



Europäisches Patentamt
 European Patent Office
 Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 284 932
A2

2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88104428.3

51 Int. Cl.4: **B41M 5/12**

22 Anmeldetag: 19.03.88

30 Priorität: 31.03.87 AT 776/87

71 Anmelder: **Verkaufsgesellschaft für
 Teererzeugnisse (Vft) mbH
 Varziner Strasse 49
 D-4100 Duisburg 12(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 05.10.88 Patentblatt 88/40

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

72 Erfinder: **Die weiteren Erfinder haben auf ihre
 Nennung verzichtet**

54 **Farbentwicklermassen.**

57 Die Erfindung betrifft Farbentwicklermassen für Farbreaktionssysteme, bestehend aus Farbentwickler und gegebenenfalls Lösemitteln sowie weiteren Füll- und Zusatzstoffen.

Diese Massen enthalten als Farbentwickler mit aromatischen Carbonsäuren modifizierte, aromatische Kohlenwasserstoffharze in saurer oder Salzform.

EP 0 284 932 A2

Farbentwicklermassen

Die Erfindung betrifft Farbentwicklermassen zur Herstellung von druck-oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wie z. B. Durchschreibe-oder Thermokopierpapieren.

Die Aufzeichnung erfolgt dabei durch Entwickeln eines Farbbildes aus einer in einem hochsiedender, organischen Lösungsmittel gelösten, farblosen organischen Verbindung, die zur Bildung einer Farbe fähig ist, dem Farbgeber.

Die Farbentwicklung erfolgt durch Reaktion dieser Farbgeber mit einer sauer wirkenden Entwicklersubstanz bei innigem Kontakt dieser Reaktanten. Der Kontakt erfolgt normalerweise durch den Schreibdruck auf entsprechend beschichtete Träger, aber auch z. B. beim Thermokopieren durch örtlich begrenzte Wärmeeinwirkung und dadurch hervorgerufene Reaktion des Farbgebers.

Als Entwicklersubstanzen kennt man saure, anorganische Salze, wie z. B. Tonerden oder Salze aus starken organischen Säuren und schwachen Basen, freie organische Säuren oder Phenolderivate. Diese Substanzen haben neben einer meist vorhandenen Tendenz zur Feuchtigkeitsaufnahme, die zu einem unklaren Schriftbild führt, den Nachteil, daß sie mit Hilfe eines Bindemittels auf dem Träger fixiert werden müssen. Entsprechende Mischungen von aromatischen Hydroxycarbonsäuren mit Polystyrol gemäß DE-OS 23 48 639 oder mit Phenolharzen gemäß DE-OS 26 18 271 bedingen zwar eine gewisse Verbesserung hinsichtlich des Schriftbildes, jedoch sind sie hinsichtlich ihrer Farbentwicklungsgeschwindigkeit nicht zufriedenstellend. Wesentlich vorteilhafter ist dagegen die direkte Verwendung von sauer wirkenden Polymerisaten als Farbentwickler. Als derartige Entwicklerharze werden bevorzugt phenolhaltige Polymere wie Phenol-Aldehyd-Kondensationsharze und Phenolpolymerisationsharze eingesetzt. Phenol-Aldehyd-Kondensationsharze haben die Nachteile, daß einerseits die damit beschichteten Papiere leicht vergilben und daß beim Recycling toxikologische Bedenken bestehen, weil die Gefahr der Formaldehydabspaltung vorhanden ist. Als Phenolpolymerisationsharze sind für diesen Verwendungszweck das durch Copolymerisation von Phenolen mit Acetylen unter Druck und bei höherer Temperatur, d. h. unter nicht problemlosen Bedingungen hergestellte, teure Alkylphenolacetylenharz und di- und oligomere Alkenylphenole bekannt.

So werden in DE-OS 26 47 696 und DE-OS 27 03 574 dimere substituierte Alkenylphenole und in EP-A-0 029 323 Vinylphenololigomere als Farbentwicklerharze offenbart. Neben dem Nachteil, daß diese Produkte ebenfalls recht teuer sind, besteht bei ihnen die Schwierigkeit, daß sie einen relativ hohen Erweichungspunkt haben, der zudem nicht im gewünschten Bereich verändert werden kann.

Aus EP-A-0 029 323 ist zwar bekannt, den Erweichungspunkt von Oligovinylphenol durch Variation des Polymerisationsgrades zu verändern, jedoch hat bereits das unsubstituierte Dimere des Vinylphenols einen Erweichungspunkt von 93 °C, während höher polymerisiertes Vinylphenol oder auch die Dimere der substituierten Vinylphenole einen höheren Erweichungspunkt haben. Für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien aber sollte der Erweichungspunkt im Bereich von 55 bis 110 °C, bevorzugt aber im Bereich von 70 bis 90 °C liegen, um ein optimales Lösungsverhalten im Lösemittel des Farbgebers und damit eine gute Farbentwicklung zu haben.

Gemäß EP-B-0 111 943 werden daher phenolmodifizierte Kohlenwasserstoffharze mit einem Erweichungspunkt im Bereich von 55 bis 110 °C als Entwicklerharze beansprucht. Sie haben den Nachteil gewisser Alterungsprobleme wie z. B. Vergilbungseffekte.

Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Farbentwickler ist, daß für die verschiedenen Farbreaktionssysteme auch verschiedene Farbentwickler notwendig sind, obwohl die verwendeten Farbbildner immer die gleichen chromogenen Verbindungen haben.

Die Aufgabe der Erfindung ist daher, die Bereitstellung von Farbentwicklermassen, die die o. g. Nachteile nicht besitzen und in denen die Farbentwickler neben ausgezeichneter Alterungs-, Licht- und Wasserbeständigkeit, keine Oberflächenveränderung aufweisen, gesundheitliche Unbedenklichkeit besitzen, in Wasser und Lösungsmitteln löslich sind und in allen Farbreaktionssystemen eingesetzt werden können.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Farbentwicklermassen gemäß der Ansprüche 1 bis 10.

Es wurde gefunden, daß die genannten Nachteile bekannter Farbentwicklermassen sich beheben lassen, wenn als Farbentwicklermassen solche eingesetzt werden, die als Farbentwickler mit aromatischen Carbonsäuren modifizierte, aromatische Kohlenwasserstoffharze enthalten. Dabei können die erfindungsgemäßen Massen die säuremodifizierten, aromatischen Kohlenwasserstoffharze als alleinige Farbentwickler enthalten, aber auch in Kombination der Harze mit einem oder mehreren anderen bekannten Farbentwicklern, wie aktiven Tonmineralien, organischen oder anorganischen Metallsalzen insbesondere von Zinksalzen, phenolmodifiziertem Harz oder Metallstearaten.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden, mit aromatischen Carbonsäuren modifizierten, aromatischen Kohlenwasserstoffharze sind aus DE-OS 33 24 817 bekannt. Es sind Harze, die erhalten werden, wenn bei

der Polymerisation von ungesättigten aromatischen Verbindungen wie z. B. Inden, Styrol, -Methylstyrol, Methyliinden oder Vinyltoluol, die als Reinsubstanzen oder im Gemisch eingesetzt werden können, aromatische Carbonsäure wie o-, m- oder p-Toluoyl-, Phenylessig-, Zimt-, Phenoxyessig-, oder Alkoxybenzoesäure, insbesondere aber aromatische Hydroxycarbonsäuren wie o-, m- oder p-Hydroxybenzoesäure oder Hydroxynaphthoesäure mit einpolymerisiert werden.

Die entsprechenden Harze haben je nach Auswahl der Ausgangsprodukte und je nach Polymerisationsbedingungen Schmelzpunkte im Bereich von 20 bis 190 °C und Säurezahlen im Bereich von 10 bis 300. Sie sind in vielen organischen Lösungsmitteln und in alkalischer wäßriger Lösung löslich.

Überraschenderweise zeigen diese Harze folgende Vorteile, die sie als Farbentwickler in Farbentwicklermassen auszeichnen:

Löslich in höheren Konzentrationen in organischen Lösemitteln,
im alkalischen Bereich, löslich in Wasser,
niedrigerer Schmelzbereich,

sehr gute Alterungsbeständigkeit,

geringe Oberflächeneinwirkung durch Zeit, Strahlung oder Temperatureinwirkung,
ausgezeichnete Farbentwicklung mit allen bekannten Farbgebern,
starke Farbreaktion mit höherem Farbkontrast,

bei Verwendung in Durchschreibesystemen, nach dem Farbreaktionsverfahren können sie sowohl in Lösung als auch in dispergierter Form verwendet werden,

bei Verwendung in Thermoreaktionssystemen wird durch den niedrigeren Schmelzbereich die Farbreaktion zusätzlich verstärkt und beschleunigt,

leichte Verarbeitung in Beschichtungsmassen durch niedrigere Viskosität und gute Fließeigenschaften, gute Verarbeitung in der Papiermasse als Reaktions- oder Markierungsstoff.

Neben ihren Eigenschaften als Farbentwickler sind die Harze auch als Bindemittel für die Beschichtungsmassen besonders gut geeignet. Daher werden die in der Farbentwicklermasse enthaltenen säuremodifizierten, aromatischen Kohlenwasserstoffharze vorzugsweise allein oder aber mit Hilfe eines weiteren Bindemittels verwendet, um eine optimale Haftung auf dem entsprechenden Schicht-Träger zu erreichen.

Daraus ergibt sich, daß ein entsprechendes mit aromatischen Carbonsäuren modifiziertes, aromatisches Kohlenwasserstoffharz mit dem gewünschten Schmelz- oder Erweichungspunkt und ohne weitere Zusätze die einfachste erfindungsgemäße Farbentwicklermasse darstellt.

In einer weiteren Ausführungsform kann das mit aromatischen Carbonsäuren modifizierte, aromatische Kohlenwasserstoffharz in einem Lösungsmittel oder -gemisch oder in alkalisch wäßriger Lösung gelöst oder dispergiert sein. Desweiteren kann das Harz Beimischungen von Füll- und Zusatzstoffen oder von anderen Harzen enthalten. Die Beimischung von Tonmineralien, Titandioxyd, Aluminiumoxyd, Calciumsilicate, Calciumcarbonat, Siliciumdioxyd, Streichkaolinen, Stearaten sowie organischen Pigmenten erwiesen sich als vorteilhaft um die Bedruckbarkeit der beschichteten Materialien zu verbessern sowie das Penetrieren der Beschichtungsmassen in das Trägermaterial zu steuern.

Weiterhin kann das mit aromatischen Carbonsäuren modifizierte, aromatische Kohlenwasserstoffharz sowohl in saurer als auch in Salzform vorliegen. Die Salzform ist gegeben, wenn die durch die aromatischen Carbonsäuren eingebrachten Carboxylgruppen der Harze ganz oder teilweise als Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetallsalzgruppen, insbesondere als Zinksalzgruppen vorliegen. Die Salzform wird erhalten, indem die saure Form des Harzes in an sich bekannter Weise mit einem Oxid, Hydroxid oder Salz einer schwachen Säure eines Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetalls umgesetzt wird. Diese Umsetzung kann in wäßrigem Medium oder in der Schmelze erfolgen.

Außer den genannten Substanzen, können die Farbentwicklermassen weitere Trägerkomponenten enthalten wie Öle und Hilfsstoffe wie Emulgatoren, Antioxidationsprodukte, UV-Stabilisatoren, Weichmacher, Schaumverhütungsmittel und Fungizide. Der Anteil der mit aromatischen Carbonsäuren modifizierten, aromatischen Kohlenwasserstoffharze in diesen Farbentwicklermassen liegt bei 5 bis 100 %, vorzugsweise 5 bis 20 % Gewicht%.

Diese Massen werden auf Trägermaterialien aufgetragen, wobei die angetragene Menge so eingestellt wird, daß 0,5 bis 6 g der mit aromatischen Carbonsäuren modifizierten, aromatischen Kohlenwasserstoffharze oder deren Metallsalze pro m² des Trägermaterials aufgebracht sind.

Als bevorzugte Trägermaterialien gelten Papier in den verschiedensten Stärken, synthetische Papiere, Folien oder Textilmaterialien.

Das Auftragen der Farbentwicklermasse auf das Trägermaterial kann durch organische Lösungsmittel, Wasser, in Schmelzform alleine oder mit Beimischungen von Wachsen oder anderen schmelzbaren

Produkten, als Druckfarbe, mit Hilfe von Trägerölen, mittels Imprägnierung des vorgesehenen Trägermaterials oder als flüssige Lösung oder Dispersion durchgeführt werden.

Die für die Farbreaktion notwendigen Farbbildnerprodukte befinden sich in einem gemeinsamen oder getrenntem Trägermaterial, vorzugsweise in Form von Farblösungen in Mikrokapseln eingearbeitet, um eine vorzeitige Farbreaktion zu vermeiden. Es ist aber auch möglich, die farbbildenden Stoffe in gelöster oder dispergierter Form auf das gleiche oder auf ein getrenntes Trägermaterial einzuarbeiten.

Das erfindungsgemäß als Farbentwickler verwendete, mit aromatischen Carbonsäuren modifizierte, aromatische Kohlenwasserstoffharz oder dessen Metallsalz kann vorzugsweise in dispergierter oder gelöster Form aufgetragen werden.

Auch hat es sich erwiesen, daß die Einarbeitung des Farbentwicklers in Form von Mikrokapseln für bestimmte Anwendungszwecke sehr vorteilhaft ist.

Beispiele

15

Beispiele 1-9

Als Testmaterial wurde eine Farbgebermasse hergestellt, welche folgende Zusammensetzung aufweist:

- 20 10 % Kristallviolettlakton
- 3 % polymeres Vinylacetat
- 30 % Calciumcarbonat
- 55 % Toluol

25 Die Masse wurde mittels einer Streichrakel auf ein Trägerpapier (50 g/m²) aufgetragen und die Lösungsmittel mittels Temperatur verdampft. Die Auftragshöhe (trockener Stoff) betrug 2 g/m².

Die Farbentwickler wurden dispergiert bzw. gelöst und mittels eines Glasstabes, mit der auf dem Papier aufgetragenen Farbgebermasse in Berührung gebracht. Nach Austrocknung (Verdampfung der flüssigen Anteile) wurden die Eigenschaften verglichen.

30 Als erfindungsgemäßes Harz (Beispiel 9) wurde ein mit Salicylsäure modifiziertes Kohlenwasserstoffharz, hergestellt durch Polymerisation einer im Bereich von 140 bis 220 °C siedenden Fraktion ungesättigter aromatischer Kohlenwasserstoffe, eingesetzt. Das Harz hat einen Erweichungspunkt im Bereich von 45 bis 55 °C und eine Säurezahl von 150 bis 155.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt:

35

40

45

50

55

Tabelle I

Beispiel	Farbakzeptor	Reaktions- intensität	Licht- empfind- lichkeit	Wasser- beständig- keit	Alterungs- beständigkeit
1	Attapulgit	Sehr schwach	Schlecht	Schlecht	Schlecht
2	Aktivierter Betonit	Gut	Gut	Schlecht	Gut
3	Zinkchlorid	Sehr gut	Schlecht	Schlecht	Gut
4	Aluminiumhydroxid	Schwach	Schwach	Schlecht	Schlecht
5	Zinkchlorid + Betonit	Sehr gut	Gut	Schlecht	Gut
6	Phenolharz, enthaltend p-Phenyl-Phenol	Gut	Schlecht	Gut	Schlecht
7	Bisphenol A	Schwach	Schlecht	Gut	Gut
8	Gallussäure	Schwach	Schlecht	Schlecht	Gut
9	Erfindungsgemäßes Harz	Sehr gut	Gut	Sehr gut	Sehr gut

Beispiele 10-16

Die den Beispielen entsprechenden Farbentwicklermassen wurden durch Vermischen der Komponenten miteinander hergestellt und in der angegebenen Menge auf handelsübliches Schreibpapier aufgetragen und getrocknet.

Als Farbgeber wurde jeweils ein handelsübliches CB Blatt, welches mikroverkapseltes Kristallviolett-lakton enthält, verwendet, das so auf die mit den Versuchsmassen beschichteten Papiere gelegt wurde, daß jeweils die Farbgeber- und Farbentwicklerkomponente miteinander in Kontakt kamen.

Bei allen Versuchen wurde die Farbreaktion durch Druckanwendung auf die beiden übereinandergelegten Papiere ausgelöst.

Die in den Mischungen eingesetzten Farbentwickler waren erfindungsgemäß eingesetzte aromatische Kohlenwasserstoffharze mit folgenden Kennzahlen:

Type	A	B	C
Erweichungs- punkt	40-45 °C	50-55 °C	55-60°C
Säurezahl	140-145	160-165	150-155
modi- fiziert mit	Salicylsäure	Benzoessäure	p-Hydroxybenzoessäure

Die Mengenangaben, in den Beispielen bedeuten Gewichtsteile.

Beispiele für Farbentwicklermasse:

10-
Gummilatex 14 Teile
Calciumcarbonat 30 Teile
Zinkstearat 5 Teile
Farbentwickler A 20 Teile
Wasser 80 Teile
AUFTRAGSHÖHE: 3,2 g/m²

11-
Polystyrol 10 Teile
Kaolin 50 Teile
Zinkoxyd 6 Teile
Farbentwickler B 15 Teile
Toluol 100 Teile
AUFTRAGHÖHE: 1,7 g/m²

12-
Polyvinylalkohol 8 Teile
Calciumcarbonat 25 Teile
Calciumsilicat 15 Teile
Aluminiumstearat 4 Teile

- Farbentwickler A 30 Teile
 Wasser 140 Teile
 AUFTRAGSHÖHE: 3,3 g/m²
 13-
- 5 Polyvinylacetat 12 Teile
 Bentonit 20 Teile
 Farbentwickler C 30 Teile
 Äthanol 150 Teile
 AUFTRAGSHÖHE: 2,7 g/m²
 14-
- 10 Lackleinöl 100 Teile
 Alkylharz 30 Teile
 Alresat 150 Teile
 Drucköl 160 Teile
- 15 Farbentwickler B 50 Teile
 AUFTRAGSHÖHE: 0,7 g/m²
 15-
- Polyäthylenwachs 10 Teile
 Synthetisches modifiziertes
- 20 Hartwachs 50 Teile
 Oxydwachs 12 Teile
 Zinkstearat 4 Teile
 Farbentwickler C 20 Teile
 AUFTRAGSHÖHE: 4,3 g/m²
- 25 AUFTRAGSTEMPERATUR: 95 °C
 16-
- Polyvinylalkohol 10 Teile
 Stärke 15 Teile
 20 % Mikrokapsel-Suspension in welcher, nach dem Koacervierungsverfahren der Farbentwickler A in
 30 Diisopropyl-naphthalin in 8 %iger Lösung enthalten ist 350 Teile
 AUFTRAGSHÖHE: 4,5 g/m²
 In allen Fällen wurde eine sich schnell entwickelnde, kräftige und klar abgegrenzte Farbgebung an den
 Druckstellen erzielt.

35

Beispiel 17

- 100 Teile erfindungsgemäßes Harz (analog Beispiel 9) wurden bei ca. 80 °C aufgeschmolzen und unter
 Rühren und Inertgasatmosphäre mit 25 Teilen Zinkborat versetzt. Anschließend wurde die Temperatur auf
 40 100 °C erhöht und ca. 30 min bis zum Erzielen einer klaren Schmelze gerührt. Das Reaktionsgemisch
 wurde abgekühlt und zum Ausreagieren einige Stunden bei Raumtemperatur belassen. Anschließend wurde
 das Reaktionsprodukt in einer Mühle auf eine Korngröße unter 5 µm gemahlen. Durch Zugabe von 695
 Teilen Streichkaolin, 116 Teilen Calciumcarbonat, 116 Teilen Polyvinylalkohol (10 %ig), 185 Teilen Styrol-
 Butadien-Latex, 787 Teilen gekochte Stärke (10 %ig) und 1.45 l Wasser wurde unter Rühren eine
 45 Streichfarbe erhalten, die auf 48 g/m²-Papier mittels Streichrakel oder Luftbürste aufgetragen wurde. Das
 Beschichtungsgewicht betrug nach dem Trocknen ca. 5 g/m². Das so erhaltene Farbreaktionspapier wurde
 auf einem Tiefdruckgerät mit einer Farbgeberlösung, bestehend aus 4 Gew.-% Kristallviolett-lakton in
 handelsüblichem Lösungsmittel auf Basis Diisopropyl-naphthalin bedruckt. Hierbei entstand eine intensive
 Farbreaktion. Ebenso konnte durch Beschriften mit Hilfe von handelsüblichem farbabgebendem
 50 Selbstdurchschreibepapier (sog. CB-Blatt) eine deutliche Durchschrift erzielt werden.

Beispiel 18

55

Teil A: Polyvinylalkohol 6 Teile
 Zinkstearat 2 Teile
 Kaolin 15 Teile
 Stearylamid 5 Teile
 5 Farbentwickler B 15 Teile
 Wasser 80 Teile

Teil B: Kristallviolettakton 6 Teile
 10 Streichkaolin 12 Teile
 Polyvinylalkohol 5 Teile
 Wasser 130 Teile

15 Beide Massen wurden separat vorbereitet und danach zusammengemischt und auf Papier aufgetragen.
 AUFTRAGSHÖHE: 3,6 g/m²
 Bei TEMPERATUREINWIRKUNG im Bereich von 100 bis 150 °C ergibt sich eine intensive blaue
 Farbreaktion.

20 Beispiel 19

In eine Papiermasse bestehend aus Cellulose, Calciumcarbonat und natürlichen Bindemitteln
 (Methylcellulose) wurde eine Menge von 5 %, bezogen auf trockenen Stoff, von Farbentwickler A gegeben.
 25 Das Rohpapiergewicht betrug: 50 g/m²

Die Farbreaktion erfolgte auf vier verschiedenen Wegen:

a) Bei einem Farbreaktionspapier, welches Kristallviolettakton in mikroverkapselter Form enthält,
 wurde unter Druckanwendung auf dem Rohpapierblatt eine sichtbare starke Farbreaktion hervorgerufen.
 30 Durch das Durchdringen der Farbreaktion wurde ein gut sichtbares negatives Schriftbild auf der unteren
 Seite des Papiers erzeugt.

Dieser Effekt ist besonders bei der Herstellung der sogenannten fälschungssicheren Papiere erwünscht.

b) Kristallviolettakton wurde in Toluol gelöst. Die Lösung wurde tropfenweise auf die Papieroberfläche
 gegeben. Dadurch entstand eine sichtbare starke Farbreaktion.

35 c) Auf dem mit Farbentwickler A behandelten Rohpapier, wurde eine Oberflächenbehandlung, mit
 einer Streichmasse, welche dem Teil B des Beispiels 17 entspricht, durchgeführt. Die Auftragshöhe betrug:
 4 g/m².

Unter Einwirkung einer Temperatur von 110 bis 130 °C wurde eine sichtbare Markierung erzeugt.

d) Auf dem mit dem Farbentwickler A behandelten Rohpapier wurde folgende Streichmasse aufgetragen:
 40

8 Teile Polyvinylalkohol
 12 Teile Stärke

180 Teile 20 %ige Mikrokapsel-Suspension, die Kristallviolettakton in Diisopropyl-naphthalin gelöst enthielt.

Unter Druckeinwirkung von einem unbehandelten Blatt auf die beschichtete Oberfläche wurde eine
 45 sichtbare Farbreaktion erzeugt, welche auch bis zur Seite des Papiers als verkehrtes Spiegelbild zu
 erkennen war.

Ansprüche

50 1. Farbentwicklermassen für Farbreaktionssysteme, bestehend aus Farbentwickler und gegebenenfalls
 Lösemitteln sowie weiteren Füll- und Zusatzstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Farbentwickler
 mit aromatischen Carbonsäuren modifizierte, aromatische Kohlenwasserstoffharze enthalten.

2. Farbentwicklermassen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mit aromatischen
 55 Carbonsäuren modifizierten, aromatischen Kohlenwasserstoffharze eine Schmelztemperatur von 20 bis 190
 °C aufweisen.

3. Farbentwicklermassen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mit aromatischen Carbonsäuren modifizierten, aromatischen Kohlenwasserstoffharze eine Säurezahl von 10 bis 300 aufweisen.

5 4. Farbentwicklermassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Kombination von modifizierten, aromatischen Kohlenwasserstoffharzen mit aktiven oder inaktiven Tonmineralien, organischen oder anorganischen Metallsalzen insbesondere von Zinksalzen und/oder phenolmodifiziertes Harz, Metallstearate, Bindemittel, Öle oder andere Zusatzstoffe enthalten.

10 5. Farbentwicklermassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mit aromatischen Carbonsäuren modifizierten, aromatischen Kohlenwasserstoffharze in mikroverkapselter Form vorliegen.

6. Farbentwicklermassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die als Farbentwickler verwendeten mit aromatischen Carbonsäuren modifizierten, aromatischen Kohlenwasserstoffharze als Bindemittel eingesetzt werden.

15 7. Farbentwicklermassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die als Farbentwickler verwendeten mit aromatischen Carbonsäuren modifizierten, aromatischen Kohlenwasserstoffharze in gelöster, dispergierter fester oder geschmolzener Form vorliegen.

8. Farbentwicklermassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Carboxylgruppen der mit aromatischen Carbonsäure modifizierten aromatischen Kohlenwasserstoffharze in Salzform vorliegen.

20 9. Farbentwicklermassen nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Carboxylgruppen der Harze als Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetallsalzgruppen vorliegen.

10. Farbentwicklermassen nach den Ansprüchen 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Carboxylgruppen der Harze als Zinksalzgruppen vorliegen.

25

30

35

40

45

50

55