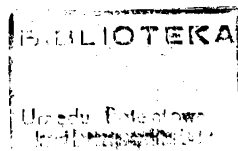


URZĄD PATENTOWY



C 14 c 1106



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27207.

Kl. 28 a, 1.

Otto Röhm
(Darmstadt, Niemcy).

Sposób przygotowywania skór surowych do garbowania.

Zgłoszono 3 marca 1936 r.

Udzielono 13 września 1938 r.

Pierwszeństwo: 2 kwietnia 1935 r. dla zastrz. 2 i 3; 19 października 1935 r. dla zastrz. 4 — 7; 7 grudnia 1935 r. dla zastrz. 8—14; 7 lutego 1936 r. dla zastrz. 15—23; 11 lutego 1936 r. dla zastrz. 1, 24, 25 (Niemcy).

Do zaprawiania i odwłosiania skór i futer stosuje się enzymy trzustki, zwłaszcza tryptazę.

W procesach zaprawiania stosuje się obok enzymów również zwykłe sole amonowe, z których pod działaniem wapna, zawartego w skórze surowej, powstaje amoniak.

W procesach odwłosiania stosuje się zwłaszcza dwuwęglan sodowy, który reagując z ługiem sodowym, zawartym w skórkach, przechodzi w węglan sodowy.

Proces powyższy ma tę szczególną wagę, że zaledwie z trudnością usuwa tak zwane włosy podstawowe.

Probowano już także tryptazę trzustkową zastępować tryptazą z grzybów i pracowano przy tym w środowisku zasadowym, kwaśnym lub nawet obojętnym. Jednakże przy stosowaniu tryptazy grzybowej napotymano zawsze trudności przy usuwaniu dolnych warstw naskórka i włosów.

Według wynalazku niniejszego wszystkie te niedogodności przy odwłosianiu skór można usunąć, jeśli np. zastosuje się do odwłosiania tryptazy grzybowe, zwłaszcza z gatunków *aspergillus*, np. tryptazy, wyhodowane z *aspergillus flavus*, w jeden z następujących sposobów.

1. Odwłosianie prowadzi się w roz-

tworze obojętnym do słabo kwaśnego z dodatkiem dwusiarczynu sodowego. Przy tym sposobie pracy otrzymuje się z nieosiąganą dotychczas doskonałością surowe skóry zupełnie wolne od włosa podstawowego i czyste. Sposób ten zapewnia również zmniejszenie do połowy zużycia alkaliów.

Działanie roztworu, użytego według wynalazku, można jeszcze spotęgować za pomocą soli amonowych, jak np. siarczanu amonowego. Za pomocą tego sposobu unika się jeszcze innej niedogodności znanych sposobów, według których otrzymuje się skórę surową, zawierającą amoniak lub sodę. Takie skóry bowiem mają tę wadę, że tworzy się na nich również nierozpuszczalny węglan wapnia, jeśli tylko zetkną się one z wodą, zawierającą dwuwęglan wapniowy, siarczan wapniowy lub obie te sole jednocześnie. Nierozpuszczalny węglan wapnia osiada często na liczku skór, co wpływa szkodliwie na późniejszą podatność skóry do farbowania.

Przykład 1. 100 kg zmięczonych jak zwykle skórek cielęcych traktuje się 500 l wody, 1,8 kg wodorotlenku sodowego i 1,2 kg siarczanu sodowego.

Po 2 — 3 dniach skórki umieszcza się w kąpieli odwłosiającej, złożonej z 500 l wody o 25°C, 3,0 kg dwusiarczynu sodowego, 5,0 kg soli kuchennej i 1,0 kg tryptazy grzybowej. Po upływie 1 dnia można usunąć włosy całkowicie wraz z włosami podstawowymi. Następnie skóry przerabia się dalej jak zwykle, bez późniejszego zaprawiania.

Przykład 2. 100 kg skórek cielęcych, zmięczonych jak zwykle, traktuje się 500 l wody, 1,8 kg wodorotlenku sodowego i 1,2 kg siarczanu sodowego.

Po 2 — 3 dniach skórki umieszcza się w kąpieli odwłosiającej, złożonej z 500 l wody o 25°C, 2,3 kg dwusiarczynu sodowego, 1,5 kg siarczanu amonowego i 1,0 kg tryptazy grzybowej.

Po upływie 1 dnia osiąga się odwłosie-

nie całkowite wraz z usunięciem włosów podstawowych. Następnie przerabia się dalej skóry jak zwykle, bez późniejszego zaprawiania.

Przykład 3. Skórki jagnięce, wapnowane normalnie za pomocą mieszaniny wapna z arszenikiem, po usunięciu wełny pierze się w ciągu 2 godzin w miękkiej wodzie, a następnie traktuje się w stosunku do 100 kg wagi skórek 300 l wody o 25°C, 2,0 kg dwusiarczynu sodowego, 1,0 kg siarczanu amonowego i 0,35 kg tryptazy grzybowej.

Traktowanie może trwać przez noc; na zajutrz z rana przerabia się skórki dalej jak zwykle, to jest oczyszcza się je od mięsa, prasuje, płucze i wykańcza.

Otrzymuje się dobry wynik, zwłaszcza lepszą ochronę skór, jeśli działa się tryptazą grzybową w środowisku zasadowym. Można przy tym pracować w ten sposób, że skórki traktuje się wstępnie jak poprzednio roztworem wodorotlenku sodowego i siarczanu sodowego, a potem wprowadza do kąpieli odwłosiającej z tryptazą grzybową z dodatkiem soli amonowych, jak siarczanu amonowego, węglanu amonowego itd., i dodaje tyle dwusiarczynu sodowego, żeby roztwór, zalkalizowany przez zasadową obróbkę wstępną, również po dodaniu kwaśnego siarczynu sodowego reagował jeszcze zasadowo. Można jednak stosować również inne środki redukujące w rodzaju kwaśnego siarczynu sodowego, np. siarczynu sodowy albo tiosiarczan, a zamiast siarczynu sodowego i soli amonowych można również stosować siarczyn amonowy.

Można stosować łącznie także sole o odczynie zasadowym, jak węglan sodowy, fosforan sodowy, boraks.

Dalsze ulepszenie polega na tym, że podczas odwłosiania sposobem, opisanym w poprzednim ustępie, można zastosować również słabsze zasadowe spęcznianie skórek, niż to podano na początku opisu.

Do tego celu trzeba, aby tryptaza grzybowa działała na skóry w obecności stosunkowo małej ilości wody. Można więc zasadowo spęcznione skóry obrabiać w bębnie obrotowym w ciągu godziny potrzebną ilością tryptazy grzybowej i odpowiednimi dodatkami przy użyciu 60 l wody na 100 kg wagi skórek po zmiękczeniu albo też można zasadowo spęcznione skóry jedynie poszwedować za pomocą tryptazy grzybowej i siarczynu sodowego wraz z sodą albo dwuwęglanem, ewentualnie również z dodatkiem soli amonowych. Odwłosienie następuje po 1 do 2 dni.

Wreszcie okazało się, że przy odwłosianiu za pomocą tryptazy grzybowej w roztworze zasadowym i przy odpowiednim sposobie postępowania można zaniechać zasadowego spęczniania przed działaniem tryptazy grzybowej i podczas tego działania. Pracuje się przy tym tryptazą grzybową i siarczynem sodu przy takim odczynie zasadowym lub amoniakalnym, żeby spęcznienie nie nastąpiło. Obróbkę alkaliami lub amoniakiem można również prowadzić oddzielnie od traktowania tryptazą grzybową, która może odbywać się wcześniej lub później, to jest przed obróbką zasadową lub amoniakalną, albo po niej. Odpowiednim okazał się np. sposób pracy, polegający na tym, że ze skóry lub skórek, podszwedowanych roztworem tryptazy grzybowej, siarczynu sodowego i siarczanu amonowego, po czym, po jednodniowym leżeniu i następującej potem obróbce roztworem 0,5 — 1,5% -owym sody, usuwa się włosy.

Dodatek soli amonowych lub amoniaku zapobiega występowaniu zjawisk gnicia podczas traktowania roztworem sody. Dzięki uniknięciu zasadowego pęcznienia substancja skóry, włosy i wełna są szczególnie dobrze chronione.

Przykład 4. 100 kg skórek cielęcych, zmięczonych jak zwykle, traktuje się wstępnie w ciągu 2 dni roztworem 1,2 kg

wodorotlenku sodowego i 0,8 kg siarczanu sodowego w 500 litrach wody.

Następnie wkłada się skórki do kąpieli, złożonej z 1 kg tryptazy grzybowej, 1 kg dwusiarczynu sodowego oraz 60 litrów wody, i obrabia w bębnie w ciągu godziny. Nazajutrz z rana można ze skórek usunąć włosy całkowicie. Skórki przerabia się następnie w sposób zwykły bez następującego potem zaprawiania.

Przykład 5. 100 kg skórek jagnięcych, zmięczonych jak zwykle, traktuje się jak w przykładzie 4 ługiem sodowym i siarczynem sodowym, a następnie od strony mięsnej szweduje za pomocą 1,0 kg tryptazy grzybowej, 1,0 kg dwuwęglanu sodowego, 0,5 kg siarczynu sodowego i 10 l wody. Po upływie 1 dnia skórki można całkowicie pozbawić wełny.

Przykład 6. 100 kg skórek jagnięcych, zmięczonych jak zwykle, traktuje się wstępnie jak w przykładzie 4 ługiem sodowym i siarczanem sodowym, a następnie jak w przykładzie 5 szweduje się od strony mięsnej, przy czym jednakże zamiast 0,5 kg siarczynu sodowego stosuje się 0,8 kg tiosiarczynu sodowego. Dalsza obróbka odbywa się, jak w przykładzie 5.

Przykład 7. 100 kg skórek kozich szweduje się jak zwykle od strony mięsnej za pomocą 1,0 kg tryptazy grzybowej 0,5 siarczynu sodowego, 0,5 kg węglanu amonowego i 6,0 l wody. Po 24-godzinny leżeniu skórki wkłada się na 1 do 2 dni do roztworu, złożonego z 400 l wody i 5 kg prażonej sody. Po odwłosieniu przerabia się skórki dalej jak zwykle, to znaczy usuwa mięso, płucze, prasuje oraz bez następującego po tym zaprawiania — garbuje się.

Przykład 8. 100 kg zmięczonych jak zwykle skóry bydłowej bębnuje się w ciągu godziny w bębnie, zawierającym 1,0 kg tryptazy grzybowej, 0,5 kg siarczynu sodowego, 0,5 kg sody prażonej, 0,6 kg siarczanu amonowego oraz 60,0 l wody, i pozostawia

wia w ciągu 24 godzin w tym roztworze. Po odwłosieniu skórę traktuje się jeszcze w ciągu kilku dni za pomocą 400 l wody i 5 kg prażonej sody albo też bez tej obróbki wtórnej i po zwykłym oczyszczeniu skórę garbuje się.

Przykład 9. 100 kg zmięczonych jak zwykle skórek owczych wkłada się na 2 dni do roztworu 5 kg sody prażonej w 400 l wody. Po odcieknięciu skórek szweduje się je roztworem, złożonym z 1 kg tryptazy grzybowej i 1 kg siarczynu sodowego. Po 24 godzinach skórki odwelnia się i w sposób zwykły przerabia dalej, to znaczy usuwa mięso, płucze, prasuje, płucze i garbuje.

Przykład 10. Skórki jagnięce, wapnowane normalnie za pomocą wapna z arsenikiem, po usunięciu wełny pierze się w ciągu około 2 godzin w miękkiej wodzie, a następnie zaprawia każde 100 kg surowej wagi 300 l wody o 25 — 30°C, 1 kg dwusiarczynu sodowego, 1 kg siarczanu amonowego i 0,35 kg tryptazy grzybowej.

Zaprawianie można skutecznie w ciągu nocy. Nazajutrz z rana skórki przerabia się dalej w sposób zwykły, to znaczy usuwa mięso, prasuje, płucze i wykańcza.

Okazało się nieoczekiwanie, że wspomniane poprzednio, jako dodatki do tryptazy grzybowej, dwusiarczynu sodowy, siarczynu sodowy, tiosiarczan sodowy i podobne związki zawierające siarkę, można z powodzeniem zastąpić materiałami, zawierającymi jedną lub większą liczbę grup wodorotlenowych, jak np. cukrem gronowym, gliceryną, mleczanami. Chemikaliu tych można dodawać do roztworu tryptazy grzybowej albo samych, albo nawet łącznie z dwusiarczynem, siarczynem, tiosiarczanem sodowym albo podobnymi związkami tego typu, zawierającymi siarkę. Dodatek soli amonowych albo dwuwęglanu sodowego okazał się również bardzo korzystny.

Na skóry i skórki natychmiast po zwykłym zmiekczeniu można działać tryptazą grzybową z wymienionymi dodatkami,

po odpowiednim czasie działania usuwać włos, a po potrzebnych zabiegach oczyszczania natychmiast garbować, albo też można przed odwłosieniem albo po owłosieniu traktować skórki jeszcze alkaliem. Następnie przed traktowaniem tryptazą grzybową można jeszcze raz zastosować obróbkę zasadową. Zależnie od obrabianego materiału przy zasadowej obróbce wstępnej lub wtórnej skóry można poddawać spęcznianiu lub też nie poddawać ich spęcznianiu.

Do zasadowej obróbki wstępnej albo wtórnej można stosować rozmaite alkalia, jak np. wodorotlenek sodowy albo ewentualnie także wapno, również sole reagujące zasadowo, jak np. węglan sodu, boraks, fosforany sodowe.

Działanie roztworem tryptazy grzybowej może się odbywać w roztworze słabo kwaśnym, obojętnym albo słabo zasadowym. Do częściowego lub całkowitego zobojętniania albo do zakwaszania zasadowo obrobionych wstępnie lub po zmiekczeniu przeznaczonych do szwedowania skór można stosować kwas mlekowy albo dwusiarczyn sodowy.

Znany sposób przeciągania skór i skórek przez roztwór szwedujący, jako zabieg zastępczy, zamiast podszwedowywania również tutaj, jak i w poprzednio opisanym przypadku, można stosować korzystnie. Proces zostaje w ten sposób uproszczony, a działanie roztworu szwedującego, jak również odwłosianie, mają przebieg o wiele równomierniejszy. Zamiast przeciągania przez roztwór szwedujący można z powodzeniem stosować także bębnowanie skór i skórek z roztworem szwedującym w przypadku obróbki skór lub skórek krótkowłosych lub krótkowłnistych; w przypadku obróbki skórek o dłuższym włosiu lub dłuższej wełnie nastąpiłoby podczas bębnowania spilśnienie włosa lub wełny.

Skuteczność opisanych powyżej metod roboczych zależy od rodzaju użytych tryp-

taz grzybowych, gdyż nie wszystkie gatunki *aspergillus* działają jednakowo.

W następujących przykładach podano dokładniej rozmaite metody postępowania.

Przykład 11. 100 kg skór bydłych, zmięczonych jak zwykle, szweduje się za pomocą roztworu, składającego się z 1 kg tryptazy grzybowej z *aspergillus flavus* i 1 kg cukru gronowego w 10 l wody po stronie mięsnej, i pozostawia w spokoju przez 24 godziny. Następnie skóry wprowadza się do kąpieli z 600 litrów wody i 10 kg wyprażonej sody. Po 2 dniach skóry można odwłosić całkowicie.

W celu uproszczenia i ujednolinitania działania można skóry przeciągnąć przez roztwór tryptazy grzybowej i pozostawić przez 24 godziny.

Przykład 12. 100 kg skór bydłych, zmięczonych jak zwykle, szweduje się roztworem, składającym się z 1,5 kg tryptazy grzybowej z *aspergillus ventii* i 1,0 kg gliceryny w 10 l wody, albo też przeciąga się je przez ten roztwór, a po 24 godzinach leżenia w kadzi wprowadza się do kąpieli, złożonej z 600 litrów wody, 6 kg wodorotlenku wapniowego i 0,6 kg siarczanu amonowego. Po dwóch dniach można osiągnąć odwłosienie całkowite.

Przykład 13. Postępuje się jak w przykładzie 11 i 12, lecz razem z tryptazą grzybową stosuje się siarczan amonowy.

Przykład 14. 100 kg skórek jagnięcych, zmięczonych w sposób zwykły, szweduje się od strony mięsnej roztworem, zawierającym 0,6 kg tryptazy grzybowej z *aspergillus parasiticus*, 1,0 kg mleczanu sodowego 60% oraz 10,0 l wody. Po 24-godzinym leżeniu traktuje się skóry w ciągu 2 dni roztworem, zawierającym w 500 l wody 10 kg sody prażonej.

Z tego roztworu można skóry odwełniać całkowicie. Zamiast sody można użyć taką samą ilość wodorotlenku wapniowego.

Przykład 15. 100 kg skórek cielęcych,

zmięczonych w sposób zwykły, traktuje się wstępnie w ciągu 2 dni roztworem 1,2 kg wodorotlenku sodowego, 0,8 kg siarczanu sodowego w 500 l wody, a następnie roztworem, składającym się z 1,0 kg tryptazy grzybowej z *aspergillus orycae* i 0,5 kg kwasu mlekowego 50%-owego w 60,0 l wody, po czym skórki bębnuje się w bębnie w ciągu godziny. Nazajutrz rano można je całkowicie odwłosić. Skórki te przerabia się dalej bez zaprawiania.

Przykład 16. 100 kg skórek kozich, zmięczonych jak zwykle za pomocą roztworu, złożonego z 1,0 kg tryptazy grzybowej z *aspergillus flavus* i 1,0 kg cukru gronowego, 1,5 kg siarczynu sodowego w 10,0 l wody, szweduje się od strony mięsnej albo przeciąga przez ten roztwór i pozostawia do leżenia w ciągu 24 godzin. Po upływie tego czasu traktuje się skórki te jak w innych przykładach roztworem sody albo w kadzi wapiennej, a następnie usuwa włos.

Przykład 17. 100 kg skór bydłych, zmięczonych w zwykły sposób, szweduje się od strony mięsnej za pomocą roztworu, złożonego z 1,0 kg tryptazy grzybowej z *aspergillus flavus*, 0,5 kg kwaśnego siarczynu sodowego, i 0,5 kg cukru gronowego w 10,0 l wody. Zamiast szwedowania można skóry również przeciągać przez ten roztwór albo też bębnować je w tym roztworze. Po 24-godzinym leżeniu sierść usuwa się całkowicie.

Zamiast kwaśnego siarczynu można również stosować siarczyn sodowy.

Przykład 18. Skórki jagnięce, wapnowane normalnie mieszaniną arszeniku z wapnem, po usunięciu wełny pierze się w ciągu około 2 godz, a następnie zaprawia przy użyciu na każde 100 kg wagi surowej skórki 300 l wody o 25 — 30°C, 0,5 kg kwasu mlekowego 50%-owego, 0,5 kg cukru gronowego i 0,35 kg tryptazy grzybowej z *aspergillus flavus*. Zaprawianie może być wykonane w ciągu nocy. Nazajutrz rano przerabia się surówki dalej jak zwykle, to

znaczy usuwa mięso, oczyszcza, płucze i wykańcza.

W dalszym rozwinięciu metody według wynalazku wykryto, że metodę wytwarzania gotowych do garbowania surówek za pomocą wspomnianych tryptaz grzybowych można dalej ulepszyć w ten sposób, że jako dodatki stosuje się inną grupę związków, a mianowicie odpowiednie środki utleniające, zwłaszcza azotany i azotyny, np. azotan lub azotyn potasowca.

Podczas gdy w wyżej omówionych procesach stosowanie związków amonowych, między innymi dzięki ich działaniu przeciwnie, było korzystne, to azotan lub azotyn sodowy już same, bez dodatku związków amonowych, są znacznie bardziej bakteriobójcze, niż aktywatory, używane w wyżej wymienionych sposobach z dodatkiem związków amonowych. Ponieważ działanie aktywujące azotynów i azotanów jest również bardzo dobre, więc zastosowanie tych soli jest znacznym dalszym uproszczeniem i polepszeniem powyższego sposobu.

Proponowano już także stosowanie azotanów podczas działania enzymami na skórę, jednakże tylko w taki sposób, iż działanie aktywujące na skórę ujawniało się w związku ze spęczniającym działaniem soli. Działanie tych obojętnych soli można uszeregować według szeregu Hofmeistera, jednakże według tego szeregu np. chloran powinien działać mocniej niż azotan. Okazało się jednak, że tryptaza z grzybków pleśniowych jest znacznie słabiej aktywowana przez chlorany, a nawet zostaje zahamowana w swym działaniu, niż przez azotany. A więc w sposobie według wynalazku niniejszego idzie o zupełnie nowe działanie swoiste, specjalnie znamionujące tryptazę z grzybków pleśniowych i jeszcze w tym zastosowaniu nie zalecane. Azotan lub azotyn sodu można również częściowo zastąpić innymi solami, np. solą kuchenną.

Spośród innych środków utleniających szczególnie odpowiednie są: nadtlenek sodu z dodatkiem soli kuchennej lub bez tego dodatku, nadboran sodu lub inne nadzwiązki z wyjątkiem nadchloranu. Nieodpowiednie są natomiast np. takie środki utleniające, które wykazują niepożądane działanie uboczne, jak np. dwuchromian, powodujący garbowanie, albo nadmanganian, który zabarwia skórę, albo związki w rodzaju nadchloranów.

W celu dalszego spotęgowania działania enzymów bardzo korzystnym okazało się stosowanie enzymów tryptazy grzybowej razem z jej aktywatorami w nieco podwyższonej temperaturze, np. w około 20 — 30°C. Jest to szczególnie ważne przy obróbce skór lub skórek trudno ulegających odwłosieniu.

Jak wielkie znaczenie praktyczne posiadają aktywatory o działaniu bakteriobójczym wynika już stąd, że można w ten sposób osiągnąć odwłosienie za pomocą znanego od dawna procesu pocenia, lecz bez szkodliwych działań ubocznych, ponieważ występowania bakterii gnilnych, a tym samym uszkodzenia substancji skóry, nie trzeba się w tym przypadku obawiać. Podczas gdy w zwykłym procesie pocenia idzie właśnie o wytwarzanie bakterii gnilnych, które jednak łatwo mogą się rozwinąć nadmiernie, gdyż ich rozrostu nie można z całą pewnością kontrolować, to w procesie według wynalazku stosuje się jedynie określoną ilość enzymów, które bez obecności bakterii gnilnych już po upływie krótkiego czasu, to jest po 1 — 2 dniach, umożliwiają odwłosienie. Natomiast zwykły proces pocenia zajmuje do 8 dni i nawet po upływie tego czasu odwłosianie skór narażając jeszcze bardzo często znaczne trudności.

Można więc skórki albo skóry podszewkować roztworem tryptazy grzybowej i azotynu sodowego albo też przeciągnąć je przez ten roztwór, pozostawić w spokoju

przez 2 — 3 godzin, aż roztwór zostanie wchłonięty w głąb skór, a następnie rozwiesić je w pomieszczeniu wilgotnym w temperaturze około 30°C. Po upływie 1 — 2 dni można na ogół łatwo i całkowicie usunąć włos. Obluźnianie włosa można ewentualnie jeszcze przyspieszyć, jeśli skóry przed odwłosieniem potraktuje się ponadto w ciągu 1 — 2 dni słabym roztworem sody lub amoniaku.

W przypadku obróbki skórek owczych dobrze jest nieraz odwełnić skórki przez traktowanie sodą i dopiero wtedy wprowadzić je do roztworu sody, aby zabezpieczyć wełnę od działania zasadowego roztworu sody. W ten sposób unika się pochłaniania części tłuszczu z wełny przez roztwór sody, a tym samym unika się straty tego tłuszczu. Wełna, która nie zetknęła się ani z alkaliem, ani z roztworem sody, wykazuje w tym procesie taką samą wysoką wartość, jak wełna strzyżona, przy czym jej wydajność jest nawet lepsza od wydajności wełny strzyżonej, ponieważ włókna wełny zachowują całkowitą swą długość.

Jeżeli w procesach, omówionych powyżej, pracuje się w wyższej temperaturze w celu spotęgowania działania enzymów, to należy jednak obawiać się gnicia, zanim skóry będą gotowe do odwłosienia, przez dodanie zaś związków amonowych można jedynie przy pracy w zwykłej temperaturze zahamować widocznie rozwój bakterii gnilnych.

Zamiast zawieszzać skórki lub skóry w „potowni” można je również bełnować z rozcieńczonym roztworem tryptazy grzybowej oraz potrzebną ilością aktywatora w temperaturze 20 — 30°C w ciągu godziny i pozostawić potem przez noc. Na drugi dzień można usunąć włos albo też przed odwłosieniem można dodać 2% -owego roztworu sody i usunąć włos po upływie 1 — 2 dni. Do zakwaszania skórek lub skór można stosować kwas borowy, mlekowy albo kwaśny siarozyn, a do alkalinizowania moż-

na się posługiwać solami o odczynie zasadowym, jak sodą lub dwuwęglanem sodu.

Poza tym w celu obróbki określonych skórek lub skór specjalnego pochodzenia można łączyć rozmaicie sposób powyższy z traktowaniem azotanem lub azotynem potasowca i innymi aktywatorami, wymienionymi w niniejszym opisie, pracując przy tym w roztworze słabo kwaśnym do słabo zasadowego. Tak więc można np. suche skórki zmiekczać 2% -owym siarozynem sodowym ewentualnie z dodatkiem sody i tak zmiekczone skórki traktować następnie roztworem tryptazy grzybowej z dodatkiem azotanu sodowego, azotynu sodowego i podobnymi materiałami. Ten sposób postępowania, w którym skórki podlegają obróbce wstępnej związkami redukującymi, a potem działaniu tryptazy grzybowej z dodatkiem materiałów utleniających, jak azotynu sodu lub azotanu sodu i podobnych materiałów, ma tę wielką zaletę, że dzięki temu odwłosiające działanie tryptazy grzybowej zostaje jeszcze bardziej spotęgowane.

Można również traktować tryptazą grzybową z dodatkiem azotynu sodowego i mleczanu sodowego skóry lub skórki, zmiekczone np. wodą, a następnie usuwać włos przed działaniem sodą albo po nim.

Podczas gdy dawniej panował pogląd, że jedynie ze skór lub skórek, spęcznionych zasadowo, można wytwarzać zdatną skórę garbowaną, dość pełną w dotknięciu, dostatecznie miękką i ewentualnie ciągliwą, to obecnie ustalono, że przy użyciu tryptazy grzybowej z odpowiednimi aktywatorami również i bez napęczniania można otrzymywać pełną i miękką skórę garbowaną. Dotyczy to nie tylko skór solonych, lecz także skór i skórek suchych.

Przykład 19. 100 kg skórek kozich, zmiekczonych jak zwykle, bełnuje się z roztworem 1 kg tryptazy grzybowej z *Aspergillus flavus* i 1 kg azotynu sodowego w 100 l wody w 30°C w kadzi w ciągu go-

dziny, a następnie pozostawia w kadzi przez noc. Po 24 godzinach dodaje się roztwór 6 kg wyprażonej sody w 300 litrach wody o 30°C.

Aby osiągnąć równomierne działanie roztworu sody, miesza się ciecz w ciągu 10 minut. Po upływie dalszych 2 dni można ze skórek usunąć włos całkowicie. Surówki po zwykłym oczyszczeniu bez zaprawiania są gotowe do piklowania albo garbowania.

Przykład 20. 100 kg skórek kozich, zmięczonych w sposób zwykły, bębnuje się w ciągu godziny w kadzi z roztworem 1,5 kg tryptazy grzybowej z *aspergillus ventii* i 1,0 kg azotanu sodowego w 100 litrach wody o 30°C, a następnie przerabia dalej, jak podano w przykładzie 19.

Przykład 21. 100 kg skóry bydłowej, zmięczonej w sposób zwykły, podszwedowuje się roztworem 1 kg tryptazy grzybowej z *aspergillus difusus* i 1 l 30%-owego nadtlenu wodoru w 10 litrach wody albo przeciąga się przez ten roztwór. Po leżeniu w ciągu 1 dnia w temperaturze 25°C skóry traktuje się jeszcze przez 2 dni roztworem 10 kg sody wyprażonej w 500 litrach wody.

Po upływie tego czasu można włos usunąć całkowicie. Skóry przemywa się, a następnie po zwykłym oczyszczeniu można je przerabiać na skóry podeszwowe.

Przykład 22. 40 kg suchych skórek owczych zmięcza się w 400 litrach wody, 0,7 kg siarczynu sodowego i 0,1 kg wyprażonej sody, a po skończonym zmięczeniu i obcieknięciu szweduje się roztworem 0,6 kg tryptazy grzybowej z *aspergillus parasiticus* i 1,0 kg nadboranu sodowego w 15 litrach wody. Skóry pozostawia się w ciągu 2 dni w temperaturze 25 — 30°C albo też zawiesza w wilgotnym ciepłym pomieszczeniu, następnie odwelnia się i traktuje roztworem 10 kg sody prażonej w 500 litrach wody. Po zwykłym oczyszczeniu bez późniejszego zaprawiania surówki są gotowe do piklowania lub garbowania.

Przykład 23. 100 kg skórek cielęcych, zmięczonych jak zwykle, bębnuje się w ciągu godziny w bębnie z roztworem, złożonym z 1,0 kg tryptazy grzybowej z *aspergillus oricae*, 0,5 kg cukru gronowego i 0,5 kg azotynu sodowego w 10 litrach wody o 30°C. Następnie pozostawia się skórki przez 24 godziny w bębnie i nazajutrz z rana dodaje roztwór 6 kg wyprażonej sody w 300 litrach wody o 30°C.

W celu równomiernego działania roztworu sody roztwór miesza się w ciągu 10 minut, przy czym po upływie 2 dni można osiągnąć odwłosienie całkowite. Skórki po zwykłym oczyszczeniu są bez późniejszego zaprawiania gotowe do piklowania albo garbowania.

Przykład 24. Skórki kozłecze, wapnowane normalnie wapnem i arsenikiem, po odwłosieniu płucze się w ciągu 2 godzin w miękkiej wodzie, a następnie zaprawia się każde 100 kg wagi surówek roztworem: 0,35 kg tryptazy grzybowej z *aspergillus flavus*, 0,4 kg siarczanu amonowego i 0,4 kg azotynu sodowego w 300 litrach wody o 25°C.

Zaprawienie można osiągnąć przez noc. Nazajutrz rano surówki przerabia się dalej jak zwykle, to znaczy — usuwa mięso, oczyszcza, płucze i wykańcza.

W dalszym rozwinięciu sposobu według wynalazku wykryto, że podczas odwłosiania za pomocą tryptazy grzybkowej można również stosować z powodzeniem zupełnie innego rodzaju związki, a mianowicie związki znane pod nazwą środków zwilżających, np. siarczany nasyconych lub nienasyconych alkoholi tłuszczowych o więcej niż 8 atomach węgla w cząsteczce lub estry kwasu olejowego i alifatycznych kwasów o małym ciężarze cząsteczkowym lub chlorowco-sulfo-kwasów, a więc związki typu, znajdującego się w tak zwanych „igeponach”.

Przez zastosowanie środków zwilżających przed działaniem tryptazy grzybko-

wej, ale nie po jej działaniu, można bez zasadowego spęczniania wstępnego osiągnąć całkowite odwłosienie, co za pomocą samej tryptazy grzybkowej nie jest możliwe. Zastosowanie środków zwilżających można połączyć również z użyciem aktywatorów wspomnianych powyżej. Dzięki temu w wielu przypadkach osiąga się dalsze spotęgowanie działania enzymów.

Ponieważ dzięki zastosowaniu środków zwilżających można zupełnie nie stosować zasadowego spęczniania skóry przed działaniem enzymów, osiąga się więc daleko posunięte zabezpieczenie skóry i włosów względnie wełny.

Można przy tym postępować np. w ten sposób, że zmiękczone skórki owcze szweduje się roztworem tryptazy grzybkowej z dodatkiem środków zwilżających i pozostawia przez 2 dni w wilgotnym ciepłym pomieszczeniu. Po upływie tego czasu można z łatwością usuwać wełnę.

Przy przeróbce skórek cielęcych, kozich albo skór bydlęcych można je obrać w bębnie w ciągu godziny w kadzi z roztworem tryptazy grzybkowej z dodatkiem środka zwilżającego, ewentualnie także z jednym z wyżej wspomnianych aktywatorów, i wody w temperaturze 30 — 35°C. Na drugi dzień traktuje się skóry 2%-owym roztworem sody. Po wyjęciu skór z tego roztworu sody bezpośrednio poddaje się je odwłosieniu.

Znane jest już dodawanie środków zwilżających w warsztacie mokrym garbarni w celu powiększenia stopnia zmiękczenia skór. W dotychczasowych procesach odwłosiania nie można było przez łączne stosowanie środków zwilżających przy zmiękczeniu usuwać włos bez uprzedniego napęczniania skóry. Nigdy też do tego nie dążono, ponieważ po zmiękczeniu z zastosowaniem środka zwilżającego następował jeden ze zwykłych procesów wapnowania wapnem, siarczkiem sodowym lub podobnymi znanymi chemikaliami. Lecz nawet w

znanych procesach działania enzymami, jak np. przy użyciu do odwłosiania enzymu trzustkowego, nie można przy zastosowaniu środka zwilżającego podczas zmiękczenia pominąć procesu napęczniania przed działaniem enzymami, gdyż jeśli nawet środka zmiękczającego dodaje się jednocześnie z enzymem trzustki, to do całkowitego odwłosienia stosuje się jeszcze traktowanie alkaliami.

Przykład 25. 100 kg skórek owczych, zmięczonych jak zwykle, szweduje się w roztworze 0,6 kg tryptazy grzybkowej z *aspergillus parasiticus* i 0,5 kg siarczanu alkoholu laurylowego w 15 litrach wody. Skórki w ciągu 2 dni utrzymuje się w temperaturze 25 — 30°C, następnie usuwa wełnę i traktuje później roztworem 10 kg wyprażonej sody w 500 litrach wody. Po zwykłym oczyszczeniu surówki są bez późniejszego zaprawiania gotowe do piklowania lub do garbowania.

Przykład 26. 100 kg skórek cielęcych, zmięczonych jak zwykle, bębnuje się w ciągu godziny z roztworem, złożonym z 1 kg tryptazy grzybkowej z *aspergillus flavus* i 0,5 kg igeponu AP extra w 100 litrach wody o 30°C. Następnie pozostawia się skórki w bębnie w ciągu 24 godzin. Naza jutrz rano dodaje się roztwór 6 kg wyprażonej sody w 300 litrach wody o 30°C. Po 10-cio minutowym bębnowaniu pozostawia się skórki w bębnie w ciągu 2 dni. Po upływie tego czasu można włos usunąć całkowicie. Skórki po zwykłym oczyszczeniu i zaprawieniu są gotowe do piklowania lub garbowania.

Przykład 27. Skórki kozłcze, wapnowane normalnie wapnem i arsenikiem, po odwłosieniu płucze się w ciągu 2 godzin miękką wodą, a następnie zaprawia roztworem, złożonym — licząc na każde 100 kg surówek — z 0,35 kg tryptazy grzybkowej z *aspergillus flavus*, 0,2 kg siarczanu amonowego, 0,2 kg dwusiarczynu sodowego i 0,2 kg siarczanu alkoholu oleinowego

w 300 litrach wody o 25 — 30°C. Zaprawianie można skończyć przez noc, nazajutrz rano pracuje się dalej jak zwykle, to znaczy — usuwa mięso, oczyszcza, płucze i wykańcza surówki.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przygotowywania surowych skórek do garbowania, znamienny tym, że poddawane lub nie poddawane obróbce wstępnej alkaliami skóry surowe traktuje się w roztworze słabo kwaśnym (do słabo zasadowego) z dodatkiem aktywatorów tryptazami grzybkowymi, zwłaszcza wyhodowanymi z gatunków *aspergillus*.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że skóry, zasadowo napęcznione wstępnie, traktuje się tryptazami grzybkowymi z dodatkiem dwusiarczynu sodowego w roztworze obojętnym do słabo kwaśnego.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że dodaje się soli amonowych, jak np. siarczanu amonowego.

4. Sposób według zastrz. 2, 3, znamienny tym, że do roztworu tryptazy grzybowej dodaje się tylko tyle dwusiarczynu sodowego, żeby roztwór zasadowy, wskutek zasadowego napęcznienia wstępnego skór, reagował jeszcze zasadowo również i po dodaniu kwaśnego siarczynu sodowego.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 2 i 4, znamienna tym, że zamiast dwusiarczynu sodowego stosuje się siarczyn sodowy albo tiosiarczan sodowy, ewentualnie razem ze słabymi alkaliami, jak np. węglanem sodowym, dwuwęglanem sodowym, węglanem amonowym albo innymi solami amonowymi.

6. Sposób według zastrz. 4 — 5, znamienny tym, że na skóry przed obróbką tryptazą grzybkową, podczas tej obróbki albo po niej działa się wymienionymi chemikaliami jednakże w cieczy tylko o tyle zasadowej, iż nie następuje napęcznianie skóry.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że skóry traktuje się tryptazami grzybkowymi w roztworze słabo kwaśnym (do słabo zasadowego) z dodatkiem materiałów, zawierających grupy wodorotlenowe, jak np. cukru gronowego, gliceryny, mleczanów.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że prócz tego stosuje się dwusiarczyn sodowy, siarczyn sodowy albo tiosiarczan sodowy.

9. Sposób według zastrz. 7 — 8, znamienny tym, że stosuje się prócz tego sole amonowe.

10. Sposób według zastrz. 7 — 9, znamienny tym, że dodaje się dwuwęglanu sodu.

11. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że po obróbce roztworem tryptazy grzybowej stosuje się zasadową obróbkę napęczniającą lub nie napęczniającą skóry.

12. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że skóry traktuje się tryptazami grzybowymi w roztworze słabo kwaśnym (do słabo zasadowego) z dodatkiem środków utleniających, jak azotynu potasowca, azotanu potasowca, nadtlenu wodoru, nadboranu sodowego, ewentualnie z dodatkiem chlorku sodowego lub siarczanu sodowego.

13. Sposób według zastrz. 12, znamienny tym, że stosuje się ponadto materiały, zawierające grupy wodorotlenkowe, jak cukier gronowy, glicerynę, mleczany.

14. Sposób według zastrz. 12 — 13, znamienny tym, że stosuje się ponadto związki amonowe.

15. Sposób według zastrz. 12 — 14, znamienny tym, że stosuje się ponadto sole potasowców, jak węglan potasowca, dwuwęglan potasowca, boraks albo fosforan potasowca.

16. Sposób według zastrz. 12 — 15, znamienny tym, że przy zasadowej obróbce wstępnej stosuje się siarczyn sodowy, dwusiarczyn sodowy albo tiosiarczan sodowy i

dopiero wtedy traktuje się skóry tryptazami grzybowymi z dodatkiem aktywatorów.

17. Sposób według zastrz. 16, znamieny tym, że po obróbce roztworem tryptazy grzybowej stosuje się napęczniającą lub nie napęczniającą obróbkę wtórną.

18. Sposób według zastrz. 12 — 17, znamieny tym, że roztwór tryptazy grzybowej zakwasza się, np. przez dodanie kwasu mlekowego.

19. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że zmiękczone skóry traktuje się tryptazami grzybowymi w roztworze słabo kwaśnym (do słabo zasadowego) z dodatkiem środków zwilżających.

20. Sposób według zastrz. 19, znamieny tym, że środki zwilżające stosuje się przed działaniem tryptazą grzybową.

21. Sposób według zastrz. 19 — 20, znamieny tym, że stosuje się ponadto materiały, zawierające grupy wodorotlenowe, jak cukier gronowy, gliceryna, mleczany.

22. Sposób według zastrz. 19 — 21,

znamieny tym, że stosuje się ponadto środki utleniające, jak azotyn potasowca, azotan potasowca, nadtlenuk wodoru albo inne nadzwiazki.

23. Sposób według zastrz. 19 — 22, znamieny tym, że skóry zmiękcza się dwusiarczynem sodowym, siarczynem sodowym albo tiosiarczanem sodowym, a następnie poddaje się działaniu tryptaz grzybkowych z dodatkiem aktywatorów.

24. Sposób według zastrz. 19 — 23, znamieny tym, że skóry poddaje się zasadowej obróbce wstępnej nie napęczniającej skóry.

25. Sposób według zastrz. 19 — 24, znamieny tym, że stosuje się zasadową napęczniającą lub nie napęczniającą obróbkę wtórną.

Otto Röhm.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.