



328661

Case TEL 25/E

328661

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA EL ENDURECIDO DE GELATINA", a favor de la firma suiza CIBA, Société Anonyme, domiciliada en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la invención es un procedimiento para endurecer gelatinas, caracterizado porque las gelatinas se hacen reaccionar con compuestos, a lo sumo débilmente teñidos, que contienen por lo menos un grupo ácido acuosoluble y por lo menos dos radicales de amida de ácido alfa-halogencarbox lico insaturados alfa,beta-etilénicos.

Como grupos ácidos acuosolubles pueden contener tales compuestos, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico o preferentemente grupos de ácido sulfónico. Los compuestos que contienen estos grupos pueden presentarse como ácidos libres o

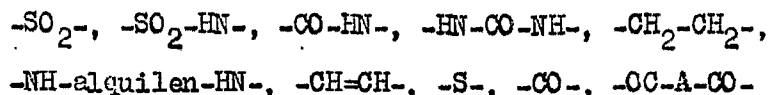
328661



como sales, en especial sales amónicas o alcalinas. Se hallan presentes en la molécula uno o varios, por ejemplo hasta cuatro, de tales grupos.

5. Además, estos compuestos contienen a lo menos dos grupos acilamino, que se derivan de ácidos carboxílicos alfa,beta-insaturados. Al átomo de carbono de posición alfa está enlazado un átomo de halógeno, por ejemplo un átomo de yodo o de cloro, pero de preferencia un átomo de bromo. Son posibles otros substituyentes y el radical acílico muestra convenientemente a lo sumo cuatro átomos de carbono. Son ventajosos los radicales del ácido alfa-cloro-acrílico y en especial del ácido alfa-bromoacrílico.
- 10.

15. Los grupos acilamino pueden estar enlazados en átomos de carbono alifáticos o en átomos de carbono del anillo, en donde los últimos pueden pertenecer a un anillo heterocíclico o isocíclico, de preferencia un anillo aromático. Como ejemplos de anillos aromáticos se citan los anillos de naftalina y sobre todo los anillos bencénicos. Cuando la molécula del compuesto acilamino contiene más de un anillo, tales anillos pueden estar enlazados entre sí inmediatamente o sobre un miembro de puente, como por ejemplo
- 20.

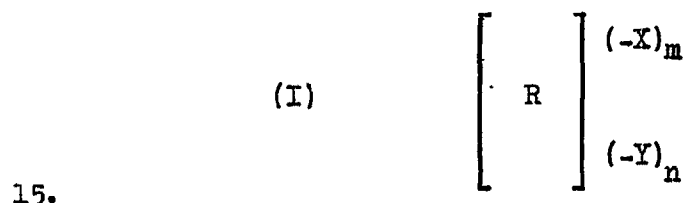


25. (A: radical bencénico, furánico, de tiofeno, de piridina,

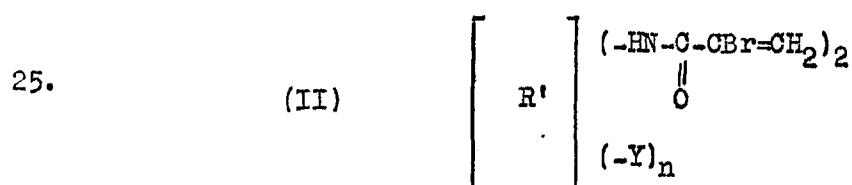
- 3 328661



5. $(-\text{CH}_2)_4-$, o $-\text{CH}=\text{CH}-$). Los radicales en forma de anillo, en especial los aromáticos, pueden todavía llevar substituyentes adicionales, por ejemplo átomos de halógeno como cloro, grupos alquílicos como etilo y metilo, grupos alcoxi como etoxi y metoxi, o grupos hidroxílicos. También es posible que estén presentes en los átomos de nitrógeno de los grupos acilamino otros substituyentes, sobre todo grupos alquílicos, o bien que estos átomos de nitrógeno sean miembros de un anillo heterocíclico, por ejemplo un anillo de piperacina. Son de resaltar los compuestos, a lo sumo débilmente teñidos, de la fórmula
- 10.



- donde R significa un radical aromático, X significa un radical de amida de ácido alfa-cloroacrílico o alfa-bromoacrílico enlazado a éste mediante el átomo de nitrógeno, Y significa un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico, y n y m significan números enteros, donde m asciende a 2 por lo menos. Aquí son en especial valiosos los compuestos de la fórmula
- 20.



-4-
328661



R' representa un radical aromático con 1 a 2 anillos bencénicos, y

n significa un número entero de 1 a 4, de preferencia 1 o 2.

5. Se alcanzan los compuestos acilamínicos de la composición indicada inicialmente al acilar compuestos, a lo sumo débilmente teñidos, que contienen a lo menos dos grupos aminoacilables y a lo menos un grupo ácido acuosoluble, con derivados aptos para reacción de ácidos alfa-halogencarboxílicos insaturados alfa,beta-etilénicos.
10. Sin embargo, es ventajosa la reacción con derivados de ácido alfa,beta-dihalogenalcanocarboxílicos, ya que, por una parte, éstos son esencialmente más fácilmente accesibles que los compuestos monohalógenos insaturados correspondientes, y, por otra parte, la reacción adicional, es decir, el desdoblamiento de hidrácido, se produce en muchos casos en forma sumamente fácil al acilarse las di- o las poliaminas. Como derivados de ácido carboxílico acilantes se utilizan con ventaja los haluros, sobre todo los cloruros de ácidos carboxílicos.
15. De las indicaciones anteriores resulta que como aminas a acilar, en especial las aminas aromáticas con a lo menos dos grupos amino, pueden entrar en consideración en primer lugar aquellas que contienen dos grupos amino primarios y de 1 a 4 grupos de ácido sulfónico. Como ejemplos de aminas que son apropiadas para la preparación de los compuestos acilamino de la clase indicada según el procedimiento anterior, son de citar:
20. el ácido 3,5-diaminobenzoico,
- 25.

328661



- el ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico,
- el ácido 1,3-diaminobencen-4,6-disulfónico,
- el ácido 1,3-diaminobencen-5,6-disulfónico,
- el ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico,
- 5. el ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico,
- el ácido 1,3-diamino-4-metilbencen-6-sulfónico,
- el ácido 1,3-diamino-4,6-dimetilbencen-5-sulfónico,
- el ácido 1,3-diamino-4-metoxibencen-5-sulfónico,
- el ácido 4,4'-diaminodifenil-2,2'-disulfónico,
- 10. el ácido 4,4'-diaminodifenil-3,3'-disulfónico,
- el ácido 4,4'-diaminodifenil-3-sulfónico,
- el ácido 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenil-6,6'-disulfónico,
- el ácido 4,4'-diamino-3,3'-dimetildifenil-6,6'-disulfónico,
- el ácido 4,4'-diaminodifenil-3,3'-dicarboxílico,
- 15. el ácido 4,4'-diamino-difenil-3,3'-bis-glicólico,
- el ácido 4,4'-diamino-difenilamin-6-sulfónico,
- el ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico,
- el ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilsulfonilamino)-bencen-2-sulfónico,
- 20. el ácido 4,4'-diamino-difenilsulfon-2-sulfónico,
- el ácido 1,5-diaminonaftalin-7-sulfónico,
- el ácido 1,8-diaminonaftalin-5-sulfónico,
- el ácido 2,6-diaminonaftalin-4,8-disulfónico,
- el ácido 1,5-diaminonaftalin-4,8-disulfónico,
- 25. el ácido 1,5-diaminonaftalin-2,6-disulfónico,
- el ácido 1,5-diaminonaftalin-3,7-disulfónico,
- el ácido 1,8-diamino-naftalin-3,7-disulfónico.



- Los compuestos acilamino pueden por lo demás prepararse en forma usual de por sí conocida. En la acilación se trabaja convenientemente en medio acuoso, neutro hasta débilmente alcalino, bajo adición de agentes ligadores de ácido, por ejemplo a valores de pH entre 7 y 8, y dentro de una zona de temperatura de 0 a 40°C, de preferencia entre 0 y 20°C. Bajo tales condiciones se efectúa, junto a una acilación total, un desdoblamiento de hidrácido más o menos cuantitativo, cuando se utiliza como agente de acilación un ácido alfa,beta-dihalogen-
5. alcancarboxílico. Con ello se desdobla cuantitativamente con seguridad hidrácido, y puede, una vez finalizada la acilación, elevarse el valor de pH, por ejemplo, a aproximadamente 12, es decir cuando no son ya más comprobables grupos amino libres. Mu-
10. chos de los compuestos acilamino así obtenibles se dejan separar mediante adición de sal, eventualmente después que se han neutralizado las soluciones. Sin embargo, en general esto no es necesario para el empleo, según la invención, de los com-
15. puestos acilamino. Para esto pueden utilizarse inmediatamente en general, asimismo, las soluciones acuosas obtenidas en la
20. reacción.

- La reacción de la gelatina con los compuestos acilamino se realiza en general fácilmente y en forma usual. Se puede reunir, por ejemplo, una solución acuosa del agente endurecedor a temperatura ligeramente elevada, por ejemplo de unos 30 a
25. 60°C, con gelatina y los materiales fotográficos, eventualmente haluro de plata y/u otro para la producción, que contienen gelatina sobre un soporte, se vierten en forma usual para cons-

- 7 328661



- tituir una capa y eventualmente se secan. La capa se puede abandonar luego a temperatura elevada durante un tiempo deseado, por ejemplo hasta 24 horas, o a temperatura ambiente. Aquí se genera en endurecimiento en la masa creciente, el punto de fusión de la gelatina se eleva esencialmente, por ejemplo de 10 a 50°C. Según la temperatura, duración de la acción, constitución y dosis del agente de endurecimiento, puede ser más fuerte o más débil el endurecimiento obtenido mediante reacción del compuesto acilamino con la gelatina. La dosis del agente endurecedor, calculada sobre la dosis de gelatina seca, asciende convenientemente de 0,5 a 5%.
- 5.
- 10.

- Los compuestos acilamino a utilizar como agente endurecedor contengan a lo menos dos grupos aptos para reacción con gelatina, y el endurecimiento de la gelatina se basa evidentemente en la humectación continuada. Además, los grupos acuosolubles no estorban el endurecimiento en ninguna forma. No solamente es posible adicionar el agente endurecedor en solución acuosa al coloide disuelto en agua, sino que también se efectúa en general un endurecimiento muy deseado de remoje de la gelatina. Mediante el endurecimiento de la gelatina según el presente procedimiento, ni son perjudiciales a las propiedades fotográficas de las capas sensibles a la luz, ni a la disposición reaccional de los copuladores de color o colorantes. Asimismo, no se altera prácticamente el valor de pH y la viscosidad de la gelatina mediante el presente endurecimiento.
- 15.
- 20.
- 25.

Es especialmente valiosa la obtención de las propiedades humectantes de este agente de endurecimiento acuosoluble

328661



en solución acuosa, que, a pesar de la existencia de los grupos aptos para reacción, permanece durante un período suficiente largo. Primero la reaccionabilidad puede efectuarse en el sentido deseado en presencia de coloides acuosolubles.

5. En las recetas de preparación que siguen y en los ejemplos, las partes significan partes en peso y los porcentajes tantos por ciento sobre el peso. Se utiliza aquí la expresión "ácido sulfónico" o bien la formulación " $-SO_3H$ ", las cuales sin embargo representan tanto el compuesto respectivo como ácido libre, como sal o en estado disociado.
- 10.

Receta de preparación A

15. 268 partes de ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico se regulan a un pH de 7 en 2000 partes de agua y 295 partes de solución de hidróxido potásico al 30%, con lo que prácticamente se produce la solución. Tras filtración clara se enfría el filtrado a 10°C, y se deja adicionar, gota a gota, bajo fuerte agitación, a la misma temperatura y en el curso de varias horas, una mezcla de 660 partes de cloruro dibromopropionílico y 480 partes de acetona. Mediante instalación, a gotas, simultánea de 1460 partes de solución de bicarbonato potásico (30% en volumen) se mantiene el pH a 7. Se deja agitar todavía durante 1 hora, con lo que la temperatura se aumenta a 20°C. Cerca del final de la reacción precipitan algunos cristales.
- 20.
25. Se enfría de nuevo a 5°C y se regula a un pH de 12 con 50 partes de solución de hidróxido potásico al 30%, en donde

328661



se mantiene la temperatura por debajo de 10°C mediante adición de hielo. Con ello precipita el derivado acrílico en forma de un precipitado blanco. Transcurridos 8 minutos se regula de nuevo a un pH de 7 con ácido acético, se succiona y se lava con un poco de agua helada.

5.

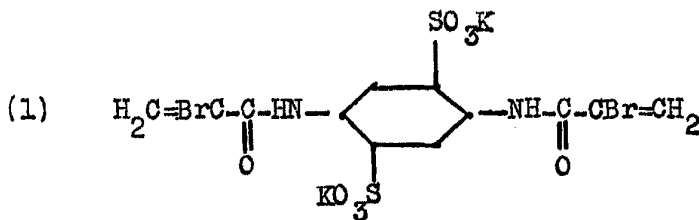
El precipitado débilmente amarillento se suspende para la hidrólisis del cloruro de ácido excedente en 1000 partes de agua y se agita, durante la noche, en medio neutro en presencia de solución de acetato potásico. Se enfría a 5°C, se lava con un poco de agua helada y con acetona. Para la eliminación total del derivado de ácido propiónico se suspenden 800 partes de acetona, se filtra por succión y tras varios lavados con acetona se seca en vacío a 40°C.

10.

El precipitado, casi incoloro, recristaliza en 2600 partes de agua. Se obtienen 366 partes de sal dipotásica del ácido 1,4-bis(alfa-bromo-acriloilamino)-bencen-2,5-disulfónico en forma de un polvo blanco, de la fórmula

15.

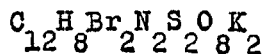
20.



que puede utilizarse sin más para endurecer gelatina.

Se obtuvo el siguiente valor analítico:

25.



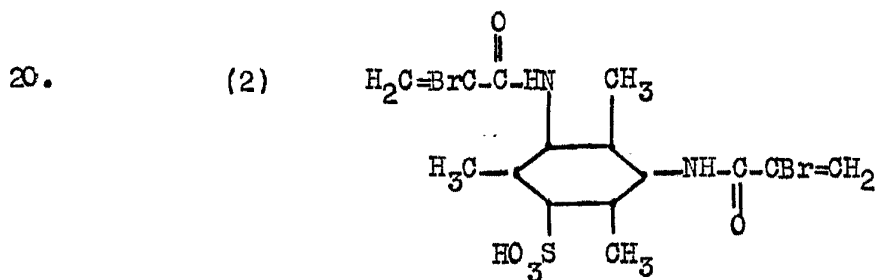


calculado: C 23,61 H 1,32 N 4,58 Br 26,20

hallado: C 23,80 H 1,39 N 4,47 Br 26,35

Receta de preparación B

- 5. A una solución neutra de 11,5 partes de ácido 1,3-diamino-2,4,6-trimetilbencen-5-sulfónico en 200 partes de agua, se adicionen lentamente, bajo agitación y a 10°C, 51 partes de cloruro del ácido alfa,beta-dibromopropiónico, que están mezcladas eventualmente con 40 partes de acetona,
- 10. con lo que se mantiene el valor de pH a 7 a 8 mediante adición, a gotas, de una solución de hidróxido sódico 2-n. Después de finalizada la acilación se adiciona todavía solución de hidróxido sódico 2-n, de forma que se regule a un valor de pH de 12,0, se agita todavía durante unos 8 minutos a 5°C y se
- 15. neutraliza con ácido clorhídrico a un valor de pH de 7,0. La solución así obtenida del compuesto corresponde al ácido libre de la fórmula



- 25. que puede utilizarse como tal para endurecer gelatina. El rendimiento del compuesto di-alfa-bromoacrilamínico es práctica-

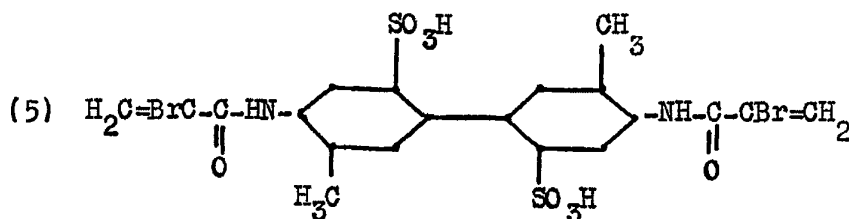
328661



Receta de preparación C

5. A una solución neutra de 18,6 partes de ácido 3,3'-
 -dimetil-4,4'-diaminodifenil-6,6'-disulfónico en 200 partes de
 agua, se dejan instilar a gotas, lentamente, a 10°C y bajo agi-
 tación, 30 partes de cloruro del ácido alfa,beta-dibromopropió-
 nico, que está mezclado eventualmente con 25 partes de acetona,
 con lo que el ácido que se libera en la acilación se neutraliza
 seguidamente con solución de hidróxido sódico 2-n. Una vez
 finalizada la acilación se adicionan 15 partes en volumen de
 10. solución de hidróxido sódico 10-n, se agita durante unos 8 minu-
 tos a 5°C y se neutraliza de nuevo a un valor de pH de 7 con
 unas 5 partes en volumen de una solución de ácido clorhídrico
 10-n. El rendimiento en compuesto diacilamínico, cuyo ácido li-
 bre corresponde a la fórmula

15.



20.

es prácticamente cuantitativo. Antes del desdoblamiento de
 ácido bromhídrico, el ácido 3,3'-dimetil-4,4'-bis-(dibromopro-
 pionilamino)-difenil-6,6'-disulfónico que se encuentra en solu-
 ción, en casi deseado puede separarse por sales con cloruro
 sódico, filtrarse y secarse.

25.

Si se utilizan, en lugar de 30 partes de cloruro del
 ácido alfa,beta-dibromopropiónico, 19,5 partes de cloruro del

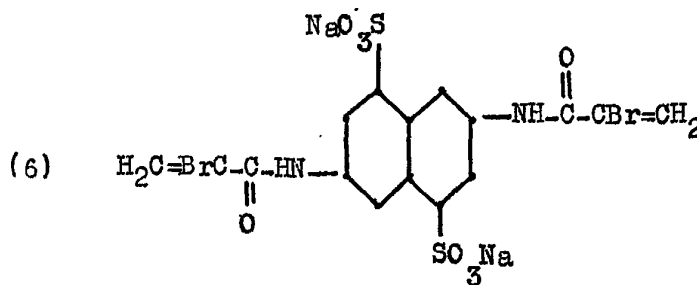


ácido alfa,beta-dicloropropiónico, se obtiene, en vez del compuesto bromoacrílico, el compuesto cloroacrílico correspondiente.

Receta de preparación D

5. A una solución neutra de 31,8 partes de ácido 2,6-disminonaftalin-4,6-disulfónico en 700 partes de agua, se adicionan lentamente, bajo agitación, a 10°C, 75 partes de cloruro alfa,beta-dibromopropionílico, que están mezcladas eventualmente con 600 partes de acetona, con lo que el valor de pH se mantiene a 7-8 mediante adición a gotas de una solución de hidróxido sódico 10-n. Una vez finalizada la acilación se adiciona todavía solución de hidróxido sódico 10-n, de modo que se regula un valor de pH de 12,0, se agita todavía durante unos 8 minutos a 5°C y se neutraliza a un valor de pH de 7,0 con ácido clorhídrico 10-n. El producto precipitado se filtra luego, se lava con agua fría. Tras recristalizar varias veces en agua destilada, se obtiene el 2,6-di-(bromo-acriloilemino)-naftalin-4,6-disulfonato sódico analíticamente puro, de la fórmula

20.



25.

De manera similar a las recetas de preparación A a D, pueden



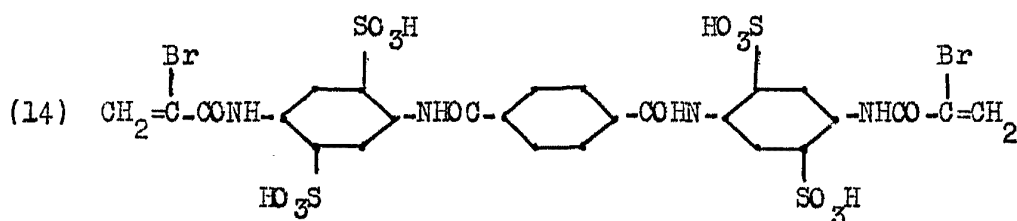
también prepararse los compuestos de las fórmulas (7) a (11):

Receta de preparación E

(para los compuestos de las fórmulas 12 a 14)

5. 111 partes de ácido 1,4-diaminobencen-2,5-disulfónico se disuelven en 1250 partes de agua y 181 partes de solución de hidróxido potásico al 30%. Tras filtración clara a un pH de 7, se enfría a 10°C. 104 partes de cloruro dibromopropionílico se mezclan con 80 partes de acetona y se adiciona, a gotas, en el término de 4 horas, bajo agitación enérgica. Se mantiene el pH a 7 con 236 partes de solución de bicarbonato potásico (30% en volumen). Se agita durante la noche, con lo que se origina una solución débilmente turbia.

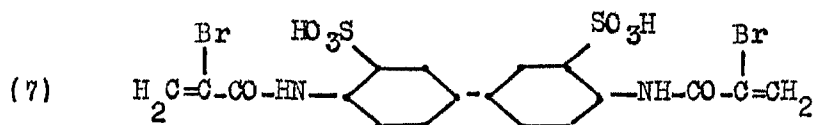
10. 210 partes de esta solución se tratan con 3 partes de borax. 5 partes de dicloruro del ácido tereftálico se disuelven y añaden en 300 partes de acetona. Después de agitar durante 24 horas, se filtra por succión el precipitado de color gris y se disuelve en 750 partes de agua. Durante 8 minutos se regula a un valor de pH de 12 y a 5°C con solución de hidróxido potásico y se vuelve de nuevo a 7,0 con ácido acético al 10%, con lo que precipitan cristales parcialmente blancos. Se adicionan todavía 253 partes de solución de acetato potásico 7-n, se filtra el precipitado y se seca. Se obtienen 13,7 partes de cristales del compuesto cuyo ácido libre corresponde a la fórmula



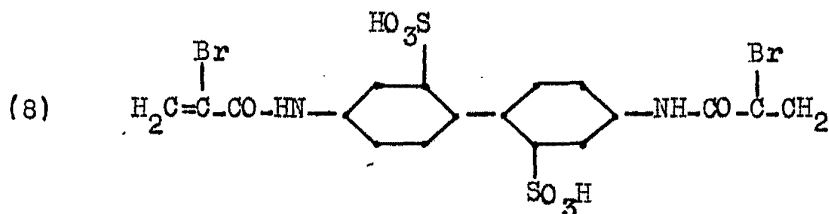
5.

Según un procedimiento similar, pueden asimismo prepararse los compuestos (12) y (13).

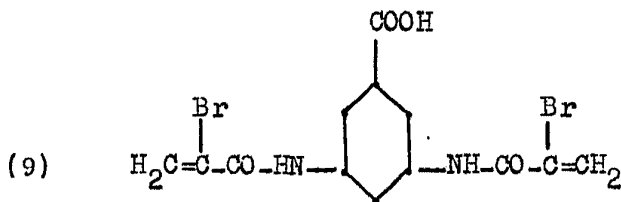
10.



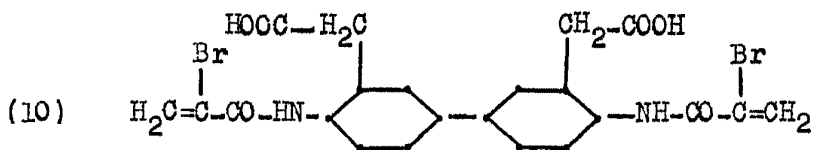
15.



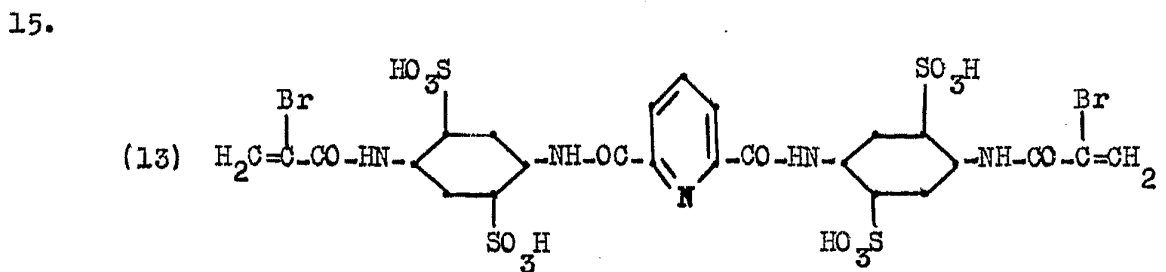
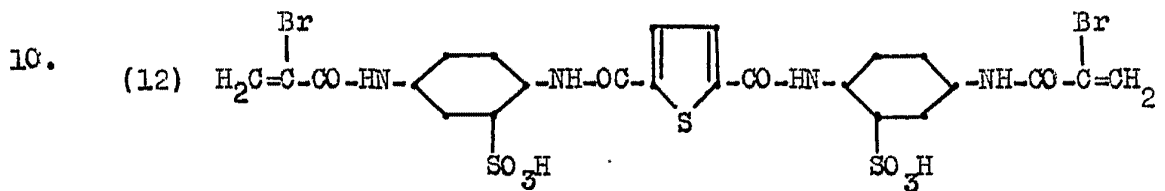
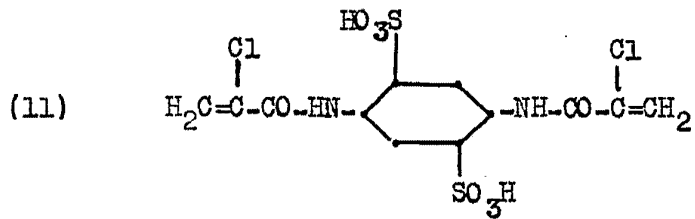
20.



25.



328661



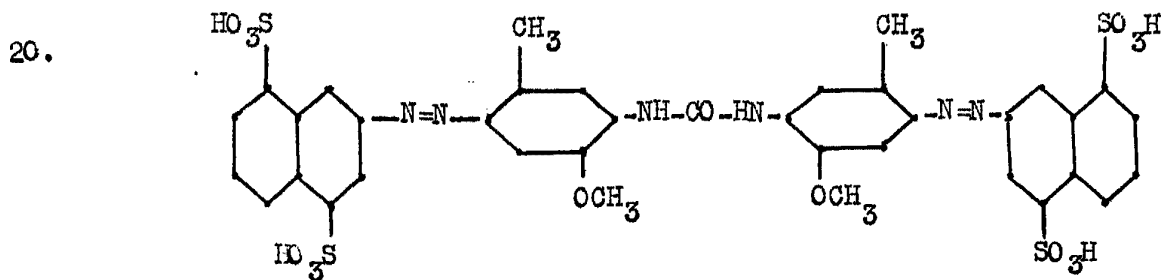


EJEMPLO 1

5. A 6 cc de una solución de gelatina al 6% se adiciona 1 cc de solución endurecedora al 1% de la fórmula (1) y 3 cc de agua. La solución se vierte a 40°C sobre una placa substractiva de 13 cm x 18 cm, y a continuación se seca en la estufa durante 6 horas a temperatura ambiente. La placa se almacena durante 24 horas a temperatura ambiente y se trata, durante 2 horas, en un armario de clima artificial, a 50°C, y humedad relativa del aire del 65%. Se secciona la placa en tiras. Al calentar una tira en agua a 90°C, permanece pegada la capa gelatina inalterada sobre el cristal.
- 10.

EJEMPLO 2

15. A 100 partes de una emulsión, que contiene 8 partes de gelatina y 2 partes de plata, se adicionan, a 40°C, 0,4 partes del colorante disazoico de la fórmula



disuelto en 37,5 partes de agua, además un humectante usual y



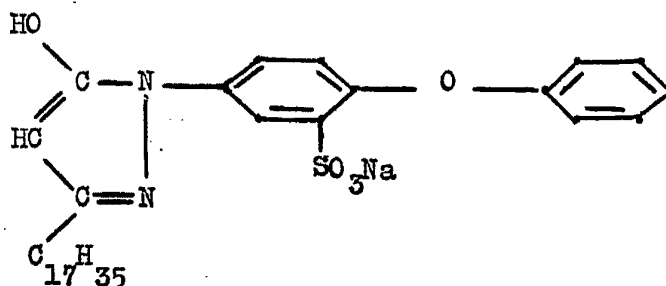
0,315 partes del endurecedor de la fórmula (1) disuelto en 12,6 partes de agua.

5. Tras vertido sobre un soporte de triacetato, se seca y se almacena durante 48 horas. Se obtiene una capa de haluro de plata teñida de amarillo, que se deja revelar según el procedimiento de blanqueo de color argéntico en una imagen parcial amarilla, y resiste bien, con un punto de fusión por encima de 80°C, los baños de tratamiento que desgastan la gelatina.

10. EJEMPLO 3

A 100 partes de una emulsión que contiene 10 partes de gelatina y 3 partes de plata, se adicionan, a 40°C, 2,5 partes de un copulador de color apropiado para el revelado cromógeno, de la fórmula

15.



20.

25. disuelto en 50 partes de agua, además un humectante usual y 0,3 partes de endurecedor de la fórmula (1), disuelto en 12 partes de agua. Tras efectuado el vertido, secado y almacenado durante 24 horas, se obtiene una capa endurecida, pudiendo ser la capa parcial de una material multicolor y que resiste los

328661
- 19 -



ataques de los numerosos baños para un material de inversión de color, sin que se frene la actividad del copulador de color.

EJEMPLO 4

5. Se elabora una solución acuosa al 2,5% del compuesto alfa-bromoacrílico de la fórmula (1). A cada 100 cc de una emulsión de haluro de plata, regulada a 40°C, con un contenido de gelatina de 10%, se adicionan dosis ascendentes de la solución arriba citada, a saber 4, 6 y 8 cc. Estas corresponden a un contenido de 1, 2 y 3 g de endurecedor por 100 g de gelatina.
10. Con estas mezclas, tras adición de un humectante y después de regulación a un pH de 7 y a una temperatura de vertido de 40°C, se producen sobre un soporte de capas fotográficas, capas de 16 micras de espesor.
15. A continuación se tratan las pruebas de acuerdo con las condiciones siguientes:
 1. Almacenado normal durante 24 horas, 1 y 2 semanas, a 23 - 28°C y humedad relativa del aire del 40 al 80% (Tabla I), o bien
 20. de 21 a 22°C y humedad relativa del aire del 45 al 60% (Tabla II).
 2. Secado en caliente durante 24 horas a 50°C y humedad relativa del aire del 12 al 15% (Tabla I).
 25. 3. Humedecido en caliente durante 6 a 15 horas a 43°C y

- 20 328661

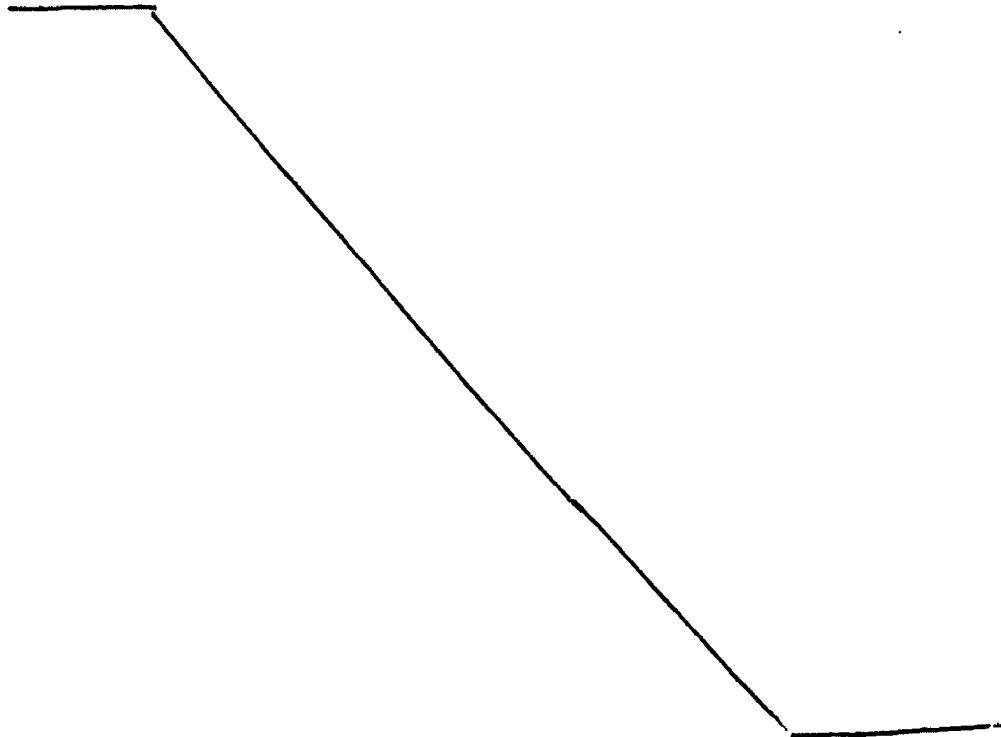


humedad relativa del aire del 69% (Tabla II).

En igual forma puede también endurecerse gelatina con los compuestos de las fórmulas (2) a (14).

5. Si las pruebas se tratan durante 24 horas a 50°C y humedad relativa del aire del 65%, es posible trabajar con dosis de endurecedor menores, a saber, con 0,5 y 1 g de endurecedor por 100 g de gelatina (Tabla I).

10. Se omiten las elevaciones obtenibles del punto de fusión de las capas de gelatina en el informe de las Tablas I y II.





T A B L A I

Fórmula n°	Estado	g/100 g de gelatina	Almacenamiento normal			Calentado seco durante 24 horas	calentado húmedo		24 horas
			24 horas	1 semana	2 semanas		6 horas	15 horas	
(1)	sólido	0,5	90°C	90°C	90°C	90°C			90°C
(2)	fluido	0,5	35°C	54°C	90°C	79°C			90°C
		1,0	36°C	90°C	90°C	90°C			90°C
(3)	sólido	0,5	37°C	90°C	90°C	90°C			90°C
		1,0	40°C	90°C	90°C	90°C			90°C
(4)	sólido	1,0	35°C	35°C	43°C	36°C			82°C
(5)	sólido	0,5	37°C	90°C	90°C	90°C			90°C
		1,0	39°C	90°C	90°C	90°C			90°C
(6)	sólido	0,5	37°C	90°C	90°C	90°C			90°C
		1,0	90°C	90°C	90°C	90°C			90°C
(9)	sólido	2	34°C	45°C			90°C	90°C	

Endurecedor 1 - 6 Almacenamiento normal: 23 - 28°C y humedad relativa del aire del 40 - 80%

Endurecedor N° (9) Almacenamiento normal: 21 - 22°C y humedad relativa del aire del 45-60%.



328661

T A B L A II

Fórmula nº	Estado	g/100 g de gelatina	Almacenamiento normal 1 semana	Armario de clima artificial	
				6 horas	15 horas
1	sólido	2	62°C	90°C	90°C
7	sólido	2	36°C	56°C	76°C
	fluido	3	36°C	59°C	82°C
8	sólido	2	35°C	47°C	80°C
10	fluido	3	35°C	47°C	90°C
11	sólido	3	35°C	38°C	90°C
12	sólido	3	35°C	36°C	90°C
13	sólido	3	36°C	37°C	90°C
14	sólido	3	35°C	39°C	90°C

Almacenamiento normal: 21 - 22°C y humedad relativa del aire del 45-60%

Armario de clima artificial: 43°C y humedad relativa del aire del 69%.



NOTA

328661

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núm. 9370/65 del 5 de Julio de 1965 y núm. del 13 de Junio de 1.966, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1.- Procedimiento para el endurecido de gelatina, caracterizado porque la gelatina se hace reaccionar con a lo sumo compuestos débilmente teñidos, que contienen por lo menos un grupo ácido acuosoluble y por lo menos dos radicales de amida de ácido alfa-halogencarboxílico saturado alfa,beta-etilénico.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar gelatina con a lo sumo compuestos débilmente teñidos, que contienen por lo menos un grupo ácido acuosoluble y por lo menos dos radicales de amida de ácido alfa-halogenacrílico.

20. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se hace reaccionar gelatina con a lo sumo compuestos débilmente teñidos, que contienen por lo menos un grupo de ácido sulfónico y por lo menos dos radica-



328661

les de amida de ácido alfa-helogenacrílico.

5. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se hace reaccionar gelatina con a lo sumo compuestos débilmente teñidos, que contienen por lo menos un grupo de ácido sulfónico y por lo menos dos radicales de amida de ácido alfa-halogenacrílico enlazados a un átomo de carbono aromático.

10. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se hace reaccionar gelatina con a lo sumo compuestos débilmente teñidos, que corresponden a la fórmula



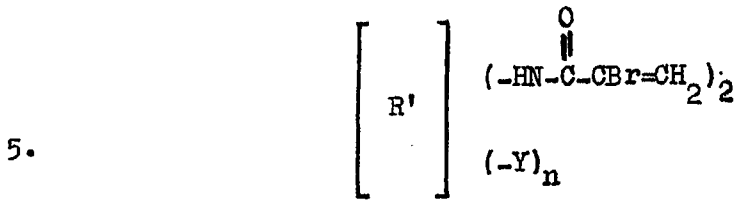
20. donde R significa un radical aromático, X significa un radical de amida de ácido alfa-cloroacrílico o de ácido alfa-bromoacrílico enlazado a ella mediante un átomo de nitrógeno, Y significa un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico, y m y n significan números enteros, en donde m asciende por lo menos a 2.

25. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se hace reaccionar gelatina con compuestos a lo sumo débilmente teñidos, que corresponden a



la fórmula

328661



10. donde R' significa un radical aromático con 1 a 2 anillos ben-
cénicos, Y significa un grupo de ácido sulfónico o un grupo de
ácido carboxílico y n significa un número entero de valor 4 a
lo sumo.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1
a 6, caracterizado porque se endurece gelatina en forma de emul-
siones fotográficas.

15. 8.- Procedimiento para el endurecido de gelatina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria
descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y mecanografiadas
por una sola de sus caras.

Madrid, 4 de Julio de 1966.

p. a. JAIME ISERN

P. P.

Firmado: LUIS REY PADILLA