

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 697 966 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

**04.06.1997 Patentblatt 1997/23**

(21) Anmeldenummer: **94912558.7**

(22) Anmeldetag: **06.04.1994**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B41M 5/155**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP94/01063**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 94/26532 (24.11.1994 Gazette 1994/26)**

(54) **AUFZEICHNUNGSBLATT, DRUCKFARBE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES AUFZEICHNUNGSBLATTES**

RECORDING SHEET, PRINTING INK AND PROCESS FOR PRODUCING A RECORDING SHEET  
FEUILLE D'ENREGISTREMENT, ENCRE D'IMPRESSION ET PROCEDE DE PRODUCTION D'UNE FEUILLE D'ENREGISTREMENT

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

(30) Priorität: **13.05.1993 DE 4316069**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.02.1996 Patentblatt 1996/09**

(73) Patentinhaber:  
• **Stora Publication Paper Aktiengesellschaft**  
**40545 Düsseldorf (DE)**  
• **Zeller + Gmelin GmbH & Co**  
**73054 Eislingen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **GLATTHAAR, Roland**  
**D-41179 Mönchengladbach (DE)**

• **BECKERT, Werner**  
**D-73079 Süssen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**GB-A- 2 021 613**                      **US-A- 4 337 968**

• **DATABASE WPI Week 8335, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-749746 & JP,A,58 122 891 (TAKAHASHI INK KAGAK) 21. Juli 1983**  
• **DATABASE WPI Week 8950, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-367700 & JP,A,1 275 677 (ARAKAWA KAGAKU KOGYO) 6. November 1989**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

**EP 0 697 966 B1**

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

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsblatt, insbesondere das Schlußblatt eines Formularsatzes, mit einer einseitigen, zumindest partiell aufgetragenen Entwicklerschicht, die einen Firnis sowie Farbentwickler enthält, die im Zusammenwirken mit farblosen Farbstoffvorläufern eine Farbe bilden, wobei die Farbentwickler aus farbaktiven Tönen und/oder sauren Harzen bestehen. Ferner betrifft die Erfindung eine Druckfarbe zum Auftrag einer Entwicklerschicht, enthaltend sauren Ton und/oder saures Harz als Farbentwickler für farblose Farbstoffvorläufer und ein Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsblattes unter Verwendung der Druckfarbe.

Die EP-A-0 264 751 betrifft die Herstellung von Hydroxycarbonsäurederivaten und ihre Verwendung in Aufzeichnungsmaterialien. Die in dieser Schrift genannten Farbentwickler können zusammen mit farbaktiven Tönen, Inertpigmenten und geeigneten Papierbeschichtungsmitteln in wässrigen Streichfarben eingesetzt werden. Desweiteren ist auch ihre Einarbeitung in Druckfarben für den Offset- oder Buchdruck erwähnt. Es wird angegeben, daß Offset- oder Buchdruckfarben einen geeigneten Firnis aufweisen und im übrigen auf den bekannten Stand der Technik verwiesen. Auch die Spotbeschichtung von Entwicklerpapieren wird offenbart.

Die DE-A-29 19 837 betrifft eine Druckfarbe, die als Träger eine nicht polymere, oleophile organische Säure mit durch Kationen abgesättigten Anionen, ein polymeres Terpenkohlenwasserstoffharz, ggf. einen körnigen Füllstoff, ggf. ein Verdünnungsmittel und eine farbbildende Substanz (Elektronenakzeptor) enthält.

Die EP-A-0 037 477 betrifft Druckfarben zum Auftrag von Farbstoffvorläuferlösungen enthaltenden Mikroapseln. Diese Schrift erwähnt auch die Möglichkeit, den mikrokapselhaltigen Druckfarben die farbentwickelnden Substanzen zuzufügen. Die einzusetzenden Offsetdruckfarben und Buchdruckfarben werden als bekannt bezeichnet, sie enthalten ein durch Reaktion mit Luftsauerstoff härtendes Reaktionsharz.

Aus der JP-A-58122891 bzw. dem zugehörigen WPI/Derwent-Datenbankauszug ist eine ein saures Harz oder aromatische Carbonsäure als Farbentwickler enthaltende Druckfarbe für ein kohlefreies Aufzeichnungspapier bekannt. Als weitere Komponenten enthält die bekannte Druckfarbe neben Pigment als Firniskomponente Phenolharz, harzmodifiziertes Phenolharz oder Alkydharz. Farbentwickler und das Harz des Firnis werden in Kunststoffweichmacher z. B. Dioctyphthalat aufgelöst oder dispergiert. Als Druckverfahren werden Buchdruck und indirekter Buchdruck (planographic printing) offenbart. Indirekter Buchdruck wird auch als Trockenoffsetdruckverfahren bezeichnet; zur Verarbeitbarkeit der bekannten Druckfarbe nach dem wesentlich üblicheren Naßoffsetverfahren, bei dem es auf eine ausgewogene Farb-/Wasserbalance ankommt, findet sich in diesem Dokument kein Hinweis.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt in der Entwicklung eines Aufzeichnungsblattes mit verbesserter Alterungsbeständigkeit des auf seiner Entwicklerschicht durch Reaktion mit farblosen Farbstoffvorläufern erzeugten Schriftbildes. Eine weitere Aufgabe sieht die Erfindung darin, eine Druckfarbe zu entwickeln, die nur eine geringe Auftragsmenge erfordert und mit hoher Druckgeschwindigkeit aufgetragen werden kann. Beim Auftrag der Druckfarbe im Offsetdruckverfahren soll dabei die Farb-/Wasserbalance verbessert werden. Ferner soll die Druckfarbe ohne Isopropanol im Feuchtmittel (Wasser) verdruckbar sein.

Zur Lösung der Aufgabe sieht die Erfindung ein Aufzeichnungsblatt, insbesondere das Schlußblatt eines Formularsatzes vor, das mit einer einseitigen, zumindest partiell aufgetragenen Entwicklerschicht versehen ist, die einen Firnis sowie Farbentwickler enthält, die im Zusammenwirken mit farblosen Farbstoffvorläufern eine Farbe bilden, wobei die Farbentwickler aus farbaktiven Tönen und/oder sauren Harzen bestehen und das Aufzeichnungsblatt dadurch gekennzeichnet ist, daß der Firnis eine Harzmischung aus einem kolophoniummodifizierten veresterten Phenolharz und ein Kohlenwasserstoffharzgemisch enthält.

Die Erfindung betrifft auch eine Druckfarbe zum Auftrag einer Entwicklerschicht, enthaltend sauren Ton und/oder saures Harz als Farbentwickler für farblose Farbstoffvorläufer, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe außerdem Mineralöl, mineralischen Füllstoff und einen Firnis enthält, dessen Harzkomponenten aus einem kolophoniummodifizierten veresterten Phenolharz und einem Kohlenwasserstoffharzgemisch bestehen.

Zur Herstellung eines Aufzeichnungsblattes sieht die Erfindung die Verwendung der vorstehend angegebenen Druckfarbe im Offsetdruck, Trockenoffsetdruck oder Buchdruck vor.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist die Entwicklerschicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsblattes einen Firnis auf, dessen Harzmischung ein mit einem Polyol verestertes kolophoniummodifiziertes Phenolharz enthält. Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist das kolophoniummodifizierte Phenolharz mit Pentaerythrit verestert. Vorzugsweise enthält das kolophoniummodifizierte veresterte Phenolharz 5 bis 25 Gew.% Alkylphenolharz. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt in der Harzmischung des Firnis als Kohlenwasserstoffharzgemisch ein modifiziertes oder unmodifiziertes C5- oder C9-Harz oder deren Mischung mit einem Kolophoniumharz und/oder Alkylphenolharz vor. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht die Harzmischung des in der Entwicklerschicht vorliegenden Firnis aus einem Calciumresinat und Octylphenolharz enthaltenden Kohlenwasserstoffharzgemisch. Vorzugsweise betragen dabei die Anteile des Calciumresinats und Octylphenolharzes nicht mehr als je 20 Gew.% und ihre Summe insgesamt nicht mehr als 30 Gew.% des Kohlenwasserstoffharzgemisches. Es hat sich dabei als besonders geeignet erwiesen, daß das Kohlenwasserstoffharzgemisch einen Erweichungspunkt von 150 bis 180 °C, ganz besonders bevorzugt einen Erweichungspunkt von 160 bis 170 °C aufweist. Eine Entwicklerschicht, die 4

bis 10 Gew.-Teile - bezogen auf das Gesamtgewicht der Entwicklerschicht - der im Firnis enthaltenen Harzmischung aufweist, ist besonders bevorzugt. Desweiteren ist auch bevorzugt, daß das kolophoniummodifizierte veresterte Phenolharz und das Kohlenwasserstoffharzgemisch im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2,5 in der Entwicklerschicht vorliegen. Erfindungsgemäß besteht der Firnis der auf das Aufzeichnungsblatt aufgetragenen Entwicklerschicht aus nicht oxidativ trocknenden Stoffen.

Als Farbentwickler auf Basis farbaktiver Tone haben sich für die Entwicklerschicht insbesondere saure Tone erwiesen, deren Hauptmineral der Montmorillonit ist. Als Farbentwickler auf Basis saurer Harze sind insbesondere Alkylphenolharze vom Novolak-Typ geeignet.

Durch die im Firnis (Bindemittel) vorliegende Harzmischung wird insbesondere, wenn als Farbentwickler eine aus sauren Tönen und saurem Harz bestehende Mischung in der Entwicklerschicht vorliegt, eine besonders gleichmäßige Entwicklerschicht mit verbesserter Alterungsbeständigkeit und guter Bildentwicklungsgeschwindigkeit erzielt. Ganz besonders bevorzugt liegt dabei in der Entwicklerschicht saurer Ton und saures Harz im Verhältnis von 1 : 1,5 bis 1 : 3 vor. Die alleinige Verwendung von saurem Ton oder saurem Harz ist zwar im Prinzip auch möglich, kann aber zu einer reduzierten Schreibleistung bzw. Akzeptorwirkung führen. Als besonders geeignet hat sich eine mit einer Flächenmasse von 0,5 bis 1,5 g/m<sup>2</sup> aufgetragene Entwicklerschicht erwiesen.

Die erfindungsgemäße Druckfarbe erhält durch den in ihr enthaltenen Firnis, dessen Zusammensetzung oxidativ trocknende Stoffe ausschließt, den Vorteil, daß die Reaktionsfreudigkeit der Farbentwickler für einen längeren Zeitraum erhalten bleibt und keine Maskierung der Entwicklerkomponenten durch die Bestandteile des Firnis erfolgt. Die Druckfarbe weist eine für den Druckprozeß geeignete pastöse Form auf, so daß sie sowohl im Buchdruck, Offsetdruck und Trockenoffsetdruck auf den üblichen zur Herstellung von Aufzeichnungsblättern geeigneten Streichrohnpapieren, die als Bogen- oder als Rollenware vorliegen können, verdruckt werden kann. Ein Druckfarbenauftrag im Bereich von 0,8 bis 1,2 g/m<sup>2</sup> ist dabei besonders bevorzugt.

Gemäß vorzugsweisen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Druckfarbe ist das im Firnis vorliegende kolophoniummodifizierte Phenolharz mit Polyol verestert; ganz besonders bevorzugt mit Pentaerythrit. Es wird auch bevorzugt, daß in dem kolophoniummodifizierten Phenolharz 5 bis 25 Gew.% Alkylphenolharz vorliegen. Ebenfalls bevorzugt enthält der Firnis der Druckfarbe ein Kohlenwasserstoffharzgemisch, das ein modifiziertes oder unmodifiziertes C5- oder C9-Harz oder deren Mischung mit einem Kolophoniumharz und/oder Alkylphenolharz ist. Vorzugsweise enthält das Kohlenwasserstoffharzgemisch des in der Druckfarbe vorliegenden Firnis Calciumresinat und Octylphenolharz, wobei die Anteile des Calciumresinats und Octylphenolharzes nicht mehr als je 20 Gew.% betragen und ihre Summe insgesamt nicht mehr als 30 Gew.% des Kohlenwasserstoffharzes ausmacht. Der Erweichungspunkt des im Firnis der Druckfarbe vorliegenden Kohlenwasserstoffharzgemisches liegt bei 150 bis 180 °C, vorzugsweise bei 160 bis 170 °C. Der in der Druckfarbe vorliegende Anteil des Firnis liegt vorzugsweise bei 20 bis 35 Gew.%. Der in der Druckfarbe vorliegende Firnis enthält das kolophoniummodifizierte veresterte Phenolharz und das Kohlenwasserstoffharzgemisch gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2,5. Gemäß einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform besteht der in der Druckfarbe enthaltene Firnis aus:

- 8 bis 12 Gew.-Teilen des kolophoniummodifizierten Phenolharzes,
- 12 bis 20 Gew.-Teilen des Kohlenwasserstoffharzgemisches,
- 68 bis 76 Gew.-Teilen eines Mineralöls auf naphthenischer Basis und
- 0,5 bis 1,5 Gew.-Teilen eines Viskositätsregulierers auf Basis einer organischen Aluminiumverbindung, wobei sich alle Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile ergänzen.

Die Druckfarbe enthält als Farbentwickler vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-Teile sauren Ton, wobei das Hauptmineral des sauren Tones Montmorillonit ist. Außerdem liegen gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform in der Druckfarbe noch 40 bis 60 Gew.-Teile, insbesondere 45 bis 55 Gew.-Teile, eines sauren Harzes vor. Ein besonders geeignetes Abmischungsverhältnis von saurem Ton und saurem Harz in der Druckfarbe liegt bei 1 : 1,5 bis 1 : 3, wobei saurer Ton und saures Harz in der Druckfarbe in einer Menge von nicht mehr als 75 Gew.% vorliegen.

Unter dem in Beschreibung und Ansprüchen erwähnten Begriff: saurer Ton sind säureaktivierte Bentonittone zu verstehen, deren Hauptmineral der Montmorillonit ist.

Neben den gemäß der Erfindung vorzugsweise als saure Harze einzusetzenden Alkylphenolharzen vom Novolak-Typ sind desweiteren auch metallmodifizierte Salicylsäureharze geeignet.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1:

5

Zusammensetzung des Firnis	
kolophoniummodifiziertes verestertes Phenolharz <sup>1)</sup>	10 Gew.-Teile
Kohlenwasserstoffharzgemisch <sup>2)</sup>	16 Gew.-Teile
Prozeßöl <sup>3)</sup>	72,8 Gew.-Teile
Verdickungsmittel <sup>4)</sup>	1,2 Gew.-Teile

10

15

- 1) Alsynol<sup>®</sup> RL52 hergestellt von: DSM Zwolle (NL)
- 2) Sheboffset<sup>®</sup> 68147, hergestellt von: DSM Zwolle (NL)
- 3) Nytex 810, harthydriertes naphthenisches Mineralöl, hergestellt von: Nynas Naphthenics AB Nynshamn (SE)
- 4) Bárothix 25; Aluminium-Alkoholat-Octoat, hergestellt von: Chemische Werke München, Barlocher

20

Beispiel 2 und 3:

25

Zusammensetzung von Druckfarben		
	Beispiel 2	Beispiel 3
Firnis von Beispiel 1	23 Gew.-Teile	25,5 Gew.-Teile
Saures Harz 3)	50 Gew.-Teile	50 Gew.-Teile
Saurer Ton 4)	20 Gew.-Teile	20 Gew.-Teile
Prozeßöl <sup>1)</sup>	-	1 Gew.-Teil
Titandioxid (Inertpigment)	4 Gew.-Teile	2 Gew.-Teile
Organisch modifiziertes Schichtsilikat <sup>2)</sup>	3 Gew.-Teile	1,5 Gew.-Teile

30

35

40

- 1) Nytex 800; harthydriertes naphthenisches Mineralöl, hergestellt von: Nynas Naphthenics AB Nynshamn (SE)
- 2) Bentone<sup>®</sup> SD 1, hergestellt von: Kronos-Titan
- 3) Alkylphenolharz vom Novolak-Typ
- 4) Montmorillonit enthaltendes Bentonit

45

Beispiel 4:

50

Ein übliches, in der Masse geleimtes Streichrohpapier wurde auf einer Offsetdruckmaschine im Spotdruck mit den in den Beispielen 2 und 3 angegebenen Druckfarben bedruckt. An den bedruckten Stellen wurde eine Auftragsmenge mit einer Flächenmasse von 1 g/m<sup>2</sup> ermittelt. Die so hergestellten Aufzeichnungsblätter wurden mit einem rückseitig mit einer Mikrokapselschicht versehenen CB-Blatt kombiniert und durch Beschriftung des CB-Blattes auf den bedruckten Stellen der Aufzeichnungsblätter ein Schriftbild erzeugt.

55

Nach 18-tägiger Alterung der beschrifteten Aufzeichnungsblätter wurden Werte ermittelt, die vergleichbar waren mit Werten von vollflächig beschichteten Aufzeichnungsblättern, deren Farbakzeptoren aus sauren Tönen bestanden, wobei die Farbentwicklerschicht aus wässrigen Streichfarben aufgebracht wurde.

Nach Alterung der unbeschrifteten Aufzeichnungsbogen trat ein Weißeverlust von ca. 2 Punkten ein. Nach Beschriftung der gealterten Aufzeichnungsbogen wurden im Vergleich zu den ungealterten Aufzeichnungsbogen gute

Intensitätswerte ermittelt.

### Patentansprüche

- 5 1. Aufzeichnungsblatt, insbesondere Schlußblatt eines Formularsatzes, mit einer einseitigen, zumindest partiell aufgetragenen Entwicklerschicht, die einen Firnis sowie Farbentwickler enthält, die im Zusammenwirken mit farblosen Farbstoffvorläufern eine Farbe bilden, wobei die Farbentwickler aus farbaktiven Tönen und/oder sauren Harzen bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß der Firnis eine Harzmischung aus einem kolophoniummodifizierten veresterten Phenolharz und ein Kohlenwasserstoffharzgemisch enthält.
- 10 2. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kolophoniummodifizierte Phenolharz mit einem Polyol verestert ist.
- 15 3. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kolophoniummodifizierte Phenolharz mit Pentaerythrit verestert ist.
4. Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 25 Gew.% Alkylphenolharz in dem kolophoniummodifizierten Phenolharz vorliegen.
- 20 5. Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoffharzgemisch ein modifiziertes oder unmodifiziertes C5- oder C9-Harz oder deren Mischung mit einem Kolophoniumharz und/oder Alkylphenolharz ist.
- 25 6. Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoffharzgemisch Calciumresinat und Octylphenolharz enthält.
7. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile des Calciumresinats und Octylphenolharzes nicht mehr als je 20 Gew.% betragen und ihre Summe insgesamt nicht mehr als 30 Gew.% des Kohlenwasserstoffharzes ausmacht.
- 30 8. Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoffharzgemisch einen Erweichungspunkt von 150 bis 180 °C hat.
- 35 9. Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoffharzgemisch einen Erweichungspunkt von 160 bis 170 °C hat.
10. Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der Entwicklerschicht 4 bis 10 Gew.% - bezogen auf das Gesamtgewicht der Entwicklerschicht - der im Firnis enthaltenen Harzmischung vorliegen.
- 40 11. Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das kolophoniummodifizierte veresterte Phenolharz und das Kohlenwasserstoffharzgemisch im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2,5 vorliegen.
- 45 12. Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Firnis aus nicht oxidativ trocknenden Stoffen besteht.
13. Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerschicht als sauren Ton einen Ton enthält, dessen Hauptmineral Montmorillonit ist.
- 50 14. Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerschicht als saures Harz ein Alkylphenolharz vom Novolak-Typ enthält.
15. Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß in der Entwicklerschicht saurer Ton und saures Harz im Verhältnis von 1 : 1,5 bis 1 : 3 vorliegen.
- 55 16. Aufzeichnungsblatt nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerschicht mit einer Flächenmasse von 0,5 bis 1,5 g/m<sup>2</sup> aufgetragen ist.
17. Druckfarbe zum Auftrag einer Entwicklerschicht, enthaltend sauren Ton und/oder saures Harz als Farbentwickler

## EP 0 697 966 B1

für farblose Farbstoffvorläufer, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe

- Mineralöl,
- mineralischen Füllstoff und
- einen Firnis enthält, dessen Harzkomponenten aus einem kolophoniummodifizierten veresterten Phenolharz und einem Kohlenwasserstoffharzgemisch bestehen.

18. Druckfarbe nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das kolophoniummodifizierte Phenolharz mit einem Polyol verestert ist.

19. Druckfarbe nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das kolophoniummodifizierte Phenolharz mit Pentaerythrit verestert ist.

20. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 25 Gew.% Alkylphenolharz in dem kolophoniummodifizierten Phenolharz vorliegen.

21. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoffharzgemisch ein modifiziertes oder unmodifiziertes C5- oder C9-Harz oder deren Mischung mit einem Kolophoniumharz und/oder Alkylphenolharz ist.

22. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoffharzgemisch Calciumresinat und Octylphenolharz enthält.

23. Druckfarbe nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile des Calciumresinats und Octylphenolharzes nicht mehr als je 20 Gew.% betragen und ihre Summe insgesamt nicht mehr als 30 Gew.% des Kohlenwasserstoffharzes ausmacht.

24. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoffharzgemisch einen Erweichungspunkt von 150 bis 180 °C hat.

25. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoffharzgemisch einen Erweichungspunkt von 160 bis 170 °C hat.

26. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß in der Druckfarbe 20 bis 35 Gew.% des Firnis vorliegen.

27. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Druckfarbe vorliegende Firnis das kolophoniummodifizierte verestertes Phenolharz und das Kohlenwasserstoffharzgemisch im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2,5 enthält.

28. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Druckfarbe enthaltene Firnis aus nicht oxidativ trocknenden Stoffen besteht.

29. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Druckfarbe enthaltene Firnis aus:

- 8 bis 12 Gew.-Teilen des kolophoniummodifizierten Phenolharzes,
- 12 bis 20 Gew.-Teilen des Kohlenwasserstoffharzgemisches,
- 68 bis 76 Gew.-Teilen eines Mineralöls auf naphthenischer Basis,
- 0,5 bis 1,5 Gew.-Teilen eines Viskositätsregulierers auf Basis einer organischen Aluminiumverbindung besteht, wobei sich alle Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile ergänzen.

30. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß sie 15 bis 30 Gew.% sauren Ton enthält.

31. Druckfarbe nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Hauptmineral des sauren Tones Montmorillonit ist.

32. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe 40 bis 60 Gew.%

eines sauren Harzes enthält.

33. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe 45 bis 55 Gew.% eines sauren Harzes enthält.

5

34. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 17 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß der saure Ton und das saure Harz in der Druckfarbe in einem Verhältnis von 1 : 1,5 bis 1 : 3 vorliegen und sie gemeinsam in der Druckfarbe in einer Menge von nicht mehr als 75 Gew.% vorliegen.

10

35. Druckfarbe nach einem der Ansprüche 32 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß das saure Harz ein Alkylphenolharz ist.

36. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsblattes unter Verwendung der in den Ansprüchen 17 bis 35 angegebenen Druckfarbe im Offsetdruck, Trockenoffsetdruck oder Buchdruck.

15

### Claims

1. Recording sheet, especially a final sheet of a set of forms, having a developer layer that is applied at least to a part of one side, which developer layer contains a glaze and also colour developers which, in co-operation with colourless dye precursors, form a colour, the colour developers consisting of colour-active clays and/or acidic resins, characterised in that the glaze contains a resin mixture of a colophonium-modified esterified phenol resin and a hydrocarbon resin mixture.

20

2. Recording sheet according to claim 1, characterised in that the colophonium-modified phenol resin has been esterified with a polyol.

25

3. Recording sheet according to claim 2, characterised in that the colophonium-modified phenol resin has been esterified with pentaerythritol.

30

4. Recording sheet according to any one of claims 1 to 3, characterised in that the colophonium-modified phenol resin contains from 5 to 25% by weight alkyl phenol resin.

5. Recording sheet according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the hydrocarbon resin mixture is a modified or unmodified C5- or C9-resin or a mixture thereof with a colophonium resin and/or alkyl phenol resin.

35

6. Recording sheet according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the hydrocarbon resin mixture contains calcium resinate and octyl phenol resin.

7. Recording sheet according to claim 6, characterised in that the proportions of the calcium resinate and of the octyl phenol resin are each not more than 20% by weight and the sum thereof in total constitutes not more than 30% by weight of the hydrocarbon resin.

40

8. Recording sheet according to any one of claims 1 to 7, characterised in that the hydrocarbon resin mixture has a softening point of from 150 to 180°C.

45

9. Recording sheet according to any one of claims 1 to 8, characterised in that the hydrocarbon resin mixture has a softening point of from 160 to 170°C.

10. Recording sheet according to any one of claims 1 to 9, characterised in that the developer layer contains from 4 to 10% by weight - based on the total weight of the developer layer - of the resin mixture present in the glaze.

50

11. Recording sheet according to any one of claims 1 to 10, characterised in that the colophonium-modified esterified phenol resin and the hydrocarbon resin mixture are present in a ratio of from 1:1 to 1:2.5.

55

12. Recording sheet according to any one of claims 1 to 11, characterised in that the glaze consists of substances that dry without oxidising.

13. Recording sheet according to any one of claims 1 to 12, characterised in that the developer layer contains as acidic clay a clay, the main mineral of which is montmorillonite.

14. Recording sheet according to any one of claims 1 to 13, characterised in that the developer layer contains as acidic resin an alkyl phenol resin of the novolak type.
- 5 15. Recording sheet according to any one of claims 1 to 14, characterised in that in the developer layer acidic clay and acidic resin are present in a ratio of from 1:1.5 to 1:3.
16. Recording sheet according to any one of claims 1 to 15, characterised in that the developer layer is applied in a weight per unit area of from 0.5 to 1.5 g/m<sup>2</sup>.
- 10 17. Printing ink for applying a developer layer, containing acidic clay and/or acidic resin as colour developers for colourless dye precursors, characterised in that the printing ink contains
- mineral oil,
  - mineral filler, and
  - 15 - a glaze, the resin components of which consist of a colophonium-modified esterified phenol resin and a hydrocarbon resin mixture.
18. Printing ink according to claim 17, characterised in that the colophonium-modified phenol resin has been esterified with a polyol.
- 20 19. Printing ink according to claim 18, characterised in that the colophonium-modified phenol resin has been esterified with pentaerythritol.
20. Printing ink according to any one of claims 17 to 19, characterised in that the colophonium-modified phenol resin contains from 5 to 25% by weight alkyl phenol resin.
- 25 21. Printing ink according to any one of claims 17 to 20, characterised in that the hydrocarbon resin mixture is a modified or unmodified C5- or C9-resin or a mixture thereof with a colophonium resin and/or an alkyl phenol resin.
- 30 22. Printing ink according to any one of claims 17 to 21, characterised in that the hydrocarbon resin mixture contains calcium resinate and octyl phenol resin.
23. Printing ink according to claim 22, characterised in that the proportions of the calcium resinate and of the octyl phenol resin are each not more than 20% by weight and the sum thereof in total constitutes not more than 30% by weight of the hydrocarbon resin.
- 35 24. Printing ink according to any one of claims 17 to 23, characterised in that the hydrocarbon resin mixture has a softening point of from 150 to 180°C.
- 40 25. Printing ink according to any one of claims 17 to 24, characterised in that the hydrocarbon resin mixture has a softening point of from 160 to 170°C.
26. Printing ink according to any one of claims 17 to 25, characterised in that the printing ink contains from 20 to 35% by weight glaze.
- 45 27. Printing ink according to any one of claims 17 to 26, characterised in that the glaze present in the printing ink contains the colophonium-modified esterified phenol resin and the hydrocarbon resin mixture in a ratio of from 1:1 to 1:2.5.
- 50 28. Printing ink according to any one of claims 17 to 27, characterised in that the glaze contained in the printing ink consists of substances that dry without oxidising.
29. Printing ink according to any one of claims 17 to 28, characterised in that the glaze contained in the printing ink consists of:
- 55
- from 8 to 12 parts by weight of the colophonium-modified phenol resin,
  - from 12 to 20 parts by weight of the hydrocarbon resin mixture,
  - from 68 to 76 parts by weight of a naphthene-based mineral oil, and
  - from 0.5 to 1.5 parts by weight of a viscosity regulator based on an organic aluminium compound, all parts by

weight adding up to 100 parts by weight.

- 5
30. Printing ink according to any one of claims 17 to 29, characterised in that it contains from 15 to 30% by weight of acidic clay.
31. Printing ink according to claim 30, characterised in that the main mineral of the acidic clay is montmorillonite.
32. Printing ink according to any one of claims 17 to 31, characterised in that the printing ink contains from 40 to 60% by weight of an acidic resin.
- 10
33. Printing ink according to any one of claims 17 to 32, characterised in that the printing ink contains from 45 to 55% by weight of an acidic resin.
34. Printing ink according to any one of claims 17 to 33, characterised in that the acidic clay and the acidic resin are present in the printing ink in a ratio of from 1:1.5 to 1:3 and together are present in the printing ink in an amount of not more than 75% by weight.
- 15
35. Printing ink according to any one of claims 32 to 34, characterised in that the acidic resin is an alkyl phenol resin.
- 20
36. Process for the production of a recording sheet using the printing ink given in claims 17 to 35 in offset printing, dry offset printing or letterpress printing.

### Revendications

- 25
1. Feuille d'enregistrement, en particulier feuille terminale d'un jeu de formulaires, comportant une couche de révélateur appliquée d'un côté, au moins partiellement, qui contient un vernis et un révélateur de couleur qui coopèrent avec des précurseurs de colorant incolores pour former une couleur, le révélateur de couleur étant constitué d'argiles et/ou de résines acides, efficaces pour la formation de la couleur, **caractérisée** en ce que le vernis contient un mélange résineux constitué d'une résine phénolique estérifiée, modifiée par de la colophane, et un mélange à base de résine hydrocarbonée.
- 30
2. Feuille d'enregistrement selon la revendication 1, **caractérisée** en ce que la résine phénolique modifiée par de la colophane est estérifiée par un polyol.
- 35
3. Feuille d'enregistrement selon la revendication 2, **caractérisée** en ce que la résine phénolique modifiée par de la colophane est estérifiée par du pentaérythritol.
4. Feuille d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée** en ce que 5 à 25 % en poids de résine d'alkylphénol sont présents dans la résine phénolique modifiée par de la colophane.
- 40
5. Feuille d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée** en ce que le mélange à base de résine hydrocarbonée est une résine en C<sub>5</sub> ou C<sub>9</sub>, modifiée ou non-modifiée, ou son mélange avec une résine de colophane et/ou une résine d'alkylphénol.
- 45
6. Feuille d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée** en ce que le mélange à base de résine hydrocarbonée contient du résinate de calcium et une résine d'octylphénol.
7. Feuille d'enregistrement selon la revendication 6, **caractérisée** en ce que la proportion de résinate de calcium et la proportion de résine d'octylphénol n'atteignent chacune pas plus de 20 % en poids et leur somme n'atteint au total pas plus de 30 % en poids de la résine hydrocarbonée.
- 50
8. Feuille d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisée** en ce que le mélange à base de résine hydrocarbonée présente un point de ramollissement de 150 à 180°C.
- 55
9. Feuille d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisée** en ce que le mélange à base de résine hydrocarbonée présente un point de ramollissement de 160 à 170°C.
10. Feuille d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisée** en ce que sont présents dans la couche de révélateur 4 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la couche de révélateur, du mélange

résineux contenu dans le vernis.

- 5
11. Feuille d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisée** en ce que la résine phénolique estérifiée, modifiée par de la colophane, et le mélange à base de résine hydrocarbonée sont présents selon un rapport de 1:1 à 1:2,5.
12. Feuille d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisée** en ce que le vernis est constitué de produits séchant par voie non-oxydante.
- 10 13. Feuille d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisée** en ce que la couche de révélateur contient en tant qu'argile acide, une argile dont le constituant minéral principal est la montmorillonite.
14. Feuille d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisée** en ce que la couche de révélateur contient en tant que résine acide une résine d'alkylphénol du type Novolaque.
- 15 15. Feuille d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisée** en ce que sont présentes dans la couche de révélateur une argile acide et une résine acide selon un rapport de 1:1,5 à 1:3.
- 20 16. Feuille d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, **caractérisée** en ce que la couche de révélateur est appliquée à raison d'un poids par unité de surface de 0,5 à 1,5 g/m<sup>2</sup>.
- 25 17. Encre d'impression pour l'application d'une couche de révélateur, contenant une argile acide et/ou une résine acide en tant que révélateur de couleur pour des précurseurs de colorant incolores, **caractérisée** en ce qu'elle contient une huile minérale, une charge minérale et un vernis dont les constituants résineux sont une résine phénolique estérifiée, modifiée par de la colophane, et un mélange à base de résine hydrocarbonée.
18. Encre d'impression selon la revendication 17, **caractérisée** en ce que la résine phénolique modifiée par de la colophane est estérifiée par un polyol.
- 30 19. Encre d'impression selon la revendication 18, **caractérisée** en ce que la résine phénolique modifiée par de la colophane est estérifiée par du pentaérythritol.
20. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, **caractérisée** en ce que 5 à 25 % en poids de résine d'alkylphénol sont présents dans la résine phénolique modifiée par de la colophane.
- 35 21. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, **caractérisée** en ce que le mélange à base de résine hydrocarbonée est une résine en C<sub>5</sub> ou C<sub>9</sub>, modifiée ou non-modifiée, ou son mélange avec une résine de colophane et/ou une résine d'alkylphénol.
- 40 22. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, **caractérisée** en ce que le mélange à base de résine hydrocarbonée contient du résinate de calcium et une résine d'octylphénol.
23. Encre d'impression selon la revendication 22, **caractérisée** en ce que la proportion de résinate de calcium et la proportion de résine d'octylphénol n'atteignent chacune pas plus de 20 % en poids et leur somme n'atteint au total pas plus de 30 % en poids de la résine hydrocarbonée.
- 45 24. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 23, **caractérisée** en ce que le mélange à base de résine hydrocarbonée présente un point de ramollissement de 150 à 180°C.
- 50 25. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 24, **caractérisée** en ce que le mélange à base de résine hydrocarbonée présente un point de ramollissement de 160 à 170°C.
26. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 25, **caractérisée** en ce que sont présents dans l'encre d'impression 20 à 35 % en poids de vernis.
- 55 27. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 26, **caractérisée** en ce que le vernis présent dans l'encre d'impression contient la résine phénolique estérifiée, modifiée par de la colophane, et le mélange à base de résine hydrocarbonée, selon un rapport de 1:1 à 1:2,5.

## EP 0 697 966 B1

28. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 27, **caractérisée** en ce que le vernis contenu dans l'encre d'impression est constitué de produits séchant par voie non-oxydante.
- 5 29. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 28, **caractérisée** en ce que le vernis contenu dans l'encre d'impression est constitué de :
- 8 à 12 parties en poids de la résine phénolique modifiée par de la colophane,
  - 12 à 20 parties en poids du mélange à base de résine hydrocarbonée,
  - 68 à 76 parties en poids d'une huile minérale à base naphénique,
  - 10 - 0,5 à 1,5 partie en poids d'un agent de réglage de la viscosité, à base d'un dérivé organique de l'aluminium, l'ensemble des parties en poids représentant au total 100 parties en poids.
30. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 29, **caractérisée** en ce qu'elle contient 15 à 30 % en poids d'argile acide.
- 15 31. Encre d'impression selon la revendication 30, **caractérisée** en ce que le constituant minéral principal de l'argile acide est la montmorillonite.
32. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 31, **caractérisée** en ce qu'elle contient 40 à 60 % en poids d'une résine acide.
- 20 33. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 32, **caractérisée** en ce qu'elle contient 45 à 55 % en poids d'une résine acide.
- 25 34. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 17 à 33, **caractérisée** en ce que l'argile acide et la résine acide sont présentes dans l'encre d'impression selon un rapport de 1:1,5 à 1:3 et sont présentes dans l'encre d'impression en une quantité totale qui ne dépasse pas 75 % en poids.
- 30 35. Encre d'impression selon l'une quelconque des revendications 32 à 34, **caractérisée** en ce que la résine acide est une résine d'alkylphénol.
36. Procédé de préparation d'une feuille d'enregistrement, dans lequel on utilise l'encre d'impression indiquée dans les revendications 17 à 35, en impression offset, en impression offset à sec ou en typographie.

35

40

45

50

55