



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	<b>486658</b>		
		22	FECHA DE PRESENCIA		
			<b>-6 DIC. 1979</b>		

**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la Memoria adjunta.

20	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		P 28 56 320.4	27.12.78		Alemania

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C14C 1/08		

54	TITULO DE LA INVENCION
	" Procedimiento para el tratamiento de pellejos con enzimas proteolíticas "

71	SOLICITANTE (S)
	ROHM GmbH (Sociedad alemana)

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	D-6100 DARMSTADT 1 (Alemania Fed.) Kirschenallee

72	INVENTOR (ES)
	1.- Rolf MONSHEIMER (Ambos nacionalidad alemana) 2.- Ernst PFLEIDERER

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. Carlos Roeb Ungeheuer

1 Como es conocido, para la preparación de cueros con una cierta  
blandura y flexibilidad en el tacto, que presentan un -  
grano de alta calidad, los pellejos, después de cínear y  
descalcificar se someten a otro procedimiento enzimático, el  
5 llamado tratamiento con enzimas proteolíticas. Su sentido -  
tecnológico, al lado de ulterior limpieza de la piel, elimi-  
nando pelo, grasa y restos de epidermis, por una parte es,  
producir una deshinchazón, por otra un aflojamiento y acondi-  
cionamiento de la totalidad de la estructura de las fibras  
de la piel. Ya en 1.907 G.Rühm ha introducido un procedimien-  
10 to de tratamiento enzimático utilizando enzimas de páncreas  
con adiciones de sales de amonio, (patente alemana imperial  
200 519). Las sales de amonio tienen también un efecto descal-  
cificador y forman, con el amoniaco liberado, un sistema -  
15 amortiguador, débilmente alcalino, que estabiliza el alcan-  
ce óptimo de pH para fermentos tripticos. Además, se utili-  
zaron para el tratamiento enzimático proteolítico de modo -  
creciente las proteasas obtenidas de hongos y de bacterias.  
La mayoría de los preparados de tratamiento proteolítico -  
20 enzimático, usuales en el comercio, tienen composiciones -  
comparables y se diferencian, ante todo, en el contenido de  
enzima, respectivamente de sal de amonio, en el tipo de la  
enzima y, en parte, también en las adiciones de medios re-  
ticulantes.

25 En la memoria de patente alemana 1.230.169 se propone una  
depilación enzimática de las pieles y de los cueros con pro-  
teasas, mediante adición de carbohidrasas a pH de 5,5 hasta  
10 y tratamiento posterior con enzimas proteolíticas de mi-  
30 cro-organismos a pH de 3,0 hasta 5,5, pudiéndose combinar -

1 las proteasas, para la obtención de un efecto óptimo, con  
carbohidrasas. En las carbohidrasas, que llegan a utilizar-  
se, se trata según la patente alemana 1.230.169, de oliga-  
sas, es decir, de enzimas que dividen simples glicosuros y  
5 oligosacaruros (véase Handbuch der Enzymologie, editado por  
F.F. Nord y R. Waldenhagen, Akademische Verlagsgesellschaft,  
Leipzig 1940, páginas 514 y siguientes). Bajo los puntos -  
de vista modernos, el éxito de las etapas tecnológicas, que  
suceden a la cineración en el taller hidráulico pueden me-  
10 dirse, sabiendo si se ha alcanzado el aflojamiento funda-  
mental deseado.

En la memoria de patente alemana 1.800.891 se propone un -  
procedimiento para el reblandecimiento o tratamiento con -  
enzimas proteolíticas de pieles o pellejos o el tratamien-  
15 to posterior con enzimas proteolíticas de material de piel,  
previamente curtido, mediante enzimas proteolíticas a un -  
valor pH entre 3 y 5, bajo condiciones no hinchantes, que  
se caracteriza por la utilización de papaina como proteasa.  
Se ha encontrado ahora que en un procedimiento de trata-  
20 miento de adobo enzimático en el alcance ácido de pH se al-  
canza un efecto de adobo plenamente satisfactorio unido con  
un aflojamiento fundamental excelente, cuando se utilizan  
simultáneamente, como enzimas, amilasas y proteasas, espe-  
cialmente amilasas con cierta actividad secundaria proteo-  
25 lítica. Bajo alcance ácido de pH en el sentido del presente  
invento, debe entenderse, en general, el alcance de pH 2 -  
hasta 7,5 especialmente el alcance de 3 a 6.  
Se da preferencia especial a la utilización de amilasas en  
30 combinación con proteasas ácidas.

1 Entre las amilasas adecuadas en el sentido del presente in-  
veto deben entenderse las enzimas, que catalizan la hidro-  
lisis de un enlace  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  4 glicosídico en polisacaruros,  
especialmente aquellas, que poseen una actividad secunda-  
5 ria proteolítica, en especial  $\alpha$ -amilasas (véase Fischer y  
Stein en la obra "The Enzymes" editada por P.D. Boyer y -  
otros, volumen IV, páginas 313-343, Academic Press, segunda  
edición 1960). El alcance óptimo de pH de las amilasas ade-  
cuadas está situado, en el aspecto de la disociación de al-  
midón, en general entre 5 y 6 en tanto que el alcance de -  
10 temperatura de trabajo sea de 20 a 40°C. Frecuentemente se  
observa una clara dependencia de la temperatura de los gra-  
dos óptimos de pH respecto a la hidrolisis del almidón, es  
decir, que, con temperatura creciente, se corren los gra-  
15 dos óptimos de pH hacia el punto neutro, en lo que la acti-  
vidad de enzimas disminuye según tendencia. Inversamente, -  
disminuye la actividad también con valor decreciente de -  
pH.

20 Las amilasas, utilizables según el invento, son de origen  
animal, vegetal o microbiológico. Así pueden encontrar em-  
pleo, por ejemplo, amilasas de páncreas, amilasas de bacte-  
rias y amilasas de hongos.

25 Las  $\alpha$ -amilasas, especialmente adecuadas, pueden obtenerse,  
por ejemplo, a partir de los tipos de Bacillus, como Baci-  
llus Subtilis, Bacillus, coagulans, Bacillus mesentericus,  
Bacillus stearthermophilus, o a partir de hongos, por ejem-  
plo, Aspergillus, como Aspergillus oryzae (amilasa de Taka),  
Aspergillus candidus, además, clases de Pseudomonas, como  
30 Pseudomonas sacchrophila. Además es posible la obtención -

1 de  $\alpha$ -amilasa a partir de malta.

5 Entre las proteasas ácidas, que entran en consideración para la combinación para las amilasas, según el presente invento, deben mencionarse las proteasas de origen animal, como pepsina y tripsina, proteasas vegetales, como papaína, - así como aquellas de origen microbiológico, ante todo proteasas de hongos, como las obtenidas a partir de los tipos - de *Aspergillus* (*Aspergillus saitoi*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus niger*), o a partir de tipos de *Penicillium* como - *Penicillium roqueforti* a partir de *Rhiz. chinenensis* o *Mucor pusillus*, cuyo alcance de actividad óptimo (frente a hemoglobina) está situado entre pH 2 y 7.

10 Se prefiere especialmente el empleo de enzimas proteolíticas, cuyo grado óptimo de eficacia frente a hemoglobina está situado a valores pH por debajo de 5,5. Ha demostrado ser especialmente favorable la combinación de proteínas de hongos ácidos, con las amilasas utilizables según el invento.

15 Para el empleo de las mencionadas enzimas pueden servir de modelo los procedimientos ya conocidos, en que se han aprovechado proteasas ácidas para el tratamiento con enzimas proteolíticas.

20 Las temperaturas están situadas en ello en general entre temperatura ambiente y alrededor de 50°C. Los productos iniciales enzimáticos pueden contener además los aditivos usuales, como sales, especialmente sulfato amónico, sulfato áddico y sal común al lado de los agentes usuales para la regulación del deseado valor pH. La duración del tratamiento depende, - en primera línea, del sustrato. En el caso de "Wet Blues", por ejemplo, el mismo está situado en el orden de valores de

25

30

1 14 horas; en pellejos de ganado vacuno o de ternera es su-  
ficiente una duración de tratamiento claramente más breve,  
por ejemplo, en general, entre 2 y 4 horas.

5 En ello, los pellejos reblandecidos y cinerados de la mane-  
ra usual, después de las fases de trabajo mecánicas, como -  
por ejemplo, descarnado y disociación, de manera usual en  
la cuba, en el mezclador, en la máquina curtidora, en la -  
devanadora y semejantes, se descalcificaron.

10 La ejecución del tratamiento enzimático proteolítico ácido  
en la fabricación de cueros al cromo, de la manera más sen-  
cilla, se combina con el encurtido requerido para la posi-  
ción ácida. Para evitar la presencia de una hinchazón ácida  
debería trabajarse, bien sea con un amortiguador de sal co-  
mún o con las así llamados ácidos no hinchantes, por ejem-  
15 plo, con ácido naftalinsulfónico, ácido naftolsulfónico, -  
ácido sulfoftálico y semejantes.

20 Al trabajar en la cuba de encurtido se procede adecuadamen-  
te de tal modo que, primeramente se deja penetrar 50-100%  
de peso de agua, referido al peso de los pellejos, con una  
temperatura de entrada de alrededor de 23-25°C. en la cuba.  
Ahora se añaden los pellejos. En tanto se trabaje con ácidos  
no hinchantes se añadirá 5-10% de peso de sal común y se -  
moverá durante alrededor de 20 minutos. Después se añade el  
25 producto de enzima y se regula por adición de ácido, el va-  
lor pH. Pueden emplearse, por ejemplo, como ácidos: ácido  
fórmico, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico.  
La dosificación de cantidades debería estar dimensionada de  
tal modo que no se pase esencialmente por debajo del valor  
30 pH en la flotación de 4,0 hasta 4,5. Según el contenido de

1           álcali, así como el almidón de los pellejos se requiere pa-  
ra ello entre 0,5 y 1% de ácido fórmico (85%-técnico). La  
cantidad de enzimas se rige, entre otras cosas, según si se  
5           trata de un proceso de tiempo breve de algunas horas o de  
un proceso, que se ejecute, por ejemplo, durante la noche.  
Para procesos breves se requiere la cantidad triple hasta  
cuádruple de enzima en comparación con el procedimiento de  
tiempo prolongado. En general, se necesita entre 0,01 y 0,2,  
preferentemente entre 0,02 y 0,08% de peso, referido al pe-  
10           so de los pellejos, de un producto de enzima con unidades -  
de Lühlein-Volhard entre 800 y 2.500 (véase las definicio-  
nes posteriores). Al final del tratamiento enzimático pro-  
teolítico el pellejo está presente en un estado decaído, li-  
bra de fundamento. La posición ácida, requerida para el cur-  
15           tido de cromo, pueda efectuarse en el mismo baño, por ulte-  
rior adición de ácido. También el subsiguiente curtido de c  
cromo se efectúa en el mismo baño.

Mientras que los medios de tratamiento enzimático proteolít-  
tico, indicados inicialmente, constituidos en base de enzi-  
20           mas de páncreas, que se utilizan en el alcance pH neutro o  
débilmente alcalino, ocasionando predominantemente una lim-  
pieza del grano respecto a suciedad y fundamento, los medios  
de tratamiento enzimático proteolítico ácido producen un -  
aflojamiento de la estructura fibrosa, que se expresa en un  
25           tacto más blando del cuero.

Investigaciones físicas de la resistencia a la tracción y  
de la dilatación ha demostrado que los valores están mejo-  
rados en comparación con los procedimientos convencionales  
30           de tratamiento enzimático proteolítico y han mejorado por

1 15-20%.

5 Con combinaciones aplicadas en el alcance pH ácido, de enzimas proteolíticas y conteniendo amilasas, por lo tanto, es posible economizar el cinerado posterior, frecuentemente realizado en la práctica (ejemplo 4). Si se emplean en el desencurtido de pellejos de encurtido (Ejemplo 3) entonces se eliminan los pliegues de reposo, que frecuentemente se manifiestan en el transporte, se eliminan. Como en la fabricación de pellejos de encurtido frecuentemente sólo se realiza un breve cinerado, tales pellejos de encurtido frecuentemente sólo están limpios fundamentalmente en medida insuficiente. El aflojamiento fundamental puede mejorarse esencialmente por aplicación de un adobo ácido del tipo -

10 arriba descrito. Por ello se crea la posibilidad de utilizar estos pellejos para la fabricación de cueros de anilina, teñidos naturalmente, lo que no está dado sin un suficiente aflojamiento fundamental.

15 También así llamados "Wet Blues" (Ejemplo 5), pueden tratarse enzimáticamente con combinaciones de amilasas y proteasas en el estado curtido por cromo. Es condición previa para ello que las sales de cromo, no enlazadas a la fibra, por la adición de así llamados medios enmascaradores (formiato, acetato, sulfito, etc.), se enlacen o se eliminen -

20 por procesos del lavado fuera de la solución. Este tratamiento previo es necesario para evitar una inhibición de las enzimas proteolíticas.

25 Como la temperatura de contracción de "Wet Blues" está aumentada frente a aquella de los pellejos, en la ejecución práctica del tratamiento con enzimas, pueden emplearse tempera-

30

1 turas de alrededor de 40°C. Después de los procesos de pre-  
paración está presente en el baño de tratamiento un valor -  
pH de 4 - 4,5 que también está situado en el alcance de ac-  
tividad óptimo de las enzimas. Por la razón mencionada, no  
5 se requiere un ajuste del valor pH en la elaboración de -  
"Wet Blues". El tratamiento debería durar durante la noche  
en el caso de "Wet Blues". Al final del tratamiento con en-  
zimas están presentes los cueros en un estado blando, decafi-  
do. Esto se expresa por la existencia de una película de -  
10 hidrolizado de albúmina, tanto sobre el grano, como también  
sobre la cara de la carne.

La ejecución de la prueba de presión de pulgar, como ensayo  
práctico del tratamiento enzimático proteolítico es posible.  
Por el tratamiento con enzimas pueden eliminarse pliegues  
15 de reposo. Se obtienen tejidos mas igualados. Los valores  
físicos de medición de resistencia a la tracción y dilata-  
ción están mejorados. Los "Wet Blues", que no dejaban pasar  
aire antes del tratamiento enzimático, se han hecho permeables  
al aire después del tratamiento enzimático del presente in-  
20 vento. Un contenido medio de  $Cr_2O_3$  de 1 - 2% de peso respec-  
to al peso del pellejo da por resultado los mejores efectos  
de la acción.

La eficacia proteolítica de las enzimas se determina ade-  
cuadamente según el así llamado método de Löhlein-Volhard  
25 ("die Löhlein-Volhard'sche Methode zur Bestimmung der pro-  
teolytischen Aktivität", Gerbereitechnisches Taschenbuch,  
Dresden-Leipzig 1955) y se indica, respectivamente se deter-  
mina en "LVE" (unidades de Löhlein-Volhard). Bajo unidad -  
30 LVE debe entenderse aquella cantidad de enzimas que, bajo

1 las condiciones específicas del método, digiera 1,725 mg.  
de caseína. Para la determinación de la actividad de las -  
enzimas activas en la zona ácida, que se ha derivado del -  
método de Anson (M.L. Anson, J. Gen. Physiol. 22, 79 (1939),  
5 está vigente: las unidades se designan como "Protainase-Uni-  
te (hemoglobina)" =  $U_{Hb}$ . Una  $U_{Hb}$  corresponde a aquella can-  
tidad de enzima que cataliza la liberación de fracciones so-  
lubles en ácido tricloroacético de equivalente de hemoglobi-  
na de un mol de tirosina por minuto a 37°C (medido a 280 nm).  
10  $1 \text{ m}U_{Hb} = 10^{-3} U_{Hb}$ .  
La actividad de las  $\alpha$ -amilasas según el invento, utilizar-  
do almidón como sustrato, puede determinarse según el mé-  
todo de Sandstedt, Kneen & Blish (Cereal Chem. 16, 172 -  
(1939) y Technical Bulletin nº 1.024, departamento de Agri-  
15 cultura de EE.UU. En ello es una unidad de amilasa (= 1 uni-  
dad SKB) aquella cantidad de enzima que, a 30°C, y en las  
condiciones de reacción dadas, por lo demás, es capaz de -  
dextrinizar un gramo de almidón soluble en el transcurso de  
una hora.  
20 Además se utiliza el método de Willstätter para la determi-  
nación de la actividad de la amilasa de páncreas (Hoppe-Sey-  
lers Z. Physiol. Chem. 126, 143 (1923). En ello se define  
una unidad de amilasa de Willstätter como la cantidad, mul-  
25 tiplicada por 100, de enzima que, en las condiciones de en-  
sayo dadas, disocia el almidón con una velocidad tal que la  
constante de reacción monomolecular es igual a 0,01.  
Los siguientes ejemplos deben explicar el procedimiento del  
invento sin limitar la protección solicitada a estos modos  
30 de ejecución.

Ejemplo 1.-

100 kg. de pellejos de vaca después de la descalcificación en la cuba para el tratamiento con enzimas proteolíticas - se tratan con

100,0% de agua con 25°C de temperatura de entrada

0,025% de peso de amilasa de páncreas con 42 unidades de - amilasas de Willstätter/g y 2500 LVE.

0,9% de peso de sulfato amónico.

Después de 20 minutos de tiempo de marcha se ajusta con así llamados ácidos no hinchantes, como por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido naftalinsulfónico, ácido naftol sulfónico, al pH 5,0. Después de un movimiento durante 3 horas, los pellejos están limpios fundamentalmente. La encurtición puede efectuarse en la misma flotación por ajuste al pH 3,5 mediante los ácidos no hinchantes, arriba indicados. Las indicaciones en tantos por ciento se refieren al peso del pellejo.

Ejemplo 2.

100 kg. de pellejos de ternera, después de la descalcificación en la máquina encurtidora, para el tratamiento con enzimas proteolíticas se mueven primeramente durante 20 minutos con

60,0% de peso de agua con 25°C de temperatura de entrada, referido al peso del pellejo.

5,0% de peso de sal común.

0,025% de peso de amilasa de Bacillus subtilis con 5.000 - unidades SKB y 850 LVE

0,05 % de peso de proteinasa de hongos de Aspergillus parasiticus con 1800 LVE.

1 0,9% de peso de sulfato sódico.

Para el ajuste del valor pH a 5,0 se añaden

0,8% de peso de ácido fórmico técnico (al 85%) diluido se-

gún 1:10, y se mueve durante 2 horas. Después de este tiem-

5 po los pellejos están limpios en fundamento y presentan las  
peculiares características del tratamiento con enzimas pro-  
teolíticas como permeabilidad al aire, permanencia de la -  
compresión en la prueba con el pulgar. En la misma flota-  
ción puede efectuarse ahora la ulterior regulación ácida en  
10 la encurtición, por adición de ácido sulfúrico técnico, di-  
luido en la proporción de 1:10.

Ejemplo 3.

100 kg. de pellejos encurtidos de oveja, primeramente en la  
cuba se desencurten con

15 200,0% de agua, con 25°C de temperatura inicial (indicacio-  
nes en tanto por ciento, referidas al peso de goteo).

12,0% de peso de cloruro sódico.

1,5% de bicarbonato sódico

20 Antes de la introducción de los pellejos es necesario que  
el agua y el cloruro sódico estén bien entremezclados para  
evitar una expansión de ácido. Después de un tiempo de mar-  
cha de 1 hora se ha ajustado un valor pH de 5,0 en la flota-  
ción. Ahora se añade al adobo del tratamiento con enzimas  
proteolíticas:

25 0,0125% de peso de amilasa de *Aspergillus oryzae* con -  
4.700 SKB/g y 900 LVE

0,019% de peso de proteinasa de bacterias de *Bacillus sub-*  
30 *tilis* con 850 LVE.

y se mueve durante 1 hora. Los pellejos permanecieron du-

1 rante la noche en la cuba. Durante la noche se movió varias veces durante 10 minutos. Durante la mañana siguiente se - movió durante 20 minutos. Los pellejos estuvieron limpios de fundamento. Fueron permeables al aire y no presentaron ya pliegues de reposo.

5 Ejemplo 4.

100 kg de pellejos hendidos se descalcificaron en el mezclador de la manera usual y se lavaron. Para el tratamiento - con enzimas proteolíticas se siguieron elaborando de la manera siguiente:

10 70,0% de peso de agua, 25°C de temperatura de entrada  
0,02% de peso de amilasa de páncreas con 42 unidades de - Willettter y 750 LVE.

15 0,02% de peso de proteínas de bacterias de *Bacillus subtilis* con 900 LVE.

0,9% de peso de sulfato sódico.

Después de un movimiento de 30 minutos se ajustó el valor - pH de la flotación con ácido naftalinsulfónico al pH 5,0. - Se movió en total durante 2 horas. Los pellejos permanecieron durante la noche en el mezclador y se movieron tres veces durante 10 minutos. La duración total del tratamiento importó 14 horas. Después de este tiempo, el pellejo está - deshinchado, decaído y presenta las características diferencias del tratamiento con enzimas proteolíticas. El pellejo entonces se encurte y se curte en la misma flotación. Las - indicaciones, en tanto por ciento, se refieren al peso del pellejo.

25 Ejemplo 5.

30 100 kg. de "Wet-Blues" de pellejos de cordero se movieron

1 primeramente durante 60 minutos en la cuba con  
100,0% de peso de agua, 35°C.  
1,0% de peso de sulfato sódico.  
Después de ello se lavaron dos veces con 100% de peso de -  
5 agua, a 35°C. El objeto de estas medidas es eliminar el ma-  
terial de curtido de cromo, no enlazado, y alcanzar el ajust-  
te del valor pH óptimo, requerido para el tratamiento -  
enzimático, que debería estar situado a un pH de 5,0. El ma-  
terial de curtido al cromo, no extraído por lavado, ocasio-  
na la inhibición de las enzimas. El tratamiento con enzimas  
10 se efectúa con  
100,0% de peso de agua, 35°C.  
0,06% de peso de amilasa de BACILLUS subtilis con 5.000 SKB  
y 1800 LVE.  
15 0,9% de peso de sulfato sódico.  
Primeramente se mueve durante 2 horas. Los cueros permane-  
cen durante la noche en la cuba. Durante este tiempo se mo-  
vió varias veces durante 20 minutos. La duración de trata-  
miento importó 14 horas. Después de ello se dejó salir la -  
20 flotación, se lavó, y se curtió de la manera usual. Las in-  
dicaciones de tanto por ciento se refieren al peso del pe-  
llejo. Al final del tratamiento enzimático los cueros mues-  
tran las peculiaridades características del tratamiento de  
adobo con enzimas proteolíticas, como por ejemplo, grano -  
25 escurridizo, permeabilidad al aire, permanencia de la impre-  
sión en la prueba del pulgar.  
La presente patente de invención recaerá sobre las siguien-  
tes reivindicaciones:  
30

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para el tratamiento de pallejos con enzimas proteolíticas, con simultáneo aflojamiento de la base, caracterizado porque los pallejos reblandecidos, cinerados y descarnados se llevan con ácido a un alcance ácido del pH, pero no por debajo de pH 4 y, después de ello, a temperaturas no esencialmente por debajo de temperatura ambiente, se hacen actuar hasta alrededor de 50°C, conjuntamente amilasas y proteasas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como enzimas se aplican amilasas con actividad secundaria proteolítica que, en el alcance de pH ácido, desarrollan suficiente actividad catalítica.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como enzimas se aplican amilasas con actividad secundaria proteolítica, cuya actividad hidrolítica frente a polisacaruros, con separación del enlace  $\alpha$ -1 $\rightarrow$ 4-glicosídico, tiene su grado óptimo por debajo de pH 7.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque, como enzimas, se aplican amilasas con actividad secundaria proteolítica y al mismo tiempo, proteasas ácidas.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el procedimiento se realiza durante un tiempo de 2 a 15 horas.

6.- " Procedimiento para el tratamiento de pallejos con enzimas proteolíticas ".

1

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva la cual consta de 15 hojas escritas y foliadas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a **-6 DIC. 1979**

5

CARLOS ROEB  
P. P.

Fdo: Pedro Matamorón

10

15

20

25

30