



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 16 490 T2** 2007.07.05

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 436 288 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 16 490.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB02/04324**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 770 063.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/033492**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.09.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **24.04.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.07.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **29.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.07.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C07D 409/12** (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
0125098 18.10.2001 GB

(73) Patentinhaber:
Sun Chemical B.V., Weesp, NL

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(72) Erfinder:
HERLIHY, Lawrence, Shaun, Chatham, Kent ME3 9DD, GB

(54) Bezeichnung: **MEHRFUNKTIONELLE THIOXANTHON-PHOTOINITIATOREN**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Reihe von neuen Verbindungen, die auf Thioxanthon basieren und die als multifunktionelle Photoinitiatoren nützlich sind und die in zahlreichen Beschichtungszusammensetzungen, einschließlich Lacken, Firnissen, Druckfarben und dergleichen, vor allem Druckfarben, verwendet werden können. Die Erfindung stellt außerdem Beschichtungszusammensetzungen für Oberflächen bereit, die durch Strahlung härtbar sind und die wenigstens eine der Verbindungen der vorliegenden Erfindung als Photoinitiator beinhalten.

[0002] Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung umfassen einen polymerischen Kern, der auf einer polymeren Polyhydroxyverbindung basiert und an zwei oder mehreren Gruppen, abgeleitet von Thioxanthon oder einem Analogon davon, chemisch gebunden ist.

[0003] Photoinitiatoren, die in Formulierungen für Oberflächenbeschichtungen, die durch Energiezufuhr härtbar sind, verwendet werden, müssen eine gute Aushärtegeschwindigkeit und besonders gute Oberflächenhärtungs-Leistung, geringen Geruch und gute Lösbarkeit aufweisen. Außerdem sollte die Migrationstendenz und die Tendenz, extrahiert zu werden, ebenfalls niedrig sein, da Konsumenten immer vorsichtiger werden, was fremde Verbindungen in Lebensmitteln betrifft und um möglichen zukünftigen Gesetzen zu entsprechen.

[0004] Darüber hinaus ist es erforderlich, dass die Möglichkeit besteht, die Verbindungen leicht und kostengünstig in gewerblichem Umfang herzustellen. Deshalb ist es eine Anforderung, dass im Verlauf der Herstellung der Verbindungen die Reaktionsgeschwindigkeiten relativ hoch sein sollten. Es wird immer schwieriger, jede dieser Anforderungen zu erfüllen.

[0005] In den letzten Jahren wurden Thioxanthon-Derivate, vor allem Isopropylthioxanthon und Diethylthioxanthon, häufig in durch UV härtbaren Druckfarben-Anwendungen verwendet. Allerdings sind diese nicht vollständig zufrieden stellend, da nach der Aushärtung Thioxanthon-Derivate dieses Typs, die nicht reagiert haben, die Tendenz haben, von Druckfarben zum Beispiel in verpackte Lebensmittel zu migrieren.

[0006] Dennoch sind Thioxanthon und viele seiner Derivate als Photoinitiatoren potentiell sehr wertvoll, da sie zwei Absorptionsspitzen aufweisen, die in Bereichen von starker UV-Emission von Mitteldruck-Quecksilberlampen liegen und zu gutem Durchhärten führen, was für Druckfarben eine besonders wertvolle Eigenschaft ist. Deshalb gibt es einen Bedarf für Verbindungen, welche die Vorteile von Thioxanthon aufweisen, aber nicht in demselben Ausmaß migrieren.

[0007] Einfache Thioxanthon-Derivate, wie Isopropylthioxanthon sind bei Raumtemperatur Feststoffe mit lediglich begrenzter Lösbarkeit in Druckfarben, was es schwierig macht, sie direkt einzubringen. Deshalb werden sie im Allgemeinen als flüssige Mischung mit anderen Photoinitiatoren und Aminsnergisten zu der Formulierung hinzugefügt, um für das richtige Gleichgewicht von Eigenschaften, Preis und einfacher Benutzung zu sorgen. Thioxanthon selbst ist in hohem Maße in Druckfarben und in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

[0008] Die Photoinitiator-Reaktivität pro Gramm ist sehr wichtig für das Aushärten. Wenn ein Material weniger reaktiv als gewünscht ist, kann es in höheren Mengen hinzugefügt werden, um die Aushärtegeschwindigkeit einer Formulierung zu erhalten, allerdings nur in einem beschränkten Umfang. Wenn eine Konzentration von 10–12% überschritten wird, beginnen funktionelle Materialien, die keine Acrylate sind, sich entweder wie Weichmacher zu verhalten, wie es bei vielen Aminoacrylatsnergisten der Fall ist, oder sie reduzieren einfach die Vernetzungsdichte des ausgehärteten Films bis zu einem Punkt, an dem seine mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt werden. Diesem Effekt kann bis zu einem gewissen Ausmaß dadurch entgegen gewirkt werden, dass hochfunktionelle Acrylatmonomere verwendet werden, wie Dipentaerythritolpentaacrylat, um die Vernetzungsdichte zu erhöhen. Wenn dieser Ansatz gewählt wird, steigen allerdings die Kosten dramatisch und die Flexibilität der Formulierung geht verloren.

[0009] Die Tendenz von Typ-II-(Wasserstoffabstraktions)-Photoinitiatoren zu migrieren oder von dem gehärteten Film extrahiert zu werden ist in der Theorie höher als für Typ-I-(Spaltungs)-Photoinitiatoren. Das liegt darin begründet, dass Spaltungs-Photoinitiatoren zwei hochreaktive freie Radikale erzeugen, die dazu tendieren, in den gehärteten Film durch Reaktion mit einer Acrylat-Gruppe eingebunden zu werden. Wasserstoffentzugs-Photoinitiatoren erzeugen in einer bimolekularen Reaktion mit einem Aminsnergisten ebenfalls zwei freie Radikale. Von diesen ist das Aminoalkyl-Radikal hochreaktiv und wird in den gehärteten Film durch Reaktion mit einer Acrylat-Gruppe eingebunden, aber das Ketyl-Radikal hat eine niedrige Reaktivität gegenüber

Acrylatbindungen und unterliegt Abbruchreaktionen, oder reoxidiert zu dem Keton. Lösungsmittelextraktion eines gehärteten Films führt niemals dazu, dass alle Typ-II-Photoinitiatoren, die verwendet wurden, wieder gewonnen werden, so dass, egal durch welchen Mechanismus, diese Materialien in der Lage sind, in den gehärteten Film eingebunden zu werden. Die Migrationstendenz und Tendenz, extrahiert zu werden, kann deshalb für beide Photoinitiator-Typen minimiert werden, indem die Funktionalität erhöht wird, z.B. durch Verwendung von multifunktionellen Photoinitiatoren anstelle von monofunktionellen Photoinitiatoren.

[0010] Die Tendenz eines Materials, aus einem gehärteten Film extrahiert zu werden, ist auch bis zu einem gewissen Maß abhängig von dem Lösungsmittel (Simulanzien), das für den Extraktionsvorgang verwendet wird. Lebensmittelsimulanzien, die derzeit in Europa zugelassen sind, sind Wasser (Softdrinks und Milch), 10%iges Ethanol in Wasser (Wein), 3%ige Essigsäure in Wasser (Fruchtsaft); und entweder Olivenöl, 95%iges Ethanol in Wasser oder Isooctan (fetthaltige Lebensmittel). Da die meisten dieser Simulanzien auf Wasserbasis sind, sollte ein Photoinitiator also nicht wasserlöslich sein, um die niedrigsten Extraktionswerte zu erlangen. Wasserunlöslichkeit ist auch wichtig für Photoinitiatoren, die in lithographischen Tinten verwendet werden, da sie sonst im Feuchtmittel gelöst werden und vor dem Aushärtestadium aus der Farbe entfernt werden. Begrenzte Wasserlöslichkeit kann auch das Tinte/Feuchtmittel-Gleichgewicht stören, was zu einer schwachen Druckleistung führt.

[0011] WO 97/49664 offenbart eine Reihe von Verbindungen, die als Photoinitiatoren verwendet werden können. Einige davon können einen Rest abgeleitet von Thioxanthon oder einem Derivat davon enthalten. Allerdings sind die Verbindungen, die in WO 97/49664 offenbart werden monofunktionell, was zu einer niedrigen pro Gramm Funktionalität und einer niedrigen Reaktivität führt. Außerdem sind sie relativ empfindlich gegenüber oder löslich in Wasser und anderen wässrigen Flüssigkeiten und können so auf Grund ihrer Tendenz, extrahiert zu werden, nicht in Anwendungen verwendet werden, in denen Lebensmittel betroffen sind. Ihre Empfindlichkeit gegenüber Wasser oder ihre Wasserlöslichkeit kann sie ungeeignet für die Verwendung in lithographischen Druckfarben machen.

[0012] N. S. Allen et. al. [Trends in Photochemistry & Photobiology, Vol. 5, 7–16 (1999)] diskutiert die Eigenschaften einer großen Auswahl an Thioxanthon-Derivaten, die als Photoinitiatoren verwendet werden können, einschließlich einiger mit polymerer Basis. Dennoch haben diese Verbindungen, im Gegensatz zu jenen der vorliegenden Erfindung, die Thioxanthon-funktionelle Einheit als Seitengruppe, die durch eine Kette von variierender Länge an ein polymeres Gerüst gebunden sind. Solche Verbindungen haben eine enorme Viskosität und können nur unter großen Schwierigkeiten in Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden. Ähnliche Verbindungen wurden von Pouliquen et. al. [Macromolecules, Vol. 28, 8028–8034 (1995)] und Angiolini et. al. [J. Appl. Poly. Sci., Vol. 55, 1477–1488 (1995)] beschrieben und weisen dieselben Nachteile auf.

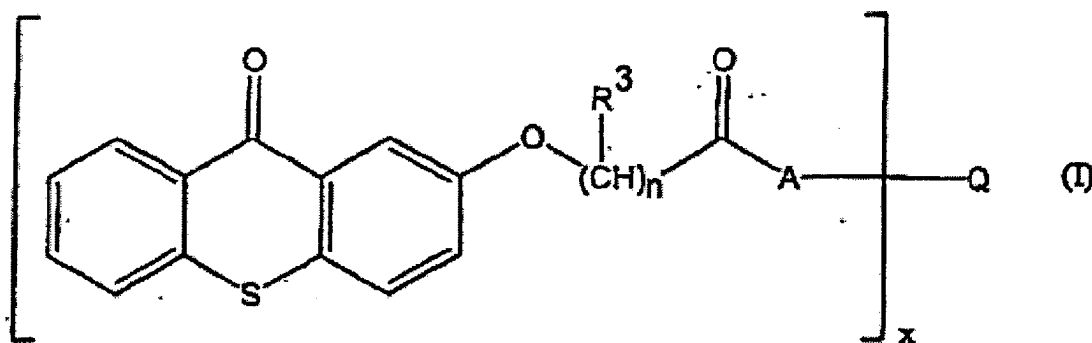
[0013] ES 2 015 341 offenbart ebenfalls eine Reihe von Verbindungen, bei denen ein Thioxanthonssystem an eine Polymerkette gebunden ist. In diesem Fall sind die Verbindungen monofunktionell oder multifunktionell, aber als Seitengruppe an ein polymeres Gerüst gebunden.

[0014] In Macromolecules 1995, 28, 8028–8034 werden Polysiloxane mit Thioxanthon-Seitengruppen und ihre Reaktivität als radikale Polymerisations-Photoinitiatoren diskutiert.

[0015] Es kann deshalb festgestellt werden, dass ein multifunktionaler Photoinitiator benötigt wird, der eine hohe Funktionalität, eine gute Lösbarkeit in Beschichtungsformulierungen, sowie eine hohe Reaktivität aufweist und der zu gehärteten Beschichtungen führt, die einen äußerst geringen Geruch haben und wahrscheinlich eine deutlich geringere Migrationstendenz und Tendenz, extrahiert zu werden, aufweisen, als die meisten bekannten Alternativen.

[0016] Wir haben nun eine Reihe von multifunktionellen Verbindungen gefunden, die auf 2-Hydroxythioxanthon als Ausgangsmaterial basieren und welche diese Anforderungen erfüllen. Die multifunktionelle Natur des Materials führt dazu, dass die Funktionalität pro Gramm relativ hoch gehalten wird und dass die polymere Verbindungsgruppe das Material in Beschichtungsformulierungen hochlöslich erhält, besonders in durch UV härtbaren Formulierungen. Das Produkt ist auch eine Flüssigkeit, die mit durch UV härtbaren Formulierungen kompatibel ist und zu Beschichtungen führt, die einen extrem geringen Geruch haben und wahrscheinlich eine deutlich geringere Migrationstendenz und Tendenz, extrahiert zu werden, aufweisen, als die meisten Alternativen.

[0017] Deshalb besteht die vorliegende Erfindung aus Photoinitiatorverbindungen der Formel (I):



wobei:

n eine Zahl von 1 bis 6 ist;

R³ für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe steht; und wenn n größer als 1 ist, die durch R³ dargestellten Gruppen oder Atome gleich oder voneinander verschieden sein können;

A für eine Gruppe der Formel $-\text{O}(\text{CHR}^2\text{CHR}^1)_a\text{Y}-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_b\text{CO}\text{Y}-$, oder $-\text{O}(\text{CH}_2)_b\text{CO}\text{Y}-[\text{O}(\text{CHR}^2\text{CHR}^1)_a\text{Y}]_y-$ steht, wobei:

ein Rest aus R¹ und R² für ein Wasserstoffatom steht und der andere Rest für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe steht;

a eine Zahl von 1 bis 2 ist;

b eine Zahl von 4 bis 5 ist;

Q ein Rest einer Polyhydroxyverbindung mit 2 bis 6 Hydroxygruppen ist; und x eine Zahl ist, die größer als 1, aber nicht größer als die Anzahl der in Q verfügbaren Hydroxylgruppen ist;

wenn x eine Zahl ist, die größer als 1, aber nicht größer als 2 ist, y eine Zahl von 1 bis 10 ist; oder

wenn x eine Zahl größer als 2 ist, y eine Zahl von 3 bis 10 ist;

und deren Ester.

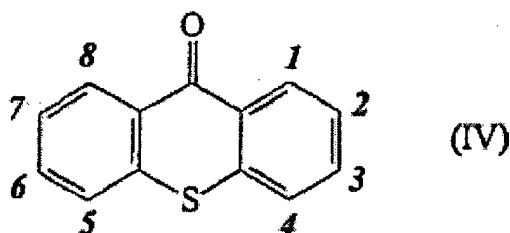
[0018] Diese Verbindungen sind nützlich als Photoinitiatoren für die Verwendung in Beschichtungszusammensetzungen, einschließlich Lacken, Firnissen und Druckfarben, ganz besonders Druckfarben, die durch Energiezufuhr, z.B. durch UV härter sind.

[0019] Dementsprechend sieht die vorliegende Erfindung auch eine durch Energiezufuhr härtbare flüssige Zusammensetzung vor, die Folgendes umfasst:

- (a) einen polymerisierbaren Bestandteil, der wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer ist; und
- (b) einen Photoinitiator gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0020] Die Erfindung stellt darüber hinaus ein Verfahren für die Herstellung einer gehärteten polymeren Zusammensetzung bereit, bei dem die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung Strahlung ausgesetzt wird, vorzugsweise ultravioletter Strahlung.

[0021] Um Zweifel zu vermeiden, ist das für die Thioxanthon-Derivate verwendete Nummerierungssystem wie in der folgenden Formel (IV) gezeigt:



[0022] Von diesen Verbindungen sind jene bevorzugt, in denen n gleich 1 ist und besonders jene in denen n gleich 1 ist und R³ für ein Wasserstoffatom steht.

[0023] Alternativ ist es bevorzugt, dass, wenn n eine Zahl von 2 bis 6 ist, eine Gruppe R³ für ein Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Ethylgruppe steht und die andere Gruppe oder die anderen Gruppen R³ für Wasserstoffatome stehen.

[0024] In den Verbindungen der vorliegenden Erfindung bevorzugen wir, dass A für eine Gruppe der Formel

$-\text{[O}(\text{CHR}^2\text{CHR}^1)_a\text{]}_y-$ steht, wobei a eine ganze Zahl von 1 bis 2 und y wie oben definiert, bevorzugt eine Zahl von 3 bis 10, ist; bevorzugter für eine Gruppe der Formel $-\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_y-$, $-\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{]}_y-$ oder $-\text{[OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{]}_y-$ steht, wobei y wie oben definiert vorzugsweise eine Zahl von 3 bis 10 ist, oder für eine Gruppe der Formel $-\text{[O}(\text{CH}_2)_b\text{CO]}_y-$ oder $-\text{[O}(\text{CH}_2)_b\text{CO]}_{(y-1)}-\text{[O}(\text{CHR}^2\text{CHR}^1)_a\text{]}-$ steht, wobei b eine Zahl von 4 bis 5 ist und y wie oben definiert, vorzugsweise eine Zahl von 3 bis 10, ist. Noch bevorzugter ist y eine Zahl von 3 bis 6.

[0025] Besonders bevorzugte Verbindungen sind jene, bei denen x gleich 2 und y eine Zahl von 1 bis 10 ist.

[0026] Es ist ein Merkmal der vorliegenden Erfindung, dass die Verbindungen von einer allgemeinen polymeren Beschaffenheit sind. Die polymere Beschaffenheit kann entweder durch die Gruppe dargestellt durch Q oder die Gruppe dargestellt durch A oder durch beide bereitgestellt werden.

[0027] Der polymere Polyhydroxy-Rest der Formel $Q-(A)_x$, der den Kern der Verbindungen der vorliegenden Erfindung bildet, hat einen großen Einfluss auf das Verhalten der Verbindungen. In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung ist es wichtig, dass er eine polymere Natur haben sollte, da die daraus entstehenden Verbindungen dazu neigen, flüssig oder von einem niedrigem Schmelzpunkt zu sein und so zur Dispersion in der Beschichtungszusammensetzung beitragen. Verbindungen mit einer ähnlichen, aber nicht polymeren Struktur, neigen dazu fest und/oder in diesen Beschichtungszusammensetzungen unlöslich zu sein. Dennoch ziehen wir es vor, dass der Kernrest der Formel $Q-(A)_x$ kein zu hohes Molekulargewicht hat und ziehen es vor, dass der Rest der Formel $Q-(A)_x$ ein Molekulargewicht aufweist, das nicht größer als 2000 ist, vorzugsweise nicht größer als 1200, noch bevorzugter nicht größer als 1000 und am Bevorzugtesten nicht größer als 800.

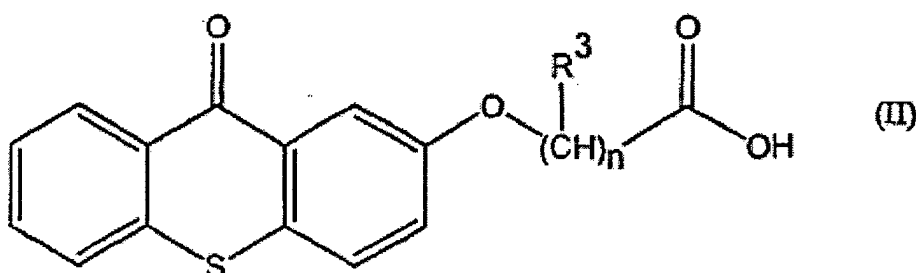
[0028] Insbesondere ist es von uns bevorzugt, dass Q ein Rest aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Glycerol, Trimethylolpropan, Di-Trimethylolpropan, Pentaerythritol oder Dipentaerythritol ist.

[0029] Ist x eine Zahl, die kleiner als die Anzahl der verfügbaren Hydroxygruppen in der Verbindung, deren Rest durch Q dargestellt wird, ist, sollte beachtet werden, dass die Verbindungen der vorliegenden Erfindung freie Hydroxygruppen aufweisen können. Wenn gewünscht, oder wenn die Herstellung der Verbindung in Anwesenheit einer Säure erfolgt, können diese Hydroxygruppen verestert sein. Es gibt keine besondere Beschränkung bezüglich der Natur der so hergestellten Ester, obwohl einfache, z.B. niedrigere Fettsäureester bevorzugt werden, wie die C_2 - C_6 Alkanoyl ester. Beispiele für solche Ester beinhalten die Acetat-, Propionat-, Butyrat- und Valeratester.

[0030] Es ist zu beachten dass, wenn die Verbindungen der vorliegenden Erfindung analysiert werden, die Zahlen a , b und y in den oben angeführten Formeln keine ganzen Zahlen sein müssen und dass es tatsächlich unwahrscheinlich ist, dass es sich bei Ihnen um ganze Zahlen handelt, da die Verbindungen der vorliegenden Erfindung Mischungen aus mehreren Verbindungen sein können, bei denen sich die Zahlen a , b und y unterscheiden. In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung ist das zufrieden stellend, unter der Voraussetzung, dass der Durchschnittswert dieser Zahlen wie oben definiert ist. Natürlich sind a , b und y für jedes individuelle Molekül der Verbindungen der vorliegenden Erfindung ganze Zahlen und es könnte möglich sein, solche individuellen Verbindungen zu separieren, aber in der Praxis werden Mischungen dieser Verbindungen verwendet.

[0031] Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können durch Reaktionen hergestellt werden, die für die Herstellung von Verbindungen dieser Art wohlbekannt sind, wobei der exakte gewählte Reaktionsweg von der Natur der Verbindung abhängt, die hergestellt werden soll.

[0032] Zum Beispiel können die Verbindungen hergestellt werden, indem ein 2-Carboxyalkoxythioxanthon der Formel (II):



(wobei n und R^3 wie oben definiert sind), vor allem 2-Carboxymethoxythioxanthon, mit einer Kernverbindung

der Formel (III):

(HA)_x-Q

(III)

(wobei A, x und Q wie oben definiert sind) reagiert.

[0033] Die Reaktion wird normalerweise und vorzugsweise in Anwesenheit eines Lösungsmittels ausgeführt, dessen Natur nicht entscheidend für die vorliegende Erfindung ist, vorausgesetzt, dass es keine nachteilige Auswirkung auf die Reaktanten oder die Reaktion hat. Beispiele für geeignete Lösungsmittel schließen ein: aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol.

[0034] Die Reaktion wird vorzugsweise in Anwesenheit eines sauren Katalysators ausgeführt, zum Beispiel: einer Sulfonsäure wie p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure; einer Mineralsäure, wie Schwefel-, Chlorwasserstoff- oder Phosphorsäure; oder einer Lewissäure, wie Aluminiumchlorid, Bortrifluorid oder ein Organo-Titanat.

[0035] Die Temperatur, bei der die Reaktion ausgeführt wird, ist ebenfalls nicht entscheidend für die vorliegende Erfindung und kann stark variieren, abhängig von den Reaktionsbedingungen und der Natur der Reaktanten und des Lösungsmittels, vorausgesetzt, dass sie ausreichend hoch ist, um das Wasser, das im Laufe der Reaktion gebildet wird, zu entfernen und so die Reaktion zu vollenden. Es wird deshalb im Allgemeinen als günstig angesehen, die Reaktion bei etwa der Rückflusstemperatur der Reaktionsmischung durchzuführen. Die für die Reaktion benötigte Zeitdauer kann ebenfalls stark variieren, was hauptsächlich von der Reaktionstemperatur abhängt. Dennoch ist unter den oben erwähnten Bedingungen eine Zeitdauer von 1 bis 20 Stunden normalerweise ausreichend.

[0036] Wenn die Reaktion vollendet ist, kann das gewünschte Produkt von der Reaktionsmischung mit herkömmlichen Mitteln entnommen werden, zum Beispiel durch Waschen der Reaktionsmischung, z.B. mit Wasser und/oder wässrigem Alkali, Trocknen und anschließender Entfernung des Lösungsmittels durch Verdampfung unter verringertem Druck.

[0037] Eine Beschichtungszusammensetzung, welche die Verbindungen der vorliegenden Erfindung beinhaltet, wird normalerweise wenigstens ein durch Strahlung härtbare Monomer und/oder Oligomer, die Verbindung der vorliegenden Erfindung und gegebenenfalls ein zusätzliches reaktives Verdünnungsmittel umfassen. Handelt es sich um eine Druckfarbe, wird die Zusammensetzung auch ein Farbmittel, z.B. ein Pigment enthalten. Das durch Bestrahlung härtbare Monomer oder Oligomer ist vorzugsweise eine ethylenisch ungesättigte Verbindung. Beispiele für geeignete Acrylatoligomere schließen aliphatische oder aromatische Urethan-Acrylate, Polyether-Acrylate, Polyester-Acrylate und Epoxy-Acrylate (wie Bisphenol-A-Epoxy-Acrylat) ein. Beispiele für geeignete Acrylatmonomere schließen Hexandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Di-trimethylolpropanetetraacrylat, Dipentaerythritolpentaacrylat, Polyether-acrylate wie ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrat, Glycerolpropoxylatriacyrat, ethoxyliertes Pentaerythritoltetraacrylat und Epoxy-Acrylate wie Dianoldiacrylat (= das Diacrylat von 2,2-Bis-[4-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-propan, Ebecryl 150 von UCB) und Glycoldiacrylate wie Tripropylenglycoldiacrylat ein.

[0038] Außerdem enthalten die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise eine Komponente mit synergistischer Wirkung, wie ein Aminoacrylat oder einen Dimethylamino-Benzoesäureester, wie im Stand der Technik wohl bekannt ist. Vorzugsweise ist im Fall einer Druckfarbe der Synergist ein Dimethylamino-benzoesäureester oder im Fall eines Lacks ein Aminoacrylat. Manche Farben, wie jene, die in Flexodruckanwendungen verwendet werden, können beide Amin-Typen beinhalten.

[0039] Die Mengen für durch Strahlung härtbare Monomer oder Oligomer, Photoinitiator, Synergisten und optionales Farbmittel variieren gemäß dem Lack- oder Druckfarbentyp, der besonderen Ausrüstung, die verwendet werden muss, um ihn anzuwenden und der Anwendung. Dennoch liegt die charakteristische Menge des Photoinitiators plus Aminosynergist bei 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% von dem Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

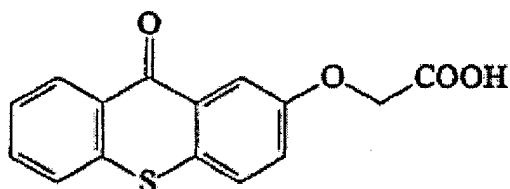
[0040] Die multifunktionellen Initiatoren der Formel (I) sind besonders geeignet für Farben, vor allem Druckfarben, einschließlich lithographischer Druckfarben. Diese umfassen charakteristischerweise, als zusätzliche Komponenten zu jenen, auf die oben Bezug genommen wurde, eines oder mehrere der Folgenden: Pigmente, Wachse, Stabilisatoren und Fließhilfen, wie zum Beispiel in "Printing Ink Manual", Vierte Ausgabe, Leach R. H. et al. (Hrsg.), Van Nostrand Reinhold, Wokingham (1988), beschrieben, dessen Offenbarung hierin durch Be-

zugnahme aufgenommen ist. Da die Photoinitiatoren der vorliegenden Erfindung eine Gelbfärbung verursachen, können sie nur erfolgreich in Lacken verwendet werden, wenn das nicht von Bedeutung ist.

[0041] Die vorliegende Erfindung wird durch Bezugnahme auf die folgenden, nicht beschränkenden Beispiele näher erläutert. In den Formeln, die in den Beispielen angeführt werden, steht n für einen Polymerisationsgrad, der ausgehend von dem molekularen Gewicht (molecular weight, MW) der Zusammensetzung annähernd berechnet werden kann.

BEISPIEL 1

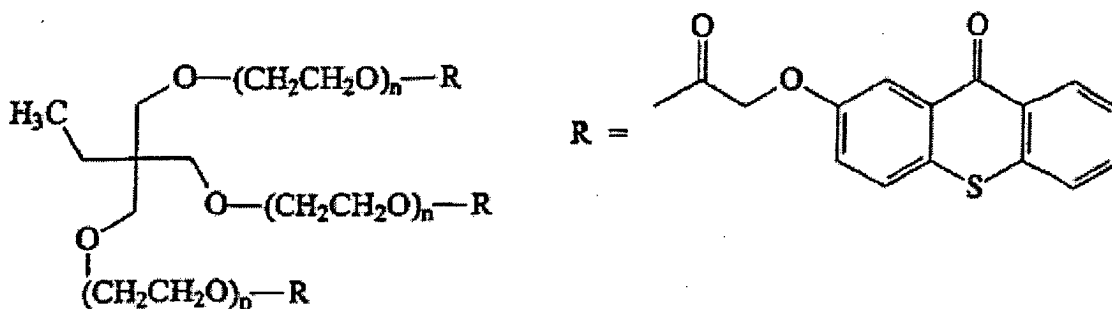
Herstellung von 2-Carboxymethoxythioxanthon



[0042] 24 g Natriumhydroxid wurden in 400 ml Tetrahydrofuran für fünf Minuten unter Rückfluss erhitzt. 22,8 g (0,1 Mol) 2-Hydroxythioxanthon wurden hinzugefügt und die Rückflusserhitzung wurde 1 Stunde lang fortgesetzt. In dieser Zeit wechselte die Farbe ins Hellrote und zeigte so die Bildung von Natriumsalz aus 2-Hydroxythioxanthon an. 35,1 g (0,21 mol) Ethylbromacetat wurden hinzugefügt und die Rückflusserhitzung wurde weitere drei Stunden lang fortgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 400 ml entionisiertes Wasser unter Rühren hinzugefügt und das Tetrahydrofuran wurde abdestilliert, um eine klare, rote Lösung zu ergeben. Die Rückflusserhitzung wurde weitere 2 Stunden lang fortgesetzt, um das gesamte Ester-Zwischenprodukt zu hydrolisieren. Die Lösung wurde dann auf 50°C gekühlt und 400 ml 1,0 M Chlorwasserstoffsäure wurden unter Rühren hinzugefügt, mit dem Ergebnis, dass das Festprodukt ausgefällt wurde. Nach einer weiteren fünfminütigen Rückflusserhitzung, die dazu diente sicherzustellen, dass das gesamte Natriumsalz in freie Säure umgewandelt worden war, wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und zwei Stunden lang gerührt, bevor der Feststoff abfiltriert, mit 400 ml entionisiertem Wasser gewaschen und in einem Vakuumofen bei 80°C getrocknet wurde.

Produktausbeute 28,12 g (97%). Produktanalyse durch NMR.

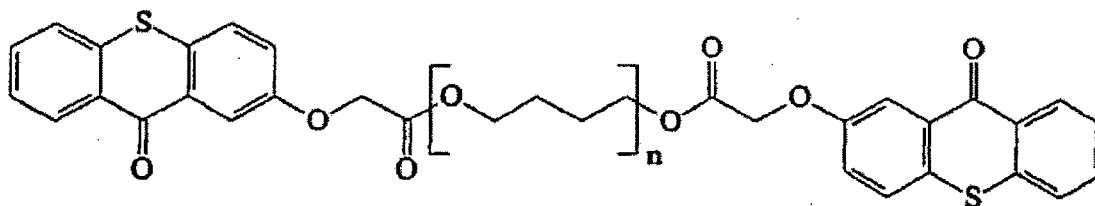
BEISPIEL 2



[0043] 8,58 g (0,03 Mol) 2-Carboxymethoxythioxanthon und 4,82 g ethoxyliertes Trimethylolpropan (TP70 von Perstorp) wurden azeotropisch in 200 ml Toluol mit 0,15 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat-Katalysator destilliert. Nach 2,5 Stunden wurde die Lösung abgekühlt, gefiltert und das gesamte Lösungsmittel wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt, um eine Ausbeute eines dunkelroten, hochviskosen Öls zu ergeben.

Produktanalyse durch HPLC.

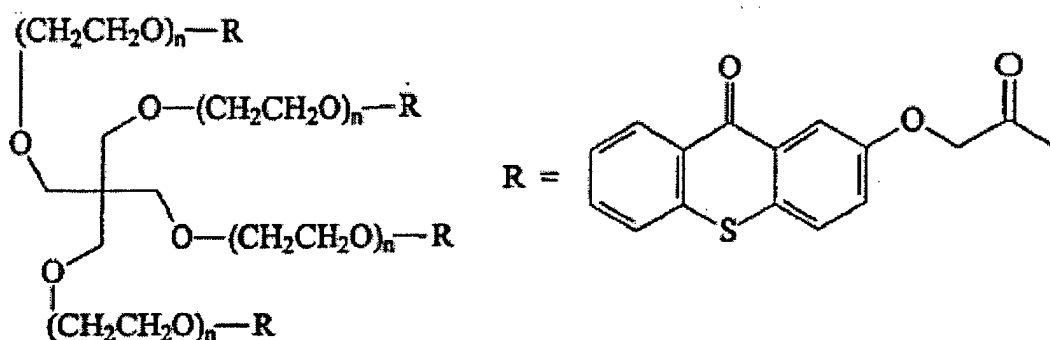
BEISPIEL 3



[0044] 4,5 g (0,01575 Mol) 2-Carboxymethoxythioxanthone und 1,875 g Polytetrahydrofuran (250 Molekulargewicht) wurden azeotropisch in 100 ml Toluol mit 0,3 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat-Katalysator destilliert. Nach 6,5 Stunden wurde die Lösung abgekühlt, gefiltert und zwei Mal mit 100 ml 0,25 M Natriumhydroxid und zwei Mal mit 100 ml entionisiertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das gesamte Lösungsmittel wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt, um eine Ausbeute eines orangefarbenen/roten Öls zu ergeben.

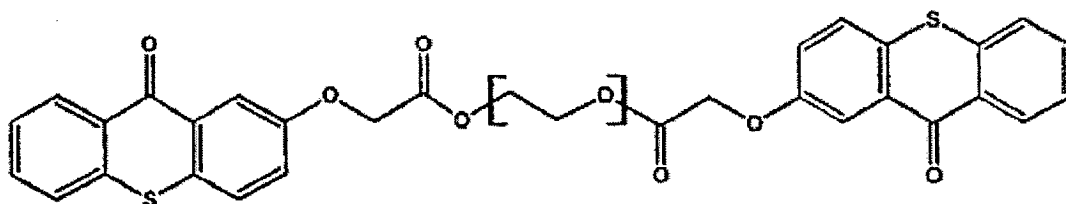
Produktausbeute 5,67 g (96,2%). Produktanalyse durch HPLC.

BEISPIEL 4



[0045] 20 g (0,7 Mol) 2-Carboxymethoxythioxanthone und 9,59 g ethoxyliertes Pentaerythritol (Simusol PTP von Seppic) wurden azeotropisch in 300 ml Toluol mit 0,6 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat-Katalysator destilliert. Nach 8,5 Stunden wurde die Lösung dann bei 90°C gefiltert und zwei Mal bei 75°C mit 200 ml 0,1 M Natriumhydroxid und zwei Mal mit 200 ml entionisiertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde azeotropisch getrocknet und das gesamte Lösungsmittel wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt, um eine Ausbeute eines orangefarbenen/roten Öls zu ergeben.

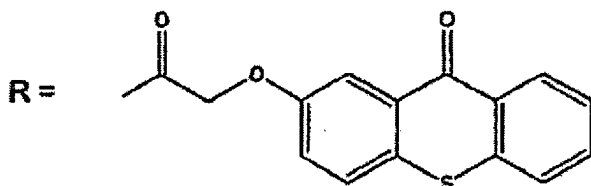
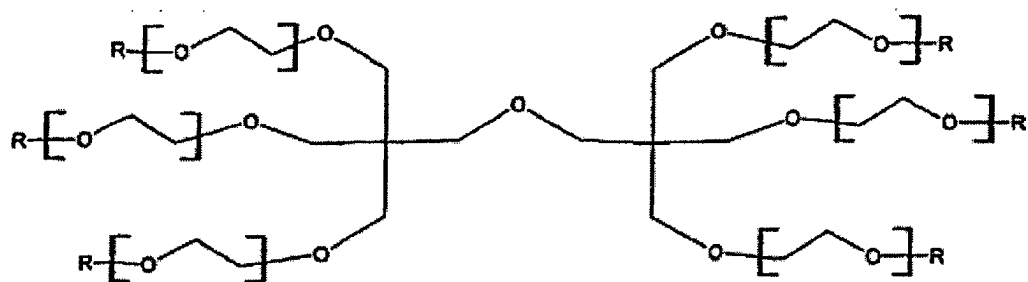
BEISPIEL 5



[0046] 9,0 g (0,0315 Mol) 2-Carboxymethoxythioxanthone und 2,8 g (0,014 Mol) Polyethylenglycol (Molekulargewicht 200) wurden azeotropisch in 100 ml Toluol mit 0,3 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat-Katalysator für insgesamt 9 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Diese Lösung wurde auf 60°C abgekühlt und gefiltert, bevor das gesamte Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt wurde, um eine Ausbeute eines dunkelroten, hochviskosen Öls zu ergeben.

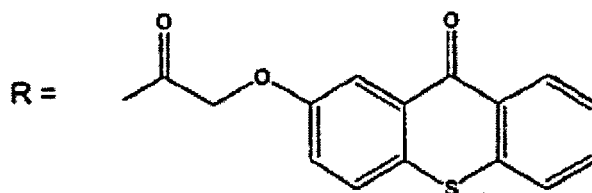
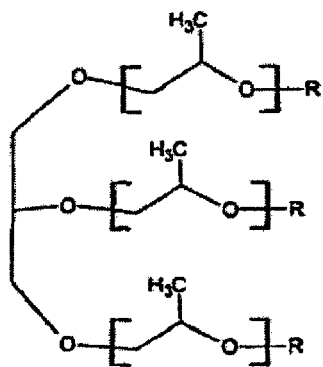
Produktausbeute 10,0 g (96,5%). Produktanalyse durch HPLC.

BEISPIEL 6



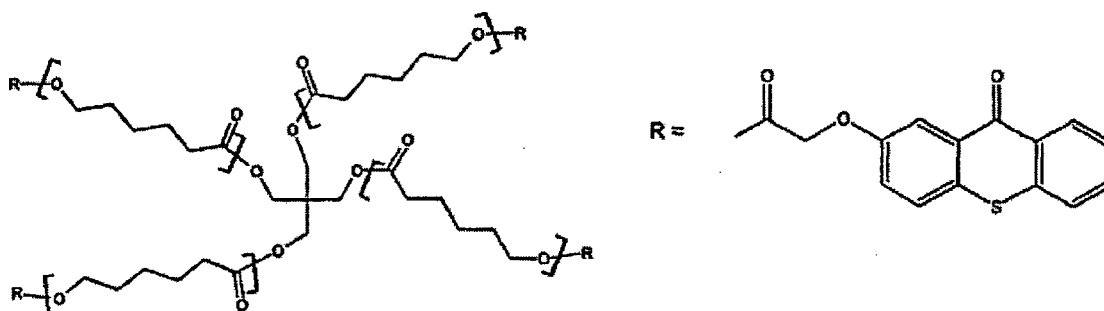
[0047] 10,0 g (0,035 Mol) 2-Carboxymethoxythioxanthon und 4,44 g (0,0054 Mol) ethoxyliertes Dipentaerythritol (DPP130 von Perstorp) wurden azeotropisch in 100 ml Toluol mit 0,35 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat-Katalysator für insgesamt 10 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt war bei niedriger Temperatur unlöslich in Toluol und deshalb wurde das Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und das Produkt erneut in 100 ml Dichlormethan aufgelöst und zwei Mal mit 100 ml 0,2 M wässrigem Natriumcarbonat und ein Mal mit 100 ml entionisiertem Wasser gewaschen. Die Lösung wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, gefiltert und das gesamte Lösungsmittel wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt, um eine Ausbeute eines äußerst hochviskosen roten Öls zu ergeben. Produktausbeute 7,46 g (56,9%). Produktanalyse durch HPLC.

BEISPIEL 7



[0048] 10,0 g (0,035 Mol) 2-Carboxymethoxythioxanthon und 8,46 g (0,012 Mol) propoxyliertes Glycerol (Molekulargewicht 275) wurden azeotropisch in 75 ml Toluol mit 0,3 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat-Katalysator für insgesamt 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde abgekühlt und gefiltert, bevor sie zwei Mal mit 100 ml 0,25 M wässrigem Natriumkarbonat und ein Mal mit 100 ml entionisiertem Wasser gewaschen wurde. Die Lösung wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, gefiltert und das gesamte Lösungsmittel wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt, um eine Ausbeute eines dunkelroten Öls zu ergeben. Produktausbeute 15,6 g (84%). Produktanalyse durch HPLC.

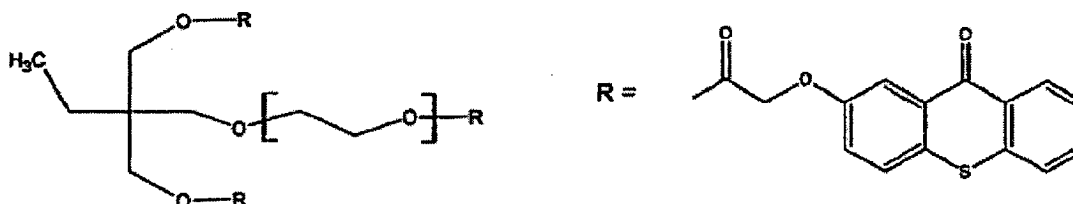
BEISPIEL 8



[0049] 10,0 g (0,035 Mol) 2-Carboxymethoxythioxanthon und 7,77 g (0,008 Mol) des Caprolactonpolyol CAPA 4101 von Solvay wurden azeotropisch in 75 ml Toluol mit 0,3 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat-Katalysator für insgesamt 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde auf 90°C abgekühlt und zwei Mal mit 100 ml 0,5 M wässrigem Natriumkarbonat und zwei Mal mit 100 ml entionisiertem Wasser gewaschen. Die Lösung wurde durch azeotropische Destillation getrocknet, bevor das gesamte Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt wurde.

Produktausbeute nicht festgehalten. Produktanalyse durch HPLC.

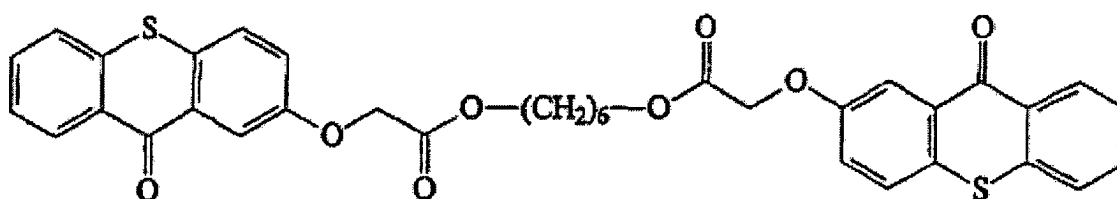
BEISPIEL 9



[0050] 22,6 g (0,0792 Mol) 2-Carboxymethoxythioxanthon und 10,0 g (0,226 Mol) ethoxyliertes Trimethylolpropan wurden azeotropisch unter Stickstoffspülung in 150 ml Toluol mit 0,15 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat-Katalysator und 0,05 g BHT Stabilisator für insgesamt 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt war vollständig unlöslich in der Toluollösung und das gesamte Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Produkt in 200 ml Dichlormethan erneut aufgelöst, bevor es gefiltert und mit 100 ml 10%iger wässriger Kaliumcarbonatlösung und 150 ml entionisiertem Wasser gewaschen wurde. Die Lösung wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, bevor sie gefiltert und das gesamte Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt wurde, um eine Ausbeute eines orangefarbenen Öls von mittlerer Viskosität zu ergeben.

Produktausbeute 10,35 g (37,0%). Produktanalyse durch HPLC.

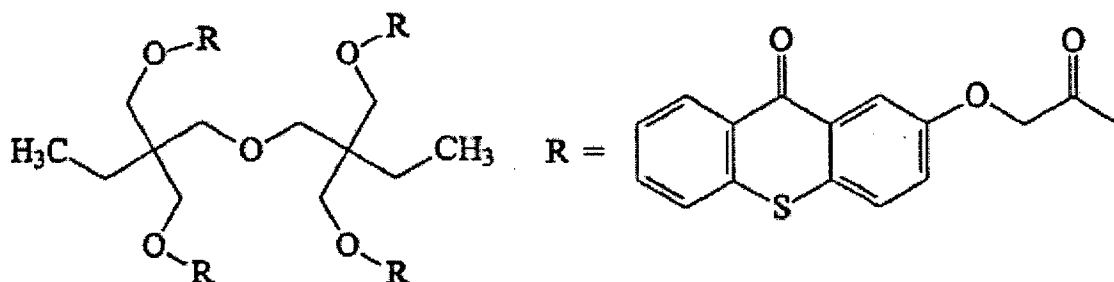
VERGLEICHBSBEISPIEL 1



[0051] 7,15 g (0,025 Mol) 2-Carboxymethoxythioxanthone und 1,15 g Hexandiol (0,01 Mol) wurden azeotropisch in 150 ml Toluol mit 0,3 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat-Katalysator destilliert. Nach 6 Stunden wurde die Lösung abgekühlt, wodurch ein Feststoff aus der Lösung ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und mit 0,25 M Natriumhydroxid und entionisiertem Wasser gewaschen, vor der Trocknung in einem Vakuumofen, um eine Ausbeute eines gelbes Pulver, das äußerst unlöslich in Druckfarbenformulierungen war, zu ergeben.

Produktausbeute 5,37 g (82%). Produktanalyse durch HPLC.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2



[0052] 7,15 g (0,025 Mol) 2-Carboxymethoxythioxanthon und 1,39 g Di-Trimethylolpropan (0,01 Mol) wurden azeotropisch in 150 ml Toluol mit 0,03 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat-Katalysator destilliert. Nach 4,75 Stunden wurde die Lösung abgekühlt, wodurch ein Feststoff aus der Lösung ausfiel. Das gesamte Lösungsmittel wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt und das feste Produkt wurde erneut in Dichlormethan aufgelöst, bevor es zwei Mal mit 100 ml 0,25 M Natriumhydroxid und zwei Mal mit 100 ml entionisiertem Wasser gewaschen wurde. Das gesamte Lösungsmittel wurde mittels eines Rotationsverdampfers entfernt, bevor das Produkt über Nacht in einem Vakuumofen getrocknet wurde, um eine Ausbeute eines gelben Pulvers zu ergeben, das äußerst unlöslich in Druckfarbenformulierungen war. Produktausbeute 5,9 g (81%). Produktanalyse durch HPLC.

BEISPIEL 10

Bewertung von Initiatoren in Druckfarben:

[0053] Eine cyanpigmentierte Offsetfarbe wurde basierend auf der folgenden Formulierung hergestellt:

Epoxy-Acrylatoligomer, CN104 von Cray-Valley	18 Gew.-%
Polyester-Acrylatoligomer, Ebecryl 657 von UCB	35,7 Gew.-%
Stabilisator, Genorad 16 von Rahn	0,9 Gew.-%
Glycerolpropoxylattriacyrlat (GPTA)	17,1 Gew.-%
Irgalite Blue GLO Pigment von Ciba	20,5 Gew.-%
Photoinitiatormischung	7,1 Gew.-%

[0054] Die Photoinitiatormischung umfasste:

Speedcure MBB von Lambson	29,5 Gew.-%
Rapicure PI507 von ISP	48,5 Gew.-%
Thioxanthon-Derivat	22 Gew.-%

[0055] Die folgenden Thioxanthon-Derivate wurden in dieser Formulierung untersucht (1,562% in der Druckfarbe):

Isopropylthioxanthon (Speedcure ITX von Lambson)
 2,4-Diethylthioxanthon (Speedcure DETX von Lambson)
 1,3-Dimethyl-2-(2-ethylhexyloxy)-thioxanthon (Firstcure LTX von First Chemical) das Produkt aus Beispiel 3

[0056] Die Formulierungen wurden zu einer Farbdichte von 1,35 auf ein Kartonsubstrat gedruckt und gehärtet, indem sie vier Mal unter einer 300 W/inch (120 W/cm) Mitteldruck-Quecksilberlampe bei 100 m/min vorbeigeführt wurden. Ihr relativer Härtegrad wurde unter Verwendung einer Kombination von Tests bezüglich Kratzbeständigkeit, Daumen-Dreh-Tests und Isopropanol-Rub-Tests überprüft.

[0057] Die Aushärtegeschwindigkeiten lagen in allen vier Experimenten relativ nah beieinander, aber jene, die LTX und das Produkt aus Beispiel 3 enthielten waren etwas niedriger. Äquivalente Aushärtegeschwindigkeiten wurden erzielt durch Hinzufügen von 0,31% und 0,23% von jeweils LTX und dem Produkt aus Beispiel 3. Es ist ersichtlich, dass trotz der leicht niedrigeren Aushärtegeschwindigkeit verglichen mit ITX und DETX, das Produkt aus Beispiel 3 eine höhere Reaktivität hat als das monomere Thioxanthon-Derivat LTX. Das ist besonders ermutigend, da das Produkt aus Beispiel 3 auf Grund seiner polymeren Natur eine geringere Funktionalität pro Gramm aufweist als ITX, DETX oder LTX.

Analyse der Kontaktmigration des Photoinitiators

[0058] Eine cyanpigmentierte Offsetfarbe wurde basierend auf der folgenden Formulierung hergestellt:

Epoxy-Acrylatoligomer, CN104 von Cray-Valley	18 Gew.-%
Polyester-Acrylatoligomer, Ebecryl 657 von UCB	35,7 Gew.-%
Stabilisator, Genorad 16 von Rahn	0,9 Gew.-%
Irgalite Blue GLO Pigment von Ciba	20,5 Gew.-%
Glycerolpropoxylatriacrylat (GPTA)	15 Gew.-%

[0059] Zu dieser Lösung wurde eine Photoinitiatormischung hinzugefügt, die Folgendes umfasste: einen auf Silizium basierenden, multifunktionellen Photoinitiator,

SiMFPI2 von Robinson Brothers Ltd.	55%
Aminobenzoatsynergisten, Rapicure PI507 von ISP	24%
Thioxanthon-Derivat	21%

[0060] 7,5% der Photoinitiatormischung wurden zu der Druckfarbe hinzugefügt, wobei das Thioxanthon-Derivat Isopropylthioxanthon war und 9,0% der Photoinitiatormischung wurden zu der Druckfarbe hinzugefügt, wenn das Thioxanthon-Derivat das in Beispiel 3 beschriebene war. Die Druckfarbenformulierungen wurden dann unter Verwendung von GPTA auf 100% aufgefüllt. Die verschiedenen Werte der Photoinitiatormischungen sind so gewählt, dass die Aushärtegeschwindigkeit der beiden Farben gleich ist.

[0061] Die beiden Farbformulierungen wurden zu einer Farbdichte von 1,4 auf ein Kartonsubstrat „Incada Silk 260 gsm“ von Iggesund unter Verwendung eines „Prufbau“ aufgedruckt. Die Drucke wurden bei 100 m/min unter 2 × 300 W/inch Mitteldruck-Quecksilberbogenlampen, die mit voller Leistungstärke arbeiteten, ausgehärtet.

[0062] Die Druckproben wurden dann in einem Verfahren zur Analyse der Kontaktmigration untersucht, bei dem die ausgehärtete Farbe in Kontakt mit entweder Filterpapier oder Polyethylen-Suszeptor ist und dann wird jede Seite mit Aluminiumfolie bedeckt. Eine Anzahl dieser „Sandwiches“ werden gestapelt und unter Druck von 10 Tonnen 72 Stunden lang in einem „Specac“ aufbewahrt.

[0063] Wenn es sich bei dem Suszeptor um Polyethylen handelt, wird dieses dann 24 Stunden lang in Toluol eingeweicht, um alle migrierten Photoinitiatoren wieder aufzulösen. Dies wird dann unter Verwendung von HPLC quantifiziert und in Gramm Photoinitiator pro Einheit des Druckbereichs ausgedrückt. Wenn es sich bei dem Suszeptor um ein Filterpapier handelt, wird eine ähnliche Prozedur mit Acetonitril anstelle von Toluol durchgeführt.

[0064] Die Werte für die Kontaktmigration des Photoinitiators werden in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Ergebnisse bezüglich Kontaktmigration für Thioxanthon-Photoinitiatoren

Photoinitiator	Kontaktmigration auf Papier	Kontaktmigration auf Polyethylen (mg / m ²)
ITX	1,35	1,39
Beispiel 3	0,06	0,11

[0065] Die Ergebnisse aus Tabelle 1 zeigen deutlich, dass der Thioxanthon-Photoinitiator aus Beispiel 3 eine deutlich geringere Migrationstendenz als ITX, der handelsübliche Standard Thioxanthon-Photoinitiator, aufweist.

Analyse der Dampfphasenmigration des Photoinitiators

[0066] Beispiele für ausgehärtete Drucke wurden wie bei Beispiel 11 für dieselben beiden Druckfarbenproben hergestellt. 50 cm² Proben davon wurden in eine Petrischale gegeben und mit 1,0 g Tenax bedeckt. Dies wurde 10 Minuten lang auf 180°C erhitzt und das Tenax wurde dann mit Diethylether extrahiert, bevor der vorhandene Photoinitiator mittels HPLC quantifiziert wurde. Die Werte für die Dampfphasenmigration des Photoinitiators werden in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

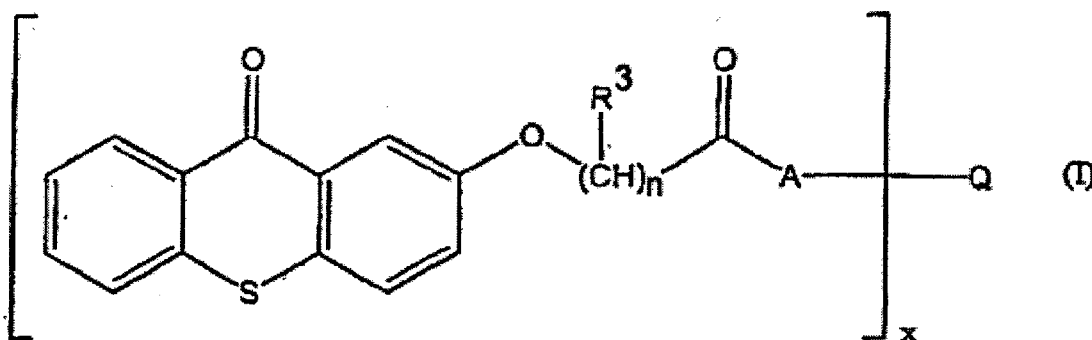
Ergebnisse der Dampfphasenmigration für Thioxanthon-Photoinitiatoren

Photoinitiator	Dampfphasenmigration auf Tenax (mg/ m ²)
ITX	5,8
Beispiel 3	< 0,05

[0067] Die Ergebnisse aus Tabelle 2 zeigen deutlich, dass der Thioxanthon-Photoinitiator aus Beispiel 3 eine ausreichend geringe Flüchtigkeit aufweist, um messbare Dampfphasenmigration zu verhindern. Im Gegensatz dazu weist ITX eine wesentliche Dampfphasenmigration auf.

Patentansprüche

1. Photoinitiatorverbindungen der Formel (I):



wobei:

n eine Zahl von 1 bis 6 ist;

R³ für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe steht; und

wenn n größer als 1 ist, die durch R³ dargestellten Gruppen oder Atome einander gleich oder voneinander verschieden sein können;

A für eine Gruppe der Formel $-\text{O}(\text{CHR}^2\text{CHR}^1)_a\text{Y}-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_b\text{CO}\text{Y}-$, oder $-\text{O}(\text{CH}_2)_b\text{CO}\text{Y}_{(y-1)}-\text{O}(\text{CHR}^2\text{CHR}^1)_a\text{Y}-$ steht, wobei:

ein Rest aus R¹ und R² für ein Wasserstoffatom steht und der andere Rest für ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe steht;

a eine Zahl von 1 bis 2 ist;

b eine Zahl von 4 bis 5 ist;

Q ein Rest einer Polyhydroxyverbindung mit 2 bis 6 Hydroxygruppen ist;

x eine Zahl ist, die größer als 1, aber nicht größer als die Anzahl der in Q verfügbaren Hydroxylgruppen ist; und

wenn x eine Zahl ist, die größer als 1, aber nicht größer als 2 ist, y eine Zahl von 1 bis 10 ist; oder

wenn x eine Zahl größer als 2 ist, y eine Zahl von 3 bis 10 ist;

und deren Ester.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen n gleich 1 ist.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 2, bei denen R^3 für ein Wasserstoffatom steht.
4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen n eine Zahl von 2 bis 6 ist und eine Gruppe R^3 für ein Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Ethylgruppe steht und die andere Gruppe oder die anderen Gruppen R^3 für Wasserstoffatome steht/stehen.
5. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei denen y eine Zahl von 3 bis 10 ist.
6. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei denen A für eine Gruppe der Formel $-[O(CHR^2CHR^1)]_a]_y-$, steht, wobei a eine ganze Zahl von 1 bis 2 und y eine Zahl von 3 bis 10 ist.
7. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei denen A für eine Gruppe der Formel $-[OCH_2CH_2]_y-$, $-[OCH_2CH_2CH_2CH_2]_y-$ oder $-[OCH(CH_3)CH_2]_y-$ steht, wobei y eine Zahl von 3 bis 10 ist.
8. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei denen A für eine Gruppe der Formel $-[O(CH_2)_bCO]_y-$ steht, wobei b eine Zahl von 4 bis 5 und y eine Zahl von 3 bis 10 ist.
9. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei denen A für eine Gruppe der Formel $-[O(CH_2)_bCO]_{(y-1)}-[O(CHR^2CHR^1)]_a-$ steht, wobei a eine Zahl von 1 bis 2, b eine Zahl von 4 bis 5 und y eine Zahl von 3 bis 10 ist.
10. Verbindungen gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, bei denen x gleich 2 und y eine Zahl von 1 bis 10 ist.
11. Verbindungen gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, in denen y eine Zahl von 3 bis 6 ist.
12. Verbindungen gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, bei denen der Rest $Q-(A-)_x$ ein molekulares Gewicht hat, das nicht größer als 2000 ist.
13. Verbindungen gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, bei denen Q ein Rest aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Glycerol, Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan, Pentaerythritol oder Dipentaerythritol ist.
14. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Ester der Formel (I) C_2-C_6 -Alkanoyles-ter sind.
15. Durch Energiezufuhr härtbare flüssige Zusammensetzung, umfassend:
 - (a) einen polymerisierbaren Bestandteil, der wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer ist; und
 - (b) einen Photoinitiator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14.
16. Durch Energiezufuhr härtbare flüssige Zusammensetzung gemäß Anspruch 15, die eine Druckfarbe ist.
17. Verfahren für die Herstellung einer gehärteten Polymer-Zusammensetzung, bei dem eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 15 bis 16 Strahlung ausgesetzt wird.
18. Verfahren gemäß Anspruch 17, bei dem die Strahlung ultraviolett ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen