

Lager- und Transportstabilisatoren für polymerisationsfähige Verbindungen

Beschreibung

- 5 Chemische Verbindungen, die eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen, haben eine ausgeprägte Neigung zur radikalischen Polymerisation. Nachfolgend werden solche Verbindungen daher auch als polymerisationsfähige Verbindungen bezeichnet. Aufgrund ihrer Neigung zur radikalischen Polymerisation werden diese Verbindungen als Monomere zur Herstellung von Polymeren, z.B. durch gewollte radikalische Polymerisation, verwendet. Die ausgeprägte Neigung zur radikalischen Polymerisation dieser Verbindungen ist jedoch insofern von Nachteil, da es sowohl bei der Lagerung und beim Transport als auch bei der chemischen und/oder physikalischen Bearbeitung, z.B. durch Destillation oder Rektifikation, insbesondere unter der Einwirkung von Energie, z.B. Wärme und/oder Licht, zur unerwünschten, spontanen radikalischen Polymerisation kommen kann. Derartig unkontrollierte Polymerisationen können zur allmählichen Bildung von Polymerbelägen, z.B. auf erwärmten Oberflächen führen, was eine Entfernung der Polymerbeläge notwendig macht und damit oft zu einer Reduktion der Betriebszeiten führt, oder sogar explosionsartig verlaufen.
- 20 Es ist daher üblich, ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die eine Neigung zur radikalischen Polymerisation haben, beziehungsweise Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, sowohl bei der Lagerung und beim Transport als auch bei der chemischen und/oder physikalischen Bearbeitung Substanzen zuzusetzen, die eine unerwünschte, spontane radikalische Polymerisation unterbinden, beziehungsweise verlangsamen. Derartige Substanzen werden im Allgemeinen und im Folgenden als Polymerisationsinhibitoren oder Polymerisationsstabilisatoren bezeichnet.

- 30 Polymerisationsstabilisatoren können als chemische Einzelverbindungen oder als Gemische von Verbindungen eingesetzt werden. Je nach Einsatzgebiet des Polymerisationsstabilisators sind bestimmte Anforderungen an diesen gerichtet. Für die Eignung eines Polymerisationsstabilisators als Transport- und/oder Lagerstabilisator von ethylenisch ungesättigten Verbindungen ist es z. B. wichtig, dass die Effizienz des Polymerisationsstabilisators, d.h. das Ausmaß der Polymerisationsstabilisierung bzw. Polymerisationsinhibierung, reguliert werden kann. Unter den Bedingungen der Lagerung und/oder dem Transport der ethylenisch ungesättigten Verbindungen soll der Polymerisationsstabilisator die unerwünschte, spontane radikalische Polymerisation ausreichend unterbinden, beziehungsweise verlangsamen, wohingegen die gewollte radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Verbindungen unter entsprechenden Polymerisationsbedingungen möglich sein soll, ohne die Notwendigkeit, den bei der Lagerung und/oder dem Transport verwendeten Polymerisationsstabilisator zuvor abtrennen zu müssen. Wird der bei der Lagerung und/oder Transport verwendete Stabilisator bei der gewollten Polymerisation nicht abgetrennt, ist es wichtig, dass dieser

während der gewollten Polymerisation diese nicht nachteilig beeinflusst, bspw. ungewollt als Regler wirkt (zu Polymerisationsregler siehe beispielsweise Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Polymerization Processes, 1. Fundamentals, 6 Free-Radical Polymerization, DOI 10.1002/14356007.21_305.pub3 oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Polyacrylates, 4.1.1 Starting Materials, DOI 10.1002/14356007.a21_157.pub2).

Gemessen am weltweiten Produktionsvolumen ist Acrylsäure sicherlich eine der bedeutsamsten ethylenisch ungesättigten Verbindungen. Standardmäßig wird Acrylsäure während der Lagerung und/oder dem Transport mit 180 bis 220 Gew.-ppm Hydrochinonmonomethylether (MEHQ), bezogen auf die Menge Acrylsäure, gegen unerwünschte, spontane radikalische Polymerisation stabilisiert. Für eine ausreichende Stabilisierung der Acrylsäure gegen unerwünschte, spontane radikalische Polymerisation mittels MEHQ ist es notwendig, dass Sauerstoff in ausreichenden Mengen in der Acrylsäure gelöst ist. Ausreichende Mengen von Sauerstoff sind in der Regel dann in der Acrylsäure gelöst, wenn Acrylsäure unter einer Atmosphäre mit 5 bis 21 vol.% Sauerstoff gelagert und/oder transportiert wird. Die Stabilisierung von Acrylsäure durch MEHQ bei Lagerung und/oder Transport ist beispielsweise in Acrylic Acid, A Summary of Safety and Handling, 4th Edition 2013, 6.1 Instability and Reactivity – Polymerisation, und 7.1. Bulk Storage Facilities and Accessories – General Considerations beschrieben. Bei der gewollten Polymerisation von Acrylsäure, beispielsweise bei der Herstellung von Polyacrylaten, wird der in der Acrylsäure gelöste Sauerstoffgehalt verringert, wodurch die Effizienz von MEHQ zur Polymerisationsstabilisierung derart reduziert wird, dass Acrylsäure in Gegenwart von MEHQ polymerisiert werden kann.

Neben der Verwendung als Polymerisationsstabilisator bei der Lagerung und/oder Transport von Acrylsäure findet MEHQ auch Verwendung als Polymerisationsstabilisator bei der Lagerung und/oder Transport von Methacrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern oder Gemischen, die eine oder mehr der zuvor genannten Verbindungen enthalten. Acrylsäure oder Methacrylsäure werden im Folgenden als (Meth)acrylsäure bezeichnet, deren Ester werden im Folgenden als (Meth)acrylsäureester bezeichnet.

Aufgrund der breiten Verwendung stellt MEHQ einen der wichtigsten Lager- und/oder Transportstabilisatoren für polymerisationsfähige Verbindungen im Allgemeinen und für (Meth)acrylsäure, bzw. (Meth)acrylsäureester im Speziellen dar.

Die Lagerung von polymerisationsfähigen Verbindungen erfolgt in dafür geeigneten, fest installierten Gebinden wie Lagertanks oder Lagerbehälter (siehe beispielsweise Acrylic Acid, A Summary of Safety and Handling, 4th Edition 2013, 7 Bulk Storage Facilities and Accessories). Es ist bevorzugt, dass sich bei der Lagerung die polymerisationsfähigen Verbindungen für 1 Minute oder mehr, weiter bevorzugt für 10 Minuten

oder mehr und besonders bevorzugt für 60 Minuten oder mehr in den jeweiligen Gebinden befinden. Obwohl die Dauer der Lagerung unter entsprechenden Bedingungen theoretisch unbeschränkt ist, wird die Lagerungsdauer in der Regel aus wirtschaftlichen Gründen auf ein Minimum reduziert. Es ist bevorzugt, dass sich bei der Lagerung
5 die polymerisationsfähigen Verbindungen für maximal 180 Tage, weiter bevorzugt für maximal 90 Tage und besonders bevorzugt für maximal 30 Tage in den jeweiligen Gebinden befinden. Besonders bevorzugte Bereiche ergeben sich aus der beliebigen Kombination der zuvor genannten unteren und oberen Grenzen.

10 Der Transport von polymerisationsfähigen Verbindungen erfolgt üblicherweise in dafür geeigneten, transportablen Gebinden wie Tanks oder Behälter per Schiff, Eisenbahnwagen und/oder Lastwagen (siehe beispielsweise Acrylic Acid, A Summary of Safety and Handling, 4th Edition 2013, 9 Safe Transport of Acrylic Acid). Natürlich können die transportablen Gebinde auch fest auf dem entsprechenden Transportmittel installiert
15 sein, beispielsweise Schiff tanks oder Bahnkesselwagen. Natürlich ist es auch möglich, dass die Gebinde für eine gewisse Zeit an einer bestimmten Stelle gelagert werden, bevor diese an eine andere Stelle transportiert werden. Der Transport von polymerisationsfähigen Verbindungen kann auch in Rohrleitungen oder Schläuchen erfolgen, beispielsweise nach Aufreinigung der polymerisationsfähigen Verbindungen zum Lager-
20 tank, bei der Verladung vom Lagertank in ein transportables Gebinde und/oder bei der Verladung von einem transportablen Gebinde in ein anderes. Es ist bevorzugt, dass sich beim Transport die polymerisationsfähigen Verbindungen für eine Dauer von 10 Sekunden oder mehr, weiter bevorzugt für 1 Minute oder mehr, besonders bevorzugt für 10 Minuten oder mehr und besonders bevorzugt für 60 Minuten oder mehr in den
25 jeweiligen Gebinden befinden. Obwohl die Dauer unter entsprechenden Bedingungen theoretisch unbeschränkt ist, wird die Dauer in der Regel aus wirtschaftlichen und sicherheitstechnischen Gründen auf ein Minimum reduziert. Es ist bevorzugt, dass sich beim Transport die polymerisationsfähigen Verbindungen für maximal 180 Tage, weiter bevorzugt für maximal 90 Tage und besonders bevorzugt für maximal 30 Tage in den
30 jeweiligen Gebinden befinden. Besonders bevorzugte Bereiche ergeben sich aus der beliebigen Kombination der zuvor genannten unteren und oberen Grenzen.

Um die Abhängigkeit von MEHQ zu reduzieren, war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Mischungen zur Verfügung zu stellen, die (Meth)acrylsäure und/oder
35 (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl und einen oder mehrere Lager- und/oder Transportstabilisatoren enthalten. Die Lager- und/oder Transportstabilisatoren sollen eine ausreichende Stabilisierung der (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl gegen ungewollte radikalische Polymerisation gewährleisten. Weiterhin wäre es von Vorteil, dass bei der gewollten radikalischen Polymerisation keine
40 Notwendigkeit besteht, die Lager- und/oder Transportstabilisatoren vor der Polymerisation aus der Mischung abzutrennen. Die Lager- und oder Transportstabilisatoren soll-

ten daher bei der gewollten radikalischen Polymerisation nicht als Regler und/oder Inhibitoren wirken.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung dann als Lager- und/oder Transportstabilisator von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl geeignet und wirkt nicht als Regler und/oder Inhibitor bei der gewollten radikalischen Polymerisation, wenn diese Verbindung unter vergleichbaren Bedingungen

a) die spontane radikalische Polymerisation von flüssiger Acrylsäure, die unter einer Atmosphäre mit 5 bis 30 vol. % Sauerstoff gelagert wird mit einer Effizienz von 75 oder mehr Prozent bezogen auf die Effizienz einer äquimolaren Menge MEHQ inhibiert

und

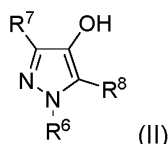
b) die radikalische Polymerisation von flüssiger Acrylsäure, die unter einer Atmosphäre mit 96 bis 100 vol.% Stickstoff gelagert wird und mit 1000 bis 15000 Gew. ppm Polymerisationsstarter versetzt ist, mit einer Effizienz von 130 oder weniger Prozent, bezogen auf die Effizienz einer äquimolaren Menge MEHQ inhibiert und nach der Polymerisation vergleichbare bzw. ähnliche Polymere erhalten werden. Bevorzugt beträgt der Stickstoffgehalt der Atmosphäre 99 bis 100 vol. %.

MEHQ wird in a) und b) jeweils in Mengen von 10 bis 250 Gew.-ppm eingesetzt, bevorzugt in einer Menge von 35 bis 45 Gew.-ppm. Angaben in Gew.-ppm beziehen sich auf die Menge an eingesetzter flüssiger Acrylsäure.

Vergleichbare bzw. ähnliche Polymere werden dann erhalten, wenn die Polymere im Wesentlichen identische mittlere Gewichtsmittel (gemessen nach der gleichen GPC-Methode) aufweisen. Im wesentlich identische Gewichtsmittel liegen dann vor, wenn die Gewichtsmittel um 20 Prozent oder weniger auseinander liegen.

Als Polymerisationsstarter eignen sich die dem Fachmann bekannten Polymerisationsstarter, die üblicherweise zur Polymerisation von (Meth)acrylsäure eingesetzt werden (siehe beispielsweise The Chemistry of Radical Polymerisation, 2nd Edition, 2005, Seite 49 bis 166).

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Mischung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



wobei

5 R^6 H, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, wobei C_1 - bis C_{20} -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -
Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_{20} -Alkylgruppen umfasst, Alkanoyl mit C_1 - bis C_8 -
Alkyl, wobei C_1 - bis C_8 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_8 -Alkylgruppen oder cyc-
10 lische C_3 - bis C_8 -Alkylgruppen umfasst, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-
Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-
Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl wie 3,4-
10 Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl,
3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-
Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl, wobei die
Carboxygruppe auch mit C_1 - bis C_6 -Alkyl verestert sein kann, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl
15 gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen
umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-
Propoxyphenyl ist,

20 R^7 H, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, wobei C_1 - bis C_{20} -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -
Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_{20} -Alkylgruppen umfasst, Phenyl, Carboxylester
mit C_1 - bis C_8 -Alkyl, wobei C_1 - bis C_8 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_8 -
Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_8 -Alkylgruppen umfasst, Alkanoyl mit C_1 - bis C_8 -
Alkyl, wobei C_1 - bis C_8 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_8 -Alkylgruppen oder cyc-
25 lische C_3 - bis C_8 -Alkylgruppen umfasst, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-
Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-
Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl wie 3,4-
Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl,
3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-
Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die
30 Carboxygruppe auch mit C_1 - bis C_6 -Alkyl verestert sein kann, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl
gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen
umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-
Propoxyphenyl ist, und

35 R^8 H, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, wobei C_1 - bis C_{20} -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -
Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_{20} -Alkylgruppen umfasst, Phenyl, Carboxylester
mit C_1 - bis C_8 -Alkyl wobei C_1 - bis C_8 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_8 -
Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_8 -Alkylgruppen umfasst, Alkanoyl mit C_1 - bis C_8 -
Alkyl wobei C_1 - bis C_8 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_8 -Alkylgruppen oder cycli-
40 sche C_3 - bis C_8 -Alkylgruppen umfasst, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-
Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-
Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl wie 3,4-
Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl,

- 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-Propoxyphenyl ist,

und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.

- C₁- bis C₈-Alkyl umfasst gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen. Bei C₁- bis C₈-Alkyl handelt es sich beispielsweise um Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 3,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, n-Heptyl, 2-Methylhexyl, 2-Ethylpentyl, 4-Methylcyclohexyl, n-Octyl, iso-Octyl oder 2-Ethylhexyl.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (II) als Lager- und/oder Transportstabilisator von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.

20

Weiterhin ist ein Verfahren zur Stabilisierung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl bei der Lagerung und/oder Transport unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (II) Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

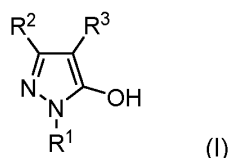
25

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (II).

- Die erfindungsgemäße Mischung ist unter Standardbedingungen flüssig.

Beschreibung:

In Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



35

ist

R¹ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl,

R² H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl wie -COOMe, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl, und

R³ H, C₂- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₂- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₂- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₂- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₂- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder

- verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₆-Alkyl wie -COOMe, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder
- 5 4-iso-Propoxyphenyl.

In bevorzugten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist

- R¹ H, C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-
- 10 Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-
- 15 Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl
- 20 gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl,

- R² H oder C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, und
- 25 R³ H.

Insbesondere ist bevorzugt, wenn

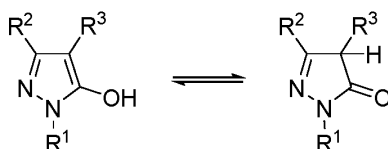
- R¹ H, C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-
- 35 Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl
- 40 gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl ist,

R^2 H oder Methyl ist, und

R^3 H ist.

5

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) liegen im Gleichgewicht mit ihrer Keto-Form vor.

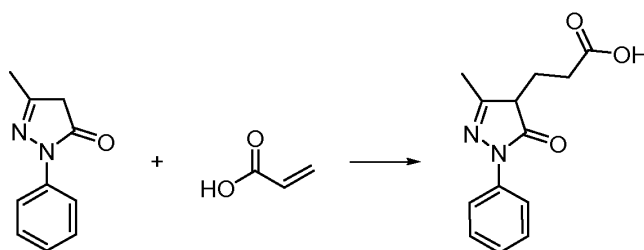


- 10 In ihrer Enol-Form können Verbindungen der allgemeinen Formel (I) Additionsreaktionen mit (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C_1 - bis C_8 -Alkyl eingehen.

In Mischungen von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C_1 - bis C_8 -Alkyl können demnach die entsprechenden Additionsprodukte vorliegen. Für den Fall, dass R^3 gleich H ist, kann es neben der

- 15 Einfachaddition auch zur Doppeladdition kommen.

Die Addition von (Meth)acrylsäure an 5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on ist beispielhaft für die Addition von (Meth)acrylsäure an Verbindungen der allgemeinen Formel (I) dargestellt.



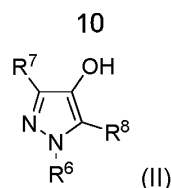
20

Gemäß der Addition von (Meth)acrylsäure an 5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on kann auch die Addition von (Meth)acrylsäureester an Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erfolgen. Neben Einfachaddition ist auch Doppeladdition möglich.

25

Ebenfalls offenbart ist eine Mischung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C_1 - bis C_8 -Alkyl.

- 30 In Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



ist

- R^6 H, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, wobei C_1 - bis C_{20} -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_{20} -Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C_1 - bis C_8 -Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C_1 - bis C_6 -Alkyl sind, Cyano-phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C_1 - bis C_6 -Alkyl verestert sein kann, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-Propoxyphenyl,

- R^7 H, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, wobei C_1 - bis C_{20} -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_{20} -Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C_1 - bis C_8 -Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C_1 - bis C_6 -Alkyl sind, Alkanoyl mit C_1 - bis C_8 -Alkyl, wobei C_1 - bis C_8 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_8 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_8 -Alkylgruppen umfasst, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C_1 - bis C_6 -Alkyl verestert sein kann, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-Propoxyphenyl, und

- R^8 H, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, wobei C_1 - bis C_{20} -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_{20} -Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C_1 - bis C_8 -Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C_1 - bis C_6 -Alkyl sind, Alkanoyl mit C_1 - bis C_8 -Alkyl wobei C_1 - bis C_8 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_8 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_8 -Alkylgruppen umfasst, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C_1 - bis C_6 -Alkyl verestert sein kann, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-Propoxyphenyl, und

- Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-Propoxyphenyl.

In weiter bevorzugten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) ist

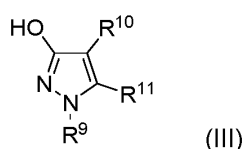
- 10 R⁶ H oder C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst,

- 15 R⁷ H, C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, und

- 20 R⁸ H oder C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst.

Ebenfalls offenbart ist eine Mischung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.

- 25 In Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

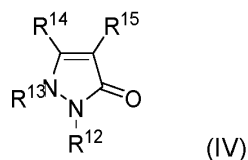


ist

- 30 R⁹ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe

- pe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl,
- 5 C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl,
- R¹⁰ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl,
- 10 Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl,
- 15 Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl wie -COOMe, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder ver-
- 20 zweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl, und
- R¹¹ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkyl-
- 25 reste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-
- 30 Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl
- 35 wie -COOMe, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl.
- Ebenfalls offenbart ist eine Mischung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der
- 40 allgemeinen Formel (III) und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.

In Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



5 ist

10 R^{12} H, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, wobei C_1 - bis C_{20} -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_{20} -Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C_1 - bis C_8 -Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C_1 - bis C_6 -Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl, wobei die Carboxygruppe auch mit C_1 - bis C_6 -Alkyl verestert sein kann, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Alkanoyl mit C_1 - bis C_6 -Alkyl, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl,

25 R^{13} H, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, wobei C_1 - bis C_{20} -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_{20} -Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C_1 - bis C_8 -Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C_1 - bis C_6 -Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C_1 - bis C_6 -Alkyl verestert sein kann, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C_1 - bis C_8 -Alkyl wie -COOMe, Alkanoyl mit C_1 - bis C_6 -Alkyl, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl,

R^{14} H, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, wobei C_1 - bis C_{20} -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_{20} -Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkyl-

- reste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst,
- 10 (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl wie -COOMe, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl, und
- 15 R¹⁵ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst,
- 20 (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl wie -COOMe, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, 4-iso-Propoxyphenyl, NH₂, NH(CO)R¹⁶ wobei R¹⁶ H, C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, Phenyl, Toluyl wie m- oder p-Toluyl, 4-Methoxyphenyl oder Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl.
- 25
- 30

- Ebenfalls offenbart ist eine Mischung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
- 35

- Bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl. handelt es sich bevorzugt um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester.
- 40

Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) ist dem Fachmann bekannt oder erschließt sich ihm aus seinem allgemeinen Fachwissen.

- 5 Die Gesamtmenge der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) in der Mischung beträgt bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl. Besonders bevorzugt beträgt die Gesamtmenge der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) in der Mischung
- 10 1 bis 900 Gew.-ppm, ganz besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
- 15 Enthält die Mischung neben (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl und einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV), noch andere Komponenten, beträgt die Gesamtmenge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in der erfindungsgemäßen Mischung bevorzugt mindestens 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, weiter
- 20 bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%.
- 25 Andere Komponenten können beispielsweise Lösungsmittel wie organische Lösungsmittel, Wasser oder Lösungsmittelgemische, eingelöste Gase wie Luft, NebenkompONENTEN, Costabilisatoren oder beliebige Mischungen von mehreren dieser Komponenten sein.
- 30 Bei NebenkompONENTEN handelt es sich beispielsweise um Nebenprodukte, die bei der Herstellung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl und/oder im Rahmen ihrer Aufreinigung entstanden sind und während der Aufreinigung nicht vollständig abgetrennt wurden. Bei NebenkompONENTEN kann es sich auch um
- 35 unterschiedliche Verschmutzungen handeln, die während Herstellung, Aufreinigung und/oder Lagerung der (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl eingetragen wurden. NebenkompONENTEN können auf gleichem Wege über die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) in die Mischung eingetragen werden.
- 40 (Meth)acrylsäure kann abhängig von der Herstellung und Aufreinigung eine oder mehrere NebenkompONENTEN enthalten. NebenkompONENTEN, die enthalten sein können,

- sind beispielsweise Wasser, Di(meth)acrylsäure, Essigsäure, Propionsäure, einen oder mehrerer Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, Protoanemonin, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylacrylat oder eine beliebige Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten Nebenkomponenten. Der Gehalt einer Nebenkomponente liegt in der Regel im Bereich von der erfassbaren Nachweisgrenze bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.
- (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl können abhängig von ihrer Herstellung und Aufreinigung eine oder mehrere Nebenkomponenten enthalten. Nebenkomponenten, die enthalten sein können, sind beispielsweise Wasser, (Meth)acrylsäure, Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester, Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureestern, Acetat-Ester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureestern, Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole oder eine beliebige Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten Nebenkomponenten. Der Gehalt einer Nebenkomponente liegt in der Regel im Bereich von der erfassbaren Nachweisgrenze bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester.
- Die erfindungsgemäße Mischung wird bevorzugt unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre gelagert und/oder transportiert. Die sauerstoffhaltige Atmosphäre weist bevorzugt einen Sauerstoffgehalt von 5 bis 30 vol.% Sauerstoff, insbesondere einen Sauerstoffgehalt von 5 bis 21 vol.%, auf.
- Um eine Sauerstoffsättigung der erfindungsgemäßen Mischung schnellstmöglich zu erreichen und/oder eine kontinuierliche Sauerstoffsättigung sicher zu stellen, kann es bevorzugt sein, dass ein sauerstoffhaltiges Gas in die Mischung eingebracht wird. Das sauerstoffhaltige Gas kann beispielsweise über eine oder mehrere Düsen, deren Öffnungen in die Mischung hineinragen, in die Mischung eingebracht werden.
- Bei einem sauerstoffhaltigen Gas handelt es sich beispielsweise um Luft, Stickstoff-Luft-Gemische oder von Luft unterschiedliche Sauerstoff-Stickstoffgemische mit einem Sauerstoffgehalt von 5 bis 30 Vol. Prozent. Neben Sauerstoff und Stickstoff können Sauerstoff-Stickstoffgemische auch andere Gase wie Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff, Methan, ein oder mehrere Edelgase oder eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten Gase enthalten.
- Die Mischung kann dadurch hergestellt werden, dass man eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) mit (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl vermischt. Es kann dazu zweckdienlich sein, dass ein Konzentrat von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) in (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl und/oder in einem geeig-

- neten Lösungsmittel hergestellt wird und das so erhaltene Konzentrat dann mit (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl verdünnt wird. Bei der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels, das auch ein Lösungsmittelgemisch sein kann, orientiert sich der Fachmann anhand allgemeiner, zweckdienlicher Überlegungen, wie Löslichkeit, Mischbarkeit und potentiell auftretenden Nebeneffekten. Dem Konzentrat können (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl zugeführt werden, oder das Konzentrat kann (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl zugeführt werden.
- 5 Die Mischung enthält bevorzugt einen Costabilisator. Ein Costabilisator kann als chemische Einzelverbindungen oder als Gemisch von Verbindungen in der erfindungsgemäßen Mischung enthalten sein. Ein Costabilisator trägt dazu bei, die radikalische Polymerisation von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl zu unterbinden, beziehungsweise zu verlangsamen. Der Costabilisator kann dabei synergistisch mit den in der Mischung enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) zusammenwirken, um die radikalische Polymerisation von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl zu unterbinden, beziehungsweise zu verlangsamen. Der Costabilisator kann der Mischung vor und/oder während der Lagerung und/oder Transport zugegeben werden. Der Costabilisator kann dabei gemeinsam oder separat von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) der (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl zugegeben werden. Der Costabilisator kann aber auch bereits bei der Herstellung und/oder Aufreinigung der (Meth)acrylsäure und/oder den (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl zugegeben worden sein, wobei Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) dann anschließend der vorliegenden Mischung zugegeben werden.
- 10 Es ist bevorzugt, dass die Gesamtmenge an Costabilisator in den erfindungsgemäßen Mischungen 0,1 bis 5000 Gew.-ppm bezogen auf die Gesamtmenge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in der Mischung beträgt. Es ist weiter bevorzugt, dass die Gesamtmenge an Costabilisator 1 bis 4000 Gew.-ppm, insbesondere 5 bis 2500 Gew.-ppm und besonders bevorzugt 50 bis 750 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in der Mischung beträgt.
- 15 Die Menge an Costabilisator kann durch Zugabe oder Entfernen angepasst werden. Methoden zur Entfernung des Costabilisators sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise US 6,046,357). Geeignete Methoden umfassen beispielsweise Destillation, Kristallisation, Ionenaustausch, Extraktion, umgekehrte Osmose und/oder Membranverfahren. Bei der Wahl der geeigneten Methode oder Kombination von Methoden orientiert sich der Fachmann an seinem allgemeinen Fachwissen. Werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) mit abgetrennt, sind diese ggf. wieder zu
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40

ergänzen. Gegebenenfalls kann es auch notwendig sein, den Gehalt an Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) zu erhöhen, um die gewünschte Polymerisationsstabilisierung zu erzielen, wenn der Anteil an Costabilisator in der Mischung reduziert bzw. abgetrennt wird.

5

Bei dem Costabilisator handelt es sich beispielsweise um Metallsalze aus der Gruppe von Kupfer-, Mangan- und Cer-Salzen, Phenothiazine, phenolische Verbindungen, N-Oxyle, Phenylendiamine, Nitrosoverbindungen, Harnstoffe, Thioharnstoffe, oder um Mischungen aus zwei oder mehr der zuvor genannten Substanzklassen. Bevorzugt

10 handelt es sich bei dem Costabilisator um Phenothiazine, phenolische Verbindungen, N-Oxyle oder um Mischungen aus zwei oder mehr der zuvor genannten Substanzklassen.

Bei Kupfersalzen handelt es sich um Kupfer (I) und/oder Kupfer (II) Salze, die eine ausreichende Löslichkeit in den polymerisationsfähigen Verbindungen und in der erfindungsgemäßen Mischung aufweisen. Geeignete Kupfersalze sind beispielsweise Kupfer(II)phenolat, Kupfer(II)acetylacetonat, Kupfer(II)gluconat, Kupfer(II)tartrat, Kupfer(II)acetat, Kupfer(II)formiat, Kupfer(II)nitrat, Kupfer(II)hydroxid, Kupfer(II)sulfat, Kupfer(II)carbonat, Kupfer(II)naphthenat, Kupfer(II)acrylat, Kupfer(II)halogenide wie Kupfer(II)chlorid, Kupfer(II)salicylat, Kupfer(II)sulfonat, Kupfer(II)propionat, Kupfer(II)octanoat, Kupfer(I)chlorid, Kupfer(I)iodid, Kupfer(I)bromid, Kupfer(I)cyanid, Kupfer(I)acetat, Kupfer(I)oxid, Kupfer(I)sulfat, komplexe Kupfersalze wie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+$ mit entsprechenden Gegenionen, ligandenstabilisierte Kupferkomplexe wie sie in der DE 10 2012 223 695 A1 offenbart sind, oder beliebige Mischungen aus zwei oder mehr der

20

25 zuvor genannten Kupfersalze. Die entsprechenden Kupfersalze können auch in Form ihrer Hydrate eingesetzt werden.

Bei Mangansalzen handelt es sich bevorzugt um Mangan(II)salze, die eine ausreichende Löslichkeit in den polymerisationsfähigen Verbindungen und in der erfindungsgemäßen Mischung aufweisen. Geeignete Mangansalze sind beispielsweise Mangan(II)phenolat, Mangan(II)acetylacetonat, Mangan(II)gluconat, Mangan(II)tartrat, Mangan(II)acetat, Mangan(II)formiat, Mangan(II)nitrat, Mangan(II)hydroxid, Mangan(II)sulfat, Mangan(II)carbonat, Mangan(II)naphthenat, Mangan(II)acrylat, Mangan(II)halogenide wie Mangan(II)chlorid, Mangan(II)salicylat, Mangan(II)sulfonat, Mangan(II)propionat, Mangan(II)octanoat, ligandenstabilisierte Mangankomplexe wie sie in der DE 10 2012 223 695 A1 offenbart sind, oder beliebige Mischungen aus zwei oder mehr der zuvor genannten Mangansalze. Die entsprechenden Mangansalze können auch in Form ihrer Hydrate eingesetzt werden.

30

35

40 Bei Cersalzen handelt es sich bevorzugt um Cer(III)salze, die eine ausreichende Löslichkeit in den polymerisationsfähigen Verbindungen und in der erfindungsgemäßen Mischung aufweisen. Geeignete Cersalze sind beispielsweise Cer(III)phenolat,

Cer(III)acetylacetonat, Cer(III)gluconat, Cer(III)tartrat, Cer(III)acetat, Cer(III)formiat, Cer(III)nitrat, Cer(III)hydroxid, Cer(III)sulfat, Cer(III)carbonat, Cer(III)naphthenat, Cer(III)acrylat, Cer(III)halogenide wie Cer(III)chlorid, Cer(III)salicylat, Cer(III)sulfonat, Cer(III)propionat, Cer(III)octanoat, ligandenstabilisierte Cerkomplexe wie sie in der DE 10 2012 223 695 A1 offenbart sind, oder beliebige Mischungen aus zwei oder mehr der zuvor genannten Cersalze. Die entsprechenden Cersalze können auch in Form ihrer Hydrate eingesetzt werden.

Phenothiazine sind beispielsweise Bis-(α -methylbenzyl)phenothiazin, 3,7-Dioctylphenothiazin, Bis-(α -dimethylbenzyl)phenothiazin oder eine beliebige Mischung von zwei oder mehr der zuvor genannten Verbindungen.

Phenolische Verbindungen sind beispielsweise Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, wie para-Methoxyphenol (MEHQ), Pyrogallol, Catechol, Resorcin, Phenol, Kresol, 2,4-Dimethyl-6-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-para-kresol oder eine beliebige Mischung von zwei oder mehr der zuvor genannten Verbindungen.

N-Oxyle sind beispielsweise Di-tert-butylnitroxid, 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxypiperidyl-1-oxyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-1-oxyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl, 4,4',4''-Tris-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl)phosphite oder eine beliebige Mischung von zwei oder mehr der zuvor genannten Verbindungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) als Lager- und/oder Transportstabilisator von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl. Auf die bereits beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen wird in vollem Umfang Bezug genommen. Damit sind besonders bevorzugte, ganz besonders bevorzugte oder durch ähnliche Formulierungen als bevorzugt gekennzeichnete Ausführungsformen miterfasst.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Stabilisierung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl bei Lagerung und/oder Transport unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Auf die bereits beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen wird in vollem Umfang Bezug genommen. Damit sind besonders bevorzugte, ganz besonders bevorzugte oder durch ähnliche Formulierungen als bevorzugt gekennzeichnete Ausführungsformen miterfasst.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst das Bereitstellen einer Mischung, die eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl enthält, wobei die

Mischung mit Sauerstoff zu 50 bis 100%, bevorzugt zu 90 bis 100 % und besonders bevorzugt zu 95 bis 100% gesättigt ist. Der Grad der Sauerstoffsättigung bezieht auf den Grad der Sauerstoffsättigung der im Gleichgewicht erreicht wird, wenn die Mischung unter Standardbedingungen unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 30 vol.% und bevorzugt mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 21 vol.% gelagert und/oder transportiert wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV), wobei die Reaktionsmischung zu 0 bis 50 %, bevorzugt zu 0 bis 10 %, besonders bevorzugt zu 0 bis 5 %, weiter bevorzugt zu 0 bis 1 %, ganz besonders bevorzugt zu 0 bis 0,1 % mit Sauerstoff gesättigt ist. Der Grad der Sauerstoffsättigung bezieht auf den Grad der Sauerstoffsättigung der erreicht wird, wenn die Mischung unter Standardbedingungen unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 30 vol.% und bevorzugt mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 21 vol.% gelagert und/oder transportiert wird.

Ist die Sauerstoffsättigung der Reaktionsmischung zu hoch, kann die Sauerstoffsättigung beispielsweise durch Einleiten von Stickstoff in die Reaktionsmischung und/oder in die Atmosphäre oberhalb der Reaktionsmischung reduziert werden. Der eingeleitete Stickstoff sollte dabei weitgehend frei von Sauerstoff sein, beispielsweise einen Sauerstoffgehalt von weniger als 1 vol.%, bevorzugt weniger als 0,1 vol.% aufweisen.

Neben (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl kann die Reaktionsmischung noch weitere polymerisationsfähige Verbindungen enthalten.

Auf die bereits beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen wird in vollem Umfang Bezug genommen. Damit sind besonders bevorzugte, insbesondere bevorzugte oder durch ähnliche Formulierungen als bevorzugt gekennzeichnete Ausführungsformen miterfasst.

Es ist bevorzugt, dass die Polymerisation bei einer Temperatur von 50 bis 150°C und weiter bevorzugt bei einer Temperatur von 70 bis 120°C durchgeführt wird.

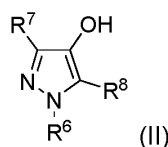
Es ist bevorzugt, dass die Polymerisation unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt wird. Eine Stickstoffatmosphäre weist einen Stickstoffgehalt von 85 bis 100 vol.%, bevorzugt 90 bis 100 vol.% und besonders bevorzugt 99 bis 100 vol.% auf. Der Sauerstoffgehalt der Stickstoffatmosphäre ist unter 5 vol.%.

Es ist bevorzugt, dass die Polymerisation in Gegenwart eines Polymerisationsstarters durchgeführt wird. Als Polymerisationsstarter eignen sich die dem Fachmann bekannt-

ten Polymerisationsstarter wie sie beispielsweise in The Chemistry of Radical Polymerisation, 2nd Edition, 2005, Seite 49 bis 166 beschrieben sind. Der Polymerisationsstarter wird in wirksamen Mengen eingesetzt.

- 5 Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl, die mit einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) lager- und/oder transportstabilisiert sind zu polymerisieren, ohne die Notwendigkeit die Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) zuvor von der zu polymerisierenden Reaktionsmischung abzu-
- 10 trennen. Die Reaktionsmischung kann somit stabilisiert im Reaktor zur Polymerisation vorgelegt werden. Durch Absenken der Sauerstoffsättigung in der Reaktionsmischung, bevorzugt durch Einleiten von Stickstoff in den Reaktorraum oberhalb der Reaktionsmischung und/oder durch Einleiten von Stickstoff in die Reaktionsmischung kann die Stabilisierungswirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV)
- 15 derart reduziert werden, dass die Reaktionsmischung polymerisiert werden kann. Die Zugabe des Polymerisationsstarters kann vor, während oder nach dem Absenken der Sauerstoffsättigung erfolgen. Aus Sicherheitsgründen ist es bevorzugt, wenn der Polymerisationsstarter vor dem Absenken der Sauerstoffsättigung zugegeben wird.
- 20 Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung umfasst besonders die nachfolgenden Ausführungsformen.

1. Mischung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



25

wobei

- 30 R⁶ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, Alkanoyl mit C₁- bis C₈-Alkyl, wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder
- 35

verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-Propoxyphenyl ist,

5 R⁷ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, Phenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl, wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Alkanoyl mit C₁- bis C₈-Alkyl, wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-
10 Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl,
15 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-
20 Propoxyphenyl ist, und

R⁸ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, Phenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Alkanoyl mit C₁- bis C₈-Alkyl wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-
25 Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl,
30 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-
35 Propoxyphenyl ist,

und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.

2. Mischung nach Ausführungsform 1, wobei

5 R⁶ H, C₁- bis C₈-Alkyl, wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Alkanoyl mit C₁- bis C₈-Alkyl, wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-Propoxyphenyl ist,

20 R⁷ H, C₁- bis C₈-Alkyl, wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Phenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl, wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Alkanoyl mit C₁- bis C₈-Alkyl, wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-Propoxyphenyl ist, und

35 R⁸ H, C₁- bis C₈-Alkyl, wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Phenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Alkanoyl mit C₁- bis C₈-Alkyl wobei C₁- bis C₈-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₈-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₈-Alkylgruppen umfasst, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-

- 5 Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl oder 4-iso-Propoxyphenyl ist.
- 10 3. Mischung nach Ausführungsform 1, wobei
- 15 R⁶ H oder C₁- bis C₆-Alkyl ist, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst,
- 20 R⁷ H, C₁- bis C₆-Alkyl ist, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl ist, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, und
- 25 R⁸ H oder C₁- bis C₆-Alkyl ist, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst.
4. Mischung nach einer der Ausführungsformen 1 bis 3, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine
- 30 Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
5. Mischung nach einer der Ausführungsformen 1 bis 4, wobei die Gesamtmenge der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) in der Mischung 0,1 bis 1000 Gew.-ppm beträgt, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
- 35 6. Mischung nach einer der Ausführungsformen 1 bis 5, wobei die Gesamtmenge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in der Mischung mindestens 5 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung beträgt.
- 40

7. Mischung nach einer der Ausführungsformen 1 bis 3 oder 5 bis 6, wobei die Mischung (Meth)acrylsäure enthält und wobei die Mischung eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- 5
- a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - 10 c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - 15 e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew. ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure beträgt,
 - f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - 20 g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - 25 i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure.
8. Mischung nach einer der Ausführungsformen 4 bis 6, wobei die Mischung einen oder mehrere (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 4 enthält und wobei die Mischung eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- 30
- a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 4,
 - b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 4,
 - 35 c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 4,
 - 40 d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen

- auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 4,
- 5 e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 4,
- f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 4.
- 10 9. Mischung nach einer der Ausführungsformen 1 bis 8, wobei die Mischung unter einer sauerstoffhaltigen Atomsphäre gelagert und/oder transportiert wird.
- 15 10. Mischung nach Ausführungsform 9, wobei die sauerstoffhaltige Atomsphäre einen Sauerstoffgehalt von 5 bis 30 vol.% Sauerstoff und bevorzugt einen Sauerstoffgehalt von 5 bis 21 vol.% aufweist.
- 20 11. Mischung nach Ausführungsform 9 oder 10, wobei die Mischung für 10 Sekunden oder mehr, bevorzugt für 1 Minute oder mehr, weiter bevorzugt für 10 Minuten oder mehr und besonders bevorzugt für 60 Minuten oder mehr unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre gelagert und/oder transportiert wird.
- 25 12. Mischung nach einer der Ausführungsformen 1 bis 11, wobei die Mischung einen Costabilisator enthält.
- 30 13. Mischung nach Ausführungsform 12, wobei die in der Mischung enthaltene Gesamtmenge an Costabilisator 0,1 bis 5000 Gew.-ppm beträgt, bevorzugt, 1 bis 4000 Gew.-ppm, insbesondere 5 bis 2500 Gew.-ppm und weiter bevorzugt 50 bis 750 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
- 35 14. Mischung nach einer der Ausführungsformen 12 oder 13, wobei es sich bei dem Costabilisator um Metallsalze aus der Gruppe von Kupfer-, Mangan- und Cer-Salzen, Phenothiazine, phenolische Verbindungen, N-Oxyle, Phenylendiamine, Nitrosoverbindungen, Harnstoffe, Thioharnstoffe, oder um Mischungen aus zwei oder mehr der zuvor genannten Substanzklassen handelt.
- 40 15. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (II) wie in einer der Ausführungsformen 1 bis 3 definiert zur Lager- und/oder Transportstabilisierung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.

16. Verwendung nach Ausführungsform 15, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
- 5
17. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 15 oder 16, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu stabilisierenden Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl eingesetzt werden.
- 10
18. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 15 oder 17, wobei (Meth)acrylsäure stabilisiert wird und wobei die zu stabilisierende (Meth)acrylsäure eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- 15
- a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - 20 c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - 25 e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure beträgt,
 - 30 f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - 35 i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.
19. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 16 oder 17, wobei ein oder mehrere (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 16 stabilisiert werden und wobei die zu stabilisierenden (Meth)acrylsäureester eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthalten:
- 40

- 5 a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 16,
- b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 16,
- 10 c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 16,
- d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 16,
- 15 e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 16,
- f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 16.
- 20 20. Verfahren zur Polymerisation von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (II) wie in einer der Ausführungsformen 1 bis 3 definiert, wobei die Reaktionsmischung zu 0 bis 50 %, bevorzugt zu 0 bis 10 %, weiter bevorzugt zu 0 bis 5 %, besonders bevorzugt 0 bis 1% und ins besonders bevorzugt zu 0 bis
- 25 0,1 % mit Sauerstoff gesättigt ist, wobei der Grad der Sauerstoffsättigung sich auf den Grad der Sauerstoffsättigung bezieht der im Gleichgewicht erreicht wird, wenn die vorliegende Mischung unter Standardbedingungen unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 30 vol.% und bevorzugt mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 21 vol.% gelagert und/oder transportiert wird.
- 30 21. Verfahren nach Ausführungsform 20, wobei die Gesamtmenge der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) in der Reaktionsmischung 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Reaktionsmischungen enthalten Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
- 35 22. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 20 oder 21, wobei die Polymerisation bei einer Temperatur von 50 bis 150°C und bevorzugt 70 bis 120°C durchgeführt wird.
- 40

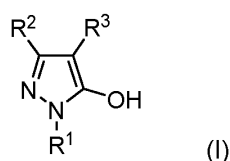
23. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 20 bis 22, wobei die Polymerisation unter einer Stickstoffatmosphäre mit einem Stickstoffgehalt von 85 bis 100 vol.% und einem Sauerstoffgehalt von weniger als 5 vol.%, bevorzugt mit einem Stickstoffgehalt von 90 bis 100 vol.% und besonders bevorzugt mit einem Stickstoffgehalt von 99 bis 100 vol.% durchgeführt wird.
24. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 20 bis 23, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
25. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 20 bis 23, wobei die zu polymerisierende (Meth)acrylsäure eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure beträgt,
 - f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.
26. Verfahren nach Ausführungsform 24, wobei die zu polymerisierenden (Meth)acrylsäureester eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthalten:
- a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 24,

- b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 24,
- 5 c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 24,
- d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 24,
- 10 e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 24,
- f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 24.
- 15
27. Verfahren zur Stabilisierung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (II) wie in einer der Ausführungsformen 1 bis 3 definiert.
- 20
28. Verfahren nach Ausführungsform 27, wobei (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl bei Lagerung und/oder Transport stabilisiert werden.
- 25
29. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 27 oder 28, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
- 30
30. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 27 oder 28, wobei (Meth)acrylsäure eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- 35 b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- 40 d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,

- e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure beträgt,
- f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.
31. Verfahren nach Ausführungsform 29, wobei die (Meth)acrylsäureester eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthalten:
- a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 29,
- b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 29,
- c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 29,
- d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 29,
- e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 29,
- f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 29.
32. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 27 bis 31, wobei das Verfahren das Bereitstellen einer Mischung, die eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl enthält umfasst, wobei die Mischung mit Sauerstoff zu 50 bis 100%, bevorzugt zu 90 bis 100% und besonders bevorzugt zu 95 bis 100 % gesättigt ist, wobei der Grad der Sauerstoffsättigung sich auf den Grad der Sauerstoffsättigung bezieht der im Gleichgewicht erreicht wird, wenn die vorliegende Mischung unter Standardbedingungen unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 30 vol.% und bevorzugt mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 21 vol.% gelagert und/oder transportiert wird.

33. Verfahren nach Ausführungsform 32, wobei die Gesamtmenge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in der Mischung mindestens 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, weiter bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% beträgt.
34. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 27 bis 33, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl eingesetzt werden.

35. Mischung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



wobei

- R¹ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl ist,

R^2 H, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, wobei C_1 - bis C_{20} -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_{20} -Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C_1 - bis C_8 -Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C_1 - bis C_6 -Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C_1 - bis C_6 -Alkyl verestert sein kann, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C_1 - bis C_8 -Alkyl wie -COOMe, Alkanoil mit C_1 - bis C_6 -Alkyl, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl ist, und

R^3 H, C_2 - bis C_{20} -Alkyl, wobei C_2 - bis C_{20} -Alkyl gerade oder verzweigte C_2 - bis C_{20} -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_{20} -Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C_2 - bis C_8 -Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C_2 - bis C_6 -Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C_1 - bis C_6 -Alkyl verestert sein kann, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C_1 - bis C_8 -Alkyl wie -COOMe, Alkanoil mit C_1 - bis C_6 -Alkyl, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl ist,

und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C_1 - bis C_8 -Alkyl.

36. Mischung nach Ausführungsform 35, wobei

R^1 H, C_1 - bis C_6 -Alkyl, wobei C_1 - bis C_6 -Alkyl gerade oder verzweigte C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen oder cyclische C_3 - bis C_6 -Alkylgruppen umfasst, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-

5 Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl
 10 wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl ist,

R² H oder C₁- bis C₆-Alkyl ist, und

15 R³ H ist.

37. Mischung nach Ausführungsform 35, wobei

20 R¹ H, C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, Phenyl, Cyano-phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl
 25 wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl ist,

35 R² H oder Methyl ist, und

R³ H ist.

38. Mischung nach einer der Ausführungsformen 35 bis 37, wobei es sich bei
 40 (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.

39. Mischung nach einer der Ausführungsformen 35 bis 38, wobei die Gesamtmenge der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in der Mischung 0,1 bis 1000 Gew.-ppm beträgt, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
40. Mischung nach einer der Ausführungsformen 35 bis 39, wobei die Gesamtmenge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in der Mischung mindestens 5 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung beträgt.
41. Mischung nach einer der Ausführungsformen 35 bis 37 oder 39 bis 40, wobei die Mischung (Meth)acrylsäure enthält und wobei die Mischung eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure beträgt,
 - f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure.

42. Mischung nach Ausführungsform 38, wobei die Mischung einen oder mehrere (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 38 enthält und wobei die Mischung eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- 5 a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 38,
- b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 38,
- 10 c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 38,
- d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 38,
- 15 e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 38,
- 20 f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 38.
- 25
43. Mischung nach einer der Ausführungsformen 35 bis 42, wobei die Mischung unter einer sauerstoffhaltigen Atomsphäre gelagert und/oder transportiert wird.
- 30
44. Mischung nach Ausführungsform 43, wobei die sauerstoffhaltige Atomsphäre einen Sauerstoffgehalt von 5 bis 30 vol.% Sauerstoff und bevorzugt einen Sauerstoffgehalt von 5 bis 21 vol.% aufweist.
- 35
45. Mischung nach Ausführungsform 43 oder 44, wobei die Mischung für 10 Sekunden oder mehr, bevorzugt für 1 Minute oder mehr, weiter bevorzugt für 10 Minuten oder mehr und besonders bevorzugt für 60 Minuten oder mehr unter einer sauerstoffhalten Atmosphäre gelagert und/oder transportiert wird.
- 40
46. Mischung nach einer der Ausführungsformen 35 bis 45, wobei die Mischung einen Costabilisator enthält.

47. Mischung nach Ausführungsform 46, wobei die in der Mischung enthaltene Gesamtmenge an Costabilisator 0,1 bis 5000 Gew.-ppm beträgt, bevorzugt, 1 bis 4000 Gew.-ppm, insbesondere 5 bis 2500 Gew.-ppm und weiter bevorzugt 50 bis 750 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
48. Mischung nach einer der Ausführungsformen 46 oder 47, wobei es sich bei dem Costabilisator um Metallsalze aus der Gruppe von Kupfer-, Mangan- und Cer-Salzen, Phenothiazine, phenolische Verbindungen, N-Oxyle, Phenylendiamine, Nitrosoverbindungen, Harnstoffe, Thioharnstoffe, oder um Mischungen aus zwei oder mehr der zuvor genannten Substanzklassen handelt.
49. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie in einer der Ausführungsformen 35 bis 37 definiert zur Lager- und/oder Transportstabilisierung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
50. Verwendung nach Ausführungsform 49, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
51. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 49 oder 50, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu stabilisierenden Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl eingesetzt werden.
52. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 49 oder 51, wobei (Meth)acrylsäure stabilisiert wird und wobei die zu stabilisierende (Meth)acrylsäure eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,

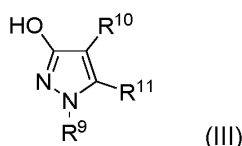
- e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyde 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure beträgt,
- 5 f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- 10 i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.
53. Verwendung nach Ausführungsform 50 oder 51, wobei ein oder mehrere (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 50 stabilisiert werden und
- 15 wobei die zu stabilisierenden (Meth)acrylsäureester eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthalten:
- a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 50,
- 20 b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 50,
- c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 50,
- 25 d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 50,
- 30 e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 50,
- f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 50.
- 35
54. Verfahren zur Polymerisation von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie in einer der Ausführungsformen 35 bis 37 definiert, wobei
- 40 die Reaktionsmischung zu 0 bis 50%, bevorzugt zu 0 bis 10%, weiter bevorzugt zu 0 bis 5%, besonders bevorzugt 0 bis 1% und ins besonders bevorzugt zu 0 bis 0,1% mit Sauerstoff gesättigt ist, wobei der Grad der Sauerstoffsättigung sich auf

- den Grad der Sauerstoffsättigung bezieht der im Gleichgewicht erreicht wird, wenn die vorliegende Mischung unter Standardbedingungen unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 30 vol.% und bevorzugt mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 21 vol.% gelagert und/oder transportiert wird.
- 5
55. Verfahren nach Ausführungsform 54, wobei die Gesamtmenge der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in der Reaktionsmischung 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Reaktionsmischungen enthalten Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
- 10
56. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 54 oder 55, wobei die Polymerisation bei einer Temperatur von 50 bis 150°C und bevorzugt 70 bis 120°C durchgeführt wird.
- 15
57. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 54 bis 56, wobei die Polymerisation unter einer Stickstoffatmosphäre mit einem Stickstoffgehalt von 85 bis 100 vol.% und einem Sauerstoffgehalt von weniger als 5 vol.%, bevorzugt mit einem Stickstoffgehalt von 90 bis 100 vol.% und besonders bevorzugt mit einem Stickstoffgehalt von 99 bis 100 vol.% durchgeführt wird.
- 20
58. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 54 bis 58, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
- 25
59. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 54 bis 57, wobei die zu polymerisierende (Meth)acrylsäure eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- 30
- a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- 35
- b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- 40
- d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,

- 5 e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure beträgt,
- f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- 10 i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.
60. Verfahren nach Ausführungsform 58, wobei die zu polymerisierenden (Meth)acrylsäureester eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthalten:
- 15 a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 58,
- b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 58,
- 20 c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 58,
- d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 58,
- 25 e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 58,
- 30 f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 58.
61. Verfahren zur Stabilisierung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie in einer der Ausführungsformen 35 bis 37 definiert.
- 35 62. Verfahren nach Ausführungsform 61, wobei (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl bei Lagerung und/oder Transport stabilisiert werden.
- 40

63. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 61 oder 62, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
64. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 61 oder 62, wobei (Meth)acrylsäure eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure beträgt,
 - f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.
65. Verfahren nach Ausführungsform 63, wobei die (Meth)acrylsäureester eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthalten:
- a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 63,
 - b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 63,
 - c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 63,
 - d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 63,

- e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 63,
- f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 63.
66. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 61 bis 65, wobei das Verfahren das Bereitstellen einer Mischung, die eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl enthält umfasst, wobei die Mischung mit Sauerstoff zu 50 bis 100%, bevorzugt zu 90 bis 100% und besonders bevorzugt zu 95 bis 100 % gesättigt ist, wobei der Grad der Sauerstoffsättigung sich auf den Grad der Sauerstoffsättigung bezieht der im Gleichgewicht erreicht wird, wenn die vorliegende Mischung unter Standardbedingungen unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 30 vol.% und bevorzugt mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 21 vol.% gelagert und/oder transportiert wird.
67. Verfahren nach Ausführungsform 66, wobei die Gesamtmenge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in der Mischung mindestens 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, weiter bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% beträgt.
68. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 61 bis 67, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl eingesetzt werden.
69. Mischung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



(III)

wobei

5 R⁹ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl ist,

20 R¹⁰ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl wie -COOMe, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl ist, und

35 R¹¹ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-

- 5 Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl wie -COOMe, Alkano-
10 noyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl ist,
- 15 und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
- 20 70. Mischung nach Ausführungsform 69, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
- 25 71. Mischung nach einer der Ausführungsformen 69 oder 70, wobei die Gesamtmenge der Verbindungen der allgemeinen Formel (III) in der Mischung 0,1 bis 1000 Gew.-ppm beträgt, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
- 30 72. Mischung nach einer der Ausführungsformen 69 bis 71, wobei die Gesamtmenge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in der Mischung mindestens 5 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung beträgt.
- 35 73. Mischung nach einer der Ausführungsformen 69, 71 oder 72, wobei die Mischung (Meth)acrylsäure enthält und wobei die Mischung eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- 40 a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,

- 5 c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure beträgt,
10 f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
15 i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew. ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure.
74. Mischung nach einer der Ausführungsformen 70 bis 72, wobei die Mischung einen oder mehrere (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 70 enthält und wobei die Mischung eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
20
- a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 70,
25 b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 70,
c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 70,
30 d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 70,
35 e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 70,
40

- f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 70.
- 5 75. Mischung nach einer der Ausführungsformen 69 bis 74, wobei die Mischung unter einer sauerstoffhaltigen Atomsphäre gelagert und/oder transportiert wird.
- 10 76. Mischung nach Ausführungsform 75, wobei die sauerstoffhaltige Atomsphäre einen Sauerstoffgehalt von 5 bis 30 vol.% Sauerstoff und bevorzugt einen Sauerstoffgehalt von 5 bis 21 vol.% aufweist.
- 15 77. Mischung nach Ausführungsform 75 oder 76, wobei die Mischung für 10 Sekunden oder mehr, bevorzugt für 1 Minute oder mehr, weiter bevorzugt für 10 Minuten oder mehr und besonders bevorzugt für 60 Minuten oder mehr unter einer sauerstoffhalten Atmosphäre gelagert und/oder transportiert wird.
- 20 78. Mischung nach einer der Ausführungsformen 69 bis 77, wobei die Mischung einen Costabilisator enthält.
- 25 79. Mischung nach Ausführungsform 78, wobei die in der Mischung enthaltene Gesamtmenge an Costabilisator 0,1 bis 5000 Gew.-ppm beträgt, bevorzugt, 1 bis 4000 Gew.-ppm, insbesondere 5 bis 2500 Gew.-ppm und weiter bevorzugt 50 bis 750 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
- 30 80. Mischung nach einer der Ausführungsformen 78 oder 79, wobei es sich bei dem Costabilisator um Metallsalze aus der Gruppe von Kupfer-, Mangan- und Cer-Salzen, Phenothiazine, phenolische Verbindungen, N-Oxyle, Phenylendiamine, Nitrosoverbindungen, Harnstoffe, Thioharnstoffe, oder um Mischungen aus zwei oder mehr der zuvor genannten Substanzklassen handelt.
- 35 81. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (III) wie in Ausführungsform 69 definiert zur Lager- und/oder Transportstabilisierung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
- 40 82. Verwendung nach Ausführungsform 81, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
83. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 81 oder 82, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 1000

Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu stabilisierenden Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl eingesetzt werden.

5

84. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 81 oder 83, wobei (Meth)acrylsäure stabilisiert wird und wobei die zu stabilisierende (Meth)acrylsäure eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:

10

- a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyde 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure beträgt,
- f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.

15

20

25

30

85. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 82 oder 83, wobei ein oder mehrere (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 82 stabilisiert werden und wobei die zu stabilisierenden (Meth)acrylsäureester eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthalten:

35

- a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 82,
- b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 82,

40

- c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 82,
- d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 82,
- e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 82,
- f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 82.
86. Verfahren zur Polymerisation von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (III) wie in Ausführungsform 69 definiert, wobei die Reaktionsmischung zu 0 bis 50%, bevorzugt zu 0 bis 10%, weiter bevorzugt zu 0 bis 5%, besonders bevorzugt 0 bis 1% und ins besonders bevorzugt zu 0 bis 0,1% mit Sauerstoff gesättigt ist, wobei der Grad der Sauerstoffsättigung sich auf den Grad der Sauerstoffsättigung bezieht der im Gleichgewicht erreicht wird, wenn die vorliegende Mischung unter Standardbedingungen unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 30 vol.% und bevorzugt mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 21 vol.% gelagert und/oder transportiert wird.
87. Verfahren nach Ausführungsform 86, wobei die Gesamtmenge der Verbindungen der allgemeinen Formel (III) in der Reaktionsmischung 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Reaktionsmischungen enthalten Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
88. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 86 oder 87, wobei die Polymerisation bei einer Temperatur von 50 bis 150°C und bevorzugt 70 bis 120°C durchgeführt wird.
89. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 86 bis 88, wobei die Polymerisation unter einer Stickstoffatmosphäre mit einem Stickstoffgehalt von 85 bis 100 vol.% und einem Sauerstoffgehalt von weniger als 5 vol.%, bevorzugt mit einem Stickstoffgehalt von 90 bis 100 vol.% und besonders bevorzugt mit einem Stickstoffgehalt von 99 bis 100 vol.% durchgeführt wird.

90. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 86 bis 89, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
91. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 86 bis 89, wobei die zu polymerisierende (Meth)acrylsäure eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure beträgt,
 - f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.
92. Verfahren nach Ausführungsform 90, wobei die zu polymerisierenden (Meth)acrylsäureester eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthalten:
- a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 90,
 - b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 90,
 - c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 90,

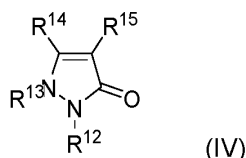
- d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 90,
- e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 90,
- f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 90.
93. Verfahren zur Stabilisierung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (III) wie in Ausführungsform 69 definiert.
94. Verfahren nach Ausführungsform 93, wobei (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl bei Lagerung und/oder Transport stabilisiert werden.
95. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 93 oder 94, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
96. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 93 oder 94, wobei (Meth)acrylsäure eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure beträgt,
- f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,

- h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
- i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.
- 5
97. Verfahren nach Ausführungsform 95, wobei die (Meth)acrylsäureester eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthalten:
- 10
- a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 95,
- b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 95,
- 15
- c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 95,
- d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 95,
- 20
- e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 95,
- f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 95.
- 25
98. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 93 bis 97, wobei das Verfahren das Bereitstellen einer Mischung, die eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (III) und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl enthält umfasst, wobei die Mischung mit Sauerstoff zu 50 bis 100%, bevorzugt zu 90 bis 100% und besonders bevorzugt zu 95 bis 100 % gesättigt ist, wobei der Grad der Sauerstoffsättigung sich auf den Grad der Sauerstoffsättigung bezieht der im Gleichgewicht erreicht wird, wenn die vorliegende Mischung unter Standardbedingungen unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 30 vol.% und bevorzugt mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 21 vol.% gelagert und/oder transportiert wird.
- 30
99. Verfahren nach Ausführungsform 98, wobei die Gesamtmenge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in der Mischung mindestens 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, weiter bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, wei-
- 40

ter bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% beträgt.

- 5 100. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 93 bis 99, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl eingesetzt werden.

101. Mischung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



15

wobei

- R¹² H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl ist,

- R¹³ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-

Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl wie -COOMe, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl ist,

R¹⁴ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl wie -COOMe, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, oder 4-iso-Propoxyphenyl ist, und

R¹⁵ H, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wobei C₁- bis C₂₀-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₂₀-Alkylgruppen umfasst, wobei bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₈-Alkyl und weiter bevorzugte Alkylreste C₁- bis C₆-Alkyl sind, Phenyl, Cyanophenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 3-Ethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-iso-Propylphenyl, Benzyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, (Carboxymethyl)-phenyl wobei die Carboxygruppe auch mit C₁- bis C₆-Alkyl verestert sein kann, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, (N,N-Dimethylsulfonamid)-phenyl, Sulfonamidphenyl, Carboxylester mit C₁- bis C₈-Alkyl wie -COOMe, Alkanoyl mit C₁- bis C₆-Alkyl, wobei C₁- bis C₆-Alkyl gerade oder verzweigte C₁- bis

C₆-Alkylgruppen oder cyclische C₃- bis C₆-Alkylgruppen umfasst, 4-iso-Propoxyphenyl, NH₂, NH(CO)R¹⁶ wobei R¹⁶ H, C₁- bis C₆-Alkyl, Phenyl, Toluyl wie m- oder p-Toluyl, 4-Methoxyphenyl oder Dimethylphenyl, wie 3,4-Dimethylphenyl ist,

5

und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.

102. Mischung nach Ausführungsform 101, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
103. Mischung nach einer der Ausführungsformen 101 oder 102, wobei die Gesamtmenge der Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) in der Mischung 0,1 bis 1000 Gew.-ppm beträgt, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
104. Mischung nach einer der Ausführungsformen 101 bis 103, wobei die Gesamtmenge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in der Mischung mindestens 5 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung beträgt.
105. Mischung nach einer der Ausführungsformen 101, 103 oder 104, wobei die Mischung (Meth)acrylsäure enthält und wobei die Mischung eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
 - Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,

- e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure beträgt,
- 5 f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
- g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
- 10 h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure,
- i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure.
106. Mischung nach einer der Ausführungsformen 102 bis 104, wobei die Mischung
- 15 einen oder mehrere (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 102 enthält und wobei die Mischung eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 102,
- 20 b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 102,
- 25 c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 102,
- 30 d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 102,
- e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 102,
- 35 f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 102.
- 40 107. Mischung nach einer der Ausführungsformen 101 bis 106, wobei die Mischung unter einer sauerstoffhaltigen Atomsphäre gelagert und/oder transportiert wird.

108. Mischung nach Ausführungsform 107, wobei die sauerstoffhaltige Atomsphäre einen Sauerstoffgehalt von 5 bis 30 vol. % Sauerstoff und bevorzugt einen Sauerstoffgehalt von 5 bis 21 vol. % aufweist.
- 5
109. Mischung nach Ausführungsform 107 oder 108, wobei die Mischung für 10 Sekunden oder mehr, bevorzugt für 1 Minute oder mehr, weiter bevorzugt für 10 Minuten oder mehr und besonders bevorzugt für 60 Minuten oder mehr unter einer sauerstoffhalten Atmosphäre gelagert und/oder transportiert wird.
- 10
110. Mischung nach einer der Ausführungsformen 101 bis 109, wobei die Mischung einen Costabilisator enthält.
- 15
111. Mischung nach Ausführungsform 110, wobei die in der Mischung enthaltene Gesamtmenge an Costabilisator 0,1 bis 5000 Gew.-ppm beträgt, bevorzugt, 1 bis 4000 Gew.-ppm, insbesondere 5 bis 2500 Gew.-ppm und weiter bevorzugt 50 bis 750 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
- 20
112. Mischung nach einer der Ausführungsformen 110 oder 111, wobei es sich bei dem Costabilisator um Metallsalze aus der Gruppe von Kupfer-, Mangan- und Cer-Salzen, Phenothiazine, phenolische Verbindungen, N-Oxyle, Phenylendiamine, Nitrosoverbindungen, Harnstoffe, Thioharnstoffe, oder um Mischungen aus zwei oder mehr der zuvor genannten Substanzklassen handelt.
- 25
113. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) wie in Ausführungsform 101 definiert zur Lager- und/oder Transportstabilisierung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
- 30
114. Verwendung nach Ausführungsform 113, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
- 35
115. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 113 oder 114, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu stabilisierenden Menge an (Meth)acrylsäure und
- 40
- (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl eingesetzt werden.

116. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 113 oder 115, wobei (Meth)acrylsäure stabilisiert wird und wobei die zu stabilisierende (Meth)acrylsäure eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- 5 a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - 10 d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyde 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure be-
 - 15 trägt,
 - f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - 20 h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.
- 25 117. Verwendung nach einer der Ausführungsformen 114 oder 115, wobei ein oder mehrere (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 114 stabilisiert werden und wobei die zu stabilisierenden (Meth)acrylsäureester eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthalten:
- 30 a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 114,
 - b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 114,
 - 35 c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 114,
 - d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 114,
 - 40

- e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 114,
- f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß der Ausführungsform 114.
118. Verfahren zur Polymerisation von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) wie in Ausführungsform 101 definiert, wobei die Reaktionsmischung zu 0 bis 50%, bevorzugt zu 0 bis 10%, weiter bevorzugt zu 0 bis 5%, besonders bevorzugt 0 bis 1% und ins besonders bevorzugt zu 0 bis 0,1% mit Sauerstoff gesättigt ist, wobei der Grad der Sauerstoffsättigung sich auf den Grad der Sauerstoffsättigung bezieht der im Gleichgewicht erreicht wird, wenn die vorliegende Mischung unter Standardbedingungen unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 30 vol.% und bevorzugt mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 21 vol.% gelagert und/oder transportiert wird.
119. Verfahren nach Ausführungsform 118, wobei die Gesamtmenge der Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) in der Reaktionsmischung 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800 Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Reaktionsmischungen enthaltenen Menge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl.
120. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 118 oder 119, wobei die Polymerisation bei einer Temperatur von 50 bis 150°C und bevorzugt 70 bis 120°C durchgeführt wird.
121. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 118 bis 120, wobei die Polymerisation unter einer Stickstoffatmosphäre mit einem Stickstoffgehalt von 85 bis 100 vol.% und einem Sauerstoffgehalt von weniger als 5 vol.%, bevorzugt mit einem Stickstoffgehalt von 90 bis 100 vol.% und besonders bevorzugt mit einem Stickstoffgehalt von 99 bis 100 vol.% durchgeführt wird.
122. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 118 bis 121, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.

123. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 118 bis 121, wobei die zu polymerisierende (Meth)acrylsäure eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- 5 a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - 10 c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure beträgt,
 - 15 f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew. ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
 - 20 i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.
124. Verfahren nach Ausführungsform 122, wobei die zu polymerisierenden (Meth)acrylsäureester eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthalten:
- a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 122,
 - 30 b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 122,
 - c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 122,
 - 35 d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 122,
 - e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 122,
 - 40

- f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 122.
- 5 125. Verfahren zur Stabilisierung von (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) wie in Ausführungsform 101 definiert.
- 10 126. Verfahren nach Ausführungsform 125, wobei (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl bei Lagerung und/oder Transport stabilisiert werden.
- 15 127. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 125 oder 126, wobei es sich bei (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl um Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder um eine Mischung aus zwei oder mehr der zuvor genannten (Meth)acrylsäureester handelt.
- 20 128. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 125 oder 126, wobei (Meth)acrylsäure eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthält:
- 25 a. Wasser 20 bis 15000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
b. Di(meth)acrylsäure 100 bis 20000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
c. Essigsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
d. Propionsäure 100 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
30 e. ein oder mehrere Aldehyde wie Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Furfural-2, Furfural-3, Cumaron oder Benzaldehyd, wobei die Menge pro Aldehyd 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure beträgt,
f. Protoanemonin 0 bis 2 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
35 g. Maleinsäure 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
h. Maleinsäureanhydrid 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure,
i. Allylacrylat 0 bis 30 Gew.-ppm, bevorzugt 0 bis 1 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäure.
- 40 129. Verfahren nach Ausführungsform 127, wobei die (Meth)acrylsäureester eine oder mehrere der nachfolgenden Komponenten enthalten:

- 5 a. Wasser 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 500 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 127,
 b. (Meth)acrylsäure 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 100 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 127,
 c. Alkohole der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,01 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 0,1 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 127,
10 d. Propionsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 0,1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 10 bis 1000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 127,
 e. Essigsäureester mit den Alkoholen der jeweiligen (Meth)acrylsäureester 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 2000 Gew.-ppm jeweils bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 127,
15 f. Ether der jeweiligen (Meth)acrylsäureester-Alkohole 0 bis 2000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge an (Meth)acrylsäureester gemäß Ausführungsform 127.
- 20 130. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 125 bis 129, wobei das Verfahren das Bereitstellen einer Mischung, die eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) und (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl enthält umfasst, wobei die Mischung mit Sauerstoff zu 50 bis 100%, bevorzugt zu 90 bis 100% und besonders bevorzugt zu 95 bis 100 % gesättigt ist,
25 wobei der Grad der Sauerstoffsättigung sich auf den Grad der Sauerstoffsättigung bezieht der im Gleichgewicht erreicht wird, wenn die vorliegende Mischung unter Standardbedingungen unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 30 vol.% und bevorzugt mit einem Sauerstoffanteil von 5 bis 21 vol.% gelagert und/oder transportiert wird.
- 30 131. Verfahren nach Ausführungsform 130, wobei die Gesamtmenge an (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl in der Mischung mindestens 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, weiter bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% beträgt.
- 35 132. Verfahren nach einer der Ausführungsformen 125 bis 131, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 1 bis 900 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 10 bis 800

Gew.-ppm und insbesondere 10 bis 500 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Mischung enthaltenen (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₈-Alkyl eingesetzt werden.

5 Beispiele:

Die nachfolgenden Beispiele schränken den Gegenstand der vorliegenden Erfindung nicht ein.

Einsatzstoff	Hersteller	Reinheit
Acrylsäure	BASF SE	≥99%
Toluol	BASF SE	>99,7 %
2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)	FUJIFILM Wako Chemicals Europe GmbH	n.a.
4-Methoxyphenol	Sigma-Aldrich	≥98%
Ethylacrylat	BASF SE	≥99,7%

10

Die in den Versuchen eingesetzte Acrylsäure wurde frisch destilliert, um den darin enthaltenen Stabilisator zu entfernen. Die destillierte Acrylsäure weist eine Reinheit von größer 99,5 Gew. % auf. In der destillierten Acrylsäure enthaltene NebenkompONENTEN
 15 sind Essigsäure (0,0726 Gew.-%), Diacrylsäure (0,0497 Gew.-%) und Propionsäure (0,0184 Gew. %).

Gewichtsangaben in den Versuchsbeschreibungen, wie Gewichtsprozent (Gew.-%) oder Gew.-ppm, die auf Acrylsäure bezogen sind, beziehen sich auf die Masse der
 20 jeweils eingesetzten Acrylsäure incl. der darin enthaltenen NebenkompONENTEN.

Versuche zur Polymerisationsinhibierung unter Luft oder Stickstoff:

Für die Vergleichsversuche wurde eine 40 Gew.-ppm 4-Methoxyphenol (MEHQ) enthaltende Acrylsäurelösung hergestellt. Die Angabe Gew.-ppm bezieht sich auf die
 25 Masse der eingesetzten Acrylsäure.

Für weitere Vergleichsversuche wurden Mischungen von Acrylsäure mit Verbindungen, die von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) unterschiedlich
 30 sind, hergestellt, wobei die Molmenge der eingesetzten Verbindungen der Molmenge an MEHQ in den Vergleichsversuchen entspricht.

Für die erfindungsgemäßen Versuche wurden Mischungen von Acrylsäure mit Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) und/oder (IV) hergestellt, wobei die Mol-

menge an Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) und/oder (IV) in den Mischungen der Molmenge an MEHQ in den Vergleichsversuchen entspricht.

Exemplarische Verdünnungsreihe:

- 5 Von einer Acrylsäurelösung mit einem Gehalt von 1000 Gew.-ppm MEHQ bezogen auf die Masse der eingesetzten Acrylsäure wurden 2,5 g entnommen und mit Acrylsäure auf einen Gehalt von 500 Gew.-ppm MEHQ bezogen auf die Masse der Acrylsäure verdünnt.
- 10 Von der so erhaltenen Acrylsäurelösung wurden 2,5 g entnommen und mit Acrylsäure auf einen Gehalt von 250 Gew.-ppm MEHQ bezogen auf die Masse der Acrylsäure verdünnt.

- 15 Von der so erhaltenen Acrylsäurelösung wurden 2,5 g entnommen und mit Acrylsäure auf einen Gehalt von 125 Gew.-ppm MEHQ bezogen auf die Masse der Acrylsäure verdünnt.

- 20 Von der so erhaltenen Acrylsäurelösung wurden 2,5 g entnommen und mit Acrylsäure auf einen Gehalt von 80 Gew.-ppm MEHQ bezogen auf die Masse der Acrylsäure verdünnt.

- 25 Von der so erhaltenen Acrylsäurelösung wurden 2,5 g entnommen und mit Acrylsäure auf einen Gehalt von 40 Gew.-ppm MEHQ bezogen auf die Masse der Acrylsäure verdünnt.

- 30 Als Starterlösung wurde eine frisch angesetzte Toluol-Lösung von 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) verwendet. Der Gehalt an 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) in der Starterlösung beträgt 6420 Gew.-ppm bezogen auf die Masse an Toluol in der Starterlösung.

Tests zur Polymerisationsinhibierung unter Luft:

- 35 Unter Luft wurden 2.2 g Acrylsäurelösung enthaltend 0,000715 mmol des jeweiligen Polymerisationsstabilisators vorgelegt. Die vorgelegte Acrylsäurelösung wurde mit 0,22 g Starterlösung versetzt und homogenisiert. 1,9 ml der so erhaltenen Mischung wurden unter Luft in ein 4,5 ml Reaktionsgefäß gefüllt. Das Reaktionsgefäß wurde luftdicht verschlossen und mit einem Temperaturfühler versehen. Der Temperaturfühler ragte in die Mischung im Reaktionsgefäß.

- 40 Das Reaktionsgefäß enthaltend die Mischung wurde anschließend in einem auf 40°C erwärmten Heizblock platziert.

Nachdem die Mischung die Temperatur von 40°C erreicht hat wurde der Temperaturverlauf über die Zeit gemessen. Der Zeitraum von Erreichen der 40°C bis zum Erreichen der Maximaltemperatur wird als Bezugswert für die Inhibierungsleistung des jeweiligen Polymerisationsinhibitors herangezogen.

5

Für eine Mischung mit MEHQ als Polymerisationsstabilisator wurde ein 42 Sekunden dauernder Temperaturanstieg um 145°C auf eine maximale Temperatur von 185°C gemessen. Die maximale Temperatur lag nach 9188 Sekunden vor, nachdem die Mischung auf 40°C temperiert war. Zur Berechnung der Effizienz der Polymerisationsstabilisatoren in Bezug auf MEHQ entspricht der Wert von 9188 Sekunden einer Effizienz von 100 %.

10

Für eine Mischung mit 5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on als Polymerisationsstabilisator wurde ein 48 Sekunden dauernder Temperaturanstieg um 125°C auf eine maximale Temperatur von 165°C beobachtet. Die maximale Temperatur lag nach 7874 Sekunden vor, nachdem die Mischung auf 40°C temperiert war.

15

Im Vergleich zu MEHQ weist 5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on als Polymerisationsstabilisator somit eine Effizienz von 86 Prozent auf.

20

Tests zur Polymerisationsinhibierung unter Stickstoff:

Unter Luft wurden 2,2 g Acrylsäurelösung enthaltend 0,000715 mmol des jeweiligen Polymerisationsstabilisators vorgelegt. Die vorgelegte Acrylsäurelösung wurde mit 0,22 g Starterlösung versetzt und homogenisiert. 1,9 ml der so erhaltenen Mischung wurden unter Luft in ein 4,5 ml Reaktionsgefäß gefüllt. Das Reaktionsgefäß wurde luftdicht verschlossen und mit einem Temperaturfühler versehen. Der Temperaturfühler ragte in die Mischung im Reaktionsgefäß. In das Reaktionsgefäß wurde oberhalb der vorgelegten Mischung Stickstoff unter Druckausgleich eingeleitet. Der Stickstoffstrom beträgt 3 bis 4 l/h. Die Einleitdauer beträgt 20 Sekunden. Der Stickstoff weist eine Reinheit von größer 99,9 % auf.

25

30

Das Reaktionsgefäß enthaltend die Mischung wurde in einem Heizblock platziert. Die Mischung wurde anschließend im Heizblock innerhalb von 4 Minuten auf 40°C erwärmt.

35

Nachdem die Mischung die Temperatur von 40°C erreicht hat, wurde der Temperaturverlauf über die Zeit gemessen. Der Zeitraum von Erreichen der 40°C bis zum Erreichen der Maximaltemperatur wird als Bezugswert für die Inhibierungsleistung des jeweiligen Polymerisationsinhibitors herangezogen.

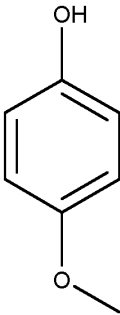
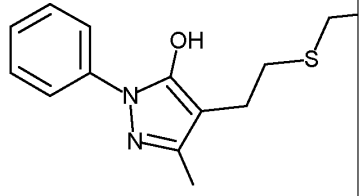
40

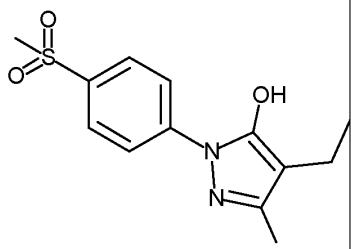
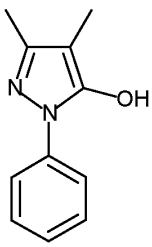
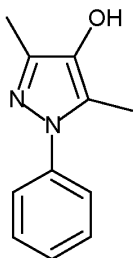
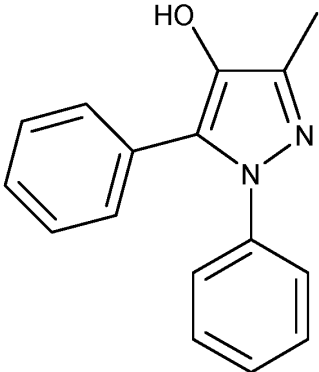
- Für eine Mischung mit MEHQ als Polymerisationsstabilisator wurde ein 54 Sekunden dauernder Temperaturanstieg um 133°C auf eine maximale Temperatur von 173°C gemessen. Die maximale Temperatur lag nach 3978 Sekunden vor, nachdem die Mischung auf 40 °C temperiert war. Zur Berechnung der Effizienz der Polymerisationsstabilisatoren in Bezug auf MEHQ entspricht der Wert von 3978 Sekunden einer Effizienz von 100 %.

- Für eine Mischung mit 5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on als Polymerisationsstabilisator wurde ein 66 Sekunden dauernder Temperaturanstieg um 119°C auf eine maximale Temperatur von 159 °C beobachtet. Die maximale Temperatur lag nach 1056 Sekunden vor, nachdem die Mischung auf 40°C temperiert war.

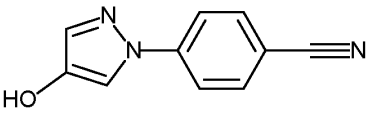
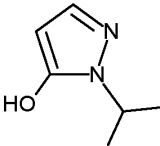
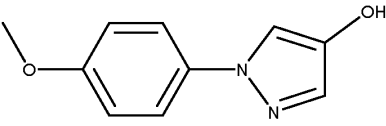
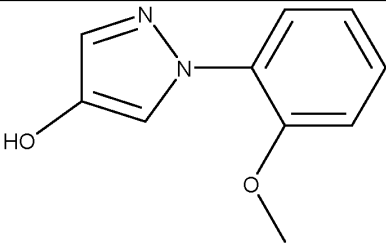
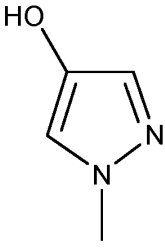
- Im Vergleich zu MEHQ weist 5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on als Polymerisationsstabilisator somit eine Effizienz von 27 Prozent auf.

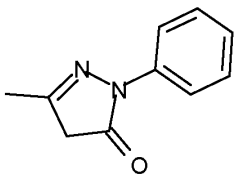
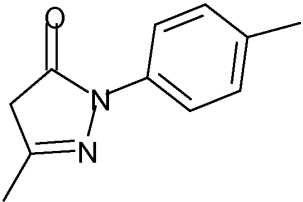
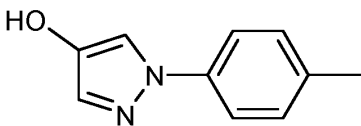
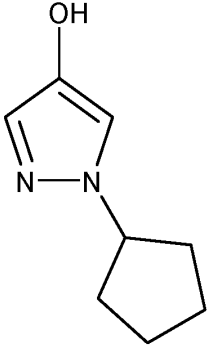
Ergebnisse der Tests in Acrylsäure mit nicht erfindungsgemäßen Verbindungen:

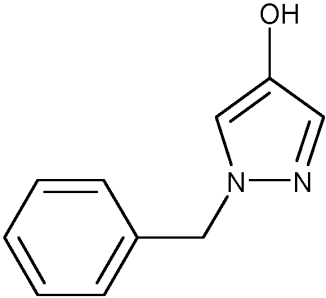
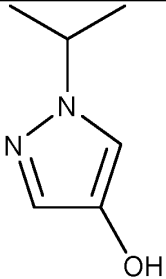
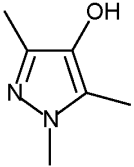
Struktur	IUPAC-Namen	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Luft bezogen auf MeHQ (100%)	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Stickstoff bezogen auf MeHQ (100%)
	4-Methoxyphenol	100	100
	4-(2-Ethylsulfanylethyl)-5-methyl-2-phenylpyrazol-3-ol	71	64

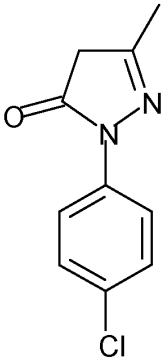
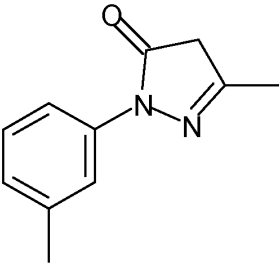
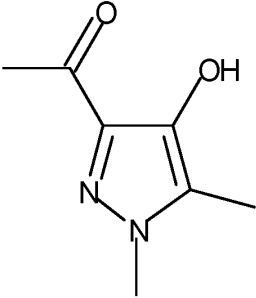
Struktur	IUPAC-Namen	Relative Stabili- sierung von Acrylsäure un- ter Luft bezo- gen auf MeHQ (100%)	Relative Stabili- sierung von Ac- rylsäure unter Stickstoff bezo- gen auf MeHQ (100%)
	4-(2-Ethyl-sulfanylethyl)-5-methyl-2-(4-methylsulfonylphenyl)pyrazol-3-ol	68	50
	4,5-Dimethyl-2-phenyl-pyrazol-3-ol	57	71
	3,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol-4-ol	134	154
	3-Methyl-1,5-diphenyl-pyrazol-4-ol	97	161

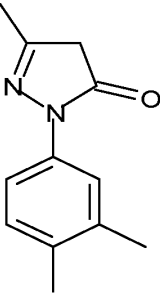
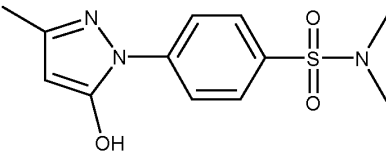
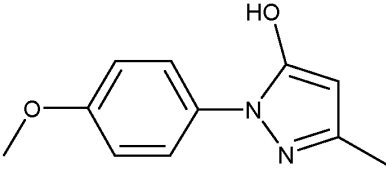
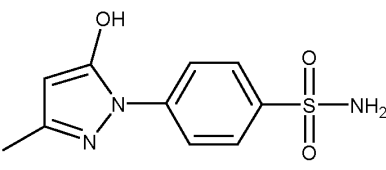
Ergebnisse der Tests in Acrylsäure mit erfindungsgemäßen Verbindungen:

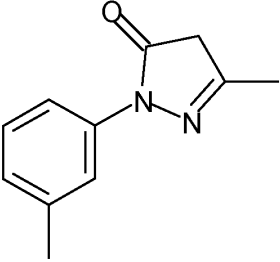
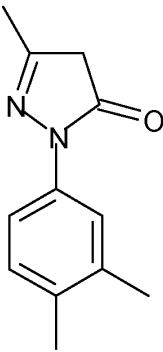
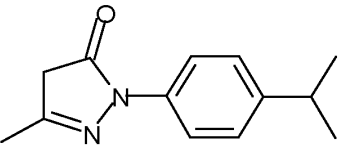
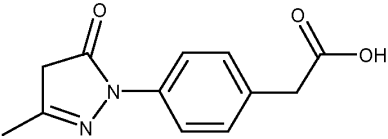
Struktur	IUPAC-Name	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Luft bezogen auf MeHQ (100%)	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Stickstoff bezogen auf MeHQ (100%)
	4-(4-Hydroxypyrazol-1-yl)benzonitrile	85	33
	2-Isopropylpyrazol-3-ol	83	72
	1-(4-Methoxyphenyl)pyrazol-4-ol	95	43
	1-(2-Methoxyphenyl)pyrazol-4-ol	96	51
	1-Methylpyrazol-4-ol	93	53

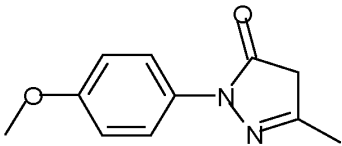
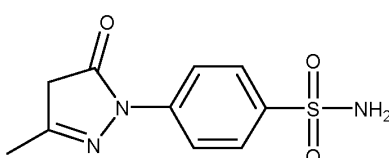
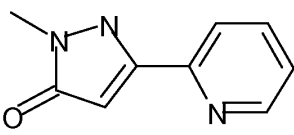
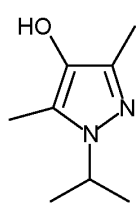
Struktur	IUPAC-Name	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Luft bezogen auf MeHQ (100%)	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Stickstoff bezogen auf MeHQ (100%)
	5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-one	86	27
	5-Methyl-2-(p-tolyl)-4H-pyrazol-3-one	103	39
	1-(p-Tolyl)-pyrazol-4-ol	89	51
	1-Cyclopentylpyrazol-4-ol	144	104

Struktur	IUPAC-Name	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Luft bezogen auf MeHQ (100%)	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Stickstoff bezogen auf MeHQ (100%)
	1-Benzylpyrazol-4-ol	91	46
	1-Isopropylpyrazol-4-ol	89	80
	1,3,5-trimethylpyrazol-4-ol	102	87

Struktur	IUPAC-Name	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Luft bezogen auf MeHQ (100%)	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Stickstoff bezogen auf MeHQ (100%)
	2-(4-Chlorophenyl)-5-methyl-4H-pyrazol-3-one	78	12
	5-Methyl-2-(m-tolyl)-4H-pyrazol-3-one	77	15
	1-(4-hydroxy-1,5-dimethylpyrazol-3-yl)ethanone	97%	34%

Struktur	IUPAC-Name	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Luft bezogen auf MeHQ (100%)	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Stickstoff bezogen auf MeHQ (100%)
	2-(3,4-Dimethylphenyl)-5-methyl-4H-pyrazol-3-one	83	25
	4-(5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl)-N,N-dimethylbenzenesulfonamid	75	13
	2-(4-methoxyphenyl)-5-methylpyrazol-3-ol	84	16
	4-(5-Hydroxy-3-methyl-pyrazol-1-yl)-benzenesulfonamide	78	11

Struktur	IUPAC-Name	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Luft bezogen auf MeHQ (100%)	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Stickstoff bezogen auf MeHQ (100%)
	5-Methyl-2-(m-tolyl)-4H-pyrazol-3-one	77	15
	2-(3,4-Dimethylphenyl)-5-methyl-4H-pyrazol-3-one	82	25
	2-(4-Isopropylphenyl)-5-methyl-4H-pyrazol-3-one	81	24
	2-[4-(3-Methyl-5-oxo-4H-pyrazol-1-yl)phenyl]acetic acid	82	20

Struktur	IUPAC-Name	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Luft bezogen auf MeHQ (100%)	Relative Stabilisierung von Acrylsäure unter Stickstoff bezogen auf MeHQ (100%)
	2-(4-Methoxyphenyl)-5-methyl-4H-pyrazol-3-one	75	13
	4-(3-Methyl-5-oxo-4H-pyrazol-1-yl)benzenesulfonamide	78	11
	2-Methyl-5-(2-pyridyl)-1H-pyrazol-3-one	79	18
	1-Isopropyl-3,5-dimethylpyrazol-4-ol	238	122

Polymerisationsversuche:

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden in einem Reaktionsgefäß 450 g deionisiertes Wasser vorgelegt. Die vorgelegte Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 95°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur von 95°C erfolgte die Zuführung von drei Strömen unter Beibehaltung der Temperatur.

5

Strom 1: Zuführung über 5 h, 500 g Acrylsäure

Strom 2: Zuführung über 4,75 h, 15 g Natriumhypophosphite in 35 g deionisiertem Wasser

10

Strom 3: Zuführung über 5,25 h, 5 g Natriumpersulfat in 66,4 g deionisiertem Wasser

Nach Zugabe der drei Ströme wurde die Reaktionsmischung für eine weitere Stunde bei 95°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 80 g deionisiertem Wasser versetzt.

15

Erfindungsgemäß war die Acrylsäure von Strom 1 mit 280 Gew.-ppm Edaravon (5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on) bezogen auf die Masse der Acrylsäure stabilisiert. Im Vergleichsversuch war die Acrylsäure von Strom 1 mit 200 Gew.-ppm MEHQ bezogen auf die Masse der Acrylsäure stabilisiert.

20

Die erhaltenen Polymere wurden mittels GPC analysiert (Kalibrierung mit Na-PAA-Standard, Elutionsmittel 0,01 mol/l Phosphatpuffer, pH=7,4 in dest. Wasser mit 0,01 M NaN₃).

25

	Mw (g/mol)
Polymer (Edaravon)	9560
Polymer (MEHQ)	9400

Tests in Acrylaten:

Versuche zur Polymerisationsinhibierung unter Luft oder Stickstoff:

30

Für die Versuche zur Polymerisationsinhibierung unter Luft oder Stickstoff wurde entstabilisiertes Ethylacrylat verwendet. Hierfür wurde Ethylacrylat, das 10 bis 20 Gew.-ppm MEHQ bezogen auf die Menge an Ethylacrylat enthält drucklos über Aluminiumoxid Typ 90 aktiv neutral filtriert. Pro 100 ml stabilisiertem Ethylacrylat wurden 20 g Aluminiumoxid Typ 90 aktiv neutral verwendet. Nach der Filtration war mittels HPLC-Analytik kein MEHQ mehr im Ethylacrylat nachweisbar.

35

Für die Vergleichsversuche wurde eine 13 Gew.-ppm MEHQ enthaltende Ethylacrylatlösung hergestellt. Die Angabe Gew.-ppm bezieht sich auf die Masse des in der Lösung enthaltenen Ethylacrylats.

- 5 Für weitere Vergleichsversuche wurden Mischungen von Ethylacrylat mit Verbindungen die von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) oder (IV) unterschiedlich sind hergestellt, wobei die Molmenge der eingesetzten Verbindungen der Molmenge an MEHQ in den Vergleichsversuchen entspricht.

- 10 Für die erfindungsgemäßen Versuche wurden Mischungen von Ethylacrylat mit Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) und/oder (IV) hergestellt, wobei die Molmenge an Verbindungen der allgemeinen Formel (I), (II), (III) und/oder (IV) in den Mischungen der Molmenge an MEHQ in den Vergleichsversuchen entspricht.

- 15 Exemplarische Verdünnungsreihe:

- Von einer Ethylacrylatlösung mit einem Gehalt von 500 Gew.-ppm MEHQ bezogen auf die Masse des in der Lösung enthaltenen Ethylacrylats wurde 1,0 g entnommen und mit Ethylacrylat auf einen Gehalt von 240 Gew.-ppm MEHQ bezogen auf die Masse des Ethylacrylats in der Lösung verdünnt.
- 20

- Von der so erhaltenen Ethylacrylatlösung wurden 1,5 g entnommen und mit Ethylacrylat auf einen Gehalt von 80 Gew.-ppm MEHQ bezogen auf die Masse des Ethylacrylats in der Lösung verdünnt.
- 25

- Von der so erhaltenen Ethylacrylatlösung wurden 1.5 g entnommen und mit Ethylacrylat auf einen Gehalt von 30 Gew.-ppm MEHQ bezogen auf die Masse des Ethylacrylats in der Lösung verdünnt.

- 30 Von der so erhaltenen Ethylacrylatlösung wurden 2,0 g entnommen und mit Ethylacrylat auf einen Gehalt von 13 Gew. ppm MEHQ bezogen auf die Masse des Ethylacrylats in der Lösung verdünnt.

- Als Starterlösung wurde eine frisch angesetzte Toluol-Lösung von 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimehtylvaleronitril) verwendet. Der Gehalt an 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimehtylvaleronitril) in der Starterlösung beträgt 6420 Gew. ppm bezogen auf die Masse an Toluol in der Starterlösung.
- 35

Tests zur Polymerisationsinhibierung unter Luft:

40

Unter Luft wurden 2.0 g Ethylacrylatlösung enthaltend 0,00021 mmol des jeweiligen Polymerisationsstabilisators vorgelegt. Die vorgelegte Ethylacrylatlösung wurde mit

0,17 g Starterlösung versetzt und homogenisiert. 1,9 ml der so erhaltenen Mischung wurden unter Luft in ein 4,5 ml Reaktionsgefäß gefüllt. Das Reaktionsgefäß wurde luftdicht verschlossen und mit einem Temperaturfühler versehen. Der Temperaturfühler ragte in die Mischung im Reaktionsgefäß.

5

Das Reaktionsgefäß enthaltend die Mischung wurde in einem auf 40°C erwärmten Heizblock platziert.

10 Nachdem die Mischung die Temperatur von 40°C erreicht hat wurde der Temperaturverlauf über die Zeit gemessen. Der Zeitraum von Erreichen der 40°C bis zum Erreichen der Maximaltemperatur wird als Bezugswert für die Inhibierungsleistung des jeweiligen Polymerisationsinhibitors herangezogen.

15 Für eine Mischung mit MEHQ als Polymerisationsstabilisator wurde ein 1200 Sekunden dauernder Temperaturanstieg um 8°C auf eine maximale Temperatur von 48°C gemessen. Die maximale Temperatur lag nach 29084 Sekunden vor, nachdem die Mischung auf 40°C temperiert war. Zur Berechnung der Effizienz der Polymerisationsstabilisatoren in Bezug auf MEHQ entspricht der Wert von 29084 Sekunden einer Effizienz von 100 %.

20

Für eine erfindungsgemäße Mischung mit 5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on als Polymerisationsstabilisator wurde ein 1200 Sekunden dauernder Temperaturanstieg um 6°C auf eine maximale Temperatur von 46°C beobachtet. Die maximale Temperatur lag nach 28470 Sekunden vor, nachdem die Mischung auf 40°C temperiert war.

25 Im Vergleich zu MEHQ weist 5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on als Polymerisationsstabilisator somit eine Effizienz von 98 Prozent auf.

Tests zur Polymerisationsinhibierung unter Stickstoff:

30 Unter Luft wurden 2.0 g Ethylacrylatlösung enthaltend 000021 mmol des jeweiligen Polymerisationsstabilisators vorgelegt. Die vorgelegte Ethylacrylatlösung wurde mit 0,17 g Starterlösung versetzt und homogenisiert. 1,9 ml der so erhaltenen Mischung wurden unter Luft in ein 4,5 ml Reaktionsgefäß gefüllt. Das Reaktionsgefäß wurde luftdicht verschlossen und mit einem Temperaturfühler versehen. Der Temperaturfühler

35 ragte in die Mischung im Reaktionsgefäß. In das Reaktionsgefäß wurde oberhalb der vorgelegten Mischung Stickstoff unter Druckausgleich eingeleitet. Der Stickstoffstrom beträgt 3 bis 4 l/h. Die Einleitdauer beträgt 20 Sekunden. Der Stickstoff weist eine Reinheit von größer 99,9 % auf.

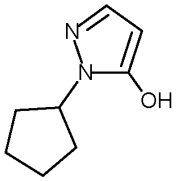
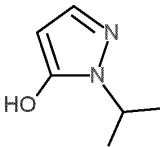
40 Das Reaktionsgefäß enthaltend die Mischung wurde in einem Heizblock platziert. Die Mischung wurde anschließend im Heizblock innerhalb von 4 Minuten auf 40°C erwärmt.

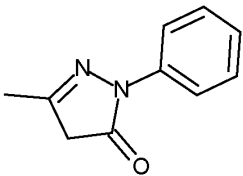
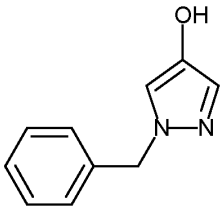
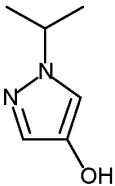
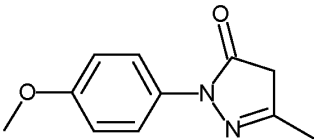
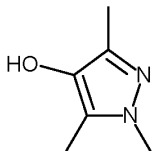
Nachdem die Mischung die Temperatur von 40°C erreicht hat wurde der Temperaturverlauf über die Zeit gemessen. Der Zeitraum von Erreichen der 40°C bis zum Erreichen der Maximaltemperatur wird als Bezugswert für die Inhibierungsleistung des jeweiligen Polymerisationsinhibitors herangezogen.

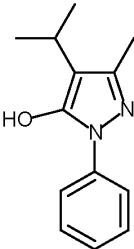
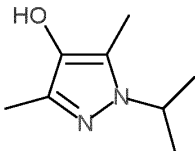
Für eine Mischung mit MEHQ als Polymerisationsstabilisator wurde ein 240 Sekunden dauernder Temperaturanstieg um 73°C auf eine maximale Temperatur von 113°C gemessen. Die maximale Temperatur lag nach 460 Sekunden vor, nachdem die Mischung auf 40°C temperiert war. Zur Berechnung der Effizienz der Polymerisationsstabilisatoren in Bezug auf MEHQ entspricht der Wert von 460 Sekunden einer Effizienz von 100 %.

Für eine erfindungsgemäße Mischung mit 5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on als Polymerisationsstabilisator wurde ein 240 Sekunden dauernder Temperaturanstieg um 80°C auf eine maximale Temperatur von 120°C beobachtet. Die maximale Temperatur lag nach 426 Sekunden vor, nachdem die Mischung auf 40°C temperiert war. Im Vergleich zu MEHQ weist 5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on als Polymerisationsstabilisator somit eine Effizienz von 93 Prozent auf.

Ergebnisse der Tests in Ethylacrylat mit erfindungsgemäßen Verbindungen:

Struktur	IUPAC-Name	Relative Stabilisierung von Ethylacrylat unter Luft bezogen auf MeHQ (100%)	Relative Stabilisierung von Ethylacrylat unter Stickstoff bezogen auf MeHQ (100%)
	2-Cyclopentylpyrazol-3-ol	97	45
	2-Isopropylpyrazol-3-ol	95	69

Struktur	IUPAC-Name	Relative Stabilisierung von Ethylacrylat unter Luft bezogen auf MeHQ (100%)	Relative Stabilisierung von Ethylacrylat unter Stickstoff bezogen auf MeHQ (100%)
	5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-one	86	45
	1-benzylpyrazol-4-ol	107	58
	1-Isopropylpyrazol-4-ol	106	101
	2-(4-Methoxyphenyl)-5-methyl-4H-pyrazol-3-one	89	46
	1,3,5-Trimethylpyrazol-4-ol	117	97

Struktur	IUPAC-Name	Relative Stabilisierung von Ethylacrylat unter Luft bezogen auf MeHQ (100%)	Relative Stabilisierung von Ethylacrylat unter Stickstoff bezogen auf MeHQ (100%)
	4-Isopropyl-5-methyl-2-phenylpyrazol-3-ol	151	63
	1-Isopropyl-3,5-dimethylpyrazol-4-ol	122	86

Polymerisationsversuche mit Acrylaten:

Homopolymerisation von n-Butylacrylat:

5

Vergleichsversuch:

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden in einem Reaktionsgefäß 210 g n-Butylacetat, 14,7 g n-Butylacrylat (stabilisiert mit 15 Gew. ppm MEHQ bezogen auf die Menge des n-Butylacrylats) und 0,08 g Azobisisobutyronitril (AIBN) vorgelegt. Die vorgelegte Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach 15 Minuten nach Erreichen der Temperatur von 80°C erfolgte die Zuführung von zwei Strömen unter Beibehaltung der Temperatur.

10 Strom 1: Zuführung über 2 h, 195,3 g n-Butylacrylat (stabilisiert mit 15 Gew. ppm MEHQ bezogen auf die Menge des n-Butylacrylats) und 100,5 g n-Butylacetat

Strom 2: Zuführung über 3 h, 0,98 g AIBN und 74,1 g n-Butylacetat

Die Reaktionsmischung wurde nach Zugabe der Ströme für 2h bei 80°C gerührt und anschließend auf 25°C abgekühlt.

20

Erfindungsgemäß:

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden in einem Reaktionsgefäß 210 g n-Butylacetat, 14,7 g n-Butylacrylat (stabilisiert mit 21 Gew.-ppm 5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on bezogen auf die Menge des n-Butylacrylats) und 0,08 g AIBN vorgelegt. Die vorgelegte Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach 15 Minuten nach Erreichen der Temperatur von 80°C erfolgte die Zuführung von zwei Strömen unter Beibehaltung der Temperatur.

Strom 1: Zuführung über 2 h, 195,3 g n- Butylacrylat (stabilisiert mit 21 Gew.-ppm 5-Methyl-2-phenyl-4H-pyrazol-3-on bezogen auf die Menge des n-Butylacrylats) und 100,5 g n-Butylacetat

Strom 2: Zuführung über 3 h, 0,98 g AIBN und 74,1 g n-Butylacetat

Die Reaktionsmischung wurde nach Zugabe der Ströme für 2h bei 80°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltenen Polymere wurden mittels GPC analysiert (Kalibrierung Polystyrolstandard, Elutionsmittel: THF + 0,1 Vol. % Trifluoressigsäure).

	Mw (g/mol)
Polymer (erfindungsgemäß)	164000
Polymer (MEHQ)	163000

Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat, Styrol und Methacrylsäure:

Vergleichsversuch:

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden in einem Reaktionsgefäß 250 g VE Wasser und 4 g Kaliumperoxodisulfat vorgelegt. Das vorgelegte Reaktionsgemisch wurde unter Rühren auf 60°C erwärmt. Bei 60°C wurden unter Rühren 8 g von Zulauf 1 dem Reaktionsgemisch zugeführt. 5 Minuten nach Zugabe wurden bei 60°C und unter Rühren der Rest von Zulauf 1 und Zulauf 2 dem Reaktionsgemisch zugeführt. Der Rest von Zulauf 1 wurde über eine Zeit von 160 Minuten, der Zulauf 2 wurde über eine Zeit von 150 Minuten dem Reaktionsgemisch zugeführt.

Zulauf 1: 4 g Natriumhydrogensulfit, 100 g VE Wasser

Zulauf 2: 400 g Styrol (stabilisiert mit 20 Gew. ppm MEHQ bezogen auf die Menge Styrol), 400 g n-Butylacrylat (stabilisiert mit 15 Gew. ppm MEHQ bezogen auf die Menge n-Butylacrylat), 15 g Methacrylsäure (stabilisiert mit 200

Gew. ppm MEHQ bezogen auf die Menge Methacrylsäure), 20 g Disponil FES 147 und 450 g VE Wasser.

5 Nach Beendigung der Zuführung von Zulauf 1 wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 65°C erhöht und das Reaktionsgemisch für 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Die erhaltene Dispersion wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt, mit wässriger Ammoniaklösung (25 Gew. %) auf pH 7 eingestellt und durch ein Sieb filtriert.

10 Erfindungsgemäß:

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden in einem Reaktionsgefäß 250 g VE Wasser und 4 g Kaliumperoxodisulfat vorgelegt. Das vorgelegte Reaktionsgemisch wurde unter Rühren auf 60°C erwärmt. Bei 60°C wurden unter Rühren 8 g von Zulauf 1 dem Reaktionsgemisch zugeführt. 5 Minuten nach Zugabe wurden bei 60°C und unter Rühren der Rest von Zulauf 1 und Zulauf 2 dem Reaktionsgemisch zugeführt. Der Rest von Zulauf 1 wurde über eine Zeit von 160 Minuten, der Zulauf 2 wurde über eine Zeit von 150 Minuten dem Reaktionsgemisch zugeführt.

20 Zulauf 1: 4 g Natriumhydrogensulfit, 100 g VE Wasser

Zulauf 2: 400 g Styrol (stabilisiert mit 28 Gew. ppm Edaravon bezogen auf die Menge Styrol), 400 g n-Butylacrylat (stabilisiert mit 21 Gew. ppm Edaravon bezogen auf die Menge n-Butylacrylat), 15 g Methacrylsäure (stabilisiert mit 280 Gew. ppm Edaravon bezogen auf die Menge Methacrylsäure), 20 g Disponil FES 147 und 450 g VE Wasser.

30 Nach Beendigung der Zuführung von Zulauf 1 wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 65°C erhöht und das Reaktionsgemisch für 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Die erhaltene Dispersion wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt, mit wässriger Ammoniaklösung (25 Gew. %) auf pH 7 eingestellt und durch ein Sieb filtriert.

	Mittlerer Teilchendurchmesser (nm)	Glastemperatur (°C)	Mw (g/mol)	Koagulat (Gew.%)	Restmonomerengehalt (Gew. ppm)
Vergleichsversuch	163	19	820000	0,25	n-Butylacrylat: 300 Styrol: < 20
Erfindungsgemäß	168	21	850000	0,4	n-Butylacrylat: 500 Styrol: < 20

Der mittlere Teilchendurchmesser (z-Average) wurde wie folgt bestimmt:

- Die Proben wurden mit einem Zetasizer Nano der Firma Malvern analysiert. Sie wurden mit Milliporewasser (pH4) auf eine Messkonzentration von 0,0005% verdünnt und
5 dann 5µm filtriert bestimmt. Die Messungen erfolgten bei 25°C.

Die Glastemperatur wurde wie folgt ermittelt:

- Die Polymerdispersionen wurden bei 80°C/Vakuum getrocknet. Die Glastemperatur
10 wurde mittels DSC bestimmt. Vor der Messung wurden die Proben von 140°C aus schnell abgekühlt und anschließend mit 20 K/min von -50°C bis 140°C vermessen.

Die Molmassenbestimmung erfolgte mittels GPC (Kalibrierung mit Polystyrol-Standard, Elutionsmittel: THF + 0.1 Vol. % Trifluoressigsäure).

15

Der Restmonomergehalt wurde mittels Head-Space GC bestimmt.

Die Koagulatmenge (aggregierte Polymerkolloide in der Apparatur und im Filtrationsrückstand) wurde gewogen.

20