



memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO	Una Patente de Invención, por veinte años.
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	Röhm & Haas G.m.b.H.
RESIDENCIA Y DOMICILIO	Darmstadt (Alemania)
<input type="checkbox"/> OBJETO	" PROCEDIMIENTO PARA REBLANDECER, DEPILAR Y CURTIR PIELS Y CORAMBRES EMPLEANDO ENZIMAS PROTEOLITICAS SOLAS O JUNTO CON CARBOHIDRASAS EN PRESENCIA DE SUSTANCIAS REDUCTORAS ".
INVENTOR	Otto Grimm, de nacionalidad alemana
PRIORIDAD	Solicitud patente alemana N° R 37.032, del 22 de Enero de 1.964

307921



- 1 -

1

Es conocido utilizar enzimas proteolíticas para reblandecer, depilar y curtir pieles y corambres. Para reblandecer pieles secas y para depilar pieles reblandecidas pueden emplearse pancreastriptasas y enzimas proteolíticas de micro-organismos solas o junto con carbohidrasas. Como activadores se agregan en muchos casos sales de amonio y/o compuestos conteniendo oxígeno y azufre, por ejemplo sulfito sódico y bisulfito sódico. Al curtir corambres peladas con ceniza se emplean pancreastriptasas y enzimas proteolíticas de micro-organismo en general junto con sales de amonio.

5

10

15

20

Tanto los procedimientos para reblandecer pieles secas y para depilar pieles, como también los procedimientos de curtido conocidos hasta ahora, no son siempre satisfactorios. Por ejemplo, no se alcanza un suficiente aflojamiento de fondo, respectivamente una lisura de grano al curtir con una proteasa de micro-organismo en medio ácido. Al trabajar con pancreastriptasas en medio alcalino, si bien se consigue un buen aflojamiento de fondo, sin embargo, no es satisfactoria la solidez de grano. El aflojamiento de vello con los medios hasta ahora existentes, según la procedencia de las pieles, puede designarse como más o menos bueno.

25

Se ha hallado ahora que la acción de las enzimas proteolíticas al reblandecer, depilar y curtir pieles y corambres puede mejorarse, respectivamente reforzarse de modo considerable, cuando se hace actuar las enzimas proteolíticas en presencia de hidracina. La acción de la hidracina puede produ-

307921

- 8



- 2 -

1

cirse también antes, o sorprendentemente también después del tratamiento de las enzimas. Se emplea en esto la hidracina adecuadamente en forma de una solución acuosa de hidrato de hidracina o de una sal de hidrazonio. El valor pH debe importar de 5,0 a 10,0.

10 Tiene que considerarse sorprendente que la hidracina, que hasta ahora no se había utilizado ni para la activación de enzimas proteolíticas, ni en la industria de los curtidos, no sólo puede sustituir los activadores de las enzimas empleados para reblandecer, depilar y curtir, sino que además de ello todavía mejora esencialmente sus efectos.

15 La hidracina puede emplearse en la forma indicada, bien sea sólo o junto con activadores adecuados. En la depilación con enzimas proteolíticas de micro-organismos ha demostrado ser especialmente conveniente el tratamiento previo con hidracina. Se alcanza un aflojamiento óptimo del pelo, cuando se hace actuar primeramente una solución aproximadamente al 25% acuosa de hidrato de hidracina y seguidamente se hace actuar el producto de enzima sin otra adición de agua, sobre las pieles y corambres. Después de una actuación de 2 a 4 horas del producto de enzimas pueden recubrirse las pieles y corambres con agua en capas, depilándose y eventualmente después del lavado sin más pueden granearse respectivamente curtirse o tratarse todavía posteriormente con sulfuros o cal o con cal/sulfuros.

25

Empleada en soluciones curtientes, la hidracina mejora el efecto curtiente y no sólo en la papilla curtiente alcalina, sino también al curtir en la zona ácida, en que está

307921



- 3 -

1

presente como sal de hidrazonio. Merece mencionarse especialmente el efecto curtiente mejorado en la zona alcalina, en que son menos adecuados los compuestos como sulfito sódico o bisulfito, ya que en el caso de corambres peladas conteniendo cal, conducen a la formación de sales de calcio nocivas, difícilmente solubles. Al trabajar en la zona ácida, en presencia de los mencionados sulfitos se forma el ácido sulfuroso que dificulta el trabajo.

La hidracina, respectivamente sus derivados, muestran además de ello un efecto conservador, que tiene efectos favorables ante todo en el reblandecimiento enzimático y en la depilación enzimática.

Por la utilización según el invento de hidracina no se solicita el agua residual, ya que las cantidades requeridas se consumen prácticamente en su totalidad.

Merece hacerse resaltar que en el procedimiento según el invento la hidracina se utiliza en cantidades muy pequeñas. Si se emplea para la depilación de pieles 3% de proteasa de bacterias de bacillus subtilis con una actividad proteolítica, correspondiente a un valor enzimático de 5000, referido al peso en blando, junto con 0,3% de una solución acuosa al 24% de hidrato de hidracina, se obtiene un buen aflojamiento capilar. Se llega al aflojamiento de pelo aproximadamente igual si en lugar de hidrato de hidracina se inserta 1,6% de sulfito sódico calc. 3,2% de sulfato amónico y 0,25% de ftalimida. El efecto de los activadores últimamente mencionados no puede incrementarse por aplicación de mayores cantidades de sulfito o sulfato amónico, pero se mejora esencialmente todavía más si se antepone



1 al tratamiento de enzimas el bataneo, por ejemplo, con 0,3% de
una solución acuosa al 24% de hidrato de hidracina. La hidraci-
na actúa según esto no sólo en una única utilización con las en-
zimas sobre la estructura de las corambres y pieles y sobre la
5 actividad enzimática, sino que además de ello puede emplearse
con efecto todavía mayor junto con las sales conocidas inorgá-
nicas y orgánicas.

Ejemplo 1:

10 Se reblandecer pieles de cabra secas a pH 7,5
con 1000 % de agua de 20°, referido al peso en
seco, 0,4% de proteasa de bacterias del Bacil-
lus subtilis con una actividad enzimática co-
rrespondiente a un valor enzimático de 5000,
15 0,5% bisulfito sódico calc.

0,5% Sulfato amónico.

1,5% de una solución acuosa al 24% de hidrato
de hidracina.

20 Por la utilización de hidrato de hidracina se acelera mucho el
reblandecimiento de las pieles secas.

Ejemplo 2:

Corambres reblandecidas de vacuno se batanean
en el barril durante una hora sin ulterior adición de agua con
0,3% de una solución acuosa al 24% de hidrato
de hidracina, referida al peso en blando.

25 Después de una hora de reposo se agrega

3,2% de proteasa de bacterias de bacillus sub-
tilis con una actividad proteolítica corres-

307921



- 5 -

1

pondiente a un valor enzimático de 5000
(A. Küntzel, Gerbereichemisches Taschen-
buch, 6ª edición. Theodor Steinkopf, Dres-
den y Leipzig, 1955, página 86)

5

1,6% sulfito sódico calc.

3,2% sulfito amónico

0,25% ftalimida en forma de polvo.

Después de seguir bataneando durante una hora y reposo de 1 a 2

10

horas puede recubrirse las pieles con

300,0% de agua de 30 a 35°C.

Después de un total de 24 horas se depila.

Reacción a pH 7,0

15

Ejemplo 3:

Corambres de vacuno reblandecidas se ba-
tanean en el barril durante una hora con

0,3% de una solución al 24% acuosa de
hidrato de hidracina, referida al peso
en blando,

20

4,0% de proteasa de aspergillus proceden-
te de aspergillus parasiticus con una ac-
tividad proteolítica correspondiente a
un valor enzimático de 5000.

25

Después de ulterior reposo de dos horas,
se recubren las corambres con

300,0% de agua de 35°C.

Después de un total de 24 horas se depila. Reacción a pH 6,3.

Sin hidrato de hidracina el aflojamiento del pelo es defectuo-

307921



1

so, y la corambre pelada tiene además olor mohoso.

Ejemplo 4:

5

Corambres reblandecidas de vacuno se batanean durante una hora con

10

0,3% de una solución acuosa al 24% de hidrato de hidracina, referido al peso en blando, 3,0% de proteasa de bacterias procedente de bacillus subtilis con una actividad proteolítica correspondiente a un valor enzimático de 5000 y además con un contenido de carbohidrasas correspondiente a 1200 unidades de amilasas/1 kg de preparado de enzima según Wills-tätter, comprobado según P. Rona en "Praktikum der physiologischen Chemie", 2ª adición 1931, página 202).

15

Después de dos horas de reposo se reviste con 300,0% de agua de 30 a 35°C.

20

Después de 24 horas en total se depila.

Acción a pH 6,3. Sin hidrato de hidracina el aflojamiento del pelo es defectuoso y además hay olor a moho.

Ejemplo 5:

25

Corambres reblandecidas de vacuno se batanean en el barril durante una hora con

3,2% de proteasa de bacteasa de bacterias procedente de bacillus subtilis con una actividad enzimática correspondiente al valor enzi-

307921



- 7 -

1

mático de 5000

3,2% de sulfato amónico

0,25% de ftalimida en forma de polvo.

5

Después de ulterior reposo de una hora se reviste con 300,0% de agua de 35°C.

1,0% de una solución acuosa al 24% de hidrato de hidracina.

10

Después de un total de 24 horas se depila.

Acción con pH 7,0.

Si se recubre sólo con 300% de agua de 35°C, el aflojamiento del pelo es peor, y además la solución tiene olor mohoso. El hidrato de hidracina actúa, por lo tanto, al mismo tiempo también esterizando.

15

Ejemplo 6:

Corambres de vacuno reblandecidas se remueven durante una hora con

20

300,0% de agua de 30°C, referido al peso en blando, 0,8% de una solución acuosa al 24% de hidrato de hidracina.

Después de 2 horas se añade.

25

7,0% de proteasa de aspergillus procedente de aspergillus flavus con una actividad enzimática correspondiente a un valor enzimático de 5000

1,5% de sulfato amónico

2,5% de sulfito sódico calc.



1

Todavía se remueve durante una hora y entonces quedan reposando las corambres en la solución. Después de un total de 36 horas se depila. Acción a pH 6,5.

5

Ejemplo 7:

Corambres reblandecidas de vacuno se batanean durante una hora con

10

1,6% de proteasa de bacterias procedente de bacillus subtilis con una actividad proteolítica correspondiente a un valor enzimático de 5000

0,8% de sulfito sódico calc.

2,0% de sulfato amónico

15

1,6% de pancreastriptasa con una actividad proteolítica correspondiente a un valor enzimático de 5000

0,3% de una solución acuosa al 24% de hidrato de hidracina.

20

Después de 2 horas se recubre con

300,0% de agua de 35°C.

Después de un total de 24 horas se depila, Acción con pH 7,0.

Ejemplo 8:

25

Corambres de vacuno reblandecidas se batanean en el barril sin ulterior adición de agua durante una hora con

0,15% de sulfato de hidrazonio

0,6% de sosa calc., referido al peso en blanco.

307921



1

Después de 1 hora de reposo se agrega
4,0% proteasa de aspergillus procedente de as-
pergillus flavus con una actividad proteolíti-
ca correspondiente a un valor enzimático de
5000
0,5% de sulfato de amonio
1,0% de sulfito sódico calc.
0,3% cloruro sódico, igualmente sin ulterior
adición de agua.

5

Después de ulterior bataneo durante una hora y reposo de dos ho-
ras se recubren las corambres con

300,0% de agua de 35°C.

Después de un total de 24 horas se depila. La influencia enzi-
mática se efectúa primeramente con pH de 9,0. Después de la adi-
ción de agua y el reposo durante la noche, retroceda la acción
enzimática en la corambre hasta aproximadamente pH 8,0.

15

Ejemplo 9:

Pieles de cabra reblandecidas en agua, después
de gotear se batanean durante una hora con

20

2,5% de proteasa de aspergillus procedente de
aspergillus parasiticus con una actividad enzi-
mática correspondiente a un valor enzimático
de 5000

25

1,0% de sosa calc.
0,3% de hidrato de hidracina (solución acuosa
al 24%).

Después de 2 horas se recubre con



1

300,0% de agua de 35°C.

Después de 24 horas se depila.

5

La acción de la proteasa de aspergillus se efectúa con pH 10,0. Después del recubrimiento con agua, continúa la acción con pH 10 en la solución. Al depilar, la piel pelada muestra un pH de 8,0.

Ejemplo 10:

10

Pieles de cabra reblandecidas con agua, después del goteo se batanean durante 1 hora con 2,5% de proteasa de aspergillus procedente de arpergillus parasiticus con una actividad enzimática correspondiente a un valor enzimático de 5000

15

0,3% de hidrato de hidracina (solución acuosa de 24%).

Después de 2 horas de reposo se recubre con 300,0% de agua con 35°C

20

3,0% de sosa calc.

La acción de la proteasa de aspergillus se efectúa primeramente con pH de 8,5. Después de recubrir con agua o sosa, continúa la acción con pH de 10,0. Al depilar, la piel pelada muestra un pH de 9,0.

25

Ejemplo 11:

Pieles de cabra peladas, tratadas alcalinamente con ceniza, se curten durante 3 horas con pH

397921



- 11 -

1

de 8,5, con

300% de agua de 30°C, referido al peso de la piel pelada,

5

0,2% de pancreastriptasa con una actividad enzimática correspondiente a un valor enzimático de 5000

0,8% de sulfato amónico

10

1,0% de una solución acuosa al 24% de hidrato de hidracina.

La lisura del grano y el aflojamiento del fondo son claramente mejores que sin adición de hidrato de hidracina.

Ejemplo 12:

15

Pieles peladas de cabra tratadas alcalinamente con ceniza se curten durante 3 horas a pH 8,5 con 300% de agua de 30°C, referido al peso de la piel pelada,

20

0,2% de proteasa de *aspergillus parasiticus* con una actividad enzimática correspondiente a un valor enzimático de 5000

0,8% de sulfato amónico.

3,0% de una solución acuosa al 24% de hidrato de hidracina.

25

El grado es mucho más liso y el fondo puede eliminarse con más facilidad y más completamente que de una curtición sin adición de hidrato de hidracina.

Ejemplo 13:

Pieles peladas de cabra tratadas alcalinamente

1

con ceniza

se curten durante 3 horas a pH 9,0 con
300% de agua de 30°C, referido al peso de la
piel pelada,

5

0,1% pancreastriptasa con una actividad enzi-
mática correspondiente a un valor enzimático
de 5000

10

0,1% de proteasa de aspergillus procedente de
aspergillus flavus con una actividad enzimá-
tica correspondiente a un valor enzimático de
5000

0,8% de sulfato amónico

15

1,5% de una solución al 24% de hidrato de hi-
dracina.

El grano es más liso y el fondo al alisar es más fácil y comple-
tamente eliminable que sin adición de hidrato de hidracina.

Ejemplo 14:

20

Pieles peladas de cabra tratadas alcalinamen-
te con ceniza se curten durante 18 horas con
pH 5,0, con

100% de agua de 20°C, referido al peso de la
piel pelada,

25

0,2% de proteasa de aspergillus procedente de
aspergillus flavus con una actividad enzimáti-
ca correspondiente a un valor enzimático de
5000

0,8% de sulfato de amónico

3 0 7 9 2 1



- 13 -

1

8,0% de sal común

1,0% de una solución acuosa al 24% de hidrato de hidracina.

5 Para el ajuste del pH se utiliza ácido fórmico.

La piel pelada queda mucho más limpia al alisar que con el mismo valor de pH, pero sin utilización simultánea de hidrato de hidracina. Mientras que sin utilización simultánea de hidrato de hidracina el aflojamiento del fondo es muy reducido, se afloja muy ampliamente el fondo por adición de hidrato de hidracina.

10

N O T A

=====

15

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

20

1.- Procedimiento para reblandecer, depilar y curtir pieles y corambres empleando enzimas proteolíticas solas o junto con carbohidrasas en presencia de sustancias reductoras, caracterizado porque como sustancia reductora entran en acción hidracina y/o sus sales.

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sustancia reductora se emplea hidrato de hidracina.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones



1

1 y 2, caracterizado porque se trabaja con valores de pH de 5 a 10.

5

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se efectúa la reacción de la hidracina, respectivamente de sus sales, antes o después del tratamiento con enzimas.

10

5.- Procedimiento para reblandecer, depilar y curtir pieles y corambres empleando enzimas proteolíticas solas o junto con carbohidrasas en presencia de sustancias reductoras.

15

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, - 8 ene. 1965

CARLOS ROEB

20

25