

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 28 (2)

IZDAN 1 APRILA 1939.

PATENTNI SPIS BR. 14779

Dr. Rhöm Otto, Darmstadt, Nemačka.

Postupak pri izradi očišćenih koža.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 13658.

Prijava od 7 septembra 1937.

Važi od 1 juna 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 29 decembra 1936 (Nemačka).

Najduže vreme trajanja do 30 aprila 1952.

U prvom dopunskom patentu br. 14601 uz osnovni patent br. 13658 opisan je postupak za odstranjivanje dlaka i kišljenja koža i krzana uz upotrebu gljivinih triptaza, naročito odvojenih iz vrste *aspergillus*, u slabo alkaličnoj do slabo kiseloj otopini, eventualno uz povišenu temperaturu, pri čem se otopini gljivinih triptaza dodaju kao srestva, koja pospješuju fermentno djelovanje, oksidaciona srestva bez klora i kroma kao natrijev bisulfid, natrijev sulfid, natrijev tiosulfat ili slični spojevi sa sumporom. Osim toga se mogu pridodati soli sa alkaličnom reakcijom.

U osnovnom patentu br. 13658 je nadalje opisano, da se krzna i kože mogu najprije predobrađivati sa natrijevim sulfidom ili sličnim sumporastim spojevima, eventualno uz dodatak sode, pa se istom onda podvrgnu djelovanju otopine gljivinih triptaza skupa sa oksidacionim sredstvima bez klora i kroma kao aktivatorima.

Međutim se začudo našlo, da se djelovanje gljivinih triptaza može još dalje poboljšati time, da se odvojeno primjene s jedne strane fermenti, a s druge strane aktivirajuća srestva, oksidacioni i redukcionni spojevi, eventualno sa amonijakom ili spojevima, koji daju amonijak, i to tako da se prije ili poslije djelovanja fermenta primjene spomenuti spojevi i to najmanje po jedno oksidaciono i jedno redukcionno sredstvo u zajedničkoj otopini ili jedno iza drugoga, ali odvojeno od fermenta.

Kako kod obrade koža sa gljivinim triptazama tako i kod obrade sa spomenutim anorganskim tvarima mogu se istovremeno upotrebiti soli sa alkaličnom reakcijom, na pr. natrijev karbonat. Ali se također može nadovezati posebna naknadna obrada sa alkalijama, koje nabubruju ili ne, ili sa alkalijski reagirajućim solima.

Ostranjivanje dlaka može se izvesti nakon što su kože obrađivane kako sa gljivinim triptazama tako i sa oksidirajućim i reducirajućim tvarima, sa amonijakom i eventualno sa alkalijski reagirajućim solima, pri čem se ove soli, kako je gore rečeno, mogu također primjeniti skupa sa triptazama ili sa tvarima, koje oksidiraju i reduciraju.

Kao oksidaciona srestva bez klora i kroma mogu se upotrebiti na pr. alkalijski nitrit, alkalijski nitrat, perborat ili perkarbonat. Namjesto amonijaka mogu se upotrebiti na primjer amonijske soli kao amonijski klorid, amonijski sulfat, amonijski karbonat, skupa sa alkalijski reagirajućim solima kao sodom, natrijevim karbonatom, boraksom, natrijevim fosfatom ili alkalijama kao natrijev hidroksid ili barijev hidroksid.

Smjesa soli se može primjeniti zajednički ili odvojeno, poprilično tako, da se obrada amonijakom ili solima, koje sadrže amonijak, vrši prije ili poslije obrade sa redukcionim i oksidacionim tvarima.

Ovaj postupak se može jednako primjeniti za soljene kao i za sušene kože. Kod prerade usoljenih koža zgodno je, da

se one najprije oslobode od soli time, da se isperu vodom, zatim da se 1—2 dana mekšaju običnom vodom, ponovno isperu i potom prema pronalasku stave u otopinu na pr. natrijeva nitrita, natrijeva sulfita, amonijeva sulfata i sode.

Kod prerade sušenih koža pokazalo se kao jako prikladno, da se bez prethodnog mekšanja vodom osušene kože direktno podvrgnu otopini oksidacionih i redukcionih tvari, eventualno sa amonijakom. Kako spojevi u ovoj kombinaciji, koji djeluju oksidirajući i reducirajući, iz vode znatno veće djelovanje umekšavanja nego voda ili nego neutralne soli ili nego slabe alkalije, kao na pr. amonijak, to se time znatno skraćuje vrijeme mekšanja.

Nakon ovakog umekšavanja može se osim ili namjesto gljivinih triptaza upotrebiti i druga sredstva za luženje, koja su inače poznata.

Što se tiče pojedinosti o mogućnostima upotrebe, to se vidi iz kasnijih primjera.

Već je bilo predlagano, da se biljne ili životinjske proteaze aktiviraju pomoću tio-kiselina ili njihovih soli ili također pomoću drugih spojeva sa kisikom, koji sadrže sumpor u dvo- ili četverovalentnom obliku, pa da se fermentna rastopina uzevši u obzir papain kao ferment upotrebi za odstranjivanje dlaka i kiseljenje telećih koža. Nadalje je već bilo preporučivano, da se papain u smjesi sa gljivinim triptazama upotrebi za odstranjivanje dlaka i kiseljenje. Na kraju je poznat postupak, prema kojemu se odstranjivanje dlaka i kiseljenje izvodi uz upotrebu bakterijskih proteaza, pri čem je označen natrijev bisulfit kao sredstvo za odvapnjivanje odn. za neutraliziranje.

Takoder je poznato, da se djelovanje papaina kao sredstva za odstranjivanje dlaka može pojačati time, da se kože predobraduju sa jako ioniziranim solima, kao na pr. natrijevim nitratom, kalijevim jodidom, magnezijevim bromidom, kalijevim cianidom itd.

Ne uzevši u obzir, da se kod još relativno slabo razjašnjenog stanja fermentne kemije ne može iz ovih predloga ništa zaključiti, da predobrada sa ovim spojevima ili njihova istovremena upotreba sa fermentom djeluje također povoljno na gljivine triptaze, sastoji se novost postupka prema prijavi u kombiniranoj primjeni oksidacionih i redukcionih spojeva, eventualno skupa sa amonijakom, i to odvojeno od gljivinih triptaza, čime se postizava naročito povoljno djelovanje.

Primjeri:

1.) Usolene govede kože mekšaju se dva dana običnom vodom, a zatim se na svakih 100 kg umekšane težine namaču jedan sat sa

200 litara vode

0,5 kg natrijeva sulfita

0,5 kg amonijeva sulfata

0,6 kg natrijeva nitrita

0,45 kg kalc. sode.

Alkalitet otopine je pH 9—9,5. Nakon jednodnevnog djelovanja razastru se kože i natope s obje strane rastopinom iz

1 kg gljivinih triptaza iz *aspergillus flavus*

20 litara vode.

Nakon 24 sata prekriju se kože u jami sa otopinom iz

200 litara vode

4 kg kalcinirane sode.

Alkalitet ove otopine odgovara po prilici pH 10. Nakon 1—2 dana odstrani se dlaka sa kože i zatim se dalje radi bez naknadnog kiseljenja.

Prethodno umekšane kože mogu se također najprije jedan sat namakati otopinom iz

0,6 kg natrijeva nitrita,

0,5 kg amonijeva sulfata,

0,45 kg kalc. sode,

150 litara vode,

a zatim tome dodati otopina od 0,5 kg natrijeva sulfita u 50 litara vode i ponovno jedan sat namakati i dalje postupati kao gore.

2.) Radi se kao u primjeru 1. Namjesto obostranog premazivanja namaču se kože jedan sat u sudu sa

300 litara vode

3 kg gljivinih triptaza iz *aspergillus ventii*.

Drugi dan doda se tome otopina iz

4 kg kalc. sode

20 litara vode.

Nakon 1—2 dana može se odstraniti dlaka sa kože i one dalje obradivati kao u primjeru 1.

3.) 40 kg osušenih kozjih koža mekša se jedan dan sa

400 litara vode

0,4 kg natrijeva sulfita

0,4 kg amonijeva sulfata

0,4 kg natrijeva nitrata

0,4 kg kalc. sode,

zatim se izravnavaju i meću u svježu smjesu istog sastava. Nakon 1—2 dana, ako su dovoljno omekšale, nataru se kože sa

10 litara vode

3 kg gljivinih triptaza iz *aspergillus efusus*.

Kože se metnu u jamu i nakon 24 sata prekriju sa

200 litara vode

4 kg kalc. sode.

Nakon 5 dana odstrane se dlake, pa se dalje prerađuje bez naknadnog kiseljenja.

4.) 40 kg osušenih ovčijih koža omekša se kao u primjeru 3, zatim se s mesne strane nataru sa

3 kg gljivinih triptaza iz *aspergillus oryzae*

10 litara vode.

Nakon 24 sata skine se vuna, a zatim se još 2 dana naknadno obrađuje za svakih 100 kg težine čistih koža sa otopinom iz

300 litara vode

3 kg kalc. sode.

Daljnja preradba se vrši bez naknadnog kiseljenja.

5.) Usoljene govede kože mekšaju se dva dana običnom vodom, zatim se namaču jedan sat za svakih 100 kg umekšane težine sa

200 litara vode

0,5 kg natrijeva sulfita

0,5 kg amonijeva sulfata

0,6 kg natrijeva perkarbonata

0,4 kg kalc. sode.

Alkalitet otopine odgovara pH 9,5. Nakon jednog vremena djelovanja razapnu se kože i nataru sa otopinom gljivinih triptaza kao u primjeru 1.

6.) Radi se kao u primjeru 5. Namjesto 0,6 kg natrijeva perkarbonata uzme se 0,6 kg natrijeva perborata.

7.) Usoljene govede kože mekšaju se tri dana običnom vodom, zatim se jedan sat namaču na 100 kg umekšane težine sa

200 litara vode

2 kg gljivinih triptaza iz *aspergillus flavus*.

Drugi dan doda se tome otopina iz

1 kg natrijeva sulfita

1 kg natrijeva nitrita

1 kg amonijeva sulfata

6 kg kalc. sode

40 litara vode.

Nakon jednosatnog namakanja ostave se kože da leže preko noći. Alkalitet ove otopine odgovara pH 10. Nakon jednog dana odstrani se sa koža dlaka i zatim se one dalje obrađuju bez naknadnog kiseljenja.

8.) Radi se kao u primjeru 1. Samo se otopini natrijeva sulfita, amonijeva sulfata, natrijeva nitrita i sode doda za svakih 100 kg meke težine 0,3 kg oleinalkohol-sulfonata.

9.) Radi se kao u primjeru 1. Samo se otopini natrijeva sulfita, amonijeva sulfata, natrijeva nitrita i sode doda još 0,5 kg natrijeva laktata.

10.) 40 kg osušenih kozjih koža mekša se jedan dan sa

400 litara vode

0,4 kg natrijeva sulfita

0,4 kg amonijeva sulfata

0,4 kg natrijeva nitrita

0,4 kg kalc. sode,

zatim se kože ispruže i metnu u svježe mekšalo istog sastava. Nakon 1—2 dana naluže se kože, ako su dovoljno umekšane, kao obično sumporonatrijevim vapnom i kisele se u pankreas-kupki.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak pri izradi za strojenje spremnih očišćenih koža pomoću gljivine triptaze i oksidacionih srestava bez klora i kroma, te pomoću redukcionih spojeva sumpora, koji sadrže kisik, u vodenoj otopini, a prema osnovnom patentu br. 13658, naznačen time, što se, ev. nakon jednostavnog mekšanja vodom, pušta da na kože djeluju spomenuta oksidaciona i redukciona srestva i ev. amonijak odijeljeno od gljivine triptaze i to u neutralnoj do slabo alkaličnoj otopini, pri čem se oksidaciona i redukciona srestva primjenjuju skupa ili jedna iza drugih prije ili poslije gljivine triptaze.

2.) Postupak po zahtjevu 1, naznačen time, što se prije ili nakon djelovanja otopine gljivine triptaze upotrebljava srestvo za navlaživanje.

3.) Postupak po zahtjevima 1 i 2, naznačen time, što se prije ili poslije djelovanja otopine gljivine triptaze upotrebe organski spojevi, koji sadrže hidroksidnu grupu, kao ugljeni hidrati, alkoholi, alifatične oksikiseline, fenoli, naftoli.

4.) Postupak po zahtjevima 1—3, naznačen time, što se kože naknadno obrađuju alkalijama i ili alkalijski reagirajućim solima, koje nabubruju ili ne.

5.) Postupak po zahtjevima 1—3, naznačen time, što se pušta da oksidaciona i redukciona srestva, ev. skupa sa amonijakom ili spojevima, koji daju amonijak, i/ili sa srestvima za navlaživanje i ili sa organskim hidroksidnim spojevima djeluju na kože prije ili poslije djelovanja nekog srestva za luženje i kiseljenje.

