



194502

194502

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la solicitud de

Una PATENTE DE INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA,

a favor de

WOISEY LIMITED, residente en LEICESTER (Leicestershire-  
Inglaterra) 31 King Street

por

UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE QUERATINA Y  
MATERIAS AFINES.

Inventores: D. Peter Alexander y D. Christopher Barland  
de nacionalidad ingleses

Con prioridad de la solicitud inglesa 23.858/49 del  
15 de Septiembre de 1949

\*\*\*\*\*



5

10

15

El presente invento se refiere al tratamiento de que-  
ratina y otras materias de proteina con elevado contenido  
de cistina, para hacerlas solubles en álcali disuelto u  
otros solventes que no degraden químicamente la proteina.  
Dichas materias son insolubles en agua y en todas las solue-  
ciones o solventes que no las ataquen químicamente. Materias  
comprendidas en dicha clase son la proteina que integra la  
lana y todo pelo animal, carda, cuernos y capas epidérmicas  
tales como los cascos de los animales. Hay muchos modos  
para conseguir la solución de dichas materias (por ejemplo  
reflujo durante muchas horas con fuertes ácidos minerales;  
tratamiento con soluciones de ácido cáustico), pero en  
todos ellos la proteina es reducida a fragmentos molecula-  
res muy pequeños (por ejemplo ácidos de amino individuales)  
y el producto así conseguido no tiene ya ningún parecido  
con la materia original de que se parte.

20

Un modo de hacer solubles dichas materias sin fuer-  
tes degradación, consiste en tratarlas con agentes redu-  
tores alcalinos, los cuales rompen la unión de bisulfuro  
de suerte de producir grupos de sulfidril. Sulfuro de so-  
dio y compuesto conteniendo el grupo thiol tales como las  
sales de ácido tioglicólico se han utilizado para dicho  
fin. Sin embargo tales procedimientos presentan varios in-  
convenientes:

25

1) Los reactivos utilizados tienen un olor desagradable  
que el producto conserva hasta cierto punto;

30

2) Deben emplearse bajo condiciones rigurosamente alcali-  
nas que degradan la proteina en general y el ataque no se  
limita a la unión de bisulfuro. Por consiguiente el produc-  
to resulta descolorido y menos apropiado para muchos fines,  
tales como la obtención de fibras de proteina regenerada;

3) Si no se aplican condiciones alcalinas tan rigurosas  
no toda la proteina puede ser disuelta.



35

Con arreglo al presente invento se ha descubierto que las soluciones de ácido peracético, ácido perbórmico, ácido propiónico y ácidos perbutíricos oxidan la S.S. unidas con los grupos de ácidos de sulfidril y sulfónicos sin atacar substancialmente cualquier otra parte de la molécula de proteína y particularmente sin causar degradación notable de la cadena principal de peptida. La proteína así oxidada es fácilmente soluble en álcali diluido (por ejemplo N/100 amoniaco) y la solubilidad es completa salvo por un pequeño remanente que varia entre 0% y 5% por peso según la proteína de que se trate. Se ha descubierto asimismo que otras substancias hidrotropicas pueden utilizarse para disolver total o parcialmente el producto oxidado.

40

45

50

Así, con arreglo al procedimiento, objeto del presente invento, la queratina o materias de proteína afines de elevado contenido de cistina se oxidan con una solución de un ácido per-alifático saturado que no tiene más de cuatro átomos de carbono en la molécula y la totalidad o parte de la proteína se disuelve en un solvente que es una substancia hidrotropica, preferentemente un álcali diluido, por ejemplo una solución de amonio dehidrato.

55

Para facilitar la disolución de la proteína oxidada, se pueden agregar a menudo agentes humectadores tales como una larga cadena de sulfonatos grasos.

60

Substancias hidrotropicas son capaces de romper uniones de hidrógeno; incluyen, además de hidróxido de amonio, soluciones de cupramonio, etilenediamino de cobre, fenol conteniendo agua, resorcinol conteniendo agua, ácido fórmico, ácido fosfónico, y en algunos casos sus soluciones acuosas, soluciones acuosas concentradas de haluros de litio y tiocianato, soluciones acuosas concentradas de cloruro de zinc, soluciones acuosas concentradas de urea y sustitutivos de

65



70

derivados de urea tales como la guanidina. La proteína que se disuelve en las citadas substancias (siendo preciso en algunos casos su calentamiento) puede ser precipitada en la mayoría de los casos al diluirse y en todos los casos al ser lanzada a una solución fuerte de electrolitos sencillos, tales como el sulfato de sodio o el cloruro de sodio o en un baño ácido, tal como ácido clorhídrico N/100 o en alcoholes o quetonas disueltos en agua.

75

Así, por ejemplo, al disolverse queratina oxidada en una solución acuosa al 20% de urea de pH = 8, la queratina oxidada no se precipita por la sola desleitura con agua, sino que se precisa la adición de una partícula ácida para hacer bajar a 4 el pH de la solución disolvente, o bien la solución disolvente debe contener un electrólito fuerte, p.e. una solución de 20% de sulfato de sodio. Sin embargo, de una solución acuosa al 20% de urea, la materia es precipitada, tan pronto que haya sido diluida cinco veces con agua.

80

85

Dicha materia tiene un peso molecular elevado y puede utilizarse como alimento o para fabricar artículos plásticos o fibras. De este modo el precipitado puede disolverse de nuevo y ser lanzado a través de una hileta ("spinnerette") a un baño ácido coagulante.

90

Si la precipitación de la materia se efectúa mediante ácido, se necesita el amonio u otro álcali para volver a disolverla, pero si es precipitada mediante una solución de un electrolito fuerte o una solución acuosa de un alcohol o de quetona, entonces se disolverá en agua.

95

La materia puede hacerse insoluble en álcali diluido mediante la unión en cruz con reactivos bien conocidos, tales como formaldehído o sales de metales pesados. En general, la materia soluble se puede insolubilizar por la mayoría de los procedimientos conocidos en el arte de producir



fibras de proteína regenerada.

100

En lugar de precipitar la proteína oxidada de una solución, se la puede solidificar también dejando evaporar la solución.

105

De este modo la materia es soluble hasta cierto punto en amonio líquido y puede recuperarse, dejando evaporar el amoniaco p.e. cuando se trata de obtener fibras mediante el paso al aire del amonio líquido a través de una hilera ("spinnerette").

110

De las soluciones acuosas diluidas de álcali, en particular de amoniaco se pueden obtener buenas películas, moldeándose una película y dejando evaporar el amoniaco. Se pueden obtener buenas fibras, haciendo girar la solución hacia un vacío o aire caliente, donde el amoniaco acuoso se evapora rápidamente. La materia así obtenida tiene propiedades muy similares a las conseguidas mediante la precipitación de una solución de amoniaco con ácidos o fuertes soluciones de sales ( es decir que el producto se puede nuevamente disolver con facilidad en álcali diluido y tiene una estructura que da un diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la materia conocida por queratina  $\alpha$  ). Este mismo producto se consigue cuando la materia es precipitada con agua, fuertes soluciones de sales o ácido de cualquiera de las soluciones antes citadas.

115

120

125

Cuando la materia es extraída de un solvente volátil no acuoso, conteniendo ninguna o muy poca agua, tal como el ácido fórmico, se obtiene, al vaporizarse el solvente, una materia que se caracteriza por no ser tan fácilmente soluble en álcali diluido, tal como el amoniaco N/10 y que da una imagen de difracción de rayos X correspondiente a la materia conocida por queratina  $\beta$ . Artículos moldeados obtenidos de esta suerte con materia  $\beta$  son menos elásticos, pero mucho más fuertes que los obtenidos según el procedimiento  $\alpha$ .

130



Dichas materias pueden endurecerse y pueden ser hechas completamente insolubles mediante formaldehído y sales de metales pesados, del mismo modo que todos los productos de proteína.

135

Se ha descubierto que la lana, aunque de estructura compleja, comprende en su interior queratina  $\alpha$  recubierta de una cutícula compuesta mayormente de queratina  $\beta$ . Los inventores han conseguido imitar dicho efecto hilando una solución que consiste de 15% de lana oxidada, obtenida mediante ácido peracético disuelto en amoníaco N/5 a través de una hilera hacia un baño coagulante que consiste de sulfato de sodio al 20%. Se secaron las fibras y a continuación se hicieron pasar rápidamente por ácido fórmico, el cual después se evaporó. Finalmente toda la fibra se endureció y se hizo insoluble mediante formaldehído. Se cree que el producto obtenido consiste en una fibra que comprende una parte central altamente elástica rodeada de una capa exterior resistente y relativamente poco elástica.

140

145

150

Inmediatamente después del tratamiento con ácido peracético la queratina es soluble en álcali diluido, por ejemplo en amoníaco N/10, y algunos de los solventes antes citados p.e. 100% de bromuro de litio (100 gramos de sales en 100 ml. de agua), 15% de urea, 50% de cloruro de zinc, pero no en otros tales como el ácido fórmico. Sin embargo, cuando la lana oxidada es disuelta en álcali, urea o sales de litio y es precipitada mediante solución con agua o ácido diluido o fuertes soluciones de sal tales como el sulfato de sodio al 20%, el precipitado obtenido es a su vez soluble en ácido fórmico y amonio líquido. El mejor método para obtener una solución en ácido fórmico es por lo tanto el siguiente: Tratar la queratina con un perácido durante el tiempo necesario conforme se indicará en los ejemplos que se dan a continuación, disolver el producto en amoníaco N/5,

155

160



165

precipitar queratina oxidada mediante la adición de ácido hasta que el pH es inferior a 4, separar por filtración y secar el precipitado, el cual entonces se disuelve fácilmente en ácido fórmico en frío.

170

La materia no precipitada por el ácido tiene un peso molecular bajo y puede ser recuperada mediante la evaporación de la solución o separación por una sal. La oxidación con perácidos se lleva a cabo preferentemente a partir de una solución acuosa, aunque se pueda hacer también a base de soluciones en solventes orgánicos tales como el tetracloruro de carbono o esencia mineral destilada. Sin embargo, se prefiere el uso del ácido peracético, ya que sus soluciones acuosas quedan estables durante muchas horas, mientras que las de ácido perfórmico pierden su poder oxidante al estacionarse, mientras que el ácido perpropiónico y los ácidos perbutíricos son más costosos.

175

180

185

190

En general, cuando se utiliza el ácido peracético, se aplica directamente una solución mezclada de ácido peracético y ácido acético, obtenida por reacción entre peróxido de hidrógeno y ácido acético. La solución no tiene que ser necesariamente ácida a la reacción y puede neutralizarse con álcalis (por ejemplo sosa cáustica). Pero tan pronto la solución se hace alcalina, pierde estabilidad y pierde rápidamente su poder oxidante. Aun con pH entre 4 y 7 la solución progresivamente pierde estabilidad. Sin embargo, puede ser conveniente trabajar con pH entre 4 y 7, ya que la reacción oxidante se efectúa con mayor rapidez que en la solución ácida.

195

Consideraciones similares son aplicables a los otros perácidos utilizados según el presente invento y que pueden emplearse también en presencia del correspondiente ácido alifático de la fórmula general  $C_nH_{2n+1}COOH$ .

Para que la proteína sea completamente soluble se debe



200

oxidar toda la cistina y es preferible seguir con la reacción hasta que más del 90% de la cistina haya reaccionado. El contenido de cistina se puede calcular por métodos analíticos corrientes. El tiempo para dicha reacción depende (1) del pH según se indicó anteriormente; (2) de la concentración de perácido que puede variar entre la más fuerte que se pueda conseguir mediante la reacción de ácido orgánico con peróxido de hidrógeno, sin concentración ulterior, y que es de aproximadamente de 45% por peso, si se sigue el método de preparación de F.P. Greenspan (Ind. Eng.Chem. 1947, 39, , 547) y soluciones muy diluidas de menos del 1% por peso; (3) la temperatura de reacción la cual, sin embargo, conviene se mantenga debajo del 100°C, ya que a dicha temperatura se produce una fuerte descomposición de perácido y generalmente es preferible mantenerla entre 20 y 60°C.; (4) el tamaño de la partícula o diámetro de la fibra del material inicial.

205

210

215

La siguiente tabla I muestra la solubilidad en amoníaco 3/N del producto oxidado mediante el tratamiento de lana con ácido peracético para diferentes porcentajes de cistina oxidada.

Tabla I

220

<u>% Cistina oxidada</u>	<u>% soluble en amoníaco 3/N</u>
20	8
45	9
75	11
90	91
100	92

225

Los siguientes ejemplos ilustran el modo de poner en práctica el procedimiento, objeto del presente invento:

1.- 5 gr. de lana de Australia se suspendieron agitando durante una hora a 22°C. en una solución que contenía 45% por peso de ácido peracético. A continuación se separó

230



235

por filtración y se lavaba bien, quedando aproximadamente 5,1 gr. de lana, debiéndose el aumento de peso a la reacción  $-S-S \rightarrow 2 (-SO_3H)$  y  $2 (-SO_2)$ . Después se suspendió agitando la solución en 200 ml. de amoníaco N/100, al cual se hicieron adiciones de amoníaco, a medida que este se gastaba. Al cabo de aproximadamente 1 hora toda la lana se había disuelto resultando una solución viscosa y dejando solamente un finísimo remanente de materia insoluble, la cual se separó por filtración comprobándose que pasaba unos 0,2 gr.

240

La solución de amonio puede utilizarse como tal para preparar artículos conformados etc., o se la puede acidificar con N/10 HCl hasta que todo el precipitado se haya formado. Una vez recogido este último dió 3,5 gr. de un polvo blanco fácilmente soluble en álcali diluido.

245

2.- Se repitió el ejemplo 1, pero llevando a cabo la oxidación durante 24 horas en una solución de 1,6% de ácido peracético obtenida, diluyendo con agua unas 25 veces una mezcla preparada según el procedimiento de Greenspan. El rendimiento de proteína soluble era del 70% lo mismo que en el ejemplo 1.

250

Si la reacción con ácido peracético se efectúa durante 30 minutos solamente, menos del 50% de la lana es soluble en amonio diluido.

255

3.- Se preparó ácido perpropiónico mediante la condensación 1 gr - mol. de 90% de peróxido de hidrógeno con 1,5 gr.-mls de ácido propiónico en presencia de ácido sulfúrico, dejando descansar la mezcla durante 24 horas. 40 ml. de dicha solución se mezclaron con 60 ml de agua, y 14 gr. de lana australiana se suspendieron en dicha mezcla durante 2 horas a la temperatura del ambiente. A continuación se retiró la lana, pudiendo comprobarse un pequeño aumento debido a la oxidación. La lana así tratada, se disolvió después en 1 li-

260



tro de amoniaco 0,2/N y el 90% de la misma se disolvió.

265

La proteina puede recuperarse de dicha solución median-  
te la acidificación a un pH inferior a 5 o por la adición  
de sales fuertes. p.e. 16% por peso de sulfato de sodio más  
20% por peso de sulfato de magnesio, pero otros electrólitos  
fuertes o mezclas de electrólitos fuertes actúan igualmente  
como medio de precipitación.

270

El rendimiento es de 60-70%, es decir que de cada 100  
partes por peso de la lana que se hacía pasar a la solución,  
60 - 70 partes por peso se recuperaron mediante adificación  
o agregando sales fuertes.

275

4.- Se preparó ácido perbutírico mediante la condensa-  
ción de 1 gr.-mol. de peróxido de hidrógeno al 90% con  
1,5 gr.-mols de ácido butírico en presencia de ácido sulfú-  
rico y dejando descansar la mezcla durante 24 horas. Se re-  
pitió después el ejemplo 3, pero utilizando ácido perbutí-  
rico en lugar de ácido perpropiónico, siendo iguales las  
demás condiciones. Los resultados obtenidos fueron similares.

280

5.- De una solución de queratina solubilizada se obtuvo  
una fibra de proteina regenerada del modo siguiente: La  
proteina se preparó oxidándose un solvente extraído de lana  
virgen de merino con una solución acuosa conteniendo 16%  
de ácido peracético, durante 2 horas a la temperatura del  
ambiente, disolviéndose la lana en hidróxido de amonio 0,3/N,  
separándose por filtración el residuo insoluble y acidifi-  
cándose hasta un pH 4 con ácido clorhídrico 0.1/N, formándose  
un precipitado el cual se filtró, se lavó con agua destila-  
da y se secó. El polvo se trituró en un molino con hidróxido  
de amoniaco 0.3/N para obtener una solución conteniendo 15%  
de proteina, el cual se hizo gel a la temperatura del ambien-  
te, pero dió una solución viscosa fluyente libremente, apro-  
piada para hilar a 70°C. Por consiguiente, la solución de

285

290

295



300

proteína fué lanzada a 70° por una hilera a un baño coagulante de la misma temperatura y compuesto de una solución acuosa de sulfato de sodio N, sulfato de magnesio 2N y 0,1% de Fixanol (que es una materia producida por la Imperial Chemical Industries, Ltd, que contiene bromuro de piridinio cetil-).

305

Se obtuvieron de este modo filamentos blancos de fácil manejo. Las fibras, sin embargo, se disolvieron fácilmente en agua y fueron hechas insolubles mediante tratamiento durante 30 minutos, a la temperatura del ambiente, con 2% de formaldehído en una solución de la misma composición que el baño coagulador.

310

El diagrama de rayos X de la fibra así obtenida tiene una típica estructura  $\alpha$  con un anillo 5,2 Å y un doblete a 10,5 y 9,5 Å, pero demuestra poca orientación aunque se puede percibir alguna curvatura del reflejo de los espaciamientos 10Å.

315

Después de estirar las fibras 100% en agua, se obtiene un diagrama netamente orientado  $\alpha$  el cual es casi idéntico con el de la lana sin tratar. La única diferencia entre los trazados de difracción de la fibra natural y la regenerada consiste en la presencia de débiles reflejos  $\beta$  en la segunda que pueden ser producidos por una pequeña cantidad de proteína  $\beta$  o por una transformación  $\alpha$ - $\beta$  durante el estiramiento.

320

325

Esto demuestra que es posible solubilizar la lana, llevándola al estado de perfecta solución sin que pierda la configuración  $\alpha$  de la molécula y que, al ser regenerada, cristaliza en la misma forma que al ser producida por síntesis biológica. El proceso de solubilización, aunque comprende extensas reacciones químicas, no cambia la orientación molecular específica  $\alpha$  de la molécula y no puede ser considerado como desnaturalización, puesto que siempre da

- 12 - 1945027



proteína de la estructura  $\beta$  .

330

6.- 14 gr. de lana (pesada a raíz de su recuperación normal) se dejan descansar durante 2 horas a la temperatura del ambiente en 40 ml. de una solución de ácido peracético (conteniendo 40% de ácido peracético y 60% de ácido acético) y 60 ml. de agua. Después se lava la lana con agua fría y se la remueve en un litro de hidróxido de amonía 0,2N.

335

Al cabo de 2 horas la lana se desintegró y se filtró la solución. El filtrado amarillo claro se hizo escasamente ácido al papel tornasol con ácido sulfúrico 2N. El precipitado blanco "Curdy" representaba 58% del peso original de la lana seca. El remanente fué nuevamente tratado con ácido peracético y amonía, tal como se ha descrito anteriormente y el producto insoluble conseguido fué de 8,5 a 9% del peso original de la lana seca.

340

345

7.- Se repitió el ejemplo 6, pero utilizando una concentración de 25% de ácido peracético y extendiendo el tratamiento a 25 horas. Se obtuvo el mismo resultado.

350

8.- 2 gr. de asta de vaca, finamente dividido, se dejaron descansar en 20 ml. de una solución de ácido peracético (conteniendo 40% de ácido peracético y 60% de ácido acético) durante 24 horas a la temperatura del ambiente. El producto obtenido se lavó con agua y se revolvió durante 2 horas con un litro de hidróxido de amonía 0.2N, filtrándose después la solución. El filtrado se hizo escasamente ácido al papel tornasol con ácido sulfúrico 2N. El precipitado blanco coagulado representaba el 52% del peso original de asta. El remanente de un 5% fué nuevamente tratado con ácido peracético y amonía según se ha descrito anteriormente.

355

360

9.- 7 gr. de viruta fina de asta de vaca se removieron durante 2 horas a la temperatura del ambiente con 40 ml. de



365

una solución de ácido peracético (conteniendo 40% de ácido peracético y 60% de ácido acético) y 60 ml. de agua. Después el asta se lavó con agua fría y se revolvió con un litro de hidróxido de amonio 0.2N. Al cabo de dos horas, se desintegró el asta y se filtró la solución. El filtrado se hizo escasamente ácido al papel tornasol con ácido sulfúrico 2N. El precipitado blanco coagulado representaba el 51,5% de la cantidad primitiva de asta.

370

10.- Se repitió el ejemplo 6, pero utilizándose ácido perpropiónico en lugar de ácido peracético. El precipitado obtenido del hidróxido de amonio representaba el 49,5% del peso primitivo de lana seca.

375

11.- Se repitió el ejemplo 6, pero empleando ácido per-n-butírico en lugar de ácido peracético. El precipitado obtenido del hidróxido de amonio representaba el 39% de peso primitivo de lana seca.

380

12.- Se repitió el ejemplo 6, empleando las mismas proporciones de ingredientes, pero utilizándose soluciones de ácido peracético de distintos valores pH. Los resultados se indican a continuación en la tabla II.

TABLA II

pH de solución de ácido peracético	% precipitado de solución de hidróxido de amonio	Remanente %	% Precipitado al acidificarse la solución primitiva
2	60	9	0
4	54	12,7	0
7	36-52	3,4	3
9	17-36	49	0
10	descomposición rápida		

385

390

13.- Se repitió el ejemplo 6, pero empleándose urea saturada a 18°C y ajustada a pH 8 con bicarbonato de sodio en lugar de hidróxido de amonio para su solución. El remanente



era del 29% y al acidificarse la solución de urea con ácido sulfúrico 2N, se obtuvo un precipitado blanco del 45,8% del peso original en seco de la lana.

395

14.- El ejemplo 6 se repitió diez veces utilizándose como solventes en lugar del hidróxido de amonio los siguientes:

400

a) solución acuosa de 5% de bicarbonato de sodio (con calentamiento).

b) 100% ácido fosfórico

c) 70% ácido fosfórico acuoso (con calentamiento)

d) 30% oleato de sodio acuoso (con calentamiento)

e) solución saturada acuosa de cloruro de zinc (con calentamiento)

405

f) hidróxido de cupramonio (cobre amoniacal)

g) etilendiamino de cobre

h) fenol saturado con agua a 18°C. (con calentamiento)

i) 100% bromuro de litio (100 gr. de sal en 100 ml. de agua en ácido clorhídrico N/10 (con calentamiento)

410

j) resorcina (con calentamiento).

N O T A

En resumen: La Patente de Invención cuyo registro se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

415

1) Un procedimiento para el tratamiento de queratina y materias afines de alto contenido de cistina, caracterizado porque dicha queratina o materia de proteína afín, de elevado contenido de cistina, es oxidada con una solución de ácido peralifático saturado que no tiene más de cuatro átomos de carbono en la molécula, disolviéndose la totalidad o parte de la proteína oxidada en un solvente el cual es una sustancia hidrotrópica.

420

2) Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido peralifático es un ácido peracético.

3) Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, ca-



425

racterizado porque la substancia hidrotrópica es un álcali diluido, por ejemplo una solución de amonio diluido.

4) Un procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la materia de proteína es lana.

430

5) Un procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la materia de proteína es asta.

6) Un procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución obtenida es tratada con un ácido diluido para precipitar una materia de queratina.

435

7) Un procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, caracterizado porque la solución obtenida es tratada con una fuerte solución de sal para precipitar la materia queratinosa.

440

8) Un procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, caracterizado porque la solución obtenida es tratada con un alcohol mezclable con agua o con acetona para precipitar la materia queratinosa.

445

9) Un procedimiento, según las reivindicaciones, 1, 2, 3, 4 y 5, caracterizado porque la solución es hilada o lanzada para producir fibras o artículos formados.

10) Un procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5, caracterizado porque la solución es evaporada en capas delgadas para producir películas.

450

11) Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita, UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE QUERATINA Y MATERIAS AFINES.

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria, que consta de quince páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 de Septiembre de 1950

ALFONSO UNGRIA