymany produkt reakcji wlewa się do 3000 części objętościowych wody, odsąca zapomocą pompy ssącej wydzieloną 4-nitrozo-3-metoksydwufenyloaminę, rozpuszcza ją w temperaturze  $25^{\circ}$ — $30^{\circ}\text{C}$  w 400 częściach objętościowych ługu sodowego o  $37^{\circ}\text{Bé}$  i 5000 częściach objętościowych wody i redukuje otrzymany w ten sposób roztwór w temperaturze wrzącej kąpieli wodnej zapomocą roztworu wielosiarczku, wytworzonego z 250 części wagowych krystalicznego siarczku sodowego, 60 części wagowych siarki i 100 części objętościowych wody. Po ostudzeniu powstały osad odsąca się zapomocą pompy ssącej i przemywa do odczynu obojętnego. W ten sposób otrzymuje się z doskonałą wydajnością 4-amino-3-metoksydwufenyloaminę.

Przykład V. 183 części wagowych 3-metylodwufenyloaminy rozpuszcza się w 750 częściach objętościowych alkoholu i 125 częściach objętościowych kwasu solnego o  $20^{\circ}\text{Bé}$ , przeprowadza wymieniony związek według przykładu IV w 3-metylo-*N*-nitrozodwufenyloaminę, z której przez przegrzowanie znajdujacej się przy azocie grupy nitrozowej otrzymuje się 4-nitrozo-3-metylo-dwufenyloaminę, którą następnie redukuje się na 4-amino-3-metylo-dwufenyloaminę, wykazującą punkt topnienia  $77^{\circ}$ — $78^{\circ}\text{C}$ .

Przykład VI. 53 części wagowych 3-metoksy-3'-metylo-dwufenyloaminy rozpuszcza się w 175 częściach objętościowych alkoholu i 28 częściach objętościowych kwasu solnego o  $20^{\circ}\text{Bé}$  i ochładza roztwór do  $0^{\circ}\text{C}$ . Do otrzymanego roztworu wlewa się, mieszając, roztwór 18 części wagowych azo-

tynu sodowego w 100 częściach objętościowych wody, miesza przez jedną godzinę w temperaturze 10°C, rozcieńcza 300 częściami objętościowymi wody i rozpuszcza 3-metoksy - 3' - metylo - *N* - nitrozo-dwufenyloaminę, wydzielającą się w postaci słabo zabarwionego oleju, w 500 częściach objętościowych eteru. Otrzymany w ten sposób roztwór eterowy ochładza się do +5°C, dolewa doń w temperaturze 5°—10°C, w celu przegrupowania nitrozowej grupy, 50 części roztworu chlorowodoru w alkoholu (zawierającego w 100 częściach objętościowych alkoholu 33 części wagowych chlorowodoru) i miesza dalej w ciągu jednej godziny w temperaturze 15°—20°C. Przez dodanie roztworu chlorowodoru w alkoholu przybiera roztwór natychmiast brunatną barwę; po upływie pewnego czasu wydziela się z tego roztworu chlorowodorowa sól 4 - nitrozo - 3 - metoksy - 3' - metylo - dwufenyloaminy w postaci wielkich brunatno zabarwionych igieł, które odsąca się zapomocą pompy ssącej, przemywa eterem i suszy.

W celu przeprowadzenia redukcji, rozpuszcza się chlorowodorową sól związku nitrozowego w 60 częściach objętościowych ługu sodowego o 37°Bé i 1500 częściach objętościowych wody, dodaje do otrzymanego roztworu roztwór 100 części wagowych krystalicznego siarczku sodowego w 100 częściach objętościowych wody i miesza w ciągu jednej godziny w temperaturze 65°—70°C, przyczem wydziela się z wydajnością 81% ilości teoretycznej 4-amino-3-metoksy-3'-metylo-dwufenyloamina w postaci oleju, który korzystnie jest przeprowadzić w sól chlorowodorową.

Wymieniona 4-amino-3-metoksy-3'-metylo-dwufenyloamina, otrzymana w postaci oleju, krzepnie po dłuższym staniu i przez wielokrotne przekrystalizowanie z benzenu i ligroiny udaje się otrzymać ją w postaci słupów o punkcie topnienia 52°—53°C (niepoprawiony). Związek acetylowy tej zasady

wykazuje punkt topnienia 166°—167°C (niepoprawiony).

W sposób podobny otrzymuje się z 3,2'-dwumetoksy-dwufenyloaminy 4-amino-3,2'-dwumetoksy-dwufenyloaminę, krystalizującą się z ligroiny w postaci błyszczących blaszek o punkcie topnienia 104°—105°C (niepopraw.), a z 3-metoksy-2'-etoksy-dwufenyloaminy wytwarza się 4-amino-3-metoksy-2'-etoksy-dwufenyloaminę.

Przykład VII. 40 części wagowych 3-metoksy-*N*-benzoylo-dwufenyloaminy, krystalizującej się z alkoholu w postaci bezbarwnych słupów o punkcie topnienia 104°—105°C (niepopraw.), rozpuszcza się w 500 częściach objętościowych lodowatego kwasu octowego, a do otrzymanego roztworu dodaje się kroplami w temperaturze 10°—15°C 100 części objętościowych dymiącego kwasu azotowego. Następnie mieszaninę reakcyjną miesza się jedną godzinę w temperaturze zwykłej, poczem wylewa ją na lód. Wydziela się 4-nitro-3-metoksy-*N*-benzoylo-dwufenyloamina, którą po przekrystalizowaniu z alkoholu otrzymuje się w postaci bladeżółtych błyszczących igieł o punkcie topnienia 166°—167°C (niepopraw.).

W celu przeprowadzenia procesu zmydlania miesza się roztwór 10 części wagowych tak otrzymanego produktu w wodno-alkoholowym ługu potasowym w ciągu jednej godziny w temperaturze 55°—60°C, a następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa do wrzenia i dodaje 30 części wagowych pyłku cynkowego. Po odbarwieniu się roztworu, gotuje się mieszaninę w ciągu 15 minut, przesącza produkt reakcji na gorąco zapomocą pompy ssącej i rozcieńcza przesącz 3000 częściami objętościowymi wody, przyczem wydziela się 4-amino-3-metoksy-dwufenyloamina w postaci bezbarwnych igieł.

Można również najpierw zredukować związek *N*-acylo-nitrowy, a następnie z otrzymanej pochodnej 4-amino-*N*-acylowej odszczepić grupę acylową.

Stosując zamiast 3-metoksy-*N*-benzoylo-dwufenyloaminy - 3-metoksy-*N*-formylo-dwufenyloaminę o punkcie wrzenia 208°—209°C pod ciśnieniem 8 mm, otrzymuje się 4 - nitro - 3 - metoksy - *N* - formylo - dwufenyloaminę, krystalizującą się z metanolu w postaci słabo-żółto zabarwionych grubych igieł o punkcie topnienia 133°—134°C (niepopraw.). Przez redukcję i zmydlenie tego związku otrzymuje się wyżej opisaną 4-amino-3-metoksy-dwufenyloaminę.

Przykład VIII. 21,3 części wagowych 3-etoksy-dwufenyloaminy gotuje się w ciągu 4 godzin pod chłodnicą zwrotną razem z 50 częściami objętościowymi bezwodnika kwasu octowego. Otrzymany roztwór 3-etoksy-*N*-acetylo-dwufenyloaminy o punkcie topnienia 88°—89°C (niepopraw.) rozcieńcza się zapomocą 30 części objętościowych lodowatego kwasu octowego i ochładza do +5°C. Utrzymując temperaturę tę, dodaje się powoli kroplami, mieszając, 25 części objętościowych dymiącego kwasu azotowego, miesza dalej jedną godzinę w temperaturze pokojowej i wylewa na lód. Wydziela się słabo żółto zabarwiona 4-nitro-3-etoksy-*N*-acetylo-dwufenyloamina, którą odsąca się zapomocą pompy ssącej i przemywa do odczynu obojętnego. Otrzymany związek krystalizuje się z alkoholu w postaci słabo żółto zabarwionych szerokich igieł o punkcie topnienia 105°—106°C (niepopraw.). Otrzymany produkt surowy rozpuszcza się, bez oczyszczania, na gorąco w 200 częściach objętościowych 50%-go alkoholu i powstały roztwór zadaje 50 częściami objętościowymi ługu potasowego (1 : 1), przy czem jasnożółta barwa roztworu zmienia się na ciemnoczerwoną, podobną do koloru krwi. Następnie do roztworu, ogrzanego do temperatury wrzenia, dodaje się pyłku

cynkowego dopóty, aż reakcja zakończy się z zupełnem odbarwieniem się roztworu; przytem zachodzi równocześnie redukcja grupy nitrowej i zmydlenie grupy acetylowej. Następnie produkt reakcji przesącza się na gorąco zapomocą pompy ssącej, zadaje przesącz 300 częściami objętościowymi wody i pozostawia do ochłodzenia; wówczas wydziela się 4-amino-3-etoksy-dwufenyloamina w postaci prawie bezbarwnych blaszek. Przez przekrystalizowanie z ligroiny otrzymuje się zasadę tę w zupełnie czystej postaci o punkcie topnienia 77°—78°C (niepopraw.).

Przykład IX. 50 części wagowych 3-metoksy - 3' - chloro - *N* - acetylo - dwufenyloaminy rozpuszcza się w 400 częściach objętościowych lodowatego kwasu octowego, ochładza roztwór do 0°C, zadaje go w temperaturze 0°—5°C 100 częściami objętościowymi dymiącego kwasu azotowego i utrzymuje w ciągu jednej godziny w temperaturze 18°—20°C. Roztwór, otrzymany w ten sposób, wylewa się na lód, a wydzielony przytem jasnobrunatny produkt nitrowania przesącza się zapomocą pompy ssącej i przemywa do odczynu obojętnego. Surowy produkt oczyszcza się przez przekrystalizowanie z alkoholu i otrzymuje się 4 - nitro - 3 - metoksy - 3' - chloro - *N* - acetylo - dwufenyloaminę w postaci długich, słabo żółto zabarwionych igieł o punkcie topnienia 112° — 113°C (niepopraw.). Ze związku tego otrzymuje się przez redukcję i zmydlenie 4 - amino - 3 - metoksy - 3' - chloro - dwufenyloaminę o punkcie topnienia 78° — 79°C (niepopraw.).

W podobny sposób otrzymuje się według poprzednich przykładów i inne pochodne 4 - amino - dwufenyloaminy, na przykład:

1. 4 - amino - 3 - *n* - propyloksydwufenyloaminę
2. 4 - amino - 3 - *n* - butyloksydwufenyloaminę

blaszki (z benzenu + ligroina) o punkcie topnienia 52° — 53°C (niepopraw.),  
igły (z benzenu + ligroina) o punkcie topnienia 87° — 88°C (niepopraw.).

3. 4 - amino - 3,6 - dwumetoksy-dwufenyloaminę igły (z benzenu + ligroina) o punkcie topnienia 117° — 118°C (niepopraw.),
4. 4 - amino - 3 - metoksy - 5 - metylo - dwufenyloaminę igły (z benzenu + ligroina) o punkcie topnienia 64° — 65°C (niepopraw.),
5. 4 - amino - 3 - metoksy - 6 - metylo - dwufenyloaminę igły (z ligroiny) o punkcie topnienia 80° — 81°C (niepopraw.),
6. 4 - amino - 3 - metoksy - 2' - metylo - dwufenyloaminę rombówce słupy (z ligroiny + czterochlorek węgla) o punkcie topnienia 60° — 61°C (niepopraw.); punkt topnienia związku acetylowego 144° — 145°C (niepopraw.),
7. 4 - amino - 3 - metoksy - 2' - chloro - dwufenyloaminę igły (z benzenu + ligroina) o punkcie topnienia 84° — 85° (niepopraw.),
8. 4 - amino - 3 - metoksy - 2',5' - dwumetylo - dwufenyloaminę igły (z ligroiny) o punkcie topnienia 89° — 90°C (niepopraw.); punkt topnienia związku acetylowego 129° — 130°C (niepopraw.),
9. 4 - amino - 3 - metoksy - 2' - metylo - 5' - chloro - dwufenyloaminę igły (z ligroiny) o punkcie topnienia 102° — 103°C (niepopraw.),
10. 4 - amino - 3 - metoksy - 2',5' - dwuchloro - dwufenyloaminę blaszki (z benzenu + ligroina) o punkcie topnienia 116° — 117°C (niepopraw.),
11. 4 - amino - 3,6 - dwumetylo - dwufenyloaminę igły (z benzenu + ligroina) o punkcie topnienia 86° — 87°C (niepopraw.),
12. 4 - amino - 3 - metylo - 3' - chloro - dwufenyloaminę prawie bezbarwny ciągliwy olej o punkcie wrzenia 188°C pod ciśnieniem 1 mm; punkt topnienia związku acetylowego 144° — 145°C (niepopraw.),
13. 4 - amino - 3 - benzylooksydwufenyloaminę drobne blaszki (z benzenu + ligroina) o punkcie topnienia 91° — 92°C (niepopraw.),
14. 4 - amino - 3,2' - dwumetylo - 6,5' - dwuchloro - dwufenyloaminę igły (z eteru naftowego) o punkcie topnienia 81° — 82°C (niepopraw.),
15. 4 - amino - 3 - izo - propylooksydwufenyloaminę igły (z ligroiny) o punkcie topnienia 73° — 74°C (niepopraw.),
16. 4 - amino - 3,6 - dwuetoksydwufenyloaminę igły (z ligroiny + benzen) o punkcie topnienia 81° — 82°C (niepopraw.),
17. 4 - amino - 3 - cykloheksylooksydwufenyloaminę igły (z cykloheksanu) o punkcie topnienia 100° — 101°C (niepopraw.).

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania pochodnych 4 - aminodwufenyloaminy, znamienny tem, że pochodne dwufenyloaminy, posiadające w położeniu 3 bądź grupę alkoksylową, bądź grupę alkylową i niepodstawione w

położeniu 4, sprzęga się z odpowiednimi związkami dwuazonowymi i tak powstały barwnik azowy rozszczepia się w sposób znany.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że pochodne dwufenyloaminy, posiadające w położeniu 3 bądź

grupę alkoksylową, bądź grupę alkylową i niepodstawione w położeniu 4, przeprowadza się w sposób znany w związek *N* - nitrozowy, a następnie po przegrupowaniu, wskutek którego grupa nitrozowa zostaje bezpośrednio związana z pierścieniem, powstały związek nitrozowy poddaje się redukcji.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że pochodne dwufenyloaminy, posiadające w położeniu 3 grupę alkoksylową i niepodstawione w położeniu 4, przeprowadza się w odpowiedni

związek *N* - acylowy, który nitruje się, poczem nitrowany związek bądź najpierw poddaje się redukcji, a następnie odszczepia w nim grupę acylową, bądź też najpierw odszczepia grupę acylową w związku nitrowym, a następnie poddaje go redukcji.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft.  
Zastępca: K. Czempiński,  
rzecznik patentowy.