

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (2)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1937.

PATENTNI SPIS BR. 13658

Dr. Röhm Otto, Darmstadt, Nemačka.

Postupak za izradu očišćenih koža uz upotrebu gljivičnih triptaza.

Prijava od 9 decembra 1936.

Važi od 1 maja 1937.

Naznačeno pravo prvenstva od 7 februara 1936 (Nemačka).

U patentu br. 12934 i u dopunskom patentu 13368 opisan je postupak za odstranjenje dlaka i kvašenje kože i krzna upotrebom gljivičnih triptaza, naročito triptaza odgojenih iz vrste *aspergillus*, u alkalijskoj, neutralnoj i slabo kiseloj otopini, pri čem su se otopin gljivičnih triptaza dodavali razni spojevi, koji pospješuju djelovanje encima, kao na pr. natrijev bisulfid, natrijev sulfid ili natrijev tiosulfat. Nadalje su opisani spojevi, koji se upotrebljavaju kao aktivatori, a koji sadrže jednu ili više hidroksilnih grupa, kao na pr. groždani šećer, glicerol ili laktati. Ovi se dodaci mogu također kombinirati kod upotrebe. Također se istovremeno mogu upotrebiti amonijeve soli ili amonijak, koje su među ostalim prikladne za to da spriječe nastupanje truljenja, ili se mogu dodati soli sa alkalijskom reakcijom, te se mogu upotrebiti kod predobradbe ili izaobradbe sa ili bez nabubriavanja, kao na pr. natrijev karbonat, natrijev bikarbonat, boraks, natrijev fosfat.

Našlo se, da se postupak za izradu za strojenje gotovih očišćenih koža sa spomenutim gljivičnim triptazama može dalje poboljšati time, što se upotrebi jedna druga grupa spojeva kao dodatak i to prikladna oksidaciona sredstva, naročito soli dušične i dušičaste kiseline, na pr. alkalijski nitrat ili alkalijski nitrit. Dok je kod postupka prema navedenim patentima bila korisna istovremena upotreba amonijevih spojeva, među ostalim i radi njihovog konservativnog djelovanja, dotle natrijev nitrat i natrijev nitrit već sami bez dodatka amonijevih

spojeva djeluju u većem stepenu baktericidno nego u spomenutim patentima upotrebljeni aktivatori uz dodatak amonijevih spojeva. Pošto je također njihovo aktivirajuće djelovanje vrlo dobro, to ovo znači daljnje pojednostavljenje i poboljšanje postupka.

Doduše već je bilo predlagano, da se upotrebe nitrati kod fermentnog djelovanja na kožu, ali samo na taj način, da se aktivirajuće djelovanje dovede u ovisnost sa djelovanjem nabrekivanja soli na kožu. Djelovanje ovih neutralnih soli vrsta se pri tom u smislu Hofmeisterovog reda. Prema ovome je međutim trebao na pr. klorat jače djelovati od nitrata. Nasuprot tome se pokazuje, da upravo klorati mnogo manje aktiviraju triptaze gljivica plijesni, čak prije kože njihovo djelovanje, nego nitrati. Prema tome se kod novo predviđenog postupka radi o jednom posve specifičnom djelovanju, koje je posve tipično za triptaze gljivica plijesni, te se na taj način ne može predskazati.

Natrijev nitrat ili natrijev nitrit mogu se djelomično nadomjestiti drugim solima, na pr. kuhinjskom soli.

Od drugih oksidacionih sredstava naročito su prikladni vodikov superoksid, natrijev peroksid sa ili bez dodatka kuhinjske soli, natrijev perborat ili drugi per-spojevi izuzev perhlorat. Nisu prikladna na pr. takva oksidaciona sredstva, koja imaju nepoželjna uporeda djelovanja, kao na pr. bikromat, koji vodi do djelovanja strojenja, ili permanganat, koji bojadiše, ili spojevi vrste perhlorata.

Za daljnje pojačanje encimnog djelovanja pokazalo se kao vrlo dobro, da se encimi gljivinih triptaza upotrebe skupa s njihovim aktivatorima kod nešto povišene temperature, t.j. kod cca 25—30°C. Ovo je naročito važno za krzna ili kože s kojih se teško skida dlaka.

Od kakvog su velikog praktičnog značenja aktivatori sa baktericidnim djelovanjem vidi se iz toga, što je na taj način omogućeno, da se postigne djelovanje odstranjivanja dlaka starim poznatim postupkom znojenja bez štetnih sporednih djelovanja, pošto se u ovome slučaju ne treba bojati pojave bakterija plijesni i time oštećenja kožne supstance. Dok je čovjek kod običnog postupka znojenja bio upravo upućen na razvijanje bakterija plijesni, koja lako može prerasti, pošto se njezin razvoj ne može točno nadzirati, pošto se kod prijavljenog postupka upotrebljava samo jedna posve određena količina encima, koja je dovoljna i bez prisustva bakterija plijesni, da bi se nakon kratkog vremena, t.j. nakon 1—2 dana, mogle odstraniti dlake. Naprotiv tome obični proces znojenja zahtjeva do 8 dana, pa i nakon toga vremena zadaje odstranjivanje dlaka često još znatne poteškoće.

Krzna ili kože mogu se na pr. oslobađati od dlake otopinom gljivičnih triptaza i natrijeva nitrata ili ih se može kroz tu otopinu provlačiti, ostaviti 2—3 sata da leže, dok kože ne upiju otopinu, a onda ih se objesi u vlažnom prostoru kod temperature od cca 30°C. Nakon 1—2 dana može se općenito lako i temeljito odstraniti dlaka. Djelovanje rasklimavanja dlaka može se eventualno još dalje ubrzati, ako se kože prije odstranjivanja dlake obrađuju 1—2 dana slabom otopinom sode i amonijaka.

Kod ovčjih koža često je zgodno, da se prije obradbe sodom skine vuna i istom onda uvede otopina sode, da bi se vuna zaštitila od alkaličnog djelovanja sodine rastopine. Na taj način se izbjegava, da se jedan dio vunene masti rastopi u otopini sode i tako nekorisno izgubi. Vuna, koja nije došla u dodir sa alkalijama i sa otopinom sode, pokazuje kod ovoga postupka istu visoku kvalitetu kao strižena vuna. Dobitak je također veći nego kod strižene vune, pošto se vunena vlakanca dobiju u njihovoj čitavoj duljini.

Ako se radi kod povišene temperature kod postupka, koji su opisani u gore spomenutim patentima, da bi se pomoglo djelovanje encima, tada treba biti oprezan pred stvaranjem plijesni još prije nego su kože zrele za odstranjivanje dlake. Dodatkom amonijevih spojeva može se samo kod rada kod obične temperature znatnije o-

graničiti razvoj bakterija plijesni.

Mjesto da se kože ili krzna objese u prostoriji za znojenje, mogu se također one jedan sat valjati u posudi sa otopinom gljivičnih triptaza i potrebnom količinom aktivatora kod 25—30°C i preko noći ostaviti da leže. Drugo jutro se može odstraniti dlaka ili se prije odstranjivanja dlake može dodati 2%-tna otopina sode i dlaka odstraniti nakon 1—2 dana.

Može se raditi u slabo kiseloj, neutralnoj ili slabo alkaličnoj otopini. Za kiseljenje krzna ili kože može se upotrebiti borova kiselina, mliječna kiselina ili bisulfit, a za alkalijski postupak soli, koje reagiraju alkalički kao soda ili natrijev bikarbonat.

Uostalom može se za izvjesna krzna ili kože i za naročite provenijencije kombinirati postupak sa alkali nitratom ili alkalijskim nitritom na bilo koji način sa drugim aktivatorima u ovome pronalasku ili sa aktivatorima prema prije spomenutim postupcima, pa se pri tom može raditi u slabo kiselju do slabo alkaličnoj otopini.

Tako se mogu na pr. suhe kože umekšati sa cca 2%-tnim natrijevim sulfitom eventualno uz dodatak sode i onda ovako umekšane kože mogu se obrađivati sa otopinom gljivičnih triptaza uz dodatak natrijeva nitrata, natrijeva nitrita i t.d. Ovaj način rada, kod kojega se krzna predobrađuju reduktivno djelujućim spojevima, a zatim podvrgavaju djelovanju gljivičnih triptaza uz dodatak oksidirajućih tvari, kao natrijeva nitrita ili natrijeva nitrata i sl., ima veliku prednost, da se time dalje pospješuje odstranjivanje dlaka gljivičnim triptazama.

Ali se također mogu na pr. vodom omekšati kože ili krzna obrađivati gljivičnim triptazama uz dodatak natrijeva nitrita ili natrijeva nitrata, a zatim prije ili nakon djelovanja sode odstranjuju se dlake.

Dok je prije općenito vladalo mišljenje, da se samo iz alkalički nakvasivanih krzna ili koža može izraditi upotrebiva koža, koja je dovoljno puna, dovoljno meka i ev. razvlačiva, našlo se, da se upotrebom gljivičnih triptaza sa prikladnim aktivatorima također i bez nakvasivanja može proizvesti jako puna i mekana koža. Ovo ne vrijedi samo za nasoljene kože ili krzna, nego i također za suhe, što je naročito iznenadilo.

Primeri:

1.) 100 kg kao obično umekšanih kozjih koža namače se u posudi jedan sat sa otopinom iz

1 kg gljivičnih triptaza iz *aspergillus flavus*

1 kg natrijeva nitrata
100 l vode od 30°C

a zatim se ostave u posudi preko noći. Nakon 24 sata doda se tome otopina iz

6 kg kalc. sode
300 l vode od 30°C.

Da bi se postiglo jednoliko djelovanje otopine sode, miješa se 10 minuta. Nakon dva daljna dana može se potpuno odstraniti dlaka. Očišćene kože su nakon uobičajenih procedura pranja spremne i bez naknadnog kiseljenja za razapinjanje ili za strojenje.

2.) 100 kg kao obično namekšanih kozjih koža namače se u posudi jedan sat duго otopinom iz

1,5 kg gljivičnih triptaza iz *Aspergillus ventii*

1,0 kg natrijeva nitrita
100 lit vode od 30°C
a zatim se dalje radi kao što je navedeno u primeru 1).

3.) 100 kg kao obično umekšanih govedih koža obrađuje se ili se provlači kroz otopinu iz

1 kg gljivinih triptaza iz *Aspergillus diffusus*

1 l 30 %-tnog vodikovog peroksida
10 l vode.

Nakon jednog dana ležanja kod nekih 25°C obrađuju se kože još dva dana otopinom iz

10 kg kalc. sode
500 l vode.

Nakon toga vremena može se odstraniti dlaka bez traga. Kože se isperu, pa se mogu nakon uobičajenog čišćenja objesiti za proces bojadisanja za kožu za džonove.

4.) 40 kg suhih ovčjih koža omekšava se sa

400 lit. vode

0,7 kg natrijeva sulfita

0,7 kg kalc. sode

i nakon završenog mekšanja i cijedenja polijevaju otopinom

0,6 kg gljivinih triptaza iz *Aspergillus parasiticus*

1,0 kg natrijeva perborata

15,0 l vode.

Zatim kože leže dva dana kod temperature od 25—30°C ili se objese u vlažnom, toplom prostoru, onda se odstrani vuna i obrađuju sa otopinom iz

10,0 kg kalcinirane sode
500,0 l vode.

Nakon običnog čišćenja spremne su ogoljene kože i bez naknadnog kiseljenja za razapinjanje ili za strojenje.

5.) 100 kg na uobičajeni način umekšanih telećih koža namače se u posudi jedan sat duго otopinom iz

1,0 kg gljivičnih triptaza iz *Aspergillus orycae*

0,5 kg groždanog šećera

0,5 kg natrijeva nitrita
100,0 l vode od 30°C.

Nakon toga ostaju kože 24 sata u posudi i drugo jutro pridoda se tome otopina iz

6 kg kolcinirane sode
300 l vode od 30°C.

Radi jednolikog djelovanja otopine sode pokreću se kože 10 minuta. Nakon uobičajenog čišćenja i bez naknadnog kiseljenja spremne su kože za razapinjanje ili za strojenje.

6.) Normalno vapnenim arsenikom obradivane jareče kože peru se nakon odstranjenja dlake po prilici dva sata mekom vodom, a zatim se na 100 kg golih kožica kisele sa

0,35 kg gljivičnih triptaza iz *Aspergillus flavus*

0,4 kg amonijeva sulfata

0,4 kg natrijeva nitrita

300,0 l vode od 25—30°C.

Kiselenje se može izvesti preko noći. Drugo jutro se gole kožice dalje obrađuju kao obično, t.j. odstrani se meso, izravnaју se, operu i dogotove.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za izradu za strojenje gotovih golih koža, naznačen time, što se radi sa gljivičnim triptazama, naročito triptazama odgojenim iz vrste *Aspergillus*, u slabo alkaličnoj do slabo kiseloj otopini uz dodatak prikladnih oksidacionih sredstava, kao alkalijskog nitrita ili alkalijskog nitrata, vodikovog peroksida, natrijeva perborata, eventualno uz dodatak drugih soli, na pr. natrijeva klorida, natrijeva sulfata.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se skupa upotrebljavaju tvari, koje sadrže jednu ili više hidroksilnih grupa, kao na pr. groždani šećer, glicerin, laktati.

3.) Postupak po zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se istovremeno upotrebljavaju još amonijevi spojevi.

4.) Postupak po zahtevima 1—3, naznačen time, što se dodaju još druge alkalijske soli kao alkalijski karbonat, alkalijski bikarbonat, boraks ili alkalijski fosfat.

5.) Postupak po zahtevima 1—4, naznačen time, što se krzna ili kože prije ili iza djelovanja gljivičnih triptaza podvrgavaju alkaličkoj obradbi sa ili bez nabubriavanja.

6.) Postupak po zahtevima 1—5, naznačen time, što se kože ponajprije predoobrađuju sa natrijevim bisulfitom, natrije-

vim sulfatom, natrijevim tiosulfatom ili sličnim sumporastim spojevima eventualno uz dodatak alkalijski reagirajućih soli, te se

istom onda podvrgavaju djelovanju otopine gljivičnih triptaza uz dodatak spomenutih aktivatora.