

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 28 (2)

IZDAN 1 FEBRUARA 1939.

PATENTNI SPIS BR. 14601

Dr. Röhm Otto, Darmstadt, Nemačka.

Postupak za izradu očišćenih koža uz upotrebu gljivinih triptaza.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 13658.

Prijava od 23 avgusta 1937.

Važi od 1 maja 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 4 septembra 1936 (Nemačka)

Najduže vreme trajanja do 30 aprila 1952.

U osnovnom patentu broj 13658 opisan je postupak za odstranjivanje dlaka i kiseljenje koža i krzana uz upotrebu gljivinih triptaza, naročito triptaza odgojenih iz vrste *aspergillus*, u slabo alkaličnoj do slabo kiseloj otopini, eventualno kod povišene temperature, pri čem se otopini gljivinih triptaza dodavalo oksidacionih sredstava bez klora i kroma, kao na pr. alkalijski nitrit ili alkalijski nitrat, koji spojevi poboljšavaju djelovanje fermenta. Osim toga je u tom patentu navedeno, da se među ostalim dobije povoljnije djelovanje, ako se krzna predobrađuju najprije sa natrijevim bisulfitom, natrijevim sulfitom, natrijevim tiosulfatom ili sličnim spojevima koji sadrže sumpor, eventualno uz dodatak soli sa alkalijskom reakcijom, te da se istom onda podvrgnu djelovanju gljivinih triptaza uz dodatak natrijeva nitrita, natrijeva nitrata itd.

Medutim se našlo, da se djelovanje otopine gljivinih triptaza sa alkalijskim nitritom, alkalijevim nitratom ili drugim prikladnim oksidacionim sredstvima, kao na pr. vodikovim superoksidom ili natrijevim perboratom, može uz ostale jednake uslove još dalje poboljšati, ako se natrijev bisulfit, natrijev sulfit, natrijev tiosulfat ili slični sumporasti spojevi ove vrste dodaju samoj otopini gljivinih triptaza. Ovo povoljno djelovanje iznenadilo je tim više, što se je moralo pretpostaviti, da se od istovremene upotrebe oksidacionih i redukcionih

sredstava nijesu mogle očekivati bilo kakve prednosti.

Kože se mogu nakon normalnog umekšanja vodom namakati otopinom gljivinih triptaza, natrijeva sulfita i natrijeva nitrita 1 sat u sudu i nakon nekoliko dana može se odstraniti dlaka. Da bi se moglo udesiti da otopina bude alkalijska, mogu se ujedno upotrebiti slabe alkalije, kao alkalijski karbonat, alkalijski bikarbonat, boraks ili natrijev fosfat. Kako se kod ovog postupka jako štedi supstanca kože, to je on naročito važan za takve vrste koža, koje se prodaju po težini.

Na odgovarajući način mogu se krzna ili kože također lužiti u jamama.

Za ovčije kože treba pretpostaviti potkožni postupak, da bi se postigla kvaliteta vune jednaka striženoj. Kože od ovaca se dakle namaču sa mesne strane otopinom gljivinih triptaza, natrijeva sulfita i natrijeva nitrita ili nitrata, ev. uz dodatak sode, pa se nakon jedan do dva dana odstrani vuna. Nakon odstranjenja vune može se još obrađivati slabom rastopinom sode. Pokazalo se, da se ovim postupkom dobije više vune i bolje vune nego na pr. postupkom odstranjivanja vune vapnom i sumpor-natrijem ili sličnim produktima, koji sadrže sumpor.

Za preradu kozjih koža u kožu za rukavice pokazalo se kao dobro taložno luženje, kod kojega se kože namoče otopinom gljivinih triptaza uz dodatak natrijeva

sulfita ili sličnog sumporastog oksidacionog sredstva, ev. uz dodatak sode, i nakon ležanja od 4 sata u jami preliju se vodom. Nakon 3—4 dana može se odstraniti dlaka i naknadno još eventualno ponovno nekoliko dana obrađivati slabom rastopinom sode.

Postupak se može nadalje kombinirati sa postupcima, koji su opisani u patentima br. 12934 i 13368.

Krzna ili kože se mogu na pr. predobrađivati sredstvima za navlaživanje i istom onda podvrći obradi sa otopinom gljivinih triptaza i ostalih spomenutih dodataka. Međutim postoji također mogućnost, da se sredstva za navlaživanje dodaju samoj ovoj otopini

Nadalje se može na pr. otopini gljivinih triptaza sa natrijevim nitritom, natrijevim nitratom ili sličnim oksidacionim sredstvima, kao i sa natrijevim sulfitom ili sličnim spojevima sa sumporom dodati još spojeva sa hidroksidnim grupama, kao alkohole, alifatičke oksikiseline, ugljične hidrate, fenole i naftole. Za izvjesna krzna i kože i za određene vrste kože mogu se krzna i kože podvrći alkaličkoj pred- ili poobradi, koja ih nabrekne ili ne. Za neutralni ili kiselasti karakter otopine gljivinih triptaza mogu se upotrebiti slabe kiseline ili kisele soli, kao na pr. borova kiselina ili natrijev bisulfit. Za splasnjivanje nabreklih krzna ili kože prikladan je također dodatak amonijevih soli.

Kože ili krzna se mogu također osloboditi dlaka i po alkaličnoj predobradi. U tom slučaju dolazi u obzir kao namakalo otopina gljivinih triptaza sa dodacima kao natrijev nitrit i natrijev sulfit ili natrijev bisulfit odn. amonijeve soli.

Već je bilo predlagano, da se biljne ili životinjske proteaze aktiviraju tio-kiselinama ili njihovim solima ili također pomoću drugih spojeva sa kisikom, koji sadrže sumpor u dvo- ili četverovaljanom obliku, pa da se fermentna otopina upotrebi za odstranjivanje dlaka i obradu telećih kože, uz pretpostavku papaina kao fermenta. Nadalje je također bilo predlagano, da se papain u smjesi sa gljivinim triptazama upotrebi za odstranjivanje dlaka i obradu. Na kraju je poznat jedan postupak, prema kojemu bi se odstranjivanje dlaka i prerada izvodila upotrebom bakterijskih proteaza, kod čega se dodaje natrijev bisulfit kao sredstvo za odvapnjivanje odn. neutraliziranje. Kod razmjerno još nerazjašnjenog stanja kemije encima nije se moglo ništa zaključiti iz tih predloga, da bi u prijavi šticeći dodaci mogli imati povoljno djelovanje upravo na rad sa gljivinim triptazama. Također se iz predloga nije moglo sa-

znati, da se bez upotrebe drugih fermenta postizavaju sa gljivinim triptazama u kombinaciji na šticećim dodacima naročite prednosti kod odstranjivanja dlaka i bajcanja. Mogućnost, da se radi sa gljivinim triptazama kao jednim fermentom, zgodna je već i zbog toga, pošto se taj ferment može lako dobiti u svakoj količini, te mu se djelovanje može uvijek lako kontrolirati.

Primjeri:

1.) 100 kg kao obično omekšanih govedih kože valja se jedan sat dugo u posudi sa otopinom iz:

1,5 kg gljivinih triptaza iz vrste *aspergillus flavus*.

0,5 kg natrijeva nitrita

0,5 kg natrijeva sulfita

6,0 kg kalcinirane sode

200,0 l vode.

Nakon ukupno dva dana kože se oslobodi dlake i nakon toga bez naknadnog kiseljenja dalje obrađuje, t. j. oslobodi mesa odn. obrežu. izravnađu odn. izglađu, isperu i dalje stroje.

Djelovanje otopine gljivinih triptaza obavlja se kod PH 9—10.

2.) Nasoljene ili osušene kože od ovaca omekšaju se kao obično. Nakon završenog omekšavanja puste se kože jedan sat da se iscijede, a zatim se sa mesnate strane namoče otopinom od:

3,0 dijela gljivinih triptaza iz vrste *aspergillus flavus*

0,4 dijela natrijeva sulfita

0,4 dijela natrijeva nitrita

10,0 dijela vode

i zatim se ostave da leže složene 1—2 dana. Nakon toga vremena odstrani se vuna sa kože, a zatim se na svakih 100 kg golih kože obrađuju one dva dana otopinom iz:

300 litara vode

6 kilograma kalcinirane sode

i potom oslobode mesa, obrežu, izravnađu, isperu i bez naknadnog kiseljenja napnu ili stroje.

Djelovanje otopine gljivinih triptaza vrši se kod PH 7.

3.) Radi se analogno kao u primjeru 2. Samo se kod otopine za namakanje radi odstranjivanja dlake upotrebi još

0,2 kg kalc. sode.

Djelovanje gljivinih triptaza vrši se kod PH 9.

4.) Radi se analogno kao u primjeru 2. Samo se kod otopine za odstranjivanje dlaka upotrebi ujedno još

0,2 dijela kalc. sode i

0,2 dijela groždanog šećera.

Djelovanje gljivinih triptaza obavlja se kod PH 9.

5.) 100 kg kao obično omekšanih tele-

čih koža luži se u jami sa otopinom iz:

1,5 kg gljivinih triptaza iz aspergillus flavus vrste

0,5 kg natrijeva nitrita

0,5 kg natrijeva sulfita

6,0 kg kalc. sode

0,2 kg oleinalkoholsulfonata

400,0 kg vode.

Nakon tri dana luženja u jami odstrani se dlaka sa koža, oslobode se mesa, izravnavaju, isperu i bez naknadnog kiselenja kože se razapnu ili se stroje.

Djelovanje gljivinih triptaza obavlja se kod PH 9—10.

6.) Kozje kože omekšaju se po 100 kg suhih koža sa 500 litara vode i

0,3 kg laurialkoholsulfonata.

Nakon završenog mekšanja pusti se kože jedan sat da se cijede, a zatim se sa mesne strane luže otopinom iz:

3,0 dijela gljivinih triptaza iz vrste aspergillus flavus

1,0 dijela natrijeva sulfita

1,0 dijela natrijeva nitrita

0,2 dijela sode

0,2 dijela fenola.

Nalužene kože ostave se 4 sata da leže, a zatim se u jami pomiješaju s toliko vode, da kože budu prekrivene. Nakon 5 dana skine se dlaka, a zatim se na svakih 100 kg golih koža još obrađuje 3 dana sa:

400 litara vode

6 kilograma kalc. sode.

Kad se izvade iz ove rastopine, odstrani se sa koža meso, isperu se, izravnavaju i bez daljnjeg kiselenja razapnu se ili stroje.

Djelovanje otopine gljivinih triptaza vrši se kod PH 9.

7.) Radi se jednako kao u primjeru 6.

Samo se namjesto natrijeva sulfita upotrebi jednaka količina natrijeva tiosulfata.

Djelovanje otopine gljivinih triptaza vrši se kod PH 9.

8.) Normalno sa vapnenim arsenikom lužene janjeće kože peru se nakon odstranjenja vune cca 2 sata mekom vodom, a zatim se za svakih 100 kg golih koža namachu one sa:

0,35 kg gljivinih triptaza

0,5 kg natrijeva bisulfita

0,5 kg natrijeva nitrita

0,5 kg amonijeva sulfata

300,0 litara vode od 25—30° C.

Kiselenje se može izvesti preko noći. Drugo jutro se gole kože obrađuju dalje kao obično, t. j. oslobode se mesa, izravnavaju se isperu i dogotove.

Djelovanje otopine gljivinih triptaza vrši se kod PH 8,5.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za izradu očišćenih koža za strojenje prema osnovnom patentu broj 13658, naznačen time, što se otopini gljivinih triptaza osim oksidacionih srestava bez klora i kroma dodaju natrijev bisulfit, natrijev sulfit ili natrijev tiosulfat ili drugi spojevi ove vrste, koji sadrže sumpora.

2.) Postupak po zahtjevu 1, naznačen time, što se prije, zavrijeme ili poslije djelovanja otopine gljivinih triptaza upotrebljavaju srestva za navlaživanje.

3.) Postupak po zahtjevima 1 i 2, naznačen time, što se kože nakon alkaličkog nabubriavanja oslobode dlake, a nakon toga se upotrebi otopina gljivinih triptaza sa navedenim dodacima za kiselenje.

