



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 7 de Diciembre de 1.966, con el número 334.273

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE FABRICAR UNA CAPA QUE INCLUYE GELATINA ENDURECIDA"

=====

La presente invención se refiere al endurecimiento de revestimientos que contienen gelatina, especialmente de tales revestimientos que se usan en fotografía.

Han sido mencionados previamente algunos aldehidos, como
5 útiles para el endurecimiento de revestimientos de gelatina.
Probablemente, el material de este tipo más ampliamente mencionado es el formaldehido, que es extremadamente activo como agente endurecedor. Sin embargo, este material presenta a menudo propiedades fotográficas indeseables, y además es tóxico. En el caso
10 de ciertos agentes reveladores fotográficos, el formaldehido



tiene un efecto perjudicial sobre ellos. De ahí la conveniencia de reemplazar el formaldehído por algún otro agente endurecedor eficaz. El glioxal y el mesoxidialdehído han sido mencionados en relación con una propuesta para usar un dialdehído como agente para endurecer gelatina, con objeto de reducir después de
5 endurecer. Sin embargo, el glioxal ha mostrado no ser tan eficaz como el formaldehído para fines de endurecimiento, tiene malas propiedades de mantenimiento, y su presencia en las soluciones de revelado es generalmente indeseable. Se han mencionado di-
10 versos otros agentes de endurecimiento, pero hasta ahora continúa la búsqueda de agentes de endurecimiento que tengan propiedades deseables pero que estén exentos de aquellas que han caracterizado perjudicialmente a los endurecedores anteriores.

Según la presente invención, se proporciona un método para
15 hacer una capa que comprende gelatina endurecida, el cual comprende incorporar en la gelatina al menos 0,5%, basado en el peso de la gelatina, de un dialdehído cuyos grupos aldehído están separados por una cadena hidrocarbonada abierta que contiene
2 ó 3 átomos de carbono, la cual cadena no tiene sustituyentes,
20 o tiene al menos un sustituyente alcoholilo o alcoxi; o un compuesto de adición de bisulfito de metal alcalino, del dialdehído.

Se ha hallado que los dialdehídos cuyos grupos aldehído están separados por una cadena hidrocarbonada abierta de 2 ó 3
25 átomos de carbono, la cual cadena tiene preferiblemente no más de dos sustituyentes alcoholilo o alcoxi, o los compuestos de adición de bisulfito bis-sódico de tales dialdehídos, cuando se usan según la invención, se caracterizan por ser activos endurecedores de la gelatina, y además no presentan propiedades indeseables tales como las que se hallan en muchos endurecedores
30



de gelatina que han sido propuestos con anterioridad. Algunos de los compuestos de este tipo, que son adecuados para su uso en el endurecimiento de gelatina, según la invención, son el dialdehido beta-metil glutárico, dialdehido glutárico, dialdehido alfa-metil glutárico, dialdehido maleico, dialdehido succínico, dialdehido metoxisuccínico, dialdehido alfa, alfa-dimetil glutárico, dialdehido alfa, beta-dimetil glutárico, bis(bisulfito sódico) del dialdehido beta-metil glutárico, bis(bisulfito sódico) del dialdehido maleico, dialdehido metil maleico y dialdehido metil succínico.

10 Aunque cualquiera de los dialdehidos, en composiciones de gelatina según la invención, tiene efecto de endurecimiento sobre ellas, para obtener el endurecimiento más eficaz es deseable que se incorpore en la composición de gelatina una cantidad de al menos 0,5% del endurecedor (basado en el peso de la gelatina). Se
15 ha hallado que corrientemente se alcanza el máximo endurecimiento usando el endurecedor en cantidad no mayor del 3% en peso, basado en el peso de gelatina, aunque se pueden añadir mayores cantidades a las composiciones de gelatina.

Los materiales endurecedores según la invención se pueden
20 emplear para endurecer gelatina, ya sea incorporándolos en una solución acuosa de gelatina que subsiguientemente se emplea para revestir, por ejemplo emulsiones fotográficas, o incorporándolos en baños acuosos con los que se trata el revestimiento de gelatina, tal como en los baños de tratamiento fotográficos, o antes o después
25 de ello, por ejemplo en soluciones reveladoras fotográficas o en baños de pre-endurecimiento, cuando quedan incorporados en el revestimiento de gelatina.

Los agentes endurecedores se pueden usar en diversas clases de emulsiones fotográficas, según la presente invención. Además
30 de ser útiles en emulsiones sensibilizadas que no son de color,



también se pueden usar en emulsiones ortocromáticas, pancromáticas y de rayos X. Si se usan con colorantes sensibilizadores, se pueden añadir a la emulsión antes o después de la adición del colorante. Se pueden usar diversas sales de plata como sal

5 fotosensible, tales como bromuro de plata, yoduro de plata, cloruro de plata, o haluros mixtos de plata. Los agentes endurecedores de dialdehído se pueden usar en emulsiones destinadas a fotografía en color; por ejemplo, emulsiones que contienen copuladores formadores de color, o emulsiones que se han de re-

10 velar con soluciones que contienen copuladores. Se ha de entender que las emulsiones a las que se han suministrado otros aditivos, tales como estabilizadores, sensibilizadores o similares, son susceptibles, como norma, al endurecimiento con dialdehídos tal como aquí se describe.

15 Cuando se endurecen revestimientos de gelatina, por tratamiento con soluciones que contienen los agentes endurecedores, es generalmente deseable una concentración del endurecedor de al menos 0,5% en peso, pero la concentración empleada se puede variar según la cantidad de endurecimiento deseado, y la dura-

20 ción del tiempo de tratamiento de la capa de gelatina.

Quando los compuestos para endurecimiento se usan en el tratamiento de capas de emulsión fotográfica, según la invención, es deseable usar el endurecedor en concentración comprendida entre 1 g/litro y hasta su límite de solubilidad en la so-

25 lución de tratamiento.

En muchos casos, el derivado de bisulfito sódico del aldehído ha mostrado ventajas frente al uso del aldehído libre. Por ejemplo, el compuesto de adición de di-bisulfito es la forma preferida para su uso en soluciones fotográficas alcalinas,

30 debido a su invariable estabilidad. El compuesto de adición de



di-bisulfito presenta buena estabilidad en soluciones ácidas, y está relativamente exento de olor.

El agente de endurecimiento para revestimientos de gelatina, proporcionado por la presente invención, ejerce su acción
5 sobre tales revestimientos bajo condiciones ácidas, alcalinas o neutras.

El endurecimiento de la gelatina tiene lugar fácilmente a temperaturas de 16 a 49°C, a valores de pH en la solución de endurecimiento comprendidos entre 8,5 y 12. Se pueden emplear
10 álcalis tales como carbonatos de metal alcalino, sesquicarbonato sódico, bórax, metaborato sódico, metasilicato sódico, fosfato trisódico o un hidróxido de metal alcalino.

La gelatina endurecida con estos compuestos está relativamente exenta de endurecimiento superficial, en comparación con
15 la gelatina endurecida con formaldehído, y la reticulación es menos pronunciada.

Estos endurecedores tampoco reducen la eficacia de los agentes reveladores amínicos, tales como los que se hallan en algunos tipos de reveladores, como se ilustra en los ejemplos
20 más adelante.

El endurecimiento de la capa de gelatina se determina tomando su punto de fusión cuando está en contacto con un baño acuoso. Por ejemplo, el punto de fusión de una capa de gelatina que no ha sido endurecida, en contacto con agua, está corrientemente comprendido entre 30 y 35°C, mientras que los
25 revestimientos de gelatina endurecida según la invención, como norma, presentan un punto de fusión mayor que 97°C, a igualdad de otras condiciones. Tales puntos de fusión son extraordinariamente mayores que los puntos de fusión de las capas de gelatina endurecidas con dialdehídos no incluidos entre los usados
30



según la invención, pero cuyo uso se describe en los ejemplos más adelante, como comparación.

También se ha hallado que los endurecedores según la invención tienen ventajas adicionales al endurecimiento de la gelatina. Por ejemplo, el tipo de emulsiones fotográficas con imagen latente interna, tal como el descrito en la Patente británica 581.772, cuando se trata con soluciones reveladoras que contienen el bisulfito de un aldehído según la presente invención, puede producir una imagen positiva directa además de endurecer la gelatina de ellas, mientras que usando el mismo revelador, son bis-(bisulfito sódico) de beta-metil glutaraldehído, o similar, sólo se puede obtener una débil imagen negativa.

En los siguientes ejemplos se ilustra la producción de capas de gelatina endurecida, según la presente invención, y se muestra la diferencia de propiedades entre tales capas y las capas de gelatina endurecidas por dialdehídos no incluidos en aquellos usados según la invención.

Ejemplo 1

Unos revestimientos de gelatina se trataron durante tiempos comprendidos entre 30 seg y 5 min, y a temperaturas variables entre 16 y 49°C, con baños de endurecimiento de la composición indicada. En todos los casos aumentó mucho el punto de fusión de la capa de gelatina, en contacto con agua, lo que indica un endurecimiento sustancial. La composición usada para tratar los revestimientos de gelatina fué la siguiente:

bis-(bisulfito sódico) de beta-metil glutaraldehído	20,0 g
Carbonato sódico (monohidratado)	15,0 g
Sulfato sódico, desecado	50,0 g
Nitrato de 6-nitrobencimidazol	0,3 g
Fenosafranina	0,02 g
Agua hasta	1 litro

Ejemplo 2



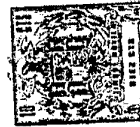
Unos revestimientos de capas de emulsión de gelatina-haluro de plata, que habían sido expuestos, se revelaron en las composiciones reveladoras indicadas, variando los tiempos de tratamiento entre 30 seg y 3 min, usando temperaturas de 21 a 49°C. Se halló que las capas de emulsión de gelatina se endurecieron en grado sustancial, por revelado en las siguientes composiciones.

		<u>gramos por litro</u>			
		<u>nº 1</u>	<u>nº 2</u>	<u>nº 3</u>	<u>nº 4</u>
10	1-fenil-3-pirazolidona	-	1,5	3,0	3,0
	Sulfato de monometil p-aminofenol	5,0	-	-	-
	Hidroquinona	10,0	10,0	20,0	10,0
	Sulfito sódico (desecado)	75,0	75,0	75,0	75,0
	Sulfato sódico (desecado)	-	-	-	50,0
	Metaborato sódico (cristalino)	48,0	48,0	48,0	48,0
	Hidróxido sódico	3,5	3,5	7,5	4,0
	Bromuro potásico	5,0	-	5,0	5,0
	5-metilbenzotriazol	0,3	0,3	0,3	0,3
	bis-(bisulfito sódico) de dialdehido beta-metil glutárico	15,0	15,0	15,0	15,0
15	Agua hasta	1,0 L	1,0 L	1,0 L	1,0 L

Ejemplo 3

Unas capas de emulsión fotográfica de gelatina-haluro de plata, que habían sido expuestas y reveladas, se fijaron en baños de fijación de las composiciones siguientes, después de haber sido tratadas en un baño de detención. Los tiempos de tratamiento variaron entre 30 seg y 5 min, y las temperaturas variaron entre 16 y 49°C. Se halló que en las capas de emulsión fijadas con las soluciones había aumentado sustancialmente su resistencia al efecto del agua caliente sobre ellas. Las composiciones de baño de fijación usadas fueron las siguientes.

		<u>gramos por litro</u>	
		<u>nº 1</u>	<u>nº 2</u>
	Tiosulfato sódico (cristales)	150	300
	Carbonato sódico (desecado)	10	50
	bis-(bisulfito sódico) de dialdehido beta-metil glutárico	5	20
30	Agua hasta	1 L	1 L



Ejemplo 4

Unos revestimientos de emulsión de gelatina, que habían sido expuestos, revelados y fijados, se trataron durante 60 seg a temperaturas variables entre 16 y 49°C, con la siguiente composición:

Sulfato sódico (desechado)	160 g
Carbonato sódico, monohidratado	50 g
bis-(bisulfito sódico) de dialdehído beta-metil glutárico	20 g
Agua hasta	1 litro

Se halló que las capas así tratadas eran satisfactoriamente resistentes a los efectos del agua caliente.

Ejemplo 5

Se prepararon soluciones de gelatina de aproximadamente 5% de concentración. En una se incorporó 0,25% de formaldehído, y en otras tres 0,25% (para comparar), 0,47% y 0,94% de dialdehído beta-metil glutárico, respectivamente, estando basados los tantos por ciento en el peso de la gelatina. Con las soluciones así preparadas se hicieron revestimientos, formando varias muestras, y los revestimientos se envejecieron durante 3 horas, 22,5 horas y 21 días, y se sometieron a ensayo para determinar su punto de fusión y tanto por ciento de hinchamiento. Los valores obtenidos fueron los siguientes:

Endurecedor (% sobre el peso de gelatina)	Punto de fusión. °C.			% de hinchamiento.		
	Edad del revestimiento			Edad del revestimiento		
	3 horas	22,5 horas	21 días	3 horas	22,5 horas	21 días
0,25% de formaldehído	39	96	97	259	336	263
0,25% de dialdehído beta-metil glutárico	37	40	61	554	496	461
0,47% del mismo	71	95	97	442	390	359
0,94% del mismo	95	97	97	420	331	341

Ejemplo 6

Un revestimiento de emulsión fotográfica de gelatina sensi-



ble verde fué endurecido con soluciones acuosas de dialdehido beta-metil glutárico que tenía concentraciones de 1 y 1,5%, respectivamente, a un pH de 5,6. El resultante revestimiento de emulsión tenía un punto de fusión mayor que 97°C, y además el copulador contenido en la capa de emulsión no fué afectado por el endurecedor usado, y la densidad de color, velocidad, etc, no fueron reducidas, en contraste con el efecto de otros agentes endurecedores que han sido mencionados en la técnica anterior.

10

Ejemplo 7

Se preparó una solución que comprendía 7 g de gelatina fotográfica en 100 cc de agua, y se dividió en dos porciones iguales. Se añadió a una 0,5% (basado en el peso de gelatina) de dialdehido maleico. Luego se formaron revestimientos con las dos soluciones por separado, sobre un sub-lecho de placas de vidrio, que luego se acondicionaron durante 4 meses a 25°C, con humedad relativa del 50%. Después se sumergieron las placas en agua a 20°C, y se aumentó gradualmente la temperatura hasta el punto de ebullición. El revestimiento de gelatina de control, que no contenía endurecedor, se separó de la placa, por fusión, a aproximadamente 34°C. El revestimiento de gelatina que contenía el dialdehido maleico permaneció firme y exento de reticulación hasta el punto de ebullición, 100°C.

20

Ejemplo 8

A unas porciones separadas de una emulsión fotográfica de gelatina-bromoyoduro de plata, de velocidad negativa, ópticamente sensibilizada, se añadieron, en partes por cien sobre el peso de la gelatina fotográfica, 2 partes de dialdehido succínico, 0,86 partes de dialdehido maleico, 1,2 partes de dialdehido metoxi succínico. Con las emulsiones se formaron luego revesti-

30



mientos sobre un sub-lecho soporte de acetato de celulosa, y los revestimientos secos fueron expuestos y revelados durante 5 min en revelador DK 50. Cuando se ensayó su endurecimiento, por el método del punto de fusión descrito en el Ejemplo 7, el control, que no contenía endurecedor, fundió a 33°C. Las tres muestras de película que contenían endurecedor resistieron a la fusión, hasta el punto de ebullición, 100°C.

Ejemplo 9

Una emulsión fotográfica de gelatina-clorobromuro de plata, no sensibilizada, de velocidad positiva, se dividió en tres partes; a dos de ellas se añadieron, respectivamente, 2,87% de dialdehído succínico y 1% de dialdehído maleico, basado en el peso de la gelatina fotográfica. Luego se formaron revestimientos con las tres porciones, sobre una base de película, y los revestimientos secos fueron expuestos durante 1/25 seg, a través de un negativo de prisma de peldaños, en un sensitómetro modelo 1B hecho por Eastman Kodak Co., y se revelaron durante 4 min en revelador D19. En el ensayo del punto de fusión descrito en el Ejemplo 8, el revestimiento de control fundió a 42°C. Los dos revestimientos que contenían los dialdehídos endurecedores no mostraron signos de reticulación, y aún estaban firmemente adheridos al soporte a 100°C.

Ejemplo 10

Unas muestras de película de rayos X, no endurecida, se sometieron a un ciclo de tratamiento que incluía 90 seg de baño previo a 27°C, 90 seg de revelado, 30 seg de aclarado ácido, 5 min de fijación y 10 min de lavado con agua. El pre-endurecedor usado tenía la siguiente fórmula:



Sulfato sódico	50 g
Carbonato sódico monohidratado	50 g
Endurecedor, el que se indica en la tabla siguiente	15 g
Agua hasta llegar a	1 litro

El revelador usado tenía la siguiente fórmula general:

5	l-fenil-pirazolidona	1,5 g
	Hidroquinona	10 g
	Sulfito sódico, desecado	65 g
	Metaborato sódico octahidratado	40 g
	Hidróxido sódico	1 g
	Bromuro potásico	5 g
	Etilén diamino tetraacetato tetrasódico	3 g
	Dialdehído endurecedor (véase la tabla siguiente)	15 g
	Agua hasta llegar a	1 litro

10 El aumento de espesor de la capa de emulsión, después de lavar, y la resistencia a la abrasión después de lavar, se registran en la tabla siguiente, para diversos aldehídos usados en el pre-endurecedor y en el revelador de endurecimiento.

Tabla 1

15 Propiedades de endurecimiento de diversos aldehídos, en soluciones de tratamiento fotográfico

Propiedades de endurecimiento del dialdehído	Dialdehído usado	Tiempo de tratamiento a 27°C (seg)	Hinchamiento neto de la película después de lavar (mm)	Resistencia a la abrasión (g), después de lavar
20 Pre-endurecedor	Bisulfito de beta-metil glutaraldehído	90	0,122	93
	Dialdehído malónico	90	0,130	50
	Mesoxidialdehído	90	0,148	15 - 18
	Dialdehído adípico	90	0,160	15 - 18
25 Revelador de endurecimiento	Bisulfito de dialdehído beta-metil glutárico	90	0,122	64
	Malonaldehído	90	0,148	33
	Mesoxidialdehído	90	0,150	15 - 17
	Dialdehído adípico	90	0,148	15 - 17

La resistencia a la abrasión de una película no endurecida es de aproximadamente 15 a 17 g.

Ejemplo 11

30 A unas porciones separadas de una emulsión de haluro de plata-gelatina, de gran velocidad negativa, a pH igual a 6, se añadió



1% en peso sobre la gelatina de dialdehído malónico, 1% de dialdehído beta-metil glutárico, y, para comparar, 1% de dialdehído adípico. Con las muestras separadas se formaron revestimientos sobre sub-lechos de base de película, y se acondicionaron durante 5 18 horas a humedad relativa del 50%. Cuando se ensayó el endurecimiento por el método del punto de fusión, usado en los ejemplos anteriores, la muestra de dialdehído malónico fundió a 52°C, el revestimiento de dialdehído beta-metil glutárico estaba aún firmemente adherido, al punto de ebullición, 100°C, y la muestra de 10 dialdehído adípico fundió a 36°C.

Ejemplo 12

Se preparó una solución de endurecimiento de pre-revelado, que contenía bis-bisulfito sódico de dialdehído glutárico como componente de endurecimiento, según la fórmula siguiente:

15	Pre-endurecedor	
	Sulfato sódico, desecado	50 g
	Carbonato sódico monohidratado	12 g
	Bis-(bisulfito sódico) de dialdehído glutárico	15 g
	5-metil-benzotriazol	0,1 g
	Agua hasta llegar a	1 litro

El pH de esta solución fué igual a 10,4.

20 Se trató película de rayos X, por tratamiento en este pre-endurecedor durante 90 seg a 27°C, seguido por revelado durante 90 seg en un revelador de la siguiente composición:

	1-fenil-3-pirazolidona	0,75 g
	Hidroquinona	15 g
	Sulfito sódico desecado	65 g
	Metaborato sódico. 8H ₂ O	40 g
25	Hidróxido sódico	1,3 g
	Bromuro potásico	5,0 g
	Etilén diamino tetraacetato tetrasódico	1 litro
	Agua hasta llegar a	1 litro

Se reveló una película de control, durante el mismo tiempo, en este revelador, sin el tratamiento de pre-endurecimiento. Luego 30 se aclararon ambas películas durante 15 seg a 27°C, se fijaron



durante 90 seg en un fijador no endurecedor, de tiosulfato sódico amónico, y se lavaron durante 90 seg en agua.

Se midió el aumento neto de espesor de las dos películas, mostrando el control un aumento de 0,122 mm, en comparación con un aumento de 0,079 mm para la película endurecida. Otras muestras de estas dos películas se sometieron también a ensayo de la resistencia a la abrasión, con un punzón de peso conocido. La superficie de la emulsión de control fué rascada con un peso de 15 a 17 g sobre el punzón. La muestra endurecida resistió a la abrasión hasta los 75 g de peso sobre el punzón.

Ejemplo 13

Se preparó un revelador de endurecimiento usando la fórmula reveladora que se muestra en el Ejemplo 12, con adición de 15,0 g de bis-bisulfito sódico de dialdehído glutárico.

Una película de rayos X expuesta se trató en esta solución reveladora, y en un revelador de control que tenía la composición que se muestra en el Ejemplo 12, sin el endurecedor. El tiempo de revelado fué de 90 seg a 27°C, seguido por aclarado, fijación y lavado, como se describe en el Ejemplo 12. Las características fotográficas se muestran en la tabla siguiente.

Efectos fotográficos del bis-(bisulfito sódico) de dialdehído glutárico sobre película de rayos X Blue Brand

	Revelador	Contraste (gamma)	Densidad, base y niebla	Velocidad relativa a una densidad de 0,85 por encima de la base y niebla
25	Control	2,6	0,18	500
	Revelador de endurecimiento	2,3	0,26	500

El efecto del endurecedor sobre el hinchamiento, punto de fusión y resistencia a la abrasión se muestra en la tabla siguiente.



te:

Revelador	Hinchamiento neto, mm	Resistencia a la abrasión, g	Punto de fu- sión, °C
Control (sin endurecedor)	0,122	15 - 17	90
Revelador con endurecedor	0,082	72	176 (a 9,5 kg/cm ²)

5

Los ensayos de hinchamiento y resistencia a la abrasión se efectuaron como se describe en el Ejemplo 12. La determinación del punto de fusión se hizo como se describe en el Ejemplo 7, obteniéndose mediante un autoclave las temperaturas mayores que el punto de ebullición.

10

Ejemplo 14

Una emulsión fotográfica del tipo de imagen interna latente se reveló durante de 1 a 2 min, a 24°C, en un revelador de pH igual a 11,5, de la siguiente composición:

15	Bis-(bisulfito sódico) de dialdehido beta-metil glutárico	20,0 g
	Sulfato de N-metil-p-aminofenol	5,0 g
	Hidroquinona	10,0 g
	Sulfito sódico anhidro	75,0 g
	Bromuro de 3-metil-2-beta-fenetil isoquinolinio	0,4 g
	5-metil benzotriazol	0,2 g
	Hidróxido sódico	9,0 g
	Agua hasta llegar a	1 litro

20 La capa de emulsión fué endurecida satisfactoriamente por este tratamiento, y además se obtuvo una imagen positiva. Se efectuó otro revelado sin el bis-(bisulfito sódico) de dialdehido beta-metil glutárico, en cuyo caso solamente hubo una débil imagen negativa en la capa de emulsión.

25 Las composiciones de los reveladores DK50 y D19 se indican en el Libro de datos "Kodak", vol. 3, FY2, págs. 3 y 5. "Kodak" es marca registrada.



Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Un método de fabricar una capa que incluye gelatina endurecida, el cual comprende incorporar en la gelatina un dialdehido cuyos grupos aldehido están separados por una cadena hidrocarbonada abierta que contiene 2 ó 3 átomos de carbono, la cual cadena no tiene sustituyentes o tiene al menos un sustituyente alcohilo o alcoxi; o un compuesto de adición de bisulfito de metal alcalino, de dicho dialdehido.

2.- Un método de fabricar una capa de gelatina endurecida, el cual comprende incorporar en una composición de materia que comprende una solución acuosa de gelatina, al menos 0,5%, basado en el peso de la gelatina, de un dialdehido especificado en la reivindicación 1, y formar una capa de revestimiento de la composición, sobre un soporte.

3.- Un método según la reivindicación 1 ó 2, donde dicha cadena de átomos de carbono tiene 2 sustituyentes.

4.- Un método según la reivindicación 2, donde el aldehido es dialdehido glutárico, dialdehido beta-metilglutárico, dialdehido maleico, dialdehido succínico, o dialdehido metoxisuccínico.

5.- Un método según la reivindicación 4, donde la composición contiene de 5 a 7% en peso de gelatina, y de 0,47 a 0,94% en peso de dialdehido beta-metilglutárico, o aproximadamente 0,5% en peso de dialdehido maleico, estando basados dichos tantos



por ciento en el peso de la gelatina.

6.- Un método según la reivindicación 4, donde la composición es una emulsión fotográfica de gelatina-haluro de plata.

7.- Un método según la reivindicación 6, donde se incorporan en la emulsión fotográfica, por cada 100 partes de gelatina, de 2 a 2,8 partes de dialdehído succínico, de 0,86 a 1 parte de dialdehído maleico, aproximadamente 1,2 partes de dialdehído metoxisuccínico, aproximadamente 1 parte de dialdehído beta-metilglutárico.

8.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, donde se incorpora en la composición no más de 3% en peso del dialdehído, basado en el peso de la gelatina.

9.- Método para revelar y endurecer una capa de emulsión fotográfica de gelatina-haluro de plata, expuesta, que comprende de tratar la capa con una solución reveladora fotográfica que contiene un dialdehído especificado en las reivindicaciones 1, 3 ó 4 ó un compuesto de adición de bisulfito del mismo, o con una solución reveladora fotográfica que contiene de 15 a 20 g/litro del compuesto de adición de di-bisulfito sódico del dialdehído beta-metilglutárico, o dialdehído glutárico, o con una solución reveladora fotográfica que contiene, además, un agente revelador amínico.

10.- Método para endurecer una capa que contiene gelatina, que comprende tratar la capa con una solución de endurecimiento de gelatina que contiene un dialdehído especificado en las reivindicaciones 1, 3 ó 4 ó un compuesto de adición de bisulfito del mismo, o con una solución de endurecimiento de gelatina que contiene de 10 a 20 g/litro del compuesto de adición de di-bisulfito sódico del dialdehído beta-metilglutárico.

11.- Método según la reivindicación 10, en el que la capa



que contiene gelatina es una emulsión de gelatina-haluro de plata.

12.- Método según la reivindicación 10, en el que la capa que contiene gelatina es una capa de emulsión de gelatina-haluro de plata, expuesta, revelada y fijada.

13.- Método para fijar y endurecer una capa de emulsión fotográfica de gelatina-haluro de plata, revelada, que comprende tratar la capa con una solución fijadora que contiene un dialdehído especificado en las reivindicaciones 1, 3 ó 4 ó un compuesto de adición de bisulfito del mismo, o con una solución fijadora fotográfica que contiene de 5 a 20 g/litro del compuesto de adición de di-bisulfito sódico del dialdehído betametilglutárico.

14.- Método para pre-endurecer una emulsión fotográfica de gelatina-haluro de plata, expuesta, que comprende tratar dicha emulsión con una solución de endurecimiento de gelatina que contiene un dialdehído especificado en las reivindicaciones 1, 3 ó 4 ó un compuesto de adición de bisulfito del mismo, o con una solución de endurecimiento de gelatina que contiene aproximadamente 15 g del compuesto de adición de di-bisulfito sódico del dialdehído beta-metilglutárico o dialdehído glutárico.

15.- Método para endurecer una composición de gelatina según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26, donde el tratamiento se continúa durante un período de 30 seg a 5 min, a temperatura de 16 a 49°C.

16.- Un método de fabricar una capa que incluye gelatina endurecida.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y ocho hojas escritas a máquina

por una sola cara.

- 9 AGO. 1961

9



Madrid,

P.A.

Madrid, 9 de Agosto
[Handwritten signature]