

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 303 789 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **08.01.92**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 1/30**

(21) Anmeldenummer: **88109572.3**

(22) Anmeldetag: **15.06.88**

(54) **Verfahren zur Härtung gelatinehaltiger fotografischer Schichten oder Hilfsschichten.**

(30) Priorität: **17.08.87 DE 3727293**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.02.89 Patentblatt 89/08

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
08.01.92 Patentblatt 92/02

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
GB-A- 860 323
SU-A- 176 182

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 97, Nr. 10,
September 1982, Seite 689, Zusammenfas-
sung Nr. 82608u, Columbus, Ohio, US; V.L.
ZELIKMAN et al.: "Comparison of the effect
of some mixtures of hardening agents on
physicochemical parameters of photogra-
phic emulsions", & DEPOSITED DOC. 1980,
SPSTL 1028 KHP-D80, 12 PP

CHEMISCHES ZENTRALBLATT, Nr. 32 (139),
1968, Seite 328, Zusammenfassung Nr. 3119,
Berlin, DE; S.M. LEVI et al.: "Gerbung von
emulsionsschichten"

(73) Patentinhaber: **Felix Schoeller jr. Foto- und
Spezialpapiere GmbH & Co. KG**
Burg Gretesch
W-4500 Osnabrück(DE)

(72) Erfinder: **Jerenz, Hans**
Gerhard-Schoeller-Strasse 3
W-4500 Osnabrück(DE)

(74) Vertreter: **Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem. Pa-
tentanwalt**
Bergiusstrasse 2b
W-3000 Hannover 51(DE)

EP 0 303 789 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Härtung von fotografischen Gelatineschichten sowie ein Härtungsmittel für Gelatineschichten.

- Bei den meisten fotografischen Materialien wird Gelatine zum Aufbau der Silberhalogenidemulsionen, der Schutzschichten und der Rückschichten verwendet. Gelatineschichten quellen jedoch mit Wasser und haben im gequollenen Zustand eine geringe mechanische Festigkeit. Deshalb werden sie üblicherweise durch geeignete Härtungsmittel gehärtet. Diese Härtungsmittel vernetzen die Gelatinemoleküle miteinander und bewirken dadurch eine Verminderung der Wasseraufnahme bzw. Quelfähigkeit der Schicht, eine Erhöhung des Abschmelzpunktes und eine Verbesserung der mechanischen Festigkeit der Gelatineschicht. Gehärtete Gelatineschichten sind vor allem resistent gegenüber den fotografischen Behandlungsbädern.

- Zu den bekannten Härtungsmitteln für Gelatine gehören Chrom (III)-Salze, Aldehyde, Dialdehydpolysaccharide, polyfunktionelle Epoxide, Aziridine, polyfunktionelle Vinylverbindungen, Triacrylformal, substituierte Dichlor-s-Triazine und andere in Kap. 2 des Buches "The Theory of the Photographic Process" von T. H. James (London, 1977) beschriebene Substanzen.

- Die Härtungsmittel werden entweder den gelatinehaltigen Lösungen vor der Verarbeitung zugesetzt oder sie werden als gesonderte Lösung auf die bereits auf einem Träger befindliche Gelatineschicht gebracht. Im zweiten Fall diffundieren die Härtungsmittel in die Gelatineschicht, wo sie mit den Peptidketten in Reaktion treten. Beide Verfahren können auch in der Weise miteinander kombiniert werden, daß ein Teil des Härtungsmittels der Gelatinelösung zugesetzt und ein anderer Teil nachträglich auf die Schicht gebracht wird.

- Alle als Härtungsmittel gebräuchlichen Substanzen haben ein bevorzugtes Verwendungsgebiet und sind für andere Anwendungen nicht optimal. D.h. alle genannten Härtungsmittel sind mit einem oder mehreren Nachteilen behaftet. Aliphatische Aldehyde und Diketone eignen sich nicht für farbfotografische Schichten, weil sie mit üblichen Farbkupplern oder anderen Emulsionszusätzen in Reaktion treten können. Polyeptide, Triazine und Polysaccharide eignen sich zwar gut für farbfotografische Schichten, reagieren aber sehr langsam und sind deshalb nicht für solche Gelatineschichten geeignet, die kurz nach Trocknung der Schicht bereits mechanisch beansprucht werden sollen, beispielsweise in einem weiteren Beschichtungsvorgang. Andere Härtungsmittel, z.B. Chromsalze sind so reaktionsfähig, daß eine damit versetzte Gelatinelösung bereits während der Verarbeitung einen Viskositätsanstieg zeigt, wodurch die Verarbeitung erschwert wird und unter Umständen auch zeitlich befristet ist. Wieder andere Härtungsmittel sind nicht ausreichend diffusionsfest und verändern den Härtungszustand benachbarter Schichten während der Lagerung oder sie sind aus gesundheitlichen Rücksichten nicht frei einsetzbar wie beispielsweise Divinylsulfon.

- Jedes bisher bekannte Härtungsmittel hat also den einen oder anderen Nachteil und besitzt nicht die breite Anwendungsmöglichkeit, wie sie vor allem bei Gelatinehilfsschichten erwünscht ist, die vor der Emulsionierung auf einem Träger angebracht werden und später mit den eigentlichen fotografischen Schichten in Kontakt sind. Hauptnachteil ist jedoch, daß die Reaktion der meisten Härtungsmittel mit Gelatine zu langsam erfolgt und vielfach erst nach Tagen oder Wochen der Zwischenlagerung eine weitere Verarbeitung des beschichteten Materials möglich ist.

- Chemical Abstract Nr. 82 608 u sowie SU-A-176 182 offenbaren den Einsatz von Gemischen aus einem substituierten 1,3,5-Triazin, Formaldehyd und Chromacetat zur Härtung gelatinehaltiger Schichten.

- Aufgabe der Erfindung ist es demnach, ein Verfahren zur Härtung von Gelatineschichten sowie ein Härtungsmittel anzugeben, das die beschriebenen Nachteile nicht hat. Insbesondere ist es eine Aufgabe der Erfindung, ein für farbfotografische Materialien geeignetes Härtungsmittel für Gelatineschichten zu finden, das Gelatineschichten schnell härtet, so daß bereits einige Stunden nach Trocknung der Schicht eine Weiterverarbeitung, z.B. in Form einer weiteren Beschichtung oder einer Entwicklung und Fixierung, möglich ist. Dabei darf während der Verarbeitung der härterhaltigen Gelatinelösung keine unerwünschte Erhöhung der Viskosität der Lösung eintreten.

- Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das zur Härtung der gelatinehaltigen Lösung zuzugebende Härtungsmittelgemisch aus einem substituierten 1,3,5-Triazin und Formaldehyd besteht und wenigstens eine Stunde vor Zugabe zu der zu härtenden gelatinehaltigen Lösung hergestellt wird.

Vorzugsweise werden das substituierte Triazin und der Formaldehyd der Lösung im Verhältnis 1:0,1 bis 1:0,7 gemischt.

- Die mit der Härtungsmittelkombination vermischte Gelatinelösung wird anschließend in üblicher Weise und ohne weitere Verzögerung verarbeitet. Dabei können alle gebräuchlichen Auftragungs- und Dosiervverfahren angewendet werden wie Kaskadengießer, Schlitzgießer, Walzantragsverfahren, Gravure-Verfahren oder auch Nipp- und Tauchverfahren, gegebenenfalls mit anschließender Luftbürstenealisierung.

Mit besonderem Vorteil wird die erfindungsgemäße Härtungsmittelkombination in Gelatine enthaltenden

Hilfsschichten verwendet, die beispielsweise als Haftsichten, Antikrümmschichten, Schutzschichten oder antistatische Schichten bekannt sind, weil diese nach Trocknung und einem kurzen Wärmestoß bereits soweit gehärtet sind, daß eine weitere Beschichtung möglich ist.

Die erfindungsgemäße Härtungsmittelkombination kann jedoch auch in allen fotografischen Emulsionen eingesetzt werden. Sie kann weiterhin gemeinsam mit anderen bekannten Härtungsmitteln verwendet werden, sofern diese nicht aus allgemeinen oder fotografischen Gründen unerwünscht sind. Geeignete zusätzliche Härtungsmittel können Chromsalze, Dialdehydverbindungen, Aziridinverbindungen oder auch Vinylsulfonderivate sein. Die zu härtende Gelatineschicht kann außerdem die üblichen Zusatzmittel enthalten, beispielsweise Netzmittel, Weichmacher, antistatische Stoffe, Mattierungsmittel, Farbstoffe u.a..

Gemäß der Erfindung wird zur Herstellung der Härtungsmittelkombination eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung des Triazin-Derivates (TAF) mit Formaldehydlösung in der Weise gemischt, daß das Verhältnis von TAF : Formaldehyd 1 : 0,1 bis 1 : 0,7 beträgt. Diese Mischlösung wird nach einer Standzeit von wenigstens 1 Stunde, in der möglicherweise eine nicht näher untersuchte Reaktion stattfindet, der gelatinehaltigen Lösung in einer Menge zugesetzt, die einem Zusatz von 0,5 bis 4 Gew.-% TAF + Formaldehyd, bezogen auf Gelatine, entspricht. Eine Standzeit von mehr als einer Stunde bei Raumtemperatur ist notwendig. Eine beliebige Überschreitung dieser Zeit bis zu mehreren Tagen oder Wochen ist möglich, eine Unterschreitung führt jedoch zu einer Verschlechterung der Härtungswirkung auf Gelatine.

Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als die mit der erfindungsgemäßen Kombination erreichte Härtungswirkung den Effekt der Einzelkomponenten deutlich übersteigt. Darüber hinaus zeigt sich, daß der in Coloremulsionen an sich schädliche Formaldehyd in der erfindungsgemäßen Zubereitung keine schädlichen Wirkungen entfaltet. Vorteilhaft ist ferner, daß die beschriebene Kombination im gesamten pH-Bereich unter pH = 7 einsetzbar und wirksam ist.

Die Erfindung wird in den nachstehenden Beispielen näher beschrieben.

25 Beispiel 1

Schichtträgerproben (1a bis 1h) aus beidseitig mit Polyethylen überzogenem Papier wurden nach Corona-Vorbehandlung der Rückseite auf der vorbehandelten Rückseite mit jeweils einer Gelatine-Antikrümmschicht überzogen. Zu dem Zweck wurden wässrige auf pH = 6 eingestellte Gelatinelösungen mit einem Gelatinegehalt von 7 Gew.-% hergestellt, mit 0,5 Gew.-% Saponin und jeweils den in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Härtungsmittel H 1 bis H 3 versetzt. Die Härtungsmittel H 1 bis H 3 sind Härtungsmittel-Kombinationen gemäß der Erfindung:

- H 1 = 1,3,5-Triacryloyl-Hexahydro-s-Triazin (TAF) mit Formaldehyd im Verhältnis 1 : 0,2;
- H 2 = 1,3,5-Triacryloyl-Hexahydro-s-Triazin (TAF) mit Formaldehyd im Verhältnis 1 : 0,4;
- 35 H 3 = 1,3,5-Triacryloyl-Hexahydro-s-Triazin (TAF) mit Formaldehyd im Verhältnis 1 : 0,6.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Härtungsmittelkombinationen erfolgte in der Weise, daß jeweils zu einer 2%igen Lösung des TAF in Wasser soviel 10%ige Formaldehydlösung gegeben wurde wie dem angegebenen Verhältnis für H 1, H 2 bzw. H 3 entspricht. Anschließend wurde die Mischung zwei Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt und danach jeweils die in Tabelle 1 angegebene Menge den Gelatinelösungen zugesetzt.

Die mit Härtungsmittel versetzten Gelatinelösungen wurden in bekannter Weise in solcher Menge auf die vorbehandelten Schichtträgerproben gegossen, daß nach üblicher Erstarrung mit anschließender Trocknung eine Antikrümmschicht mit der flächenbezogenen Masse von 5 g/m² resultierte. Die Antikrümmschicht wurde hinsichtlich des Abschmelzpunktes und der fotochemischen Eigenschaften geprüft. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel V 1

Schichtträgerproben (V 1i bis V 1p) aus beidseitig mit Polyethylen überzogenem Papier wurden wie in Beispiel 1 auf der vorbehandelten Rückseite mit Gelatineschichten überzogen. Abweichend von Beispiel 1 wurden die Härtungsmittel H 4 bis H 9 in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen eingesetzt und die resultierenden Schichten den gleichen Prüfungen wie die Schichten gemäß Beispiel 1 unterzogen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 enthalten.

Die Härtungsmittel in V 1i bis V 1p sind:

- 55 H 4 = 1,3,5-Triacryloyl-Hexahydro-s-Triazin (TAF) ,
- H 5 = Formaldehyd,
- H 6 = TAF und Formaldehyd (1 : 0,2),
- H 7 = TAF und Formaldehyd (1 : 0,4),

H 8 = TAF und Formaldehyd (1 : 0,6),

H 9 = Chromalaun.

Im Falle von H 6 bis H 8 wurden die Einzelkomponenten TAF und Formaldehyd nacheinander der Gelatinelösung zugesetzt.

Tabelle 1

Härtungsmittelzusatz und Prüfergebnisse an Gelatineschichten
gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel V 1

Probe Nr.	Härtungs- mittel	Zusatzmenge an Härtings- mittel (Gew.-% bezog- auf Gelatine)	Abschmelzpunkt der Schicht (°C) in Wasser		Bemerkungen
			frisch	n. 24 Std. bei 50°C in 40% RF n. 8 Tagen natürlicher Lagerung	
1a	H 1	0,6	50	95	-
1b	H 1	1,2	58	>99	-
1c	H 1	1,8	68	>99	-
1d	H 2	0,6	54	95	-
1e	H 2	1,2	62	>99	-
1f	H 2	1,8	69	>99	-
1g	H 3	1,0	60	>99	-
1h	H 3	1,8	68	>99	-
V1i	H 4	1,8	35	90	} Schleier mit Colorschichten
V1k	H 5	1,2	54	76	
V1l	H 5	1,8	60	88	
V1m	H 6	1,8	44	90	} 1. Schleier
V1n	H 7	1,8	45	89	
V1o	H 8	1,8	45	90	
V1p	H 9	1,8	63	82	st. Viskositäts- anst. u. Ablage- rungen a.d. Gieß- vorrichtung

Beispiel 2

Eine übliche s/w-fotografische Emulsion mit einem Gelatinegehalt von 5 Gew.-%, wie sie z.B. in Beispiel 1 der DE-Patentschrift 1 140 813 beschrieben ist, wird mit Härterlösung entsprechend Tabelle 2 versetzt und im Tauchverfahren auf einen beidseitig mit Polyethylen überzogenen Papierträger gegossen, die Schicht dann in bekannter Weise gekühlt und getrocknet.

Zur Herstellung der Härterlösung wurde 2 Gew.-%ige TAF-Lösung mit unterschiedlichen Mengen an Formaldehydlösungen (10 Gew.-%ig) versetzt, die Mischung drei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und nach dieser Zeit in der in Tabelle 2 angegebenen Menge der Emulsion zugesetzt.

Als Vergleichsproben innerhalb von Beispiel 2 dienen die Proben 2 k und 2 l, in denen als Härtungsmittel nur TAF bzw. nur Formaldehyd eingesetzt wurde (siehe Tabelle 2).

Beispiel 3

Die Versuche aus Beispiel 2 wurden wiederholt mit dem Unterschied, daß den Emulsionsproben zusätzlich 4 ml einer 2%igen wässrigen Harnstofflösung zugesetzt wurden.

Dieser geringe Harnstoffzusatz beschleunigt die Härtung in dem Ausmaß, daß alle Proben 3 a bis 3 i bereits nach 8 Tagen Lagerung kochfest gehärtet waren (d.h., der Abschmelzpunkt lag jeweils über 99 °C). Dieser Zusatz von Harnstoff zum erfindungsgemäßen Harnstoffsystem ist nur bei s/w-Emulsionen von Bedeutung, weil die eingesetzte Harnstoffmenge bei Colorschichten Schleier ergibt.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 2

Härtung einer SW-Emulsion mit TAF/Formaldehyd-Kombinationen
gemäß Beispiel 2 sowie Vergleiche

Probe Nr.	Härtungsmittelansatz [ml Formalin (10%ig) je 100 ml TAF (2%ig)]	Zusatzmenge (ml) je 1 l Emulsion	Abschmelzpunkt (°C) frisch n. 8 Tagen Lagerung	HCHO-Schleier HCHO-Schleier in Kontakt m. Colorschicht (1)
2 a	3	20	47	nein
2 b	5	20	49	nein
2 c	10	20	48	nein
2 d	3	30	52	nein
2 e	5	30	51	nein
2 f	10	30	51	nein
2 g	3	40	58	nein
2 h	5	40	57	nein
2 i	10	40	57	nein
2 k (Vergl.)	0	40	33	nein
2 l (Vergl.)	nur Formalin (10%ig)	15	55	ja

(1) Handelsübliches Colorpapier wurde in Kontakt mit der frisch getrockneten Emulsionsschicht 5 Tage bei 50°C inkubiert, dann zusammen mit einer gleich behandelten Blindprobe entwickelt und fixiert und der Schleier gegen den Schleier der Blindprobe ausgewertet.

Beispiel 4

Schichtträgerproben wie in Beispiel 1 wurden auf der vorbehandelten Rückseite mit Gelatineschichten überzogen. Abweichend von Beispiel 1 wurden für die Härtungsmittelkombination die nachstehenden Triazine verwendet:

- 4a - Na-Salz des 2-Hydroxi-4,6-dichlor-s-triazin
- 4b - 2-Hydroxi-4,6-diacryloyl-s-triazin
- 4c - Acryloyloxiethylaminodichlor-s-triazin
- 4d - 5-Acetyl-1,3-diacryloylhexahydro-s-triazin
- 5 4f - 1,3,5-tris(β -vinylsulfonyl)propionyl-hexahydro-s-triazin

Jeweils in eine 2 Gew.-%ige Lösung eines dieser Triazine wurde Formaldehydlösung gemischt im Verhältnis 0,5 Gewichtsteile Formaldehyd auf 1 Gewichtsteil eines Triazins. Diese Mischung wurde 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschließend wurde von dieser Mischung eine solche Menge zur Gelatinelösung der jeweiligen Proben gegeben, daß die Zusatzmenge in jedem Fall 2 Gew.-%

10 Härtungsmittel bezogen auf Gelatine betrug.

Die Gelatinelösungen wurden mittels Walzenanspülung auf die vorbehandelte Rückseite gebracht, mittels Luftbürste egalisiert und dosiert, so daß nach Trocknung der Schicht ein Überzug mit einem Flächengewicht von etwa 5g/m² resultierte. Die Trocknung erfolgte im Warmluftkanal bei von 30 °C bis 80 °C ansteigenden Lufttemperaturen.

15 Prüfung der Abschmelzpunkte der Schicht nach 8 Tagen natürlicher Lagerung ergab die Werte:

- 4a : 80 °C
- 4b : 85 °C
- 4c : 83 °C
- 4d : 83 °C
- 20 4f : 90 °C

Die Beispiele 1 bis 4 zeigen, daß bei Härtung von Gelatine enthaltenden Schichten mit Vorteil eine vorgefertigte Mischung aus einem Triazin mit Formaldehyd als Härtungsmittel verwendet werden kann. In allen Versuchen mit solchen vorgefertigten Mischungen wurden bei Frischprüfung Abschmelzpunkte erhalten, die oberhalb 45 °C liegen. Mindestens 45 °C sind erforderlich, um eine schnelle weitere Verarbeitung

25 zu ermöglichen. Bereits nach zwei Wochen natürlicher Lagerung waren alle Schichten kochfest, ein Ergebnis, das bei Einzelzugabe von entsprechenden Mengen Triazin und Formaldehyd nicht erhalten werden konnte.

Von besonderem Vorteil ist, daß erfindungsgemäße Härtungsmittelmischungen eine große Anwendungsbreite haben und sowohl für s/w-Materialien als auch für die Verwendung in Colormaterialien geeignet sind.

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Härtung gelatinehaltiger fotografischer Schichten oder Hilfsschichten mit einem organischen Härtungsmittelgemisch, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zur Härtung der gelatinehaltigen
- 35 Lösung zuzugebende Härtungsmittelgemisch aus einem substituierten 1,3,5-Triazin und Formaldehyd besteht und wenigstens eine Stunde vor Zugabe zu der zu härtenden gelatinehaltigen Lösung hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das substituierte Triazin und der
- 40 Formaldehyd in der Lösung im Verhältnis 1:0,1 bis 1:0,7 gemischt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der gelatinehaltigen Lösung 0,5 bis 4 Gew.-% bezogen auf die Gelatine an Härtungsmittel zugesetzt wird.
- 45 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der gelatinehaltigen Lösung zusätzlich ein Härtungsbeschleuniger zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Härtungsbeschleuniger Harnstoff ist.
- 50 6. Vorgefertigtes Härtungsmittelgemisch zum Härten gelatinehaltiger fotografischer Schichten und Hilfsschichten, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Härtungsmittelgemisch aus einem substituierten 1,3,5-Triazin und Formaldehyd besteht.
7. Vorgefertigtes Härtungsmittelgemisch nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis
- 55 von Triazin zu Formaldehyd 1:0,1 bis 1:0,7 ist.

Claims

1. A process for hardening gelatine-containing photographic layers or auxiliary layers by means of a mixture of organic hardeners, **characterised in that** the mixture of hardeners to be added to the gelatine-containing solution for hardening it consists of a substituted 1,3,5-triazine and formaldehyde and is produced at least one hour before addition to the gelatine-containing solution to be hardened.
2. A process according to claim 1, characterised in that the substituted triazine and the formaldehyde are mixed in solution in a ratio of 1:0.1 to 1:0.7.
3. A process according to claims 1 and 2, characterised in that 0.5 to 4 wt.% hardener, relative to the gelatine, is added to the gelatine-containing solution.
4. A process according to claims 1 to 3, characterised in that a hardening accelerator is additionally added to the gelatine-containing solution.
5. A process according to claim 4, characterised in that the hardening accelerator is urea.
6. A pre-prepared hardener mixture for hardening gelatine-containing photographic layers or auxiliary layers, characterised in that the hardener mixture consists of a substituted 1,3,5-triazine and formaldehyde.
7. A pre-prepared hardener mixture according to claim 6, characterised in that the ratio of triazine to formaldehyde is 1:0.1 to 1:0.7.

Revendications

1. Procédé de durcissement de couches photographiques et auxiliaires contenant de la gélatine avec un mélange d'agents de durcissement organiques, caractérisé en ce que le mélange d'agents de durcissement ajouté pour provoquer le durcissement de la solution contenant de la gélatine est constitué d'une 1,3,5-triazine substituée et de formaldéhyde et est préparé au moins une heure avant l'addition à la solution contenant de la gélatine à durcir.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la triazine substituée et le formaldéhyde dans la solution sont mélangés dans le rapport 1:0,1 à 1:0,7.
3. Procédé selon la revendication 1 et 2, caractérisé en ce que la solution contenant de la gélatine reçoit une addition de 0,5 à 4% en poids d'agent de durcissement rapportés à la gélatine.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution contenant de la gélatine reçoit en outre un accélérateur de durcissement.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'accélérateur de durcissement est de l'urée.
6. Mélange d'agents de durcissement préparé d'avance pour durcir les couches photographiques et les couches auxiliaires contenant de la gélatine, caractérisé en ce que le mélange d'agents de durcissement est constitué d'une 1,3,5-triazine substituée et de formaldéhyde.
7. Mélange d'agents de durcissement préparé d'avance selon la revendication 6, caractérisé en ce que le rapport de la triazine au formaldéhyde est compris entre 1:0,1 et 1:1,07.