

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 80 16680**

---

⑤④ Produit photothermographique formateur d'image de colorant par développement physique à sec.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). G 03 C 1/02; B 41 M 5/14.

⑫② Date de dépôt..... 29 juillet 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 30 juillet 1979, n° 61 586.*

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 13-2-1981.

---

⑦① Déposant : Société dite : EASTMAN KODAK COMPANY, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Carl Frederick Kohrt et Daniel Edward Allgeier.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Pierrette Mauge. Département des brevets et licences Kodak-Pathé,  
30, rue des Vignerons, 94300 Vincennes.

La présente invention est relative à un produit photothermographique formateur d'image de colorant par développement physique à sec.

Il est bien connu que l'on peut former une image argentique dans un produit photographique développable par la chaleur, également appelé  
5 produit photothermographique. Ces produits, après exposition suivant une image, sont chauffés à des températures moyennement élevées pour former une image développée, en l'absence de solution de traitement. Le développement par la chaleur fournit une image argentique.

Le procédé qui permet d'obtenir une image développée dans un produit  
10 photographique développable par la chaleur est également connu sous l'appellation de procédé photographique avec développement thermique à sec, c'est-à-dire que ce produit permet d'obtenir une image qui est sèche au toucher.

L'expression "développement physique à sec" se rapporte au développement d'une image latente, formée par exposition à la lumière, qui est ensuite  
15 développée par développement physique sans utiliser de solution de traitement. Cette expression est définie dans "The Theory of the Photographic Process" T.H. James, 4ème Edition, 1977, pages 373-374, MacMillan Publishing Company Inc., New York, et Research Disclosure, Volume 170, Juin 1978, N° 17029.

On a déjà décrit de nombreux développeurs utiles dans les produits  
20 photothermographiques. La plupart des développeurs des halogénures d'argent ne peuvent pas, sous leur forme oxydée, réagir sur les coupleurs formateurs de colorant pour former une image de colorant dans les produits photothermographiques. La plupart des composés hétérocycliques, dont on pourrait espérer  
25 une utilisation pratique dans les produits photothermographiques aux halogénures d'argent, ne sont pas, en fait, utiles, sous leur forme oxydée, pour produire des images de colorants. Une classe de développeurs hétérocycliques utiles dans les produits photothermographiques comprennent certaines cétones et hydrazones d'aldéhyde, composés tels que décrits au  
30 brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 615 533. Les hydrazones ont été aussi décrites dans des solutions de traitement, par exemple, au brevet canadien 574 445.

Cependant, on a rencontré des difficultés en essayant d'utiliser des hydrazones pour former des images de colorant dans des produits photothermo-  
35 graphiques. Par exemple, l'hydrazone qui est préparée par réaction du 4-diméthylaminobenzaldéhyde et de la quinol-2yl-hydrazine, ne permet pas d'obtenir une image de colorant lorsqu'on la fait réagir, sous sa forme oxydée, sur un composé qui est un coupleur de colorant connu, par exemple un coupleur naphtholique. Ce résultat est démontré dans l'exemple 14 ci-après,

qui est un exemple comparatif.

Il serait donc intéressant de mettre au point un produit photothermographique, formateur d'image de colorant par développement physique à sec, qui comprendrait un agent réducteur hétérocyclique qui, sous sa forme oxydée, réagirait sur un coupleur pour former une image de colorant. Il serait souhaitable d'incorporer un tel agent réducteur hétérocyclique dans un produit photothermographique, sans utiliser d'autres adjuvants qui pourraient être nécessaires pour assurer la réaction de couplage, adjuvants tels que des amines aliphatiques ou d'autres agents libérant des composés basiques.

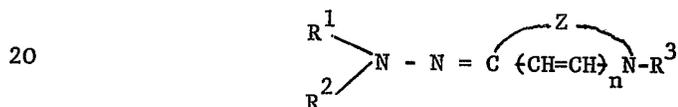
Le produit photothermographique suivant l'invention, formateur d'image de colorant par développement physique à sec, cette image de colorant étant formée après exposition et traitement par la chaleur, comprend un support sur lequel sont appliqués, dans un liant, (a) des halogénures d'argent photosensibles, en association réactive avec (b) au moins un coupleur formateur de colorant, et (c) une association formatrice d'image par oxydo-réduction comprenant (i) un agent oxydant de la classe des sels d'argent organiques et (ii) un agent réducteur hétérocyclique qui, sous sa forme oxydée, réagit sur le coupleur pour former un colorant, l'agent réducteur étant une hydrazone qui contient un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons.

L'image de colorant formée dans le produit photothermographique suivant l'invention, qui peut être une image de colorant azoïque, peut être utilisée, par exemple, comme masque incorporé, comme image de colorant renforçant une image argentique ou bien comme image de colorant primaire.

Suivant un mode particulier de réalisation, le produit photothermographique suivant l'invention, formateur d'image de colorant par développement physique à sec, peut être un produit photographique formateur d'image de colorant par transfert. Dans ce cas, il comprend un support sur lequel sont appliquées, successivement, (I) au moins une couche qui comprend, dans un liant, (a) des halogénures d'argent photosensibles en association réactive avec (b) au moins un coupleur formateur de colorant, (c) une association formatrice d'image par oxydo-réduction comprenant (i) un agent oxydant de la classe des sels d'argent organiques et (ii) un agent réducteur hétérocyclique qui, sous sa forme oxydée, réagit sur le coupleur pour former un colorant, cet agent réducteur étant une hydrazone contenant un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, et (II) au moins une couche réceptrice d'image de colorant. Après exposition suivant une image de ce produit photothermographique et traitement par la chaleur, on obtient une image de colorant qui est transférée sur la couche réceptrice d'image qui peut être une couche de mordant pour le colorant.

On peut utiliser de nombreux réducteurs de la classe des hydrazones contenant un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons dans les produits photothermographiques suivant l'invention, formateurs d'image de colorant par développement physique à sec. Les hydrazones, dont la forme oxydée ne réagit pas sur un coupleur formateur de colorant pour former un colorant, ne sont pas utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention. Le choix du meilleur développeur des halogénures d'argent de la classe des hydrazones, utile dans le produit photothermographique suivant l'invention, dépendra de plusieurs paramètres, en particulier, du choix des halogénures d'argent photosensibles, du coupleur formateur de colorant, de la formulation de la couche formatrice d'image, des conditions de traitement, de la qualité de l'image souhaitée, etc. On peut aussi utiliser des associations de développeurs de la classe des hydrazones contenant un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons.

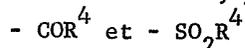
Des développeurs des halogénures d'argent de la classe des hydrazones contenant un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention, sont les composés qui correspondent à la formule suivante :



où n égale 0 ou 1,

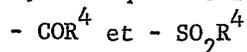
$R^1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical acyle contenant, par exemple, 1 à 20 atomes de carbone, avantageusement 1 à 10 atomes de carbone, y compris les radicaux acétyle, butyryle et benzoyle,

$R^2$  représente un atome d'hydrogène ou un substituant qui peut être scindé au cours du couplage, substituant tel qu'un radical acyle ou sulfonyle contenant 1 à 20 atomes de carbone, y compris par exemple les radicaux :



$R^3$  représente un radical alkyle tel qu'un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle, décyle, dodécyle et octadécyle, un radical alcényle contenant 2 à 20 atomes de carbone, tel que éthényle, propényle, butényle, hexényle, un radical alcynyle contenant 2 à 20 atomes de carbone tels que éthyne et propyne, un radical cycloalkyle tel qu'un radical cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbone, par exemple cyclopentyle et cyclohexyle, un radical aryle, tel qu'un radical aryle de 6 à 12 atomes de carbone, par exemple phényle, tolyle et xylyle, un radical hétérocyclique, avantageusement un radical hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons, tel que le radical imidazolyle, thiazolyle,

tétrazolyle et morpholinyle ou un radical acyle et sulfonyle contenant 1 à 20 atomes de carbone, tels que les radicaux



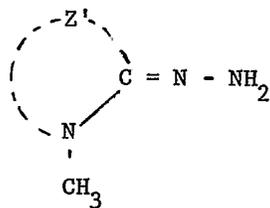
$\text{R}^4$  représente un radical hydroxyle, amino, alkyle tel qu'un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone ou un radical aryle tel qu'un radical aryle de 6 à 12 atomes de carbone,

Z représente les atomes non métalliques nécessaires pour compléter un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, y compris les hétérocycles condensés à 5 ou 6 chaînons dans l'hétérocycle, tels que thiazole, oxazole, sélénazole, benzosélénazole, naphtosélénazole, benzothiazole et quinoléine. Les atomes non métalliques pour compléter un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons comprennent avantagement les atomes de carbone, de soufre, d'oxygène et d'azote.

L'agent réducteur de la classe des hydrazones, tel que décrit ci-dessus, est présent dans le produit photothermographique suivant l'invention soit, sous forme d'un composé basique libre, soit sous forme d'un sel tel qu'un chlorhydrate, un paratoluènesulfonate, un phénylsulfonate ou méthylsulfonate. Le choix optimal de l'agent réducteur de la classe des hydrazones dépendra de plusieurs facteurs, en particulier, du choix du coupleur et des conditions de traitement. Les formules des agents réducteurs de la classe des hydrazones, même si elles se présentent sous la forme de composés basiques libres, comprennent également les formes salines de ces bases.

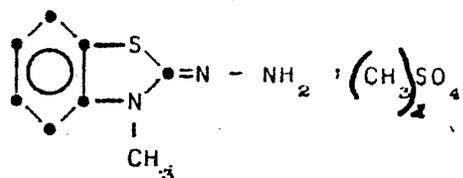
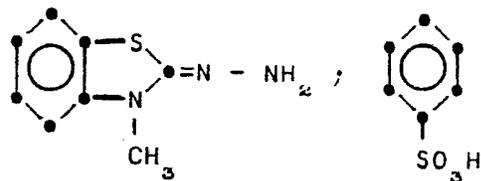
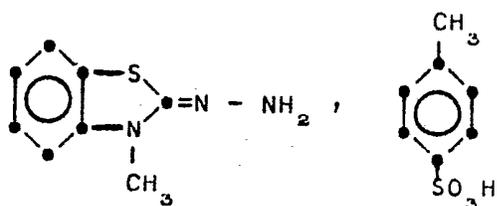
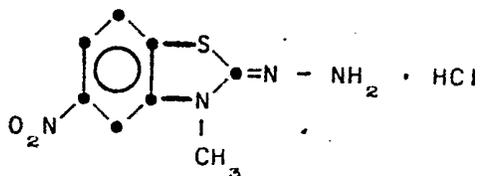
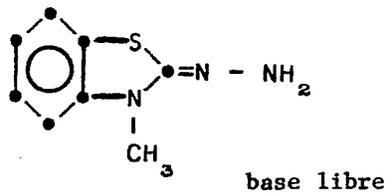
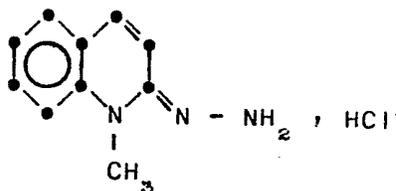
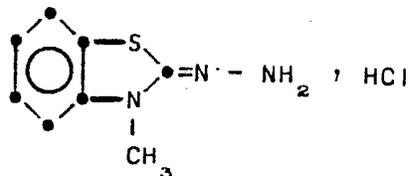
Les expressions "alkyle", "aryle", "noyau carbocyclique" et "noyau hétérocyclique" comprennent également les dérivés substitués de ces groupements, les substituants utilisés ne devant pas altérer les propriétés du produit photothermographique, en particulier, ses caractéristiques sensitométriques ou les qualités de l'image. Des exemples de substituants qui satisfont à ces conditions comprennent les groupements nitro, alkoxy, tel que éthoxy et carbamate.

Suivant des modes particulièrement avantageux de réalisation, on peut utiliser, dans les produits photothermographiques suivant l'invention, des agents réducteurs de la classe des hydrazones qui correspondent à la formule suivante :

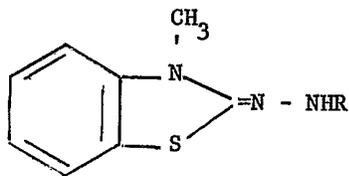


où Z' représente les atomes non métalliques nécessaires pour compléter un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons ou un cycle condensé comprenant un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, tel que les cycles thiazole, oxazole, sélénazole, benzosélénazole, naphtosélénazole, benzothiazole et quinoléine.

5 Des exemples de développeurs des halogénures d'argent de la classe des hydrazones, utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention, comprennent les composés qui correspondent aux formules suivantes :

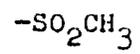


D'autres exemples d'hydrazones, utiles comme agents réducteurs dans les produits photothermographiques suivant l'invention, sont les hydrazones qui correspondent à la formule suivante :

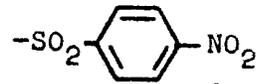


où R représente un groupement tel que ceux qui sont mentionnés ci-après

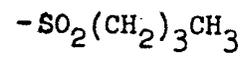
1



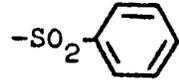
2



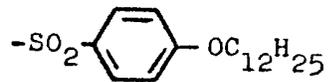
3



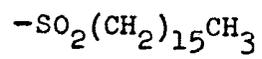
4



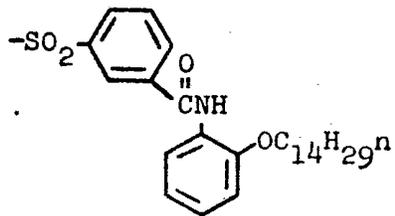
5



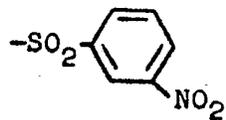
6



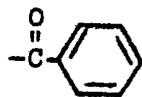
7



8



9



D'autres agents réducteurs de la classe des hydrazones contenant un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention sont les sulfonylhydrazones.

5 Le choix de la concentration optimale en agent réducteur de la classe des hydrazones dépendra de plusieurs paramètres, en particulier, du choix des halogénures d'argent photosensibles, du coupleur formateur de colorant, des conditions de traitement, de la qualité de l'image souhaitée, etc.

10 On utilisera avantageusement ces hydrazones à une concentration comprise entre 0,25 mole et 5 moles d'hydrazone par mole d'halogénures d'argent. La limite supérieure de la valeur de la concentration en hydrazone dépendra de la solubilité de cette dernière dans la composition de couchage appliquée sur le support pour former le produit photothermographique suivant l'invention. Une concentration en hydrazone particu-  
15 lièrement utile est comprise entre 0,5 mole et 1,5 moles d'hydrazone par mole d'halogénures d'argent photosensibles.

Les halogénures d'argent photosensibles sont particulièrement utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention parce qu'ils possèdent une grande sensibilité, comparée à celle des autres composés  
20 photosensibles. On peut utiliser des halogénures d'argent photosensibles dont la dimension des grains peut être très variée. La concentration en halogénures d'argent des produits photothermographiques suivant l'invention peut être comprise entre environ 0,2 mole et 4 moles d'halogénures d'argent photosensibles par mole d'agent réducteur de la classe des  
25 hydrazones, telles que décrites ci-dessus. Les caractéristiques des halogénures d'argent utilisés, en particulier la répartition de la taille des grains, auront une influence sur le choix de l'agent réducteur et du coupleur, permettant d'obtenir les meilleurs résultats. Le choix de la concentration optimale en halogénures d'argent photosensibles dépendra,  
30 en particulier, du choix de l'agent oxydant de la classe des sels d'argent organiques et du coupleur formateur de colorant, des conditions de traitement et des qualités de l'image souhaitées.

On peut préparer les halogénures d'argent photosensibles utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention en mettant en  
35 oeuvre l'un quelconque des procédés de préparation des halogénures d'argent photosensibles usuels et, en particulier, les procédés qui permettent d'obtenir des halogénures d'argent utiles dans les produits photothermographiques, formateurs d'image par développement physique

à sec. Des procédés utiles sont décrits, par exemple, dans Research Disclosure, Volume 148, Août 1976, N° 14879 ; Research Disclosure, Volume 125, Septembre 1974, N° 12537 et aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 871 887, 3 839 049 et au brevet britannique 1 362 970.

5 Les produits photothermographiques suivant l'invention peuvent comprendre des coupleurs formateurs de colorant très variés, ces coupleurs formateurs de colorant devant former un colorant azoïque par réaction sur la forme oxydée de l'agent réducteur de la classe des hydrazones, tel que décrit ci-dessus, c'est-à-dire que le coupleur formateur de colorant doit  
10 former un colorant azoïque par réaction sur la forme oxydée de l'agent réducteur de la classe des hydrazones, par chauffage du produit photographique exposé. Le coupleur formateur de colorant est avantageusement incolore dans le produit photothermographique, avant l'exposition suivant une image et traitement par la chaleur, de ce dernier.

15 Le coupleur formateur de colorant et les autres constituants des produits photothermographiques suivant l'invention doivent être stables jusqu'à un niveau suffisant pour éviter toute interaction défavorable avant le développement par la chaleur pour former l'image souhaitée. Il peut être utile de mettre en oeuvre un essai simple, dans certains cas,  
20 pour sélectionner le meilleur coupleur formateur de colorant. Un exemple d'un tel essai de sélection est décrit à l'exemple 1 ci-après. A cet exemple, le coupleur formateur de colorant à sélectionner, est incorporé dans le produit photothermographique à la place du coupleur formateur de colorant de l'exemple 1. Si l'image de colorant formée par la méthode  
25 décrite à l'exemple 1, avec ce coupleur à sélectionner, est au moins aussi satisfaisante que l'image de colorant formée à l'exemple 1, on peut alors considérer que ce coupleur est utile dans les produits photothermographiques suivant l'invention. Les coupleurs formateurs de colorants qui fournissent des images de tonalité neutre sont particulièrement utiles  
30 dans la plupart des cas.

L'expression "coupleur formateur de colorant" désigne ici un composé qui forme une image de colorant azoïque dans le produit photothermographique suivant l'invention, dans les conditions de traitement, par réaction sur la forme oxydée de l'agent réducteur de la classe des hydrazones. On  
35 utilise cette expression de coupleur formateur de colorant, car il est permis de supposer que ce composé qui contient un groupement de coupleur réagisse par couplage sur la forme oxydée de l'agent réducteur de la classe des hydrazones pour former l'image de colorant azoïque. Les composés

appropriés contenant des groupements de coupleurs comprennent ceux qui peuvent supporter les températures de traitement utilisées dans le développement des produits photographiques suivant l'invention, sans altérer les caractéristiques sensitométriques du produit photothermographique.

- 5 Des composés utiles qui sont des coupleurs formateurs de colorant comprennent les composés tels que décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 761 270 et les coupleurs du type résorcinol, tels que décrits dans la revue Research Disclosure, Article 17326, septembre 1978.

10 Les coupleurs formateurs de colorants connus dans la technique photographique comme formateurs de colorant azométhine par réaction avec les développeurs chromogènes, à fonction amine aromatique primaire, oxydés, peuvent être avantageusement utilisés dans les produits photothermographiques suivant l'invention dans le but de former des colorants azoïques, en particulier des colorants azoïques jaunes. Ces coupleurs formateurs de  
15 colorants azoïques jaunes comprennent, en particulier, les coupleurs qui contiennent des hétérocycles avec des groupes méthylène actifs, tels que les pyrazolones, pyrazolotriazoles, indazoles et pyrazolobenzimidazoles qui contiennent des groupes méthylène actifs.

20 De même, on peut utiliser des composés phénoliques et naphtholiques, connus dans la technique photographique comme formateurs de colorant bleu-vert du type indoaniline, par réaction sur les développeurs chromogènes, à fonction amine aromatique primaire, oxydés, dans les produits photothermographiques suivant l'invention, pour former des colorants azoïques magenta. On peut aussi utiliser des coupleurs formateurs de  
25 colorants, tels que décrits, par exemple dans "The Theory of the Photographic Process", T.H. James, 4ème Edition, Chapitre 12, 1977 et Research Disclosure, Décembre 1978, N° 17643, Section VII.

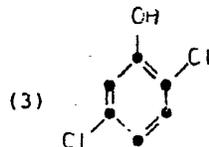
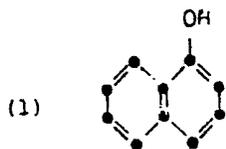
30 Les coupleurs formateurs de colorants azoïques utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention comprennent des coupleurs à deux équivalents et des coupleurs à quatre équivalents. Des coupleurs à quatre équivalents utiles sont décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 021 240. D'autres coupleurs formateurs de colorants utiles comprennent les coupleurs portant des substituants libérés dans la réaction de couplage, substituants tels que les inhibiteurs de développement. Des coupleurs  
35 libérant des inhibiteurs de développement, utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention sont décrits, par exemple, dans Research Disclosure, Octobre 1972, N° 10226.

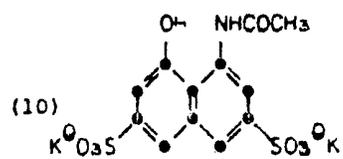
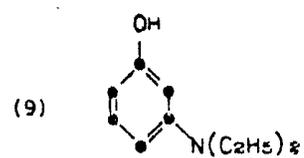
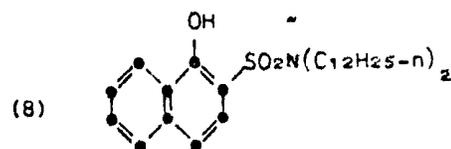
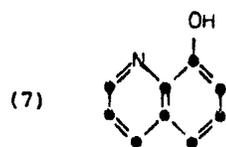
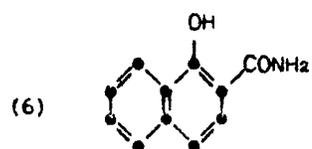
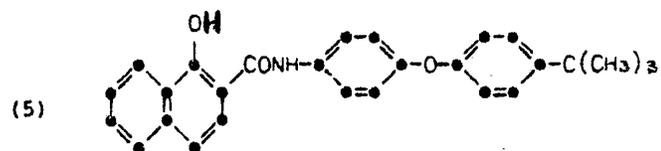
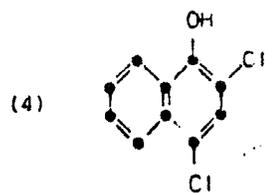
On peut aussi utiliser des associations de coupleurs formateurs de

colorant dans les produits photothermographiques suivant l'invention.

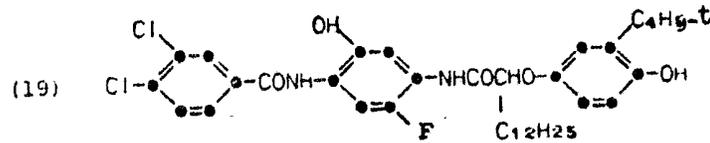
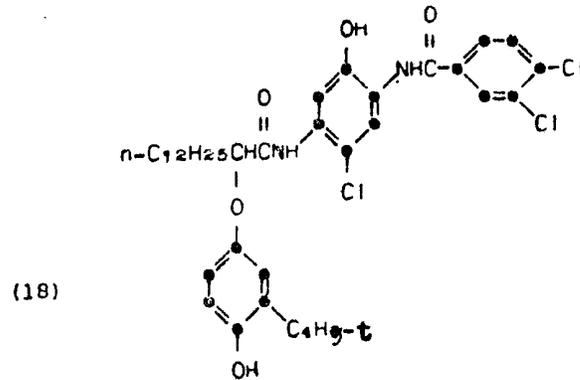
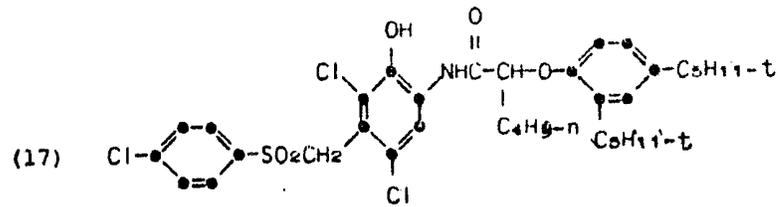
Des coupleurs formateurs de colorant magenta utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention comprennent les coupleurs qui sont décrits au tableau I de l'exemple 1.

D'autres coupleurs formateurs de colorant magenta utiles comprennent les composés qui correspondent aux formules suivantes :

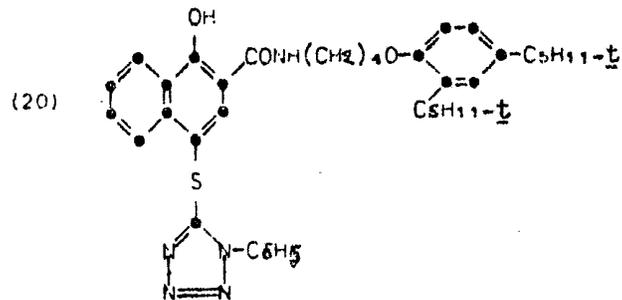


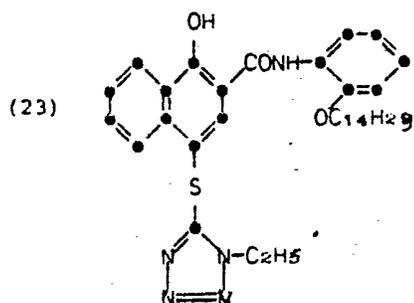
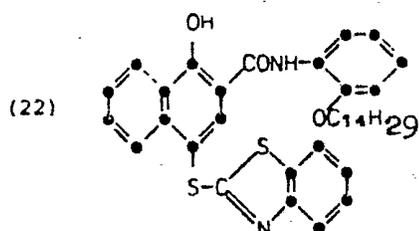
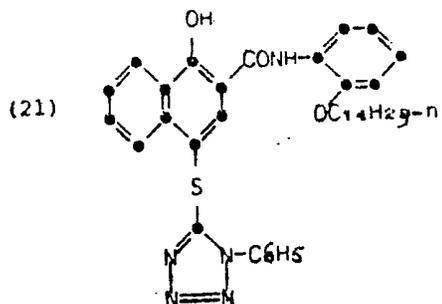




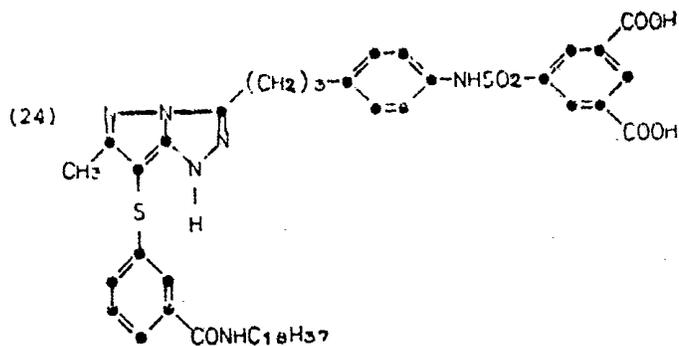


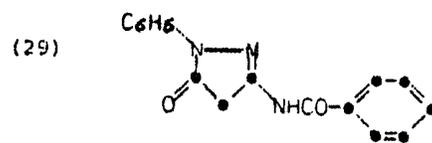
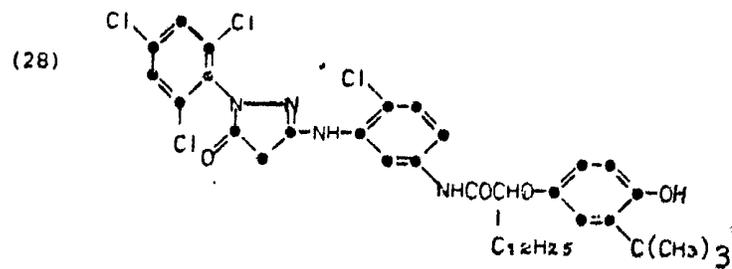
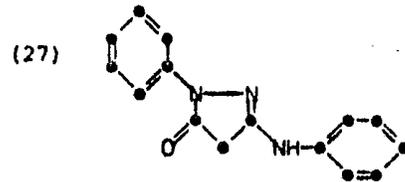
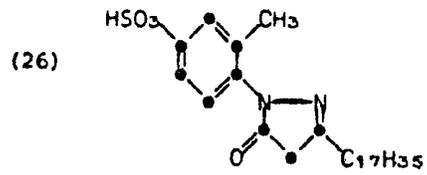
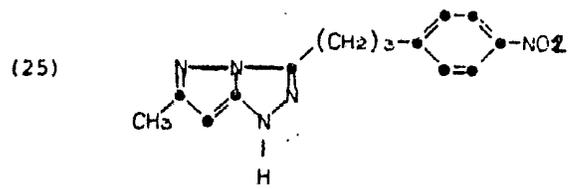
Des coupleurs formateurs de colorant magenta et libérant un inhibiteur de développement, utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention, comprennent les composés qui correspondent aux formules suivantes :

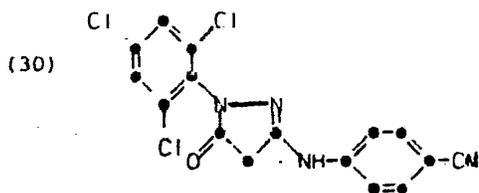




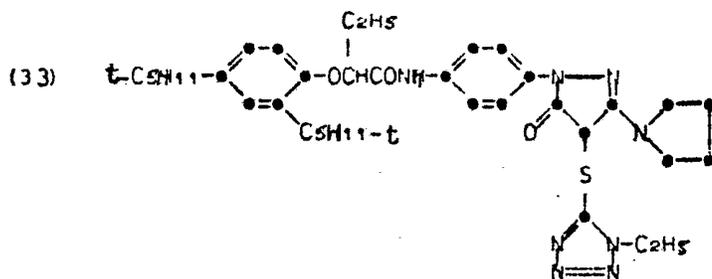
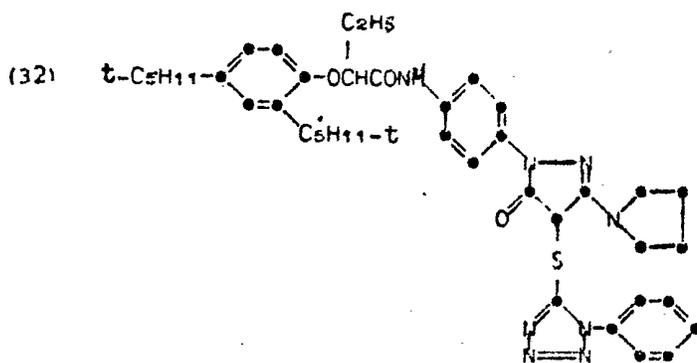
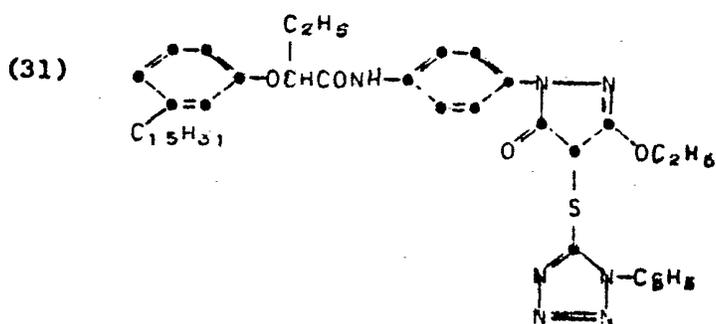
Des coupleurs formateurs de colorant jaune, utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention comprennent les composés qui correspondent aux formules suivantes :





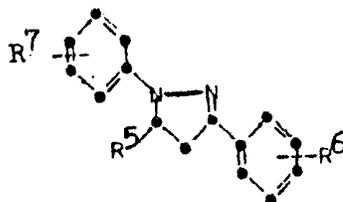


Des coupleurs formateurs de colorant jaune et libérant un inhibiteur de développement, utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention comprennent les composés qui correspondent aux formules suivantes :



Des coupleurs formateurs de colorant bleu-vert, utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention comprennent :

(a) les pyrazolines substituées correspondant à la formule :



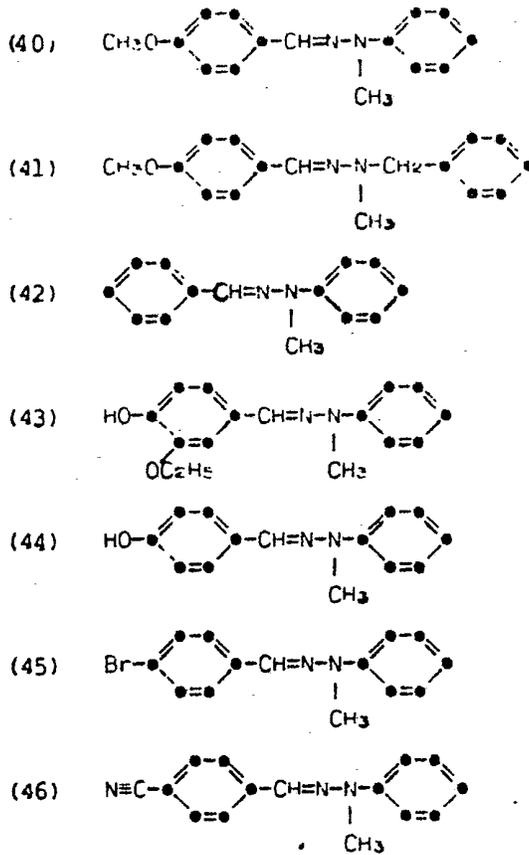
où R<sup>5</sup> représente un radical alkyle non substitué ou substitué, par exemple un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, un radical acyle tel qu'un radical acyle de 2 à 20 atomes de carbone ou un radical aryle tel que phényle, et

R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup> représentent, chacun, un radical alkyle, tel qu'un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, un radical alkoxy contenant, par exemple, 1 à 20 atomes de carbone, un radical acyle contenant, par exemple, 2 à 20 atomes de carbone, un radical nitro, sulfamyle, halogène, en particulier, chloro ou bromo ou bien un atome d'hydrogène.

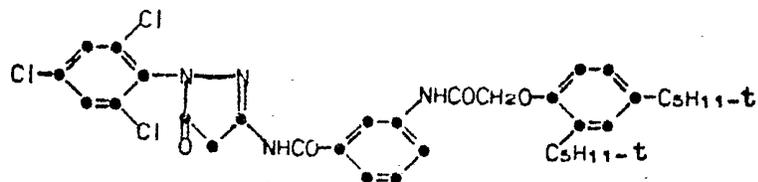
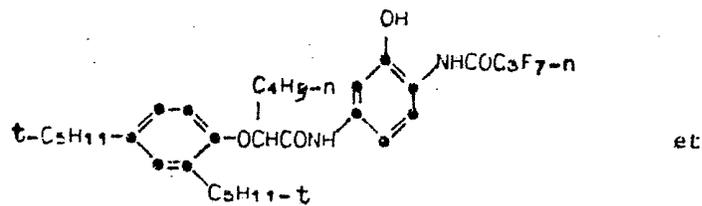
Des pyrazolines substituées correspondant à la formule précédente, particulièrement utiles, sont celles qui comprennent les radicaux ci-après :

	<u>R<sup>5</sup></u>	<u>R<sup>6</sup></u>	<u>R<sup>7</sup></u>
(34)	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-H	-H
(35)	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-nitro	-H
(36)	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-méthoxy	-H
(37)	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-H	p-sulfamyle
(38)	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-bromo	-H
(39)	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H

(b) des amidrazones substituées telles que celles qui correspondent aux formules ci-après :



Des coupleurs formateurs de colorants particulièrement utiles dans les produits photothermographiques suivant l'invention comprennent les composés qui correspondent aux formules suivantes :



La sélection du meilleur coupleur formateur de colorant ou de la meilleure association de coupleurs formateurs de colorants dépendra de plusieurs paramètres, en particulier du choix des halogénures d'argent photosensibles, du développeur de la classe des hydrazones, des conditions de traitement et de la qualité de l'image souhaitée.

La concentration en coupleur formateur de colorant du produit photo-thermographique suivant l'invention est comprise entre environ 0,1 mole et 10 moles de coupleur par mole de développeur. Si l'on utilise une association de coupleurs formateurs de colorant, la concentration totale en coupleurs est comprise dans l'intervalle décrit ci-dessus.

La concentration optimale en coupleur ou en association de coupleurs formateurs de colorants dépendra de plusieurs paramètres, en particulier du choix des halogénures d'argent photosensibles, du coupleur ou de l'association de coupleurs formateurs de colorants, du développeur de la classe des hydrazones, des conditions de traitement et de la qualité de l'image souhaitée. Une concentration en coupleur formateur de colorant, particulièrement utile, est comprise entre environ 0,25 mole et 2,0 moles de coupleur par mole de développeur.

Les produits photothermographiques suivant l'invention peuvent comprendre des agents oxydants, de la classe des sels d'argent organiques, très variés. La sélection du meilleur agent oxydant dépendra de plusieurs paramètres, en particulier du choix des halogénures d'argent photosensibles, du coupleur formateur de colorant, de l'agent réducteur, des conditions de traitement et des qualités de l'image souhaitée. Des agents oxydants de la classe des sels d'argent organiques, particulièrement utiles, comprennent les sels d'argent des acides gras à longue chaîne qui résistent au noircissement lorsqu'on les expose à la lumière. Des agents oxydants de la classe des sels d'argent de ce type comprennent, par exemple, les sels d'argent des acides béhénique, stéarique, oléique, hydroxystéarique, caprique, myristique et palmitique. Ces sels d'argent d'acides gras à longue chaîne sont avantageusement des sels d'argent des acides gras qui contiennent de 10 à 30 atomes de carbone dans la chaîne de l'acide gras. D'autres agents oxydants de la classe des sels d'argent organiques comprennent les complexes argentiques des acides azotés, tels que les acides azotés choisis dans le groupe de l'imidazole, du pyrazole, de l'urazole, du 1,2,4-triazole et du 1H-tétrazole ou des associations de ces derniers. Ces sels d'argent d'acides azotés sont décrits, par exemple, dans Research Disclosure, Vol. 150, Art.15026, octobre 1976.

Les expressions "sel" et "complexe" désignent des composés qui comprennent les types de liaisons permettant au produit photothermographique de former des images de colorant souhaitées.

Les produits photothermographiques suivant l'invention contiennent  
5 l'agent oxydant de la classe des sels d'argent organiques à des concentrations très variées. La sélection de la concentration optimale en sel d'argent organique dépendra de plusieurs paramètres, en particulier du choix de l'agent oxydant, de la classe des sels d'argent, du coupleur formateur de colorant, de l'agent réducteur de la classe des hydrazones,  
10 des halogénures d'argent photosensibles et des conditions de traitement. Une concentration particulièrement utile en agent oxydant, de la classe des sels d'argent organiques, est comprise entre environ 0,1 mole et 10 moles de sel d'argent organique par mole d'halogénures d'argent. Une concentration particulièrement utile en agent oxydant de la classe des  
15 sels d'argent organiques est comprise entre environ 0,5 mole et 2 moles d'agent oxydant par mole d'halogénures d'argent.

Les produits photothermographiques suivant l'invention peuvent comprendre des liants très variés, utilisés seuls ou en association, ces liants pouvant être utilisés en une ou plusieurs couches. Les liants  
20 utiles comprennent des substances hydrophiles et des substances hydrophobes. Ils sont transparents ou translucides et comprennent des substances naturelles telles que les protéines, par exemple la gélatine et ses dérivés les dérivés de la cellulose, les polysaccharides, tels que le dextrane, etc. Ils comprennent aussi des polymères synthétiques, tels que les poly-  
25 mères vinyliques hydrophiles, tels que la polyvinylpyrrolidone, les polyacrylamides, etc. D'autres polymères synthétiques utiles comprennent des dispersions de polymères vinyliques, par exemple, sous la forme de latex, en particulier les polymères qui accroissent la stabilité dimensionnelle des produits photothermographiques suivant l'invention.

30 La tonalité de l'image argentique et de l'image de colorant développée dans le produit photothermographique suivant l'invention dépendra de plusieurs paramètres, en particulier de la structure de l'image argentique développée, du choix du coupleur, de l'agent réducteur de la classe des hydrazones, des conditions de traitement, etc. Le coupleur et l'agent  
35 réducteur peuvent être choisis de manière à former une image de colorant dont la teinte est complémentaire de celle de l'image argentique développée, de manière à obtenir une association d'image argentique et d'image de colorant, appropriée.

Les produits photothermographiques suivant l'invention peuvent

comprendre des supports très variés pouvant supporter les températures de traitement. Des supports utiles comprennent les esters de cellulose, le polyvinylacétal, le polytéréphtalate d'éthylèneglycol, les polycarbonates et les polyesters.

5 On peut préparer les produits photothermographiques suivant l'invention en utilisant des procédés de couchage très variés, y compris les procédés de couchage au trempé, à la lame d'air, au rideau ou par extrusion.

10 Les produits photothermographiques suivant l'invention peuvent comprendre, dans certains modes de réalisation, des fondants permettant d'améliorer l'image développée. Un tel fondant peut être particulièrement utile dans les produits photothermographiques qui contiennent des sels d'argent d'acides azotés. Ces fondants désignent des composés qui, lorsqu'on chauffe le produit photothermographique à la température de  
15 traitement, fournissent dans ce dernier un milieu de réaction amélioré, avantageusement une phase fondue, permettant à l'association formatrice d'image de fournir une image de meilleure qualité au développement. La structure exacte du milieu de réaction à la température de traitement n'est pas complètement élucidée, mais il est permis de penser qu'à cette  
20 température de réaction, il se produise une phase fondue qui permette aux constituants du milieu réactionnel de mieux réagir entre eux. Des exemples de tels fondants comprennent la cire d'abeille, le 1,6-hexanediol, le sulfamide d'anisate de méthyle, l'acétamide, le succinimide et la 1-(2H)-phtalazinone.

25 L'agent oxydant de la classe des sels d'argent organiques comprend un motif organique tel qu'un motif d'acide gras à longue chaîne ou un motif d'acide azoté, ainsi que des ions argent, et les rapports en mole du motif organique à l'ion argent peuvent être très variés. La valeur optimale de ce rapport dépendra de plusieurs paramètres, en particulier  
30 du choix du motif organique, de l'agent réducteur de la classe des hydrazones, du coupleur formateur de colorant et des conditions de traitement. La valeur de ce rapport molaire entre le groupement organique et l'ion argent peut varier considérablement, mais est habituellement comprise entre 10:1 et 1:1, avantageusement entre 2:1 et 1:1.

35 Les produits photothermographiques suivant l'invention peuvent présenter des valeurs de  $pAg$  très variées. On peut mesurer la valeur du  $pAg$  en utilisant des électrodes usuelles au calomel et à l'argent, reliées à un pHmètre digital. La valeur du  $pAg$ , mesurée dans la dispersion qui

contient les différents constituants formateurs d'image, est avantageusement comprise entre environ 2 et 9,5, un intervalle de pAg particulièrement utile étant compris entre 4,5 et 6. La valeur optimale du pAg dépendra des différents paramètres décrits ci-dessus, en particulier, du choix de l'agent oxydant de la classe des sels d'argent organiques, de l'agent réducteur de la classe des hydrazones, des conditions de traitement et des qualités de l'image souhaitées.

Une dispersion qui contient les différents constituants, tels que décrits ci-dessus, du produit photothermographique suivant l'invention présente une valeur de pH qui est comprise entre environ 1,5 et 8,5, un intervalle de pH particulièrement utile étant compris entre environ 4,5 et 7, avantageusement entre 4,5 et 5,5.

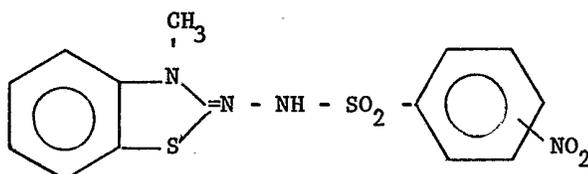
Les produits photothermographiques suivant l'invention peuvent contenir des colorants sensibilisateurs spectraux pour accroître le domaine de sensibilité de ces produits. Des colorants sensibilisateurs spectraux utiles sont décrits, par exemple, dans Research Disclosure, p. 9-15, Art. 17029, juin 1978.

Les différents constituants des produits photothermographiques suivant l'invention peuvent être présents dans des emplacements très variés permettant d'obtenir l'image souhaitée. On peut, par exemple, incorporer un ou plusieurs constituants dans une ou plusieurs couches du produit photothermographique. Il peut être souhaitable, dans certains modes de réalisation, d'incorporer certaines fractions de l'agent réducteur de la classe des hydrazones, de l'agent oxydant de la classe des sels d'argent organiques et/ou des autres adjuvants, dans une couche protectrice, par exemple dans une surcouche. Les différents constituants doivent cependant être présents dans un emplacement permettant leur interaction pendant le traitement.

Il est nécessaire que les halogénures d'argent photosensibles et les autres constituants du produit photothermographique suivant l'invention soient en association réactive les uns avec les autres, de manière à fournir l'image souhaitée. L'expression "association réactive" a pour signification que les halogénures d'argent photosensibles et l'association formatrice d'image, y compris les coupleurs formateurs de colorants, sont présents en des emplacements tels, les uns par rapport aux autres, que la formation de l'image puisse se produire à la température de traitement. Il est permis de penser que l'image latente, formée par exposition suivant une image des halogénures d'argent photosensibles, joue le rôle de catalyseur pour l'association formatrice d'image qui contient l'agent oxydant

de la classe des sels d'argent organiques et l'agent réducteur de la classe des hydrazones. A son tour, la forme oxydée de l'agent réducteur formé au traitement doit réagir sur le coupleur formateur de colorant pour former l'image de colorant souhaitée.

- 5 Suivant un mode particulièrement avantageux, le produit photothermographique suivant l'invention, formateur d'image de colorant par développement physique à sec, comprend un support sur lequel sont appliqués, dans un liant, tel que le polyvinyl butyral, (a) des halogénures d'argent photosensibles, en association réactive avec (b) au moins un coupleur formateur
- 10 de colorant, tel que le 1-hydroxy-2-naphtanilide et (c) une association formatrice d'image par oxydo-réduction comprenant (i) un agent oxydant de la classe des sels d'argent organiques, tel que le békénate d'argent et (ii) un agent réducteur hétérocyclique constitué essentiellement d'une hydrazone correspondant à la formule suivante :



- 15 ce produit photothermographique pouvant former une image de colorant après exposition suivant une image et traitement par la chaleur. Dans ce mode de réalisation, l'agent réducteur de la classe des hydrazones comprend un groupement nitro qui est avantageusement substitué en position méta ou para par rapport au groupe sulfonyle.
- 20 Suivant un autre mode de réalisation, le produit photothermographique suivant l'invention est un produit photographique, formateur d'image de colorant par développement physique à sec, et par transfert, qui comprend un support sur lequel sont appliqués, successivement, au moins une couche
- (I) qui comprend, dans un liant, tel que le polyvinyl butyral, (a) des
- 25 halogénures d'argent photosensibles en association réactive avec (b) au moins un coupleur formateur de colorant tel que le 1-hydroxy-2-naphtanilide, (c) une association formatrice d'image par oxydo-réduction qui comprend (i) un agent oxydant de la classe des sels d'argent organiques, tel que le békénate d'argent et (ii) un agent réducteur de la classe des hydrazones
- 30 contenant un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, tel qu'une hydrazone correspondant à la formule décrite au mode de réalisation précédent, et au moins une couche réceptrice d'image (II) qui comprend un mordant pour le colorant formé après exposition suivant une image et traitement par la chaleur.

Le produit photothermographique formateur d'image de colorant par

transfert, tel que décrit dans le mode de réalisation précédent, peut comprendre des récepteurs d'image de colorant très variés. Ce récepteur d'image de colorant peut être un élément récepteur d'image distinct contenant une couche réceptrice d'image appliquée sur un support approprié  
5 ou bien le récepteur d'image peut être une couche réceptrice qui fait partie intégrante du produit photothermographique. La couche réceptrice d'image comprend avantageusement un mordant pour l'image de colorant. On peut utiliser des mordants très variés dans la couche réceptrice d'image de colorant.

10 Le produit photothermographique suivant l'invention, décrit au mode de réalisation précédent, qui est <sup>un</sup> produit formateur d'image de colorant par diffusion-transfert, peut comprendre une couche opacifiante, c'est-à-dire une couche qui est destinée à réfléchir une fraction déterminée du rayonnement, telle que la lumière visible, qui peut être utilisée pour  
15 observer l'image de colorant formée dans la couche réceptrice d'image. Cette couche opacifiante peut contenir des agents opacifiants très variés, tels que le bioxyde de titane, pour fournir le pouvoir réfléchissant désiré.

Les produits photothermographiques suivant l'invention peuvent com-  
20 prendre, en outre, une couche de séparation appliquée entre les différentes couches constitutives du produit. Cette couche de séparation peut assurer certains résultats, par exemple retarder la diffusion des constituants entre les couches et accroître l'adhérence des différentes couches photo-sensibles du produit photothermographique suivant l'invention. Cette couche  
25 de séparation peut contenir l'un des liants, tels que précédemment décrits.

On peut blanchir l'image argentique résiduelle dans le produit photothermographique, exposé et traité par la chaleur, en utilisant un agent de blanchiment approprié et obtenir ainsi une image de colorant négative dans le produit photothermographique.

30 On peut mettre en oeuvre des moyens d'exposition très variés pour exposer les produits photothermographiques suivant l'invention. Ces derniers sont sensibles à la région ultraviolette et à la région bleue du spectre électromagnétique.

Après exposition suivant une image, on peut développer le produit  
35 photothermographique suivant l'invention pour former une image visible, en chauffant de manière uniforme le produit photothermographique exposé, à des températures moyennement élevées, pendant une courte durée, par exemple pendant quelques secondes. On peut, par exemple, chauffer le produit photothermographique exposé suivant une image, à une température

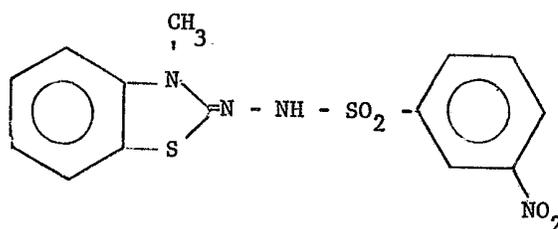
comprise entre environ 80°C et 200°C, avantageusement à une température comprise entre 120°C et 150°C, jusqu'à l'obtention de l'image souhaitée. On poursuit le chauffage jusqu'à ce que l'image de colorant souhaitée soit obtenue, par exemple pendant 1 s à 1 mn 30 s, avantageusement pendant 5 environ 5 s à 30 s. Si la température de traitement est plus basse, par exemple une température inférieure à 125°C, il peut être nécessaire de chauffer le produit photothermographique pendant une durée plus longue.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1 - Utilisation de coupleurs formateurs de colorant.

10 Cet exemple illustre l'invention.

On prépare une série de produits photothermographiques suivant l'invention, contenant l'agent réducteur de la classe de l'hydrazone ci-dessous :



(hydrazone N° 8)

et divers coupleurs formateurs de colorant. On utilise pour la prépara-  
15 tion le procédé suivant. On traite, pendant 72 h, dans un broyeur à billes, les constituants ci-dessous :

	béhénate d'argent (agent oxydant)	33,6 g
	acide béhénique (antivoile)	25,4 g
20	poly(vinyl butyral) (liant, BUTVAR B-76, vendu par Monsanto Co., U.S.A.)	12,0 g
	acétone-toluène (solvant, 1/1 parties en volume)	400 ml

On désigne comme dispersion A la dispersion résultante. On ajoute 3 ml de cette dispersion à une solution contenant 0,3 mmole (105,5 mg)  
25 d'hydrazone n° 8 et 0,3 mmole d'un coupleur tel qu'indiqué au Tableau I ci-après, dissous dans 7 ml d'une solution à 2,0 % en masse de polyvinyl butyral dans un mélange d'acétone et de toluène (1/1 en volume). A la solution résultante, on ajoute, tout en agitant, 0,8 ml d'une émulsion au bromiodure d'argent à 6 moles % d'iode (peptisé dans du polyvinyl  
30 butyral) dans l'acétone. La quantité d'émulsion ajoutée comprend 0,3 mmole d'ion argent. La composition résultante contient 40 g de polyvinylbutyral par mole d'ion argent.

On applique la composition photothermographique obtenue sur un support de polytéréphtalate d'éthylèneglycol épais de 100  $\mu$ , à 38°C, de façon à obtenir une couche présentant une épaisseur de 150  $\mu$  à l'état humide. On laisse sécher le produit photothermographique résultant puis  
5 on expose le produit sec suivant une image (à l'aide d'une lampe de projecteur vendue par General Electric Company, à 3200°K), pendant 3 secondes, la lampe étant placée à une distance de 38 cm du produit photothermographique. Il se forme ainsi une image latente développable dans le produit. On chauffe ensuite uniformément le produit exposé pendant  
10 une durée et à une température indiquées au Tableau I, en amenant le support du produit photothermographique au contact d'une plaque métallique incurvée et chauffée.

Le Tableau I ci-dessous indique le coupleur utilisé et les conditions de traitement (durée d'exposition, durée du développement et température),  
15 ainsi que la teinte de l'image de colorant résultante.

Tableau I

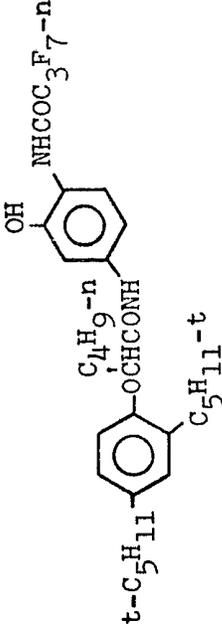
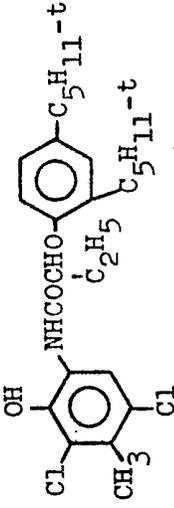
Couleur	Traitement (exposition x durée de développement x température)	Résultat (Teinte du colorant)
<p>(a)</p> 	3 s x 15 s x 85°C	Magenta
<p>(b)</p> 	3 s x 15 s x 85°C	Magenta
<p>(c)</p> 	3 s x 15 s x 85°C	Magenta



Tableau I (suite)

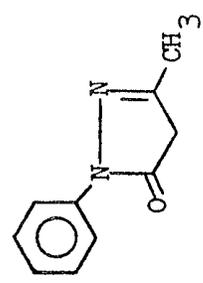
Résultat  
(teinte du colorant)

Traitement (exposition x  
durée de développement x  
température)

Coupleur

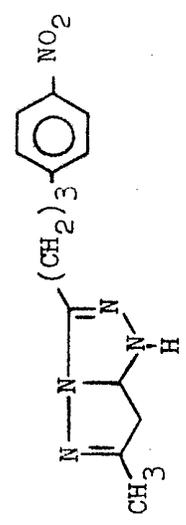
Jaune

3 s x 20 s x 85°C



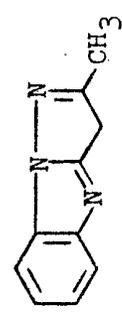
Jaune

3 s x 30 s x 100°C  
ou  
3 s x 20 s x 125°C



Jaune

3 s x 5 s x 135°C



Jaune

3 s x 25 s x 125°C

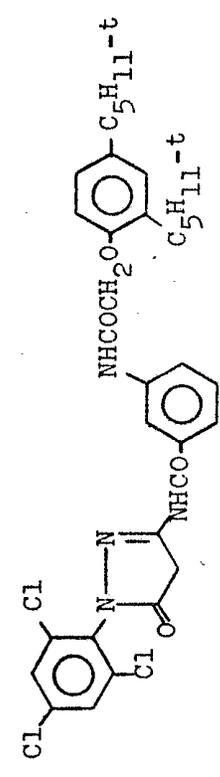


Tableau I (suite)

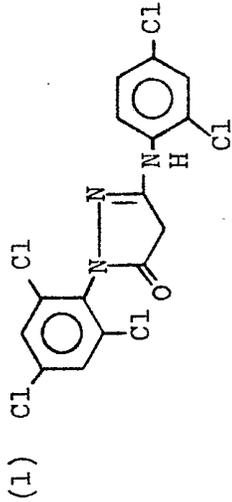
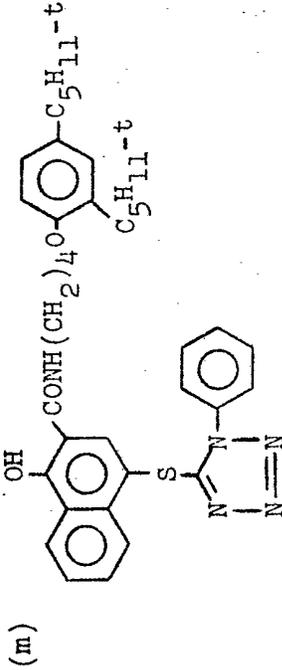
Coupleur	Traitement (exposition x durée de développement x température)	Résultat (Teinte du colorant)
<p>(1)</p> 	<p>3 s x 15 s x 110°C</p>	<p>Jaune</p>
<p>(m)</p> 	<p>3 s x 30 s x 100°C ou 3 s x 30 s x 125°C</p>	<p>Magenta</p>

Tableau I (suite)

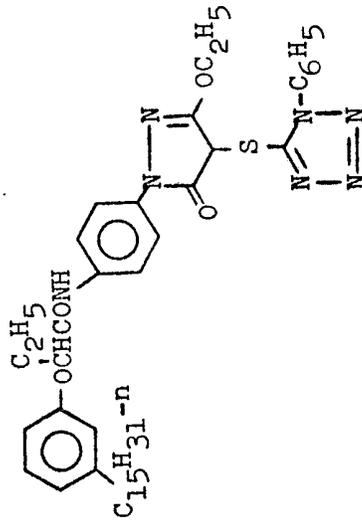
Traitement (exposition x  
durée de développement x  
température)

Résultat

(Teinte du colorant)

Coupleur

(n)



3 s x 30 s x 125°C

Jaune

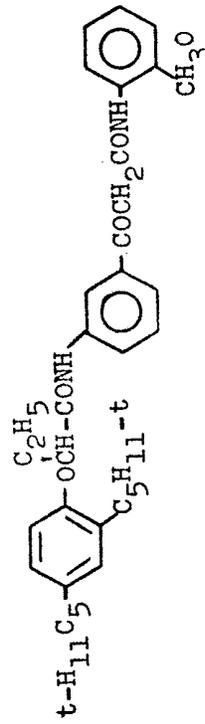
(o)

CNCH<sub>2</sub>CN

3 s x 15 s x 100°C

Jaune

(p)



3 s x 15 s x 125°C

Jaune

Tableau I (suite)

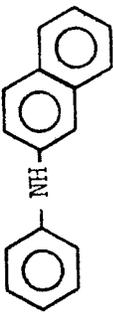
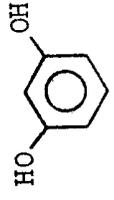
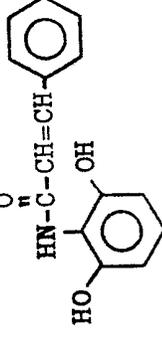
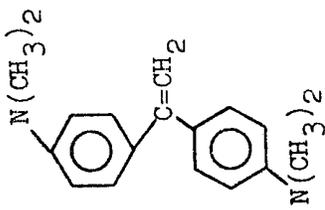
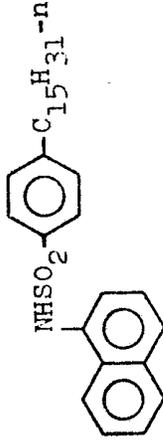
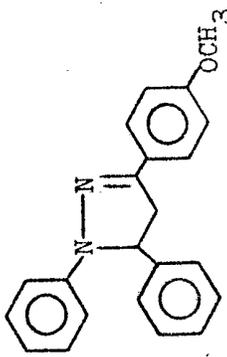
Couleur	Traitement (exposition x durée de développement x température)	Résultat (Teinte du colorant)
(q) 	3 s x 15 s x 125°C	Bleu
(r) 	3 s x 15 s x 135°C	Bleu
(s) 	3 s x 15 s x 125°C	Bleu
(t) 	3 s x 30 s x 125°C	Orangé
(u) 	3 s x 30 s x 125°C	Orangé

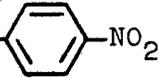
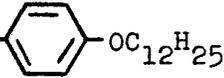
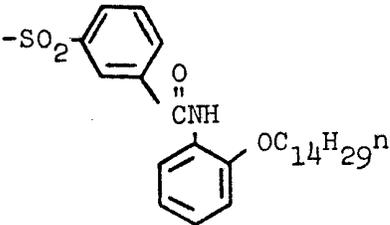
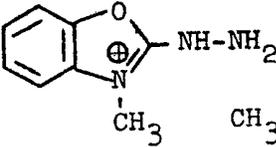
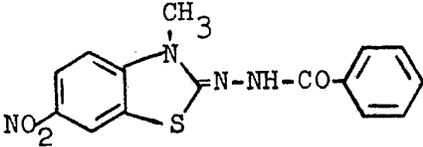
Tableau I (suite)

Couleur	Traitement (exposition x durée de développement x température)	Résultat (Teinte du colorant)
(v) 	3 s x 30 s x 135°C	Bleu-vert
(w) 	3 s x 60 s x 85°C ou 3 s x 30 s x 110°C ou 3 s x 30 s x 125°C	Pourpre
(x) 	3 s x 30 s x 110°C	Bleu-vert

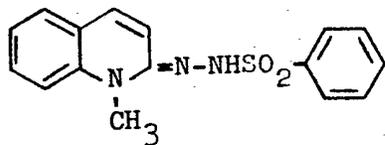
EXEMPLE 2 - Utilisation de divers agents réducteurs de la classe des hydrazones.

On prépare des produits photothermographiques suivant le procédé décrit à l'exemple 1, mais en remplaçant l'hydrazone n° 8 par des quantités équimoléculaires des hydrazones ci-après désignées comme composés 5 a à k. Dans les composés a à g, le groupe sulfonyle de l'hydrazone n° 8 est remplacé par le groupe sulfonyle désigné :

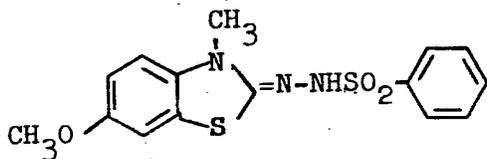
Composé

- a  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$
- b  $-\text{SO}_2$ -- $\text{NO}_2$
- c  $-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
- 5 d  $-\text{SO}_2$ -
- e  $-\text{SO}_2$ -- $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$
- f  $-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$
- g  $-\text{SO}_2$ -
- h   $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$
- 10 i 

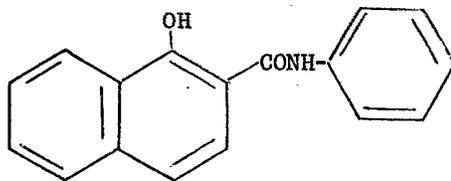
j



k



Le coupleur incorporé dans le produit photothermographique est le suivant :



On expose suivant une image, pendant 3 secondes, un échantillon de chaque produit photothermographique, en opérant comme décrit à l'exemple 1, afin d'obtenir une image latente développable dans le produit. On traite par la chaleur le produit exposé, comme décrit à l'exemple 1, à 110°C, pendant 15 secondes. Dans chaque cas, il se forme une image argentique et une image de colorant magenta dans les plages exposées du produit photothermographique.

10 EXEMPLE 3 - Utilisation de modificateurs de tonalité.

On prépare, comme décrit à l'exemple 1, des produits photothermographiques qui contiennent 0,3 mmole d'hydrazone n° 8 comme agent réducteur et 0,3 mmole du coupleur formateur de colorant décrit à l'exemple 2. Les produits photothermographiques contiennent aussi l'un des deux modificateurs de tonalité suivants : le phtalimide et la 1-(2H)-phtalazinone. Ces composés sont aussi appelés accélérateurs de développement-modificateurs de tonalité.

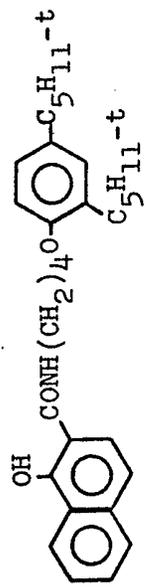
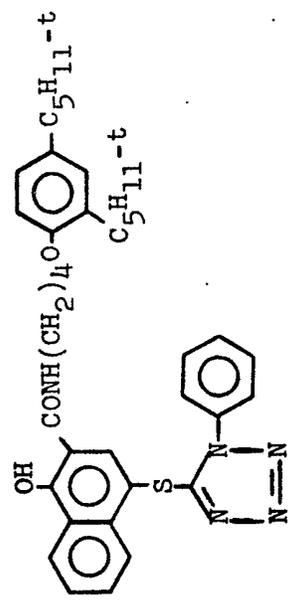
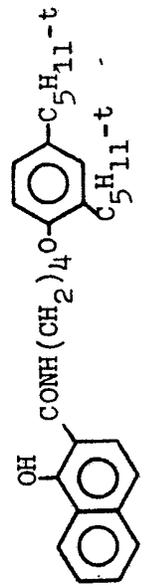
On expose suivant une image, comme décrit à l'exemple 1, les produits photothermographiques résultants, afin de former dans ceux-ci une image latente développable. On chauffe des échantillons de produits exposés à 110°C et 125°C. On prépare aussi et on traite de manière analogue un produit photothermographique ne contenant pas de modificateur de tonalité. Au cours du traitement, on suit, en fonction du temps, les vitesses de formation de voile et de l'image, en utilisant la technique de densitométrie par réflexion infrarouge bien connue de l'homme de métier.

Dans chacun des échantillons de produits photothermographiques, il se forme à la fois une image de colorant et une image argentique, qu'un modificateur de tonalité soit présent ou non. Les résultats indiquent que la présence d'un modificateur de tonalité modifie à la fois la vitesse de développement et les densités argentiques finales qui sont obtenues à la fois dans les plages d'image et dans les plages sans image. De façon générale, la discrimination image-voile est améliorée par l'utilisation des modificateurs de tonalité décrits.

EXEMPLE 4 - Utilisation d'un coupleur formateur de colorant libérant un inhibiteur de développement

Cet exemple illustre l'utilisation d'un coupleur formateur de colorant libérant un inhibiteur de développement, avec un agent réducteur de la  
5 classe de l'hydrazone, dans un produit photothermographique suivant l'invention.

On prépare des produits photothermographiques suivant le procédé de l'exemple 2, sauf que les produits photothermographiques contiennent 0,3 mmole des agents réducteurs et des coupleurs formateurs de colorant  
10 suivants :

<u>Produit</u>	<u>Agent réducteur</u>	<u>Coupleur</u>
4A	Hydrazone No. 8	
4B	Hydrazone No. 8	
4C (exemple comparatif)	2,6-dichloro-4-benzène- sulfonamidophénol	

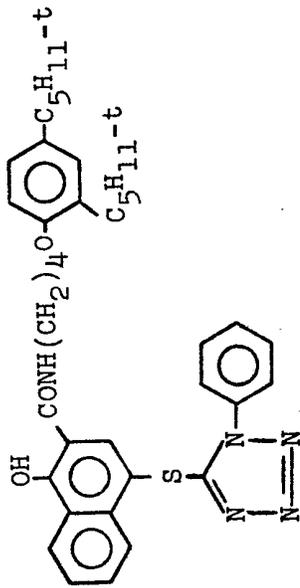
Produit

4D  
(exemple  
comparatif)

Agent réducteur

2,6-dichloro-4-benzène-  
sulfonamidophénol

Coupleur



On expose suivant une image de façon identique, pendant 3 secondes, comme décrit à l'exemple 1, des échantillons de chaque produit photothermographique, afin de former dans chacun une image latente développable. Après exposition, chaque produit photothermographique est intentionnellement surdéveloppé en chauffant pendant 30 s à 100°C, 125°C et 150°C, respectivement.

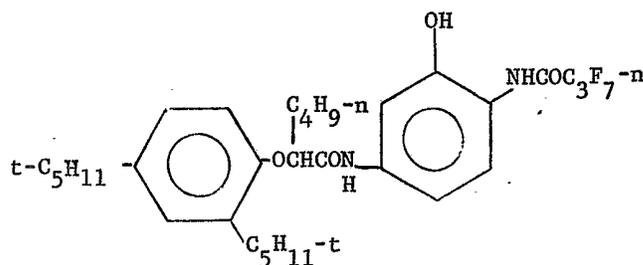
Il se forme des images argentiques et des images de colorant magenta dans les produits photothermographiques 4A et 4B. Cependant, quand on traite à 150°C, seul l'échantillon du produit 4B (contenant le coupleur formateur de colorant libérant un inhibiteur de développement) produit une image discernable.

Dans les échantillons des produits 4C et 4D, il se forme des images argentiques mais pas d'images de colorant. Le développement argentique est le même quel que soit le coupleur formateur de colorant et, à 150°C, il se produit un noircissement complet et aucune image n'apparaît.

#### EXEMPLE 5 -

On prépare un produit à couches multiples comme décrit ci-après :

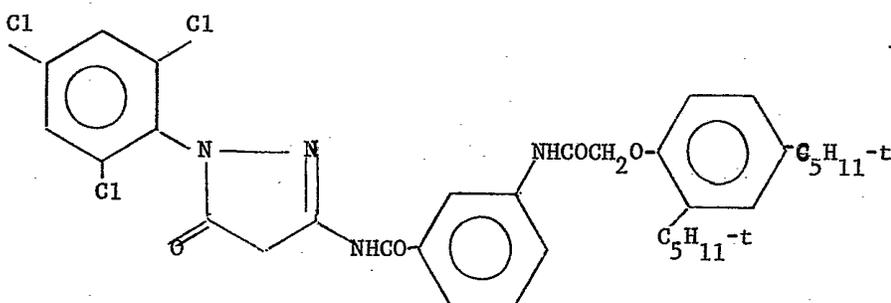
A 3,0 ml d'une solution à 2 % en masse de polyvinylbutyral (Butvar-B-76 vendu par Monsanto Co., U.S.A.), on ajoute 3,0 ml de la dispersion décrite à l'exemple 2, 0,8 ml d'une émulsion au bromiodure d'argent (6 moles % d'iodure), 0,5 ml d'une solution de colorant sensibilisateur vert contenant 0,2 mg par ml de colorant sensibilisateur, 0,5 ml d'acétone, 3,0 ml d'une dispersion de 156 mg d'hydrazone n° 8 dans une solution à 2 % en masse de polyvinylbutyral (Butvar) dans le toluène et 195 mg du coupleur formateur de colorant:



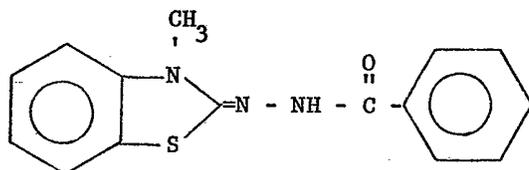
On applique la composition sur un support de polytéréphtalate d'éthylène-glycol épais de 100  $\mu$ , de façon à obtenir une couche \_\_\_\_\_ ayant une épaisseur de 150  $\mu$  à l'état humide.

On applique ensuite sur le support photothermographique une surcouche présentant une épaisseur de 150  $\mu$  à l'état humide, en utilisant une solution à 5 % en masse d'alcool polyvinylique.

Lorsque la surcouche d'alcool polyvinylique est sèche, on applique sur celle-ci une troisième couche présentant une épaisseur de 150  $\mu$  à l'état humide. La composition utilisée pour former cette troisième couche comprend 6,2 ml d'une solution à 2 % de polyvinylbutyral (Butvar B-76),  
 5 3,0 ml de la dispersion d'acide béhénique et de béhénate d'argent décrite à l'exemple 1, 0,8 ml d'une émulsion au bromiodure d'argent (6 moles % d'iode), 10 ml d'acétone, 200 mg du coupleur formateur de colorant suivant :



et 140 mg de l'agent réducteur de la classe de l'hydrazone :



10 On expose suivant une image les échantillons du produit photothermographique obtenu, afin de former dans ceux-ci une image latente développable, et on les traite par la chaleur, comme décrit à l'exemple 1, à 110°C pendant 15 secondes. Dans les échantillons traités, il se forme une image argentique et une image de colorant magenta dans les plages exposées en  
 15 lumière verte. Il ne se forme pas d'image dans les plages exposées en lumière rouge car ni l'une ni l'autre des couches photosensibles n'est sensible au rouge. Il se forme une image argentique et une image de colorant rouge dans les plages exposées en lumière blanche.

EXEMPLE 6 - Teinture du support de polyester.

20 Les colorants azoïques résultant du couplage par oxydation, suivant une image, du développeur de la classe de l'hydrazone, peuvent être utiles pour teindre des substances de polyester, telles que des films de polyester. Ceci peut se produire directement par sublimation, si la température excède à la fois la température de sublimation du colorant et la

température de transition vitreuse de la couche réceptrice de polyester. Si, d'autre part, on ajoute au produit photothermographique un porteur de colorant, le colorant formé peut pénétrer la couche réceptrice de polyester à une température beaucoup plus faible. Un porteur de colorant est un composé capable de provoquer le déplacement de l'image de colorant à travers le film, à la température de traitement, probablement par suite de la solubilisation du colorant dans le porteur fondu, et la migration du colorant dans le polyester. On pense que le porteur de colorant agit comme plastifiant du polyester, par exemple du support de polyester.

10 On expose suivant une image, afin de former une image latente développable, un échantillon de produit photothermographique préparé comme décrit à l'exemple 1 et qui contient l'hydrazone n° 8 comme agent réducteur et un coupleur de colorant qui est le même que le coupleur formateur de colorant e du Tableau I de l'exemple 1.

15 On traite ensuite par la chaleur le produit exposé, comme décrit à l'exemple 1. On chauffe ensuite l'échantillon traité pendant 120 secondes à 90°C, en le maintenant au contact d'un second produit contenant 500 mg d'anisate de méthyle. L'anisate de méthyle joue le rôle de porteur de colorant. Le produit contenant l'anisate de méthyle comprend aussi 20 21 mg/dm<sup>2</sup> de polyvinylbutyral, comme liant. Après chauffage, on sépare les produits et l'on élimine du support la couche contenant l'hydrazone. Il apparaît une image de colorant magenta bien définie dans le support de polytéréphtalate d'éthylèneglycol du produit photothermographique.

On peut former d'autres colorants suivant le procédé décrit à l'ex-  
25 emple 6. Toutefois, la température la plus appropriée pour le transfert du colorant et l'efficacité du transfert du colorant au produit récepteur de colorant, dépend de divers facteurs tels que la structure du colorant, le porteur de colorant utilisé, les conditions de traitement, etc.

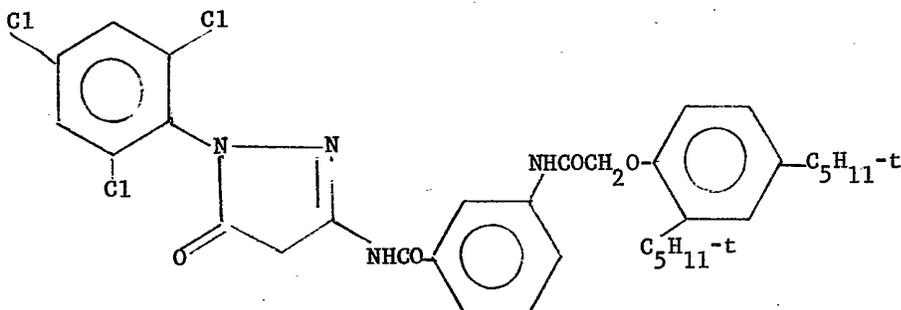
EXEMPLE 7 - Utilisation d'un sel d'argent du 3-amino-1,2,4-triazole.

30 On prépare, comme indiqué ci-après, un produit photothermographique contenant un sel d'argent du 3-amino-1,2,4-triazole.

On prépare une dispersion en ajoutant, en 3 mn, 10,0 ml d'une solution de nitrate d'argent 1M, une solution contenant 10,0 ml d'eau distillée, 50 ml d'une solution aqueuse à 20 % de gélatine, et 0,84 g de 1-H-3-amino-  
35 1,2,4-triazole.

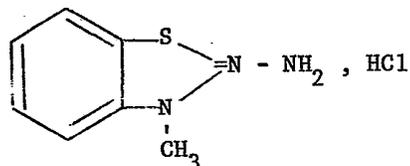
Durant la phase d'addition, cette solution est dispersée de façon continue à l'aide d'un dispositif qui mélange soigneusement la composition. La dispersion résultante contient, par millilitre, 143 mg de gélatine et 15,4 mg du sel d'argent du 1-H-3-amino-1,2,4-triazole.

On prépare une dispersion contenant le coupleur formateur de colorant ci-dessous :



Pour cela, on mélange une solution contenant 48 ml d'une solution aqueuse à 10 % d'un agent tensioactif (Alkanol XC, vendu par E.I. duPont Co., 5 U.S.A.) avec une seconde solution contenant 5,0 ml l'acétate d'éthyle, 4,5 ml de 2,4-di-n-amylphénol (solvant de coupleur) et 6,15 g du coupleur formateur de colorant et on disperse le mélange résultant dans un broyeur colloïdal.

On prépare un produit photothermographique en dissolvant 70 mg de 10 l'agent réducteur de la classe de l'hydrazone présentant la formule :



dans un mélange de 5,0 ml de la dispersion contenant le sel d'argent du 3-amino-1,2,4-triazole, 4,0 ml de la dispersion de coupleur formateur de colorant décrite ci-dessus, 1,0 ml d'une solution à 1,0 % en masse d'agent tensioactif (agent tensioactif 10G, polyglycidol éther vendu par Olin Corp. U.S.A.) et 0,5 ml d'une émulsion au bromiodure d'argent (3 moles % 15 d'iode). On applique la composition résultante sur un support de polytéréphtalate d'éthylèneglycol, de façon à obtenir une couche épaisse de 150  $\mu$  à l'état humide.

On laisse sécher le produit photothermographique, puis on l'expose suivant une image afin de former une image latente développable. On chauffe uniformément le produit exposé pendant 30 s à 150°C. Il se forme dans le produit 20 une image argentique et une image de colorant, de couleur brun jaunâtre. On traite ensuite le produit photothermographique pendant 5 mn dans un bain de blanchiment-fixage contenant les composés ci-dessus, puis on lave à

l'eau et on sèche.

acide acétique	20,0 ml
$\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_3$ (solution aqueuse à 60 %)	150,0 ml
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	15,0 g
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	3,0 g
acide 2-hydroxytriméthylène dinitrilotétraacétique	3,0 g
eau q.s.p.	1,0 litre

Le pH de la solution de blanchiment-fixage est de 4,5.

Après élimination de l'argent et de l'halogénure d'argent dans le bain de blanchiment-fixage, il se forme dans le produit photothermographique  
5 une image de colorant jaune intense.

On traite dans le bain de blanchiment-fixage, pendant 15 mn, un échantillon non exposé du produit photothermographique. Il ne se forme pratiquement pas de colorant dans le produit. Ceci démontre que le bain de blanchiment-fixage n'oxyde pas directement l'agent réducteur de la  
10 classe de l'hydrazone décrit, dans le produit photothermographique.

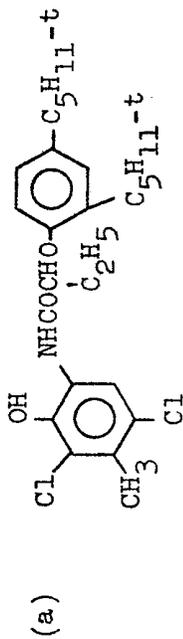
EXEMPLE 8 - Utilisation de coupleurs formateurs de colorant.

On prépare des produits photothermographiques pour l'obtention d'images en couleur, on les expose suivant une image et on les traite suivant le procédé décrit à l'exemple 7, mais le coupleur formateur de  
15 colorant de l'exemple 7 est remplacé par les coupleurs formateurs de colorant indiqués au Tableau 9A ci-après. Dans chaque cas, il se forme par traitement des images de colorant négatives présentant la teinte indiquée au Tableau 9A.

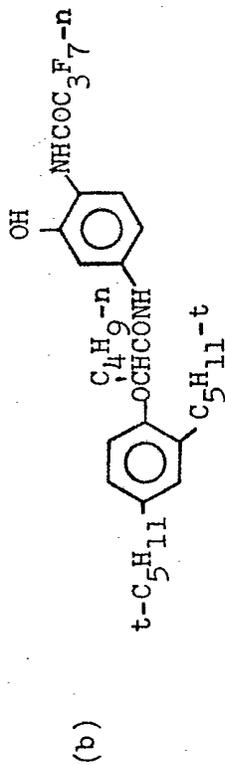
Tableau 9A

Teinte de l'image

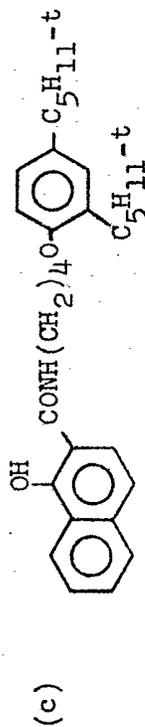
Coupleur formateur de colorant



Magenta



Magenta

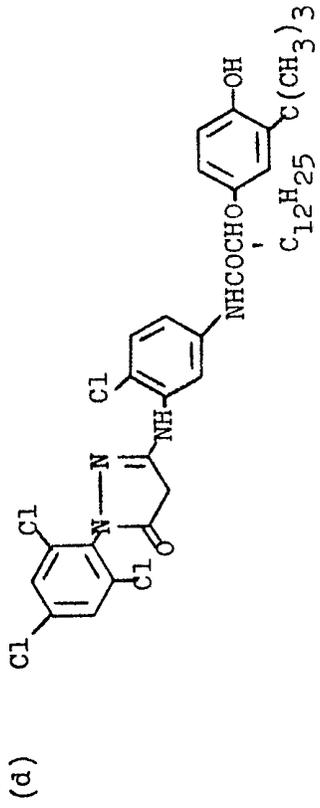


Magenta

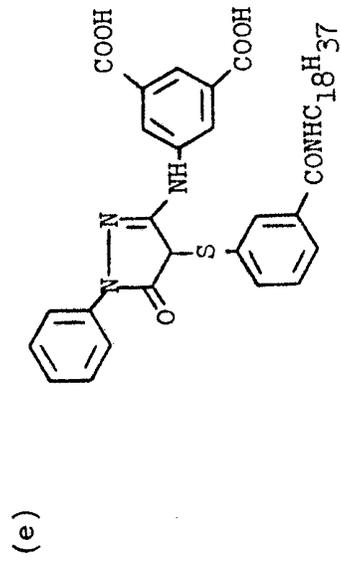
Tableau 9A (suite)

Teinte de l'image

Coupleur formateur de colorant



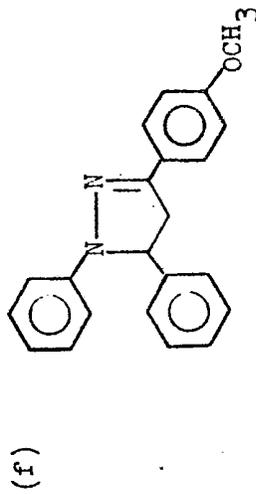
Jaune



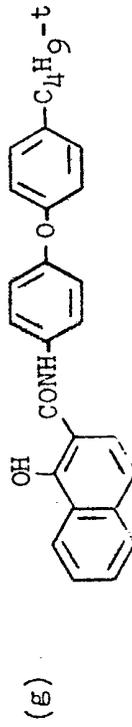
Jaune

Tableau 9A (suite)Teinte de l'image

Bleu-vert



Magenta



EXEMPLE 9 - Utilisation d'autres agents oxydants des sels d'argent.

On prépare des produits photothermographiques pour l'obtention d'images en couleurs, analogues à ceux décrits aux exemples 7 et 8, mais la dispersion de gélatine contenant du sel d'argent de 3-amino-1,2,4-triazole est remplacée par des dispersions de gélatine contenant des quantités équivalentes (basées sur l'ion argent) de sels d'argent d'aminotétrazole ou de méthylimidazole-2-thiol.

Après exposition suivant une image et traitement comme décrit aux exemples 7 et 8, il se forme des images de colorant négatives analogues à celles produites aux exemples 7 et 8.

EXEMPLE 10 - Utilisation de solvants thermiques.

On ajoute aux produits photothermographiques de l'invention divers composés solubles dans l'eau, qui sont solides dans le produit photothermographique à 20°C environ mais qui fondent durant le traitement thermique du produit. Ces composés sont appelés ici solvants thermiques et l'on constate qu'ils accroissent la mobilité des composés dans le produit photothermographique, aux températures de traitement.

On prépare des produits photothermographiques comme décrit aux exemples 7 et 8 mais ces produits contiennent en plus, respectivement 4, 6, 10 et 20 mg/dm<sup>2</sup> de support des solvants thermiques suivants : sulfamide, acétamide, succinimide, 1-(2H)-phtalazinone et N-hydroxy-naphtalimide.

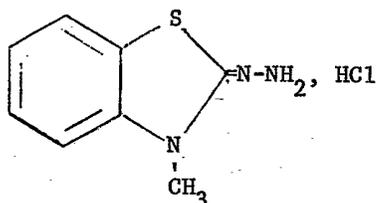
On expose suivant une image, comme décrit à l'exemple 7, des échantillons des produits photothermographiques obtenus, afin de former dans ceux-ci une image latente développable. On traite par la chaleur, comme décrit à l'exemple 7, les produits photothermographiques exposés. Comparativement à des échantillons analogues ne contenant pas de solvant thermique, les résultats obtenus pour chaque échantillon de l'exemple 10 indiquent qu'il y a dans chaque cas une plus grande quantité d'argent développé avant blanchiment et un accroissement appréciable des densités de colorants maximales.

EXEMPLE 11 - Produit à couches multiples.

On prépare un produit photothermographique pour l'obtention d'une image en deux couleurs, de la manière suivante :

On applique sur un support de polytéréphtalate d'éthylèneglycol une couche photosensible sensible au bleu et au vert, formatrice de colorant magenta. La composition photothermographique contient les constituants ci-dessous :

- 5,0 ml de la dispersion de 3-amino-1,2,4-triazole et de gélatine décrite à l'exemple 7
- 4,0 ml d'une dispersion de coupleur analogue à celle décrite à l'exemple 7, mais contenant le coupleur formateur de colorant b
- 5 de l'exemple 1, dissous dans du phtalate de di-n-butyle
- 1,0 ml d'une solution d'agent tensioactif (agent tensioactif 10G)
- 70 mg de l'agent réducteur de la classe de l'hydrazone :



- 200 mg de sulfamide
- 0,6 ml d'une émulsion au bromiodure d'argent (3 moles % d'iodure)
- 10 sensible au bleu et au vert
- On applique la composition photothermographique, à 60°C, sur un support de polytéréphtalate d'éthylèneglycol, de façon à obtenir une couche épaisse de 150  $\mu$  à l'état humide, puis on laisse sécher le produit obtenu.
- Au-dessus de la couche photothermographique sensible au vert, on
- 15 applique une couche sensible au bleu, formatrice de colorant jaune. La composition utilisée pour former cette seconde couche est analogue à celle utilisée pour la première couche sauf que la dispersion de coupleur
- 20 contient 4,0 ml du coupleur formateur de colorant de l'exemple 7 et que l'émulsion aux halogénures d'argent sensible au bleu et au vert est remplacée par une quantité équivalente d'une émulsion aux halogénures d'argent sensible au bleu.
- On applique directement la composition photothermographique obtenue sur la couche sensible au bleu et au vert sèche, de façon à obtenir une couche épaisse de 200  $\mu$  à l'état humide.
- 25 On laisse sécher le produit photothermographique à plusieurs couches, puis on l'expose suivant une image à une source lumineuse munie de filtres, de façon à produire des expositions séparées en lumière bleue, en lumière verte et en lumière rouge.
- 30 On chauffe ensuite uniformément le produit exposé pendant 15 secondes, à 140°C. On traite le produit photothermographique développé dans un bain de blanchiment-fixage, comme décrit à l'exemple 7, pendant 5 mn ; on le lave à l'eau pendant 5 mn et on laisse sécher. Il apparaît une image de

colorant rouge dans les plages exposées en lumière bleue du produit photothermographique. Il apparaît une image magenta dans les plages exposées en lumière verte du produit, mais aucune image de colorant ne se forme dans les plages exposées en lumière rouge.

5 EXEMPLE 12 - Utilisation d'une couche de blanchiment-fixage.

On utilise pour cet exemple un échantillon du produit photothermographique décrit à l'exemple 8, qui contient le coupleur formateur de colorant (b) de l'exemple 1. On expose cet échantillon suivant une image pour former une image latente développable, puis l'on chauffe uniformément  
10 le produit exposé pendant 30 secondes, à 150°C. Après chauffage, le produit photothermographique contient une image négative d'argent et de colorant. On chauffe ensuite pendant 30 secondes, à 120°C, le produit photothermographique développé, tout en le maintenant au contact d'une couche de blanchiment-fixage appliquée sur un support de polytéréphtalate d'éthylène-  
15 glycol. La couche de blanchiment-fixage contient les constituants ci-dessous, par dm<sup>2</sup> de support.

	1,6-hexanediol (solvant thermique)	50 mg
	thiourée (agent complexant)	12,5 mg
20	dichlorhydrate de 1,1'-dithiodiformamide (agent oxydant)	12,5 mg
	poly(vinylpyrrolidone) (liant)	50 mg
	acide paratoluènesulfonique	25 mg

Après chauffage de la couche de blanchiment-fixage au contact de la couche du produit photothermographique contenant l'halogénure d'argent,  
25 l'image argentique et l'halogénure d'argent non développé sont soumis au blanchiment-fixage en donnant des produits incolores et transparents. On observe dans le produit photothermographique une image négative de colorant magenta.

EXEMPLE 13 -

30 Cet exemple illustre la formation d'une image neutre par couplage par oxydation d'un agent réducteur de la classe de la sulfonylhydrazone avec un coupleur de la classe du benzènesulfonamidophénol, dans un produit photothermographique à développement physique à sec.

On ajoute 3 ml de la dispersion de bécénate d'argent A, décrite à  
35 l'exemple 1, à des solutions contenant des quantités diverses d'hydrazone n° 8 et de 2,6-dichloro-4-benzènesulfonamidophénol, comme indiqué au Tableau 14A, dissous dans 3,2 ml d'une solution à 2,0 % en masse de polyvinylbutyral dans l'acétone et contenant en plus 1,0 ml d'acétone. On agite le mélange résultant puis on ajoute, toujours en agitant, 0,8 ml (0,3 mmole

d'ion argent) d'une émulsion au bromiodure d'argent (6 moles % d'iodure), dans l'acétone, peptisé dans du polyvinylbutyral. On applique la composition photothermographique résultante, à 38°C, sur un support non substraté de polytéréphtalate d'éthylèneglycol, de façon à obtenir une couche épaisse de 150  $\mu$  à l'état humide.

On laisse sécher le produit photothermographique obtenu, puis on l'expose suivant une image afin de former une image latente développable. On chauffe uniformément le produit photothermographique exposé, en amenant le support du produit au contact d'une plaque métallique chauffée à la température indiquée au Tableau 14A et pendant la durée indiquée à ce même Tableau. On amène ensuite, sous pression, la couche photothermographique du produit au contact d'une feuille réceptrice d'image réfléchissante, humidifiée par du méthanol. On chauffe le sandwich ainsi formé à 150°C, pendant 60 s, puis on sépare la couche réceptrice d'image. On observe une image neutre (apparaissant noire) ou bleue dans la couche réceptrice d'image. Les résultats obtenus indiquent qu'il se forme des colorants neutres lorsque la quantité d'hydrazone excède la quantité équivalente de coupleur dans la couche photothermographique. Lorsque le coupleur est en excès, le colorant formé est bleu.

On effectue aussi un exemple comparatif. Dans cet exemple, le coupleur de sulfonamidophénol est remplacé par des quantités équivalentes de N,N-diméthyl-4-benzènesulfoamidoaniline. Dans chaque cas, on n'observe pas de colorant décelable ou transférable, par exposition et traitement thermique.

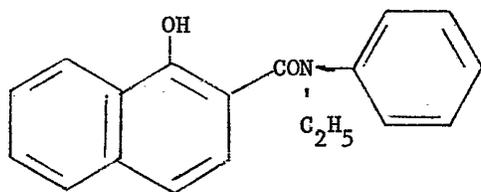
Tableau 14A

<u>Echantillon</u>	<u>Coupleur</u> (millimoles)	<u>Hydrazone N° 8</u>	<u>Traitement</u> (durée/température)	<u>Résultat</u> (image transférée)
A	0,05	0,30	60 s/85°C	Images neutres, la densité croît avec la température de traitement.
A	0,05	0,30	30 s/110°C	
A	0,05	0,30	30 s/125°C	
B	0,10	0,30	60 s/85°C	Images neutres, densités supérieures à celles obtenues avec l'échantillon A
B	0,10	0,30	30 s/110°C	
B	0,10	0,30	30 s/125°C	
C	0,30	0,30	60 s/85°C	Images neutres avec légère teinte bleuâtre
C	0,30	0,30	30 s/110°C	
C	0,30	0,30	30 s/125°C	
D	0,30	0,10	60 s/85°C	Image bleue
D	0,30	0,10	30 s/110°C	
D	0,30	0,10	30 s/125°C	
E	0,30	0,05	60 s/85°C	Image bleue Images grises avec Dmin élevée bleuâtre
E	0,30	0,05	30 s/110°C	
E	0,30	0,05	30 s/125°C	

EXEMPLE 14 -

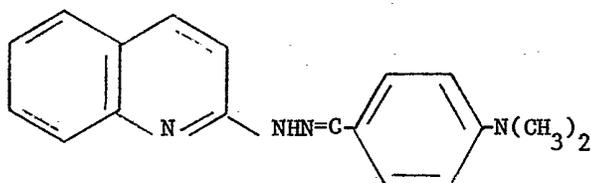
Cet exemple est un exemple comparatif.

Un mélange de 2,95 g du coupleur naphtholique :



et 25 ml de diméthylformamide (désigné ci-après comme DMF) sont ajoutés

5 à 2,9 g du composé 7A :

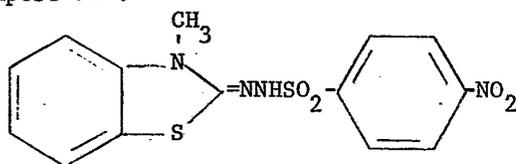


et 25 ml de DMF, placés dans un ballon tricol, muni d'un agitateur, d'un condenseur et d'une ampoule à brome. On ajoute, en agitant, 20 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 2N et 50 ml de DMF pour dissoudre le mélange. On ajoute ensuite, goutte à goutte, une solution de 6,6 g

10 (0,02 mole) de  $K_3Fe(CN)_6$  dans 35 ml d'eau. Durant l'addition, il se produit un dégagement gazeux et la solution devient vert foncé. Après avoir agité pendant 4 heures, on filtre le mélange et l'on recueille un solide jaune brun. L'analyse par chromatographie en couche mince indique qu'aucun colorant ou dérivé de quinoline n'est présent. On analyse par

15 spectrométrie de masse un échantillon du produit recueilli et ceci confirme qu'il n'y a pas formation de colorant azoïque.

On répète le procédé décrit mais en remplaçant le composé 7A par le composé 7E :

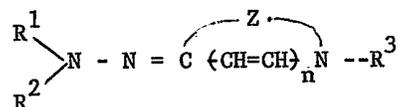


20 Il se forme un colorant azoïque magenta. Ceci est confirmé par analyse par spectrométrie de masse.

## REVENDEICATIONS

1 - Produit photothermographique formateur d'image de colorant par développement physique à sec, apte à donner une image de colorant par exposition et traitement par la chaleur, comprenant un support sur lequel sont appliqués, dans un liant, (a) des halogénures d'argent photosensibles, en association réactive avec (b) au moins un coupleur formateur de colorant et (c) une association formatrice d'image par oxydo-réduction comprenant (i) un agent oxydant de la classe des sels d'argent organiques et (ii) un agent réducteur hétérocyclique qui, sous sa forme oxydée, réagit sur le coupleur pour former un colorant, produit caractérisé en ce que l'agent réducteur est une hydrazone qui contient un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons.

2 - Produit photothermographique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réducteur, de la classe de l'hydrazone, correspond à la formule suivante :



où n est égal à 0 ou 1 ;

$R^1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical acyle de 1 à 20 atomes de carbone ;

$R^2$  représente un atome d'hydrogène ou le radical  $R^4-SO_2$  ou  $R^4-CO-$  ;

$R^3$  représente un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, un radical alcényle de 2 à 20 atomes de carbone, un radical alcynyle de 2 à 20 atomes de carbone, un radical cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbone, un radical aryle de 6 à 12 atomes de carbone, un radical hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons, un groupe acyle ou sulfonyle contenant 1 à 20 atomes de carbone ;

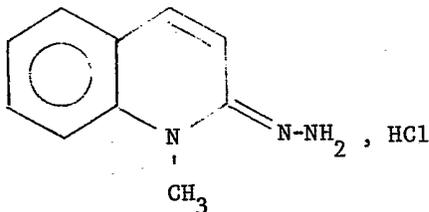
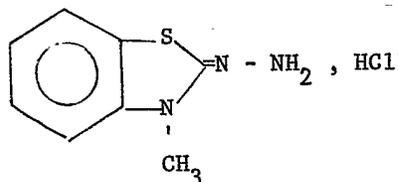
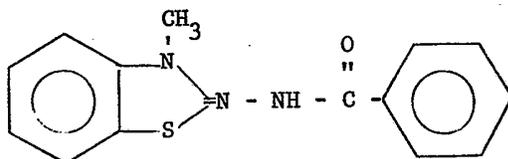
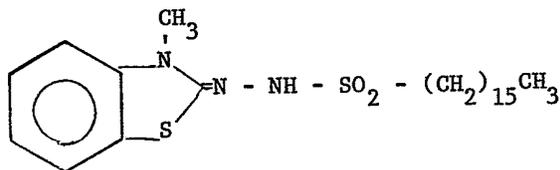
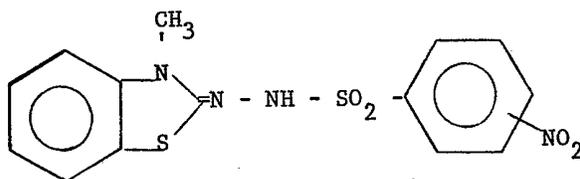
$R^4$  représente un radical hydroxyle, amino, alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, ou aryle de 6 à 12 atomes de carbone, et

Z représente les atomes non métalliques nécessaires pour compléter un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons ou des cycles condensés comprenant un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, cet agent réducteur étant présent soit sous la forme d'un composé basique libre ou sous la forme d'un sel de ce dernier.

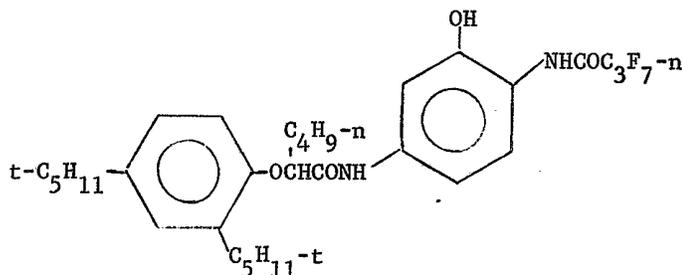
3 - Produit photothermographique conforme à la revendication 2, caractérisé en ce que, dans la formule définie à la revendication 2, Z représente les atomes non métalliques nécessaires pour compléter un noyau benzo-

thiazole et en ce que n est égal à 0.

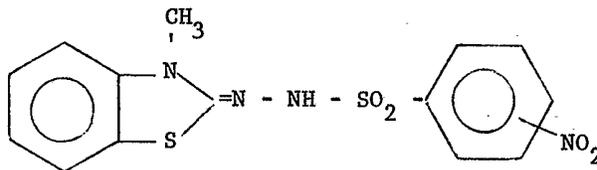
- 4 - Produit photothermographique conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent réducteur de la classe de l'hydrazone est essentiellement une sulfonylhydrazone.
- 5 5 - Produit photothermographique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réducteur de la classe de l'hydrazone est essentiellement un composé choisi dans le groupe constitué par les composés de formules



- 6 - Produit photothermographique conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'agent oxydant de la classe des sels d'argent organiques est un sel d'argent d'un acide gras contenant de 10 à 30 atomes de carbone.
- 5 7 - Produit photothermographique conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient, en outre, un modificateur de tonalité.
- 8 - Produit photothermographique conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient, en outre, un solvant thermique.
- 10 9 - Produit photothermographique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un support sur lequel sont appliqués, dans un liant de polyvinylbutyral, (a) des halogénures d'argent photosensibles, en association réactive avec (b) au moins un coupleur formateur de colorant constitué essentiellement par un coupleur de colorant à 4 équivalents représenté par la formule :
- 15



- (c) une association formatrice d'image par oxydo-réduction qui comprend (i) un agent oxydant de la classe des sels d'argent organiques constitué essentiellement par du békénate d'argent et (ii) au moins un agent réducteur de la classe de l'hydrazone constitué essentiellement par l'hydrazone représentée par la formule :
- 20



et (d) un modificateur de tonalité.

- 10 - Produit photothermographique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, au moins une couche réceptrice d'image de colorant.