

Verfahren zur mindestens teilweisen Entfernung von Aldehyden aus einer Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Alkylenoxideinheit

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur mindestens teilweisen Entfernung von Aldehyden aus einer Zusammensetzung, und daraus hervorgehend chemische Produkte mit einem niedrigen Aldehydgehalt. Dabei werden die chemischen Produkte in Kontakt mit mindestens einem Kationenaustauscher und/oder einer Säure gebracht und anschließend die Aldehyde mittels Trennverfahren vom Produkt entfernt. Daraus hervorgehend können Produkte hergestellt werden, die einen Aldehydgehalt aufweisen, der um mindestens 10 % seines Ausgangswertes reduziert ist.

Hintergrund der Erfindung

Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd sind unerwünschte Nebenprodukte beispielsweise bei der Umsetzung von Alkylenoxiden (wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid) zu Alkylenoxid-Addukten, wie Polyalkylen glykole und nichtionogene Tenside, die sich nur in einem gewissen Rahmen durch Prozessparameter, wie Temperatur, reduzieren lassen. Auf Grund von regulatorischen Erfordernissen bzw. Verwendung der oben genannten Produkte in kritischen Anwendungen (z.B. Hygieneprodukte) kann eine Reduzierung des Aldehydgehalts notwendig werden.

Stand der Technik

Die EP 0 638 538 A1 beschreibt die Entfernung von Formaldehyd aus einer wässrigen Essigsäure-Lösung, indem Methansulfonsäure (und ggf. ein Polyol) zugegeben wird. Gemäß der US 5,440,058 wird Formaldehyd durch Zugabe von NaHSO_3 in das Natriumsalz der Hydroxymethansulfonsäure überführt. Die EP 0 309 915 A1 beschreibt die Entfernung von Formaldehyd aus einer wässrigen Butindiol-Lösung, indem ein „sauer wirkendes Mittel“, wie Methansulfonsäure oder ein Kationenaustauscher, und Methanol zugegeben wird, wobei Dimethylformal entsteht, welches abdestilliert wird.

Gemäß der US 6,187,973 wird eine wässrige Ethylenglykollösung, die Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd und dergleichen enthält, mit einem festen, mit Bisulfit behandelten, stark basischen Anionenaustauscherharz in Kontakt gebracht, und eine Lösung mit reduziertem Aldehydgehalt wird abgetrennt.

Die CA 1330350 offenbart ein Verfahren zur Reinigung von Ethylenglykol unter Verwendung eines basischen Ionenaustauscherharzes enthaltend Bisulfit- oder Hydroxylgruppen. Das Anionenaustauscherharz adsorbiert Aldehydverunreinigungen aus dem Ethylenglykol.

Die DE 1668052 beschreibt Verfahren zur Reinigung von Glykolen zur Entfernung von Substanzen, die Verfärbungen verursachen, mittels Kationenaustauscher, wobei in dem Reinigungsverfahren bereits im Wesentlichen formaldehydfreie Glykole eingesetzt werden.

Die Aldehydentfernung in den oben genannten Patentschriften beschränkt sich auf niedermolekulare chemische Verbindungen.

In der WO 2019/097407 werden polymere, mit primärem Amin funktionalisierte Harze zur Entfernung von Aldehyden offenbart. Die Harze sind in der Lage, aliphatische und aromatische Aldehyde aus einer Vielzahl von Beschickungsströmen zu entfernen. Die Harze bilden kovalente Iminbindungen mit Aldehydverunreinigungen. Durch die ausschließliche Verwendung eines basischen Ionenaustauschers, wie sie in WO 2019/0974707 beansprucht wird, wird jedoch keine signifikante Reduktion der Aldehyde in Alkoxyaten erzielt.

Die EP 3 228 649 A1 beschreibt ein Verfahren zur Aufbereitung alkalisch katalysierter Alkoxylierungsprodukte unter Verwendung sulfonsaurer Ionenaustauscher, umfassend das Bereitstellen einer Mischung enthaltend das aufzubereitende alkalisch katalysierte Alkoxylierungsprodukt, Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Wasser, das Behandeln dieser Mischung mit einem sulfonsauren Kationenaustau-

scher bei $>40\text{ }^{\circ}\text{C}$, sowie die Abtrennung des Alkoxylierungsproduktes aus der so behandelten Mischung.

Technische Aufgabe

Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem eine signifikante Reduktion von Aldehyden in Alkoxylaten erreicht werden kann, insbesondere von Alkoxylaten mit höherem Molekulargewicht. Darüber hinaus war es eine bevorzugte Aufgabe, neben Aldehyden weitere unerwünschte Verunreinigungen aus Alkoxylaten zu entfernen. Insbesondere war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, den Einsatz von Lösungsmitteln, wie Alkoholen, in Verfahren zur Reinigung von Alkoxylaten bzw. in Verfahren zur Entfernung von Aldehyden aus Alkoxylaten zu verringern bzw. zu vermeiden.

Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur mindestens teilweisen Entfernung von Aldehyden aus einer Zusammensetzung bereit, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- a) In-Kontakt-Bringen der Zusammensetzung mit mindestens einem Kationenaustauscher und/oder einer Säure bei einer Temperatur von $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $250,0\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- b) zumindest teilweises Abtrennen der Aldehyde aus der Zusammensetzung und optional Behandlung der abgetrennten Aldehyde ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kondensation, Absorption, Adsorption, chemische Bindung, chemische Umsetzung, Oxidation und Pyrolyse;

wobei eine Zusammensetzung mit einem verringerten Gehalt an Aldehyden erhalten wird;

wobei die in Schritt a) zu behandelnde Zusammensetzung mindestens eine Verbindung enthält, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweist, und $3,5\text{ Gew.}\%$ oder weniger von Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung enthält.

In einem bevorzugten Verfahren enthält die in Schritt a) zu behandelnde Zusammensetzung (die mindestens eine Verbindung enthält, die mindestens eine Alkylenoxidentereinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweist) 3,0 Gew.-% oder weniger, weiter bevorzugt 2,5 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 2,0 Gew.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt 1,5 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt 1,0 Gew.-% oder weniger, ganz besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% oder weniger, am meisten bevorzugt 0,1 Gew.-% oder weniger von Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Besonders bevorzugt enthält die in Schritt a) zu behandelnde Zusammensetzung keinen (d.h. 0,0 Gew.-%) Alkohol mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren enthält die in Schritt a) zu behandelnde Zusammensetzung (die mindestens eine Verbindung enthält, die mindestens eine Alkylenoxidentereinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweist) 3,5 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 3,0 Gew.-% oder weniger, weiter bevorzugt 2,5 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 2,0 Gew.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt 1,5 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt 1,0 Gew.-% oder weniger eines Lösungsmittels mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Dabei stellt ein Alkohol mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ein Lösungsmittel mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen dar.

In einem alternativen bevorzugten Verfahren enthält die in Schritt a) zu behandelnde Zusammensetzung (die mindestens eine Verbindung enthält, die mindestens eine Alkylenoxidentereinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweist) 3,5 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 3,0 Gew.-% oder weniger, weiter bevorzugt 2,5 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 2,5 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 2,0 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 1,5 Gew.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt 1,5 Gew.-% oder weniger, und besonders bevorzugt 1,0 Gew.-% oder weniger eines Lösungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Ethern, cyclischen Ethern,

Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

In einem bevorzugten Verfahren sind die Aldehyde ausgewählt aus der Gruppe von Aldehyden mit einem Molekulargewicht von 200 g/mol oder weniger. Weiter bevorzugt sind die Aldehyde ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd. Dies gilt für die zu entfernenden Aldehyde vor Durchführung des Verfahrens, für die durch das Verfahren abgetrennten Aldehyde sowie für den verringerten Gehalt an Aldehyden, sofern vorhanden.

Die Erfindung stellt somit ein Verfahren bereit, mit dem nicht nur aus chemischen Produkten bzw. Zusammensetzungen mit niedermolekularen Glykolen, sondern auch aus solchen mit Glykolen und (Poly)-Alkylenoxidverbindungen mit höherem Molekulargewicht Aldehyde entfernt werden können. Zudem hat der Erfinder im Rahmen der Erfindung entdeckt, dass weitere Verunreinigungen wie Dioxan und Metallionen aus solchen Zusammensetzungen entfernt werden können. Weiterhin hat der Erfinder der vorliegenden Erfindung gefunden, dass im Gegensatz zu Verfahren des Standes der Technik Lösungsmittel wie Alkohole, insbesondere Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der zu behandelnden Zusammensetzung nicht zugefügt werden müssen, um die gewünschte Aufreinigung zu erreichen. Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist vorteilhaft weil entsprechende Alkohole nicht bereitgestellt und auch nicht wieder abgetrennt und recycelt werden müssen. Dadurch wird der Aufwand und die Kosten für das Verfahren verringert. Gleiches gilt auch vorzugsweise für die o.g. Lösungsmittel.

Unter der aufzureinigenden Zusammensetzung bzw. der aufgereinigten Zusammensetzung mit einem verringerten Gehalt an Aldehyden, wobei die aufzureinigende Zusammensetzung bzw. die aufgereinigte Zusammensetzung jeweils mindestens eine Verbindung enthält, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweist, ist eine flüssige Zusammensetzung bzw. eine Flüssigkeit zu verstehen, bevorzugt eine Lösung oder eine Emulsion. Dabei liegt der flüssige Aggregatzustand der Zusammensetzung

zumindest unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, insbesondere bei der Temperatur, die während des Verfahrens angelegt wird.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass durch Behandlung von Zusammensetzungen bzw. chemischen Produkten mit mindestens einem Kationenaustauscher und/oder einer Säure bei Temperaturen von 20 °C bis 250 °C, bevorzugt bei Temperaturen von 40 °C bis 140 °C (Schritt a) und einem anschließenden Trennverfahren zur Entfernung von Aldehyden (Schritt b), Produkte mit einem Aldehydgehalt erhalten werden, der um mindestens 10 % des Ausgangswertes reduziert ist. In einem besonders bevorzugten Verfahren wird Schritt a) bei einer Temperatur von 40 °C bis 140 °C durchgeführt, weiter bevorzugt bei einer Temperatur von 60 °C bis 120 °C, noch weiter bevorzugt bei einer Temperatur von 80 °C bis 120 °C, und insbesondere bevorzugt bei einer Temperatur von 85 °C bis 120 °C.

Dabei kann das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren ist der in Schritt a) verwendete Kationenaustauscher ein saurer Kationenaustauscher, der Säuregruppen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, und $-\text{OP}(\text{OH})_3$. Somit weisen die Kationenaustauscher vorzugsweise Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$), Carboxygruppen ($-\text{COOH}$) oder Orthophosphorsäuregruppen ($-\text{OP}(\text{OH})_3$) als funktionelle Gruppen in der unbeladenen Form auf.

Die Matrix der Ionenaustauscher-Harze kann beispielsweise durch Kondensation (Phenol-Formaldehyd-Matrix) oder durch Polymerisation (Polystyrol-Matrix, Matrix aus Copolymeren von Styrol mit Divinylbenzol, Polyacryl-Matrix, Matrix aus Copolymeren von Acrylaten, Methacrylaten oder Acrylnitril mit Divinylbenzol) erhalten werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Ionenaustauscher können in unterschiedlicher Form vorliegen, wie beispielsweise als feste Körner und Partikel (Pellets, Perlen),

weiterhin als Membranen, Filme, Fasern und Gewebe. Bevorzugt werden als Form der Ionenaustauscher-Harze feste Körner und Partikel (Pellets, Perlen) verwendet.

Im kontinuierlichen Betrieb können die Ionenaustauscher beispielsweise in Säulen oder Behälter vorliegen. Die Säulen oder Behälter können über Düsenböden oder Drainagesysteme für den Ein- und/oder Austritt des behandelten chemischen Produkts verfügen. Dabei kann der Ionenaustauscher in unterschiedlichen Ausführungen kontinuierlich betrieben werden, beispielsweise als Gegenstrom-, Gleichstrom-, Schichtbett-, Mehrkammer-, Doppelfluss-, Sandwich- oder Mischbett-Austauscher.

Im diskontinuierlichen Betrieb können die Ionenaustauscher beispielsweise in freier Form in der Zusammensetzung, d.h. in dem chemischen Produkt oder in perforierten Behältnissen vorliegen, die in Kontakt mit der Zusammensetzung kommen.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren ist die in Schritt a) verwendete Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure, Salzsäure, Methansulfonsäure, Toluolsulfonsäure und Alkylbenzolsulfonsäure, vorzugsweise Methansulfonsäure. Dabei beträgt die Konzentration der eingesetzten Säuren bevorzugt 10 Gew.-% oder weniger, weiter bevorzugt 5,0 Gew.-% oder weniger, insbesondere bevorzugt 2,0 Gew.-% oder weniger und ganz besonders bevorzugt 1,0 Gew.-% oder weniger. Besonders bevorzugt ist in dem Verfahren, bei dem in Schritt a) eine Säure verwendet wird, die Verbindung, die mindestens eine Alkylenoxeinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweist, eine Verbindung mit einem Kohlenstoffgrundgerüst.

Wie oben erläutert, erfolgt gemäß der Erfindung in Schritt b) ein teilweises Abtrennen der Aldehyde aus der Zusammensetzung, vorzugsweise gefolgt von einer Behandlung der abgetrennten Aldehyde ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kondensation, Absorption, Adsorption, chemische Bindung, chemische Umsetzung, Oxidation und Pyrolyse. Der nach Schritt b) erfolgende bevorzugte Schritt der Behandlung der abgetrennten Aldehyde ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Kondensation, Absorption, Adsorption, chemische Bindung, chemische Umsetzung, Oxidation und Pyrolyse kann als Schritt c) bezeichnet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt Schritt b) durch ein thermisches Trennverfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Destillationsverfahren, Rektifikationsverfahren, Stripverfahren und Entspannungsverdampfungsverfahren. Die oben genannten thermischen Trennverfahren können auch kombiniert werden. Weiterhin können der aufzureinigenden Zusammensetzung Lösungsmittel, wie Wasser, oder Schleppmittel zugesetzt werden, um die Trenneffizienz zu erhöhen.

Bei dem Verfahrensschritt b), d.h. dem thermischen Trennverfahren, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Destillationsverfahren, Rektifikationsverfahren, Stripverfahren und Entspannungsverdampfungsverfahren, werden die Aldehyde über die Gasphase aus der Zusammensetzung (d.h. aus dem Produkt(-strom)) entfernt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Destillations-, Rektifikations- oder Stripverfahren unter Vakuum durchgeführt. Bei dem Stripverfahren können als Stripgas beispielsweise Wasserdampf, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Luft oder Argon eingesetzt werden. Die im Gasstrom enthaltenen Stoffe, wie Aldehyde, können durch übliche Verfahren zur Abgasreinigung oder Abluftreinigung aus der Gasphase, zumindest teilweise, entfernt werden. Es versteht sich, dass auch die biologische Abgasreinigung mit eingeschlossen ist. Beispielsweise können die in der Gasphase enthaltenen Stoffe, wie Aldehyde, kondensiert und dadurch aufgefangen werden oder beispielsweise mittels eines Absorptionsmediums, wie einer Waschlösung, absorbiert werden. Reicht die Absorptionsfähigkeit des Absorptionsmediums, wie beispielsweise Wasser nicht aus, so kann die Absorption durch chemische Umsetzung mit chemischen Hilfsstoffen (Chemisorption) ergänzt werden. Weiterhin kann beispielsweise die im Gasstrom enthaltenen Stoffe mittels eines Adsorptionsmediums, wie Aktivkohle, adsorbiert werden oder beispielsweise mittels eines Ionenaustauschers chemisch gebunden werden oder chemisch umgesetzt werden. Zu der chemischen Umsetzung zählen allgemein die katalytisch und nichtkatalytisch-chemischen Verfahren. Beim nichtkatalytisch-chemischen Verfahren können mittels chemischer Hilfsstoffe, wie beispielsweise Bisulfite, Aldehydaddukte gebildet werden, um die Aldehyde zumindest teilweise zu entfernen. Weiterhin können die Stoffe in

der Gasphase mittels Oxidation oder Pyrolyse zersetzt werden, wobei hierzu das Nachverbrennungsverfahren zählt. Es versteht sich, dass die oben genannten Verfahren: Kondensation, Absorption, Adsorption, chemische Bindung, chemische Umsetzung, Oxidation, Pyrolyse auch kombiniert werden können.

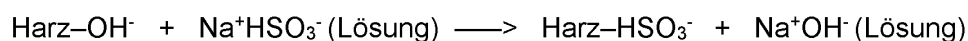
Beispielhafte thermische Trennapparate, die auch unter Vakuum betrieben werden können, sind Destillationskolonnen, Rektifikationskolonnen, Verdampfer wie Zwangs- und Naturumlaufverdampfer, Horizontalverdampfer, Rotationsverdampfer, Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Kurzwegverdampfer oder Entgaser oder Sprühtrockner, wobei der Verdampfereinheit vorzugsweise eine Abgasreinigungseinheit oder Abluftreinigungseinheit nachgeschaltet ist. Als Absorber können unter anderem Venturiwäscher, Sprühwäscher, Strahlwäscher oder Wirbelwäscher eingesetzt werden. Als Adsorber können unter anderem Festbett-, Rotor-, Wirbelbett-, Wanderbett-Adsorber eingesetzt werden. Um die gasförmigen Stoffe, wie Aldehyde, als Flüssigkeit abzuscheiden, können den thermischen Trennapparaten Kühleinheiten zur Kondensation nachgeschaltet werden. Weiterhin können den thermischen Trennapparate auch Nachverbrenner nachgeschaltet werden. Im Fall der biologischen Abgasreinigung können unter anderem Biowäscher, Biofilter, Biorieselbetteaktor verwendet werden.

In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens erfolgt Schritt b) durch In-Kontakt-Bringen mit einem Ionenaustauscher, der Amino- oder Bisulfidfunktionelle Gruppen aufweist, wobei Schritt b) vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 °C bis 250 °C durchgeführt wird. Dabei werden die Aldehyde an den Ionenaustauscher gebunden und aus der Zusammensetzung (d.h. aus dem Produkt(-strom)) entfernt.

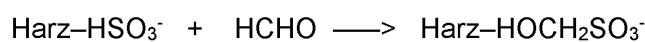
Amino-funktionelle Ionenaustauscher können zum Beispiel auf Basis eines verzweigten Polystyrols als Matrix vorliegen, das funktionelle Aminogruppen aufweist. Die Amino-funktionellen Ionenaustauscher werden in Kontakt mit dem chemischen Produkt(-strom) gebracht, um die darin enthaltenen Aldehyde an die Aminogruppe zu binden und somit aus dem Produkt(-strom) zu entfernen. So können beispielsweise

primäre Aminogruppen der Harze die Aldehyde unter Bildung einer Iminverbindung kovalent binden.

Bisulfit-funktionelle Ionenaustauscher können beispielsweise durch Behandlung eines stark basischen Ionenaustauscherharz, das Hydroxylgruppen aufweist, mit einer Bisulfitlösung hergestellt werden. Durch diese Behandlung wird der basische Ionenaustauscher in die Bisulfitform mit (Harz- HSO_3^-)-Gruppen überführt. Die Herstellung der Bisulfitform ist im Folgenden anhand einer Behandlung eines stark basischen Ionenaustauscherharz mit einer Natriumbisulfitlösung beispielhaft dargestellt:



Die (Harz- HSO_3^-)-Gruppen können in Kontakt mit dem chemischen Produkt, die darin enthaltenen Aldehyde binden und somit aus dem Produkt(-strom) entfernen, wobei folgender Reaktionsmechanismus am Beispiel der Eliminierung von Formaldehyd zu erwarten ist:



In einem weiteren bevorzugten Verfahren beträgt der Gehalt an Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxeinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, in der eingesetzten Zusammensetzung mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, noch weiter bevorzugt mindestens 90,0 Gew.-%, noch weiter bevorzugt mindestens 95,0 Gew.-%, noch weiter bevorzugt mindestens 98,0 Gew.-%, noch weiter bevorzugt mindestens 99,0 Gew.-%, und am meisten bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%. Diese Gehalte gelten vorzugsweise auch für die nach Schritt b) erhaltene Zusammensetzung, die einen verringerten Gehalt an Aldehyden aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Entfernung von Aldehyden nicht nur in wässrigen, sondern auch aus konzentrierten Zusammensetzungen bzw. chemischen Produkten. Daher beträgt der Wassergehalt in der eingesetzten Zusammen-

setzung vorzugsweise 90 Gew.-% oder weniger bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, weiter bevorzugt 70 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 50 Gew.-% oder weniger, weiter bevorzugt 40 Gew.-% oder weniger, weiter bevorzugt 30 Gew.-% oder weniger, weiter bevorzugt 20 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 10,0 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 5,0 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 2,0 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 1,0 Gew.-% oder weniger, und am meisten bevorzugt 0,5 Gew.-% oder weniger. Diese Wassergehalte gelten vorzugsweise auch für die nach Schritt b) erhaltene Zusammensetzung, die einen verringerten Gehalt an Aldehyden aufweist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die aus den Zusammensetzungen zu entfernenden Aldehyde in ihrer Struktur mindestens eine Aldehydgruppe auf. Die Aldehyde können weitere funktionelle Gruppen aufweisen und in ihrer Struktur auch Heteroatome enthalten. In einem bevorzugten Verfahren sind die Aldehyde ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aldehyden mit einem Molekulargewicht von 200 g/mol oder weniger. Weiter bevorzugt sind die Aldehyde ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine hervorragende Aufreinigung insbesondere hinsichtlich von Aldehyden erzielt. In einem bevorzugten Verfahren wird nach Schritt b) eine Zusammensetzung erhalten, bei der der Gesamtgehalt an Aldehyden, um mindestens 10 % des Ausgangswertes reduziert ist, weiter bevorzugt um mindestens 30 %, bevorzugt um mindestens 50 %, weiter bevorzugt um mindestens 80 %, noch weiter bevorzugt um mindestens 90 %, noch weiter bevorzugt um mindestens 95 %, noch weiter bevorzugt um mindestens 98 %, und noch weiter bevorzugt um mindestens 99 % reduziert ist. In einem bevorzugten Verfahren ist der Gesamtgehalt an Aldehyden definiert als Gesamtgehalt an Aldehyden, die ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder weniger aufweisen. In einem weiteren bevorzugten Verfahren ist der Gesamtgehalt an Aldehyden definiert als Gesamtgehalt an Aldehyden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd.

In einem besonders bevorzugten Verfahren wird nach Schritt b) eine Zusammensetzung erhalten, bei der der Gesamtgehalt an Aldehyden auf 1000 ppm oder weniger reduziert ist, weiter bevorzugt auf 900 ppm oder weniger, bevorzugt auf 800 ppm oder weniger, weiter bevorzugt auf 500 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 400 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 300 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 200 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 150 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 100 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 50 ppm oder weniger, und am meisten bevorzugt auf 10 ppm oder weniger reduziert ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beziehen sich diese hier genannten Restaldehydgehalte auf eine Zusammensetzung, deren Gehalt an Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung beträgt, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%. In einem bevorzugten Verfahren ist der Gesamtgehalt an Aldehyden definiert als Gesamtgehalt an Aldehyden, die ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder weniger aufweisen. In einem weiteren bevorzugten Verfahren ist der Gesamtgehalt an Aldehyden definiert als Gesamtgehalt an Aldehyden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd. Die Bezeichnung „ppm“ bezieht sich auf den Gesamtgehalt an Aldehyden in mg auf 1 kg der Zusammensetzung.

In einem weiteren ganz besonders bevorzugten Verfahren wird nach Schritt b) eine Zusammensetzung erhalten, deren Gehalt an Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung beträgt, insbesondere bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, und bei der der Gesamtgehalt an Aldehyden auf 1000 ppm oder weniger reduziert ist, weiter bevorzugt auf 900 ppm oder weniger, bevorzugt auf 800 ppm oder weniger, weiter bevorzugt auf 500 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 400 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 300 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 200 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 150 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 100 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 50 ppm oder weniger, und am meisten bevorzugt auf 10 ppm oder weniger reduziert ist, wobei der

Gesamtgehalt an Aldehyden definiert ist als Gesamtgehalt an Aldehyden, die ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder weniger aufweisen, wobei der Gesamtgehalt an Aldehyden weiter bevorzugt definiert ist als Gesamtgehalt an Aldehyden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd. Die Bezeichnung „ppm“ bezieht sich auf den Gesamtgehalt an Aldehyden in mg auf 1 kg der Zusammensetzung.

Neben der Abtrennung von Aldehyden wurde überraschenderweise gefunden, dass auch Dioxan mit dem erfindungsgemäßen Verfahren entfernt werden können. Die folgende Beschreibung bezieht sich hinsichtlich des Dioxans primär auf 1,4-Dioxan. Es gibt jedoch auch andere Dioxanisomere, die ebenfalls in Betracht gezogen werden. Daher umfasst das Dioxan ein oder mehrere Stoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Dioxan, 1,3-Dioxan und 1,4-Dioxan, vorzugsweise 1,4-Dioxan. Daher erfolgt in einem weiteren bevorzugten Verfahren Schritt b) durch ein thermisches Trennverfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Destillationsverfahren, Rektifikationsverfahren, Stripverfahren und Entspannungsverdampfungsverfahren, wobei nach Schritt b) eine Zusammensetzung erhalten wird, bei der der Gehalt an Dioxan auf 1000 ppm oder weniger reduziert ist, weiter bevorzugt auf 900 ppm oder weniger, bevorzugt auf 800 ppm oder weniger, weiter bevorzugt auf 500 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 400 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 300 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 200 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 150 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 100 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 50 ppm oder weniger, und am meisten bevorzugt auf 10 ppm oder weniger reduziert ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beziehen sich diese hier genannten Restgehalte an Dioxan auf eine Zusammensetzung, deren Gehalt an Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung beträgt, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%. Die Bezeichnung „ppm“ bezieht sich auf die Menge an Dioxan in mg auf 1 kg der Zusammensetzung.

Neben der Abtrennung von Aldehyden kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung eines Kationenaustauschers in Schritt a) auch der Alkoxylierungskatalysator, wie NaOH oder KOH, oder Metall-Cyanid-Komplex-Katalysatoren wie sie aus US 5,158,922 oder US 2003/0119663 hervorgehen, entfernt werden. Daher wird in einem weiteren bevorzugten Verfahren in Schritt a) die Zusammensetzung mit mindestens einem Kationenaustauscher in Kontakt gebracht, wobei nach Schritt b) eine Zusammensetzung erhalten wird, bei der der Gehalt an Metallionen auf 1000 ppm oder weniger reduziert ist, weiter bevorzugt auf 900 ppm oder weniger, bevorzugt auf 800 ppm oder weniger, weiter bevorzugt auf 500 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 400 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 300 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 200 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 150 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 100 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt auf 50 ppm oder weniger, und am meisten bevorzugt auf 10 ppm oder weniger reduziert ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beziehen sich diese hier genannten Restgehalte an Metallionen auf eine Zusammensetzung, deren Gehalt an Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung beträgt, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Metallionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na(I), K(I), Zn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II), Sn(II), Pb(II), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II), Cr(II) und Cr(III). Die Bezeichnung „ppm“ bezieht sich auf die Menge an Metallionen in mg auf 1 kg der Zusammensetzung.

Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen

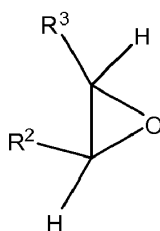
In einem weiteren besonders bevorzugten Verfahren wird die Zusammensetzung oder werden die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, aus einer Polymerisation von Alkylenoxiden oder einem Alkoxylierungsverfahren erhalten. In der vorliegenden Anmeldung bezieht sich die Angabe des Molekularge-

wichts bei „Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxeinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen“, stets auf das zahlenmittlere Molekulargewicht. Die Begriffe „zahlenmittleres Molekulargewicht“ und „Zahlenmittel des Molekulargewichts“ werden hier synonym verwendet. Weiterhin werden die Begriffe „Molekulargewicht“ und „Molmasse“ synonym verwendet.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht kann beispielsweise aus den in der Synthese eingesetzten Mengen errechnet werden. Wenn beispielsweise ein Fettalkohol mit 5 Ethylenoxid (EO) Einheiten synthetisiert werden soll, so wird bei der Synthese dieses Alkoxylats ein entsprechendes Massenverhältnis Fettalkohol zu Ethylenoxid (EO) eingewogen, wobei eine EO-Einheit 44,05 g/mol entspricht. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des ethoxylierten Fettalkohols wird durch die Addition des Molekulargewichts des Fettalkohols (z.B. 1-Octadecanol: 270,5 g/mol) und der 5 Ethylenoxeinheiten ($5 \times 44,05$ g/mol) berechnet.

Die zahlenmittleren Molekulargewichte sind bestimmbar über Kryoskopie, Ebullioskopie, Dampfdruckosmometrie (bei Molmassen bis ca. 50.000 g/mol), Osmometrie (bei Molmassen bis ca. 10.000 g/mol) oder NMR-Spektroskopie. Weiterhin kann aus der Molmassenverteilung mittels der Gelpermeations-Chromatographie (GPC) und Massenspektrometrie (MALDI-TOF) das zahlenmittlere Molekulargewicht bestimmt werden.

Weiterhin kann das Zahlenmittel des Molekulargewichts gemäß den OECD-Richtlinien (Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1) gemäß Test Nr. 118 (Determination of the Number-Average Molecular Weight and the Molecular Weight Distribution of Polymers using Gel Permeation Chromatography) bestimmt werden. Als Alkylenoxide können Verbindungen eingesetzt werden, die die folgende Formel (I) aufweisen



(I)

wobei R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest darstellen; wobei der Kohlenwasserstoffrest ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest sein kann, bevorzugt ein linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- oder Phenylrest ist. Die Reste R^2 und R^3 können auch Teil einer cyclischen Gruppe sein, R^2 und R^3 bilden dann einen zweiwertigen Rest. Die Kohlenwasserstoffreste R^2 und R^3 können ihrerseits funktionelle Gruppen wie Halogene, Hydroxylgruppen und Glycidyl- oder glycidyläthertragende Gruppen tragen. Zu solchen Alkylenoxiden gehören Epichlorhydrin, 2,3-Epoxy-1-propanol ebenso wie polyfunktionelle Epoxidverbindungen wie 1,2-Ethyl-, 1,4-Butyl- und 1,6-Hexyldiglycidylether. Vorzugsweise ist zumindest einer der beiden Reste R^2 oder R^3 ein Wasserstoff. Besonders bevorzugt werden als Alkylenoxide solche eingesetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid, 1,2-Dodecenoxid, Cyclohexenoxid, Vinylcyclohexenoxid und Styroloxid.

Als Alkylenoxide können auch Glycidylverbindungen, wie Glycidylether oder Glycidylester, deren mindestens eine Glycidyl- oder glycidyläthertragende Gruppe über eine an der Ether- oder Esterfunktion an einen linearen oder verzweigten Alkylrest von 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen oder cycloaliphatischen Rest gebunden ist, eingesetzt werden. Zu dieser Klasse von Verbindungen gehören zum Beispiel Allyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, C_{12}/C_{14} -Fettalkohol-, Phenyl-, p-tert.-Butylphenyl- und o-Kresylglycidylether. Bevorzugt eingesetzte Glycidylester sind zum Beispiel Glycidylmethacrylat, Glycidylacrylat und Neodecansäureglycidylester.

In einem weiteren besonders bevorzugten Verfahren weisen die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekular-

gewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens eine (Poly)alkylenoxid-Gruppe auf mit mindestens 1, vorzugsweise mit mindestens 2, bevorzugt mit mindestens 3, weiter bevorzugt mit mindestens 4 und noch weiter bevorzugt mit mindestens 5 Alkylenoxideinheiten, noch weiter bevorzugt mit mindestens 6, noch weiter bevorzugt mit mindestens 8, noch weiter bevorzugt mit mindestens 10, noch weiter bevorzugt mit mindestens 12, noch weiter bevorzugt mit mindestens 15, noch weiter bevorzugt mit mindestens 50 und am meisten bevorzugt mit mindestens 100 Alkylenoxideinheiten. Die obere Grenze der Alkylenoxideinheiten ist nicht besonders begrenzt. In bevorzugten Ausführungsformen beträgt die Anzahl der Alkylenoxideinheiten 500 oder weniger, weiter bevorzugt 200 oder weniger und noch weiter bevorzugt 150 oder weniger. Dabei sind die Alkylenoxideinheiten bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, besonders bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

In einem weiteren besonders bevorzugten Verfahren weisen die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens eine (Poly)alkylenoxid-Gruppe der Formel $-(C_2H_4-O)_l-(C_3H_6-O)_m-(C_4H_8-O)_n-$ oder $-(C_2H_4-O)_l-(C_3H_6-O)_m-(C_4H_8-O)_n-H$ auf, wobei l, m und n jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 oder mehr ist, und wobei die Summe von l, m und n eine Zahl von 1 oder mehr, vorzugsweise die Summe von l, m und n eine Zahl von 2 oder mehr, bevorzugt die Summe von l, m und n eine Zahl von 3 oder mehr, weiter bevorzugt von 4 oder mehr, noch weiter bevorzugt von 5 oder mehr, noch weiter bevorzugt von 6 oder mehr, noch weiter bevorzugt von 8 oder mehr, noch weiter bevorzugt von 10 oder mehr, noch weiter bevorzugt von 12 oder mehr, besonders bevorzugt von 15 oder mehr, insbesondere bevorzugt von 50 oder mehr, und ganz besonders bevorzugt von 100 oder mehr ist. Die obere Grenze der Alkylenoxideinheiten ist nicht besonders begrenzt. In weiteren Ausführungsformen ist bevorzugt, dass die Summe von l, m und n eine Zahl von 1 bis 500, weiter bevorzugt die Summe von l, m und n eine Zahl von 1 bis 200 und noch weiter bevorzugt die Summe von l, m und n eine Zahl von 1 bis 150 ist. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Summe von l, m und n eine Zahl von 2 bis 500, vorzugsweise ist die Summe von l, m und n eine

Zahl von 2 bis 200 und besonders bevorzugt ist die Summe von l, m und n eine Zahl von 2 bis 150.

In einem weiteren besonders bevorzugten Verfahren weisen die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens eine Polyoxyalkylen-Gruppe der Formel $-(C_xH_{2x}-O)_y-$ oder $-(C_xH_{2x}-O)_y-H$ auf, wobei x eine Zahl 2, 3 oder 4 ist, und y eine Zahl von 1 oder mehr ist, vorzugsweise y eine Zahl von 2 oder mehr, 3 oder mehr, 4 oder mehr, 5 oder mehr, 6 oder mehr, 8 oder mehr, 10 oder mehr, 12 oder mehr, 15 oder mehr, 50 oder mehr, 100 oder mehr ist. Die obere Grenze der Alkylenoxideinheiten ist nicht besonders begrenzt. In weiteren Ausführungsformen ist bevorzugt, dass y eine Zahl von 1 bis 500, weiter bevorzugt y eine Zahl von 1 bis 200 und noch weiter bevorzugt y eine Zahl von 1 bis 150 ist. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist y eine Zahl von 2 bis 500, vorzugsweise ist y eine Zahl von 2 bis 200 und besonders bevorzugt ist y eine Zahl von 2 bis 150.

In bevorzugten Ausführungsformen beträgt das Molekulargewicht der Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur aufweisen, 250 g/mol oder mehr, bevorzugt 300 g/mol oder mehr, weiter bevorzugt 400 g/mol oder mehr, noch weiter bevorzugt 500 g/mol oder mehr, insbesondere bevorzugt 1.000 g/mol oder mehr und besonders bevorzugt 2.000 g/mol oder mehr. Die obere Grenze des Molekulargewichts der Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur aufweisen, ist nicht besonders begrenzt. In bevorzugten Ausführungsformen beträgt das Molekulargewicht der Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur aufweisen, 100.000 g/mol oder weniger, bevorzugt 50.000 g/mol oder weniger, weiter bevorzugt 25.000 g/mol oder weniger, noch weiter bevorzugt 20.000 g/mol oder weniger, insbesondere bevorzugt 15.000 oder weniger und besonders bevorzugt 12.000 g/mol oder weniger.

In einem weiteren besonders bevorzugten Verfahren sind die Alkylenoxideinheiten, der Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens stellen die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, (Poly)-Alkylenoxidaddukte dar mit mindestens einem weiteren Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäureresten, Carbonsäureesterresten, Carbonsäureamidresten, Phenolresten und Alkoholresten. Dabei sind die Alkylenoxideinheiten bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, besonders bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

(Poly)-Alkylenoxidaddukte im Sinne dieser Beschreibung sind Umsetzungsprodukte von alkoxylierbaren Ausgangsmaterialien wie Carbonsäuren wie Ethylhexansäure, Benzoesäure oder Fettsäuren wie Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Kokosfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Rizinolsäure oder mit mehreren Carboxylgruppen wie Citronensäure, Agaricinsäure und Propan-1,2,3-tricarbonsäure, Trimellitsäure, Trimesinsäure, Pyromellitsäure und Mellitsäure und deren Mischungen, Carbonsäureestern wie Triglyceriden wie Rizinusöl, Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Kokosfett oder Diglyceriden wie Glyceroldioleat oder Monoglyceriden wie Glycerolmonooleat oder Sorbitanestern wie Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonooleate, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonostearat, Sorbitanesquisostearat oder Polyglycerolfettsäureestern wie Polyglycerincocoat, Polyglycerinriciolat, Polyglycerinoleat oder Fettsäureestern wie Methyloleat, Carbonsäureamiden wie Fettsäureamiden wie Kokosfettsäureamid, Kokosfettsäuremonoethanolamid, Koksfettsäurediethanolamid, Ölsäureamid, Phenole wie Alkylphenole, Tristyrylphenol, einwertige Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Ethylhexanol, Methoxyethanol, Methyl diglykol oder Fettalkohole wie Laurylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol oder Oxoalkohole wie Isotridecylalkohol, linearem oder verzweigtem Oxoalkohol-C₁₂-C₁₅, oder cyclische Alkohole wie Cyclohexanol oder Guerbetalkohole wie Butyloctanol, Hexyldecanol und Octyldecanol oder mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Diethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Alkylglycoside, Sorbitol, Mannitol, Sorbitan, Isosorbit, Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol und deren Mischungen. Dabei weisen die (Poly)-Alkylenoxidaddukte mindestens eine Alkylenoxideinheit auf, d.h. sie weisen 1-500, vorzugsweise 1-200, weiter bevorzugt 1-150

Alkylenoxid-Einheiten auf. Dabei sind die Alkylenoxideinheiten bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, besonders bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die beschriebenen (Poly)-Alkylenoxidaddukte können aus gleichen oder aus verschiedenen Alkylenoxiden, beispielsweise aus blockartig oder statistisch angeordnetem Ethylenoxid und Propylenoxid aufgebaut sein, so dass die vorliegende Anmeldung auch derartige "Misch"alkylenoxidaddukte umfasst.

In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens sind die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyglykolen, Polyalkylenglykolen, Blockcopolymeren, Carbonsäurealkoxylaten, Carbonsäurepolyglykolestern, alkoxylierten Carbonsäureestern, alkoxylierten Carbonsäureamiden, alkoxylierten Phenolen und Alkoholalkoxylaten. Dabei sind die Alkylenoxideinheiten bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, besonders bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, leiten sich vorzugsweise aus der Gruppe der C₂-C₄-Alkylenoxide ab, bevorzugt C₂-C₃-Alkylenoxide. Besonders bevorzugt leiten sich die Alkylenoxideinheiten von Ethylenoxid oder Propylenoxid oder einem Gemisch davon ab. In einer besonderen Ausführungsform sind die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, Polyglykole mit der Formel $H-[O-C_2H_4]_p-[O-C_3H_6]_q-[O-C_4H_8]_r-OH$, wobei p, q und r jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 oder mehr ist, und die Summe von p, q und r eine Zahl von 5 oder mehr ist, vorzugsweise die Summe von p, q und r eine Zahl von 6 oder mehr, bevorzugt von 8 oder mehr, weiter bevorzugt von 10 oder mehr, noch weiter bevorzugt von 12 oder mehr, besonders bevorzugt von 15 oder mehr, insbesondere bevorzugt 50 oder mehr und ganz besonders bevorzugt von 100 oder mehr ist. Die obere Grenze der Alkylenoxideinheiten ist nicht besonders begrenzt. In weiteren Ausführungsformen ist bevorzugt, dass die Summe von p, q und r eine Zahl

von 5 bis 500, weiter bevorzugt die Summe von p, q und r eine Zahl von 5 bis 200 und noch weiter bevorzugt die Summe von p, q und r eine Zahl von 5 bis 150 ist. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Summe von p, q und r eine Zahl von 10 bis 500, vorzugsweise ist die Summe von p, q und r eine Zahl von 10 bis 200 und besonders bevorzugt ist die Summe von p, q und r eine Zahl von 10 bis 150.

In einer besonderen Ausführungsform sind die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxeinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, nichtionogene Tenside. Beispielhafte nichtionogene Tenside sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäurealkoxylaten, Carbonsäurepolyglykolestern, alkoxylierten Carbonsäureestern, alkoxylierten Carbonsäureamiden, alkoxylierten Phenole, Blockcopolymeren auf Basis von Poly(alkylenoxiden) und Alkoholalkoxylaten. Es versteht sich, dass die oben genannten nichtionogenen Tensidklassen weitere funktionelle Gruppen oder Heteroatome in ihrer Struktur aufweisen können.

Beispielhafte Carbonsäurealkoxylate und Carbonsäurepolyglykolester sind auf Basis von 2-Ethylhexansäure, Benzoesäure oder Fettsäurealkoxylate bzw. Fettsäurepolyglykolester auf Basis von Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Kokosfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Rizinsäure, und deren Mischungen. Carbonsäurealkoxylate und Carbonsäurepolyglykolester, die mehrere Estergruppen in ihrer Struktur aufweisen können, sind beispielsweise Alkoxylate oder Polyglykolester auf Basis von Citronensäure, Agaricinsäure und Propan-1,2,3-tricarbonsäure, Trimellitsäure, Trimesinsäure, Pyromellitsäure und Mellitsäure und deren Mischungen.

Beispielhafte alkoxylierte Carbonsäureester sind Alkoxylate auf Basis von Triglyceriden wie Rizinusöl, Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Kokosfett oder Diglyceriden wie Glyceroldioleat oder Monoglyceriden wie Glycerolmonooleat oder Sorbitanestern wie Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonooleate, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonostearat, Sorbitansesquiisostearat oder Polyglycerolfettsäureestern wie Polyglycerincocoat, Polyglycerinriciolat, Polyglycerinoleat oder Fettsäureestern wie Methyloleat und deren Mischungen. In der Regel weisen die als Ausgangsverbindung eingesetzten

Carbonsäureester zumindest eine Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppe auf oder werden vor der Alkoxylierung teilverseift. Weiterhin ist eine Umsetzung der Carbonsäureestern zu den entsprechenden Alkoxylaten mittels eines Insertionsalkoxylierungsverfahrens möglich.

Beispielhafte alkoxylierte Carbonsäureamide sind Alkoxylate auf Basis von Fettsäureamiden wie Kokosfettsäureamid, Kokosfettsäuremonoethanolamid, Kokosfettsäurediethanolamid, Ölsäureamid und deren Mischungen.

Beispielhafte alkoxylierte Phenole sind Alkoxylate auf Basis Alkylphenolderivaten wie n-Propylphenole, Isopropylphenole, Butylphenole, Amylphenole, Hexylphenole, Heptylphenole, Octylphenole, Nonylphenole, Dodecylphenole, Methylphenole (Kresole), Dimethylphenole (Xylenole) und Ethylphenole oder Tristyrylphenol und deren Mischungen.

Beispielhafte Blockcopolymere auf Basis von Poly(alkylenoxiden) sind Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere.

Beispielhafte Alkoholalkoxylate sind alkoxylierte einwertige Alkohole auf Basis von Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Ethylhexanol, Methoxyethanol, Methyldiglykol oder Fettalkoholalkoxylate auf Basis von Laurylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol oder Oxoalkoholalkoxylate auf Basis von Isotridecylalkohol, linearem oder verzweigtem Oxoalkohol-C₁₂-C₁₅, oder alkoxylierte cyclische Alkohole wie Cyclohexanol oder Guerbetalkoholalkoxylate auf Basis von Butyloctanol, Hexyldecanol und Octyldecanol oder alkoxylierte mehrwertige Alkohole, Polyole, auf Basis von Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Diethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Alkylglycoside, Sorbitol, Mannitol, Sorbitan, Isosorbit Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol und deren Mischungen.

Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin eine Zusammensetzung bereit enthaltend mindestens eine Verbindung, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweist, wobei der Gesamtgehalt an Aldehyden 1000 ppm oder weniger beträgt. In einer bevorzug-

ten Ausführungsform ist der Gesamtgehalt an Aldehyden definiert als Gesamtgehalt an Aldehyden, die ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder weniger aufweisen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Gesamtgehalt an Aldehyden definiert als Gesamtgehalt an Aldehyden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd. Die Bezeichnung „ppm“ bezieht sich auf den Gesamtgehalt an Aldehyden in mg auf 1 kg der Zusammensetzung.

Wie oben erläutert, wurde überraschenderweise gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Behandlung von Zusammensetzungen enthaltend Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, Produkte, d.h. entsprechende Zusammensetzungen, mit einem Aldehydgehalt erhalten werden, der um mindestens 10 % des Ausgangswertes reduziert ist.

Bevorzugte Ausführungsformen bzw. bevorzugte Merkmale der Zusammensetzungen enthaltend Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, sowie die Verbindungen selbst, sind wie bereits oben hinsichtlich des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung beträgt der Gehalt an Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, noch weiter bevorzugt mindestens 90,0 Gew.-%, noch weiter bevorzugt mindestens 95,0 Gew.-%, noch weiter bevorzugt mindestens 98,0 Gew.-%, noch weiter bevorzugt mindestens 99,0 Gew.-%, und am meisten bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung beträgt der Wassergehalt in der Zusammensetzung vorzugsweise 90 Gew.-% oder weniger

bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, weiter bevorzugt 70 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 50 Gew.-% oder weniger, weiter bevorzugt 40 Gew.-% oder weniger, weiter bevorzugt 30 Gew.-% oder weniger, weiter bevorzugt 20 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 10,0 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 5,0 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 2,0 Gew.-% oder weniger, noch weiter bevorzugt 1,0 Gew.-% oder weniger, und am meisten bevorzugt 0,5 Gew.-% oder weniger.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung beträgt der Gesamtgehalt an Aldehyden 900 ppm oder weniger, bevorzugt 800 ppm oder weniger, weiter bevorzugt 500 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 400 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 300 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 200 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 150 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 100 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 50 ppm oder weniger, und am meisten bevorzugt 10 ppm oder weniger. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beziehen sich diese hier genannten Restaldehydgehalte auf eine Zusammensetzung, deren Gehalt an Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung beträgt, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%. Wie bereits oben erwähnt ist in einer bevorzugten Ausführungsform der Gesamtgehalt an Aldehyden definiert als Gesamtgehalt an Aldehyden, die ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder weniger aufweisen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Gesamtgehalt an Aldehyden definiert als Gesamtgehalt an Aldehyden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung beträgt der Gehalt an Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, insbesondere bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, wobei der Gesamtgehalt an Aldehyden 1000 ppm oder weniger, vorzugsweise 900 ppm oder weniger, bevorzugt 800

ppm oder weniger, weiter bevorzugt 500 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 400 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 300 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 200 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 150 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 100 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 50 ppm oder weniger, und am meisten bevorzugt 10 ppm oder weniger beträgt, wobei der Gesamtgehalt an Aldehyden definiert ist als Gesamtgehalt an Aldehyden, die ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder weniger aufweisen, wobei der Gesamtgehalt an Aldehyden weiter bevorzugt definiert ist als Gesamtgehalt an Aldehyden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd. Die Bezeichnung „ppm“ bezieht sich auf den Gesamtgehalt an Aldehyden in mg auf 1 kg der Zusammensetzung.

Wie oben erwähnt können neben Aldehyden auch Dioxan entfernt werden. Daher beträgt in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung der Gehalt an Dioxan 1000 ppm oder weniger, weiter bevorzugt 900 ppm oder weniger, bevorzugt 800 ppm oder weniger, weiter bevorzugt 500 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 400 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 300 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 200 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 150 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 100 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 50 ppm oder weniger, und am meisten bevorzugt 10 ppm oder weniger reduziert ist. Das Dioxan ist dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Dioxan, 1,3-Dioxan und 1,4-Dioxan, besonders bevorzugt 1,4-Dioxan. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beziehen sich diese hier genannten Restgehalte an Dioxan auf eine Zusammensetzung, deren Gehalt an Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxeinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung beträgt, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%. Die Bezeichnung „ppm“ bezieht sich auf die Menge an Dioxan in mg auf 1 kg der Zusammensetzung.

Neben der Abtrennung von Aldehyden kann auch der Alkoxylierungskatalysator, wie NaOH oder KOH, unter Verwendung eines Kationenaustauschers nach Schritt a) des Verfahrens, entfernt werden. Daher beträgt in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform

rungsform der Zusammensetzung der Gehalt an Metallionen 1000 ppm oder weniger, weiter bevorzugt 900 ppm oder weniger, bevorzugt 800 ppm oder weniger, weiter bevorzugt 500 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 400 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 300 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 200 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 150 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 100 ppm oder weniger, noch weiter bevorzugt 50 ppm oder weniger, und am meisten bevorzugt 10 ppm oder weniger. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beziehen sich diese hier genannten Restgehalte an Metallionen auf eine Zusammensetzung, deren Gehalt an Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung beträgt, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Metallionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na(I), K(I), Zn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II), Sn(II), Pb(II), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II), Cr(II) und Cr(III). Die Bezeichnung „ppm“ bezieht sich auf die Menge an Metallionen in mg auf 1 kg der Zusammensetzung.

Die folgende Tabelle A listet weitere bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf, wobei die Zusammensetzung, die mindestens eine Verbindung umfasst, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweist, hinsichtlich der Kombination der erzielten bzw. erzielbaren Gehalte an Aldehyd und Dioxan bzw. an Aldehyd, Dioxan und Metallionen definiert wird. Die Zahlenwerte sind in ppm angegeben und bedeuten den genannten Zahlenwert in ppm oder weniger. In bevorzugter Weise beträgt der Gehalt an Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-%. Die folgende Tabelle A listet entsprechend auch bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens auf hinsichtlich der nach Schritt b) erhaltenen Zusammensetzung mit verringerten Gehalten an unerwünschten Verunreinigungen (Aldehyd und Dioxan; Aldehyd, Dioxan und Metallionen) wie in der Tabelle angegeben.

Tabelle A: Bevorzugte Ausführungsformen des Verfahrens und der Zusammensetzung hinsichtlich der Verunreinigungen Aldehyde, Dioxan und Metallionen:

bevorzugte Ausführungsform	Gesamtgehalt an Aldehyden [X ppm oder weniger]	Gehalt an Dioxan [X ppm oder weniger]	Gehalt an Metallionen [X ppm oder weniger]
1	1000	1000	-
2	900	900	
3	800	800	
4	500	500	
5	400	400	
6	300	300	
7	200	200	
8	150	150	
9	100	100	
10	50	50	
11	10	10	
12	1000	1000	1000
13	900	900	900
14	800	800	800
15	500	500	500
16	400	400	400
17	300	300	300
18	200	200	200
19	150	150	150
20	100	100	100
21	50	50	50
22	10	10	10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung weisen die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens eine (Poly)alkylenoxid-Gruppe auf mit mindestens 1, vorzugsweise mit mindestens 2, bevorzugt mit mindestens 3, weiter bevorzugt mit mindestens 4 und noch weiter

bevorzugt mit mindestens 5 Alkylenoxideinheiten, noch weiter bevorzugt mit mindestens 6, noch weiter bevorzugt mit mindestens 8, noch weiter bevorzugt mit mindestens 10, noch weiter bevorzugt mit mindestens 12, noch weiter bevorzugt mit mindestens 15, noch weiter bevorzugt mit mindestens 50 und am meisten bevorzugt mit mindestens 100 Alkylenoxideinheiten. Die obere Grenze der Alkylenoxideinheiten ist nicht besonders begrenzt. In bevorzugten Ausführungsformen beträgt die Anzahl der Alkylenoxideinheiten 500 oder weniger, weiter bevorzugt 200 oder weniger und noch weiter bevorzugt 150 oder weniger. Dabei sind die Alkylenoxideinheiten bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, besonders bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung weisen die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens eine (Poly)alkylenoxid-Gruppe der Formel $-(C_2H_4-O)_l-(C_3H_6-O)_m-(C_4H_8-O)_n-$ oder $-(C_2H_4-O)_l-(C_3H_6-O)_m-(C_4H_8-O)_n-H$ auf, wobei l, m und n jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 oder mehr ist, und wobei die Summe von l, m und n eine Zahl von 1 oder mehr, vorzugsweise die Summe von l, m und n eine Zahl von 2 oder mehr, bevorzugt die Summe von l, m und n eine Zahl von 3 oder mehr, weiter bevorzugt von 4 oder mehr, noch weiter bevorzugt von 5 oder mehr, noch weiter bevorzugt von 6 oder mehr, noch weiter bevorzugt von 8 oder mehr, noch weiter bevorzugt von 10 oder mehr, noch weiter bevorzugt von 12 oder mehr, besonders bevorzugt von 15 oder mehr, insbesondere bevorzugt von 50 oder mehr, und ganz besonders bevorzugt von 100 oder mehr ist. Die obere Grenze der Alkylenoxideinheiten ist nicht besonders begrenzt. In weiteren Ausführungsformen ist bevorzugt, dass die Summe von l, m und n eine Zahl von 1 bis 500, weiter bevorzugt die Summe von l, m und n eine Zahl von 1 bis 200 und noch weiter bevorzugt die Summe von l, m und n eine Zahl von 1 bis 150 ist. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Summe von l, m und n eine Zahl von 2 bis 500, vorzugsweise ist die Summe von l, m und n eine Zahl von 2 bis 200 und besonders bevorzugt ist die Summe von l, m und n eine Zahl von 2 bis 150.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung weisen die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens eine (Poly)alkylenoxid-Gruppe der Formel $-(C_xH_{2x}-O)_y-$ oder $-(C_xH_{2x}-O)_y-H$ auf, wobei x eine Zahl 2, 3 oder 4 ist, und y eine Zahl von 1 oder mehr ist, vorzugsweise y eine Zahl von 2 oder mehr, 3 oder mehr, 4 oder mehr, 5 oder mehr, 6 oder mehr, 8 oder mehr, 10 oder mehr, 12 oder mehr, 15 oder mehr, 50 oder mehr, 100 oder mehr ist. Die obere Grenze der Alkylenoxideinheiten ist nicht besonders begrenzt. In weiteren Ausführungsformen ist bevorzugt, dass y eine Zahl von 1 bis 500, weiter bevorzugt y eine Zahl von 1 bis 200 und noch weiter bevorzugt y eine Zahl von 1 bis 150 ist. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist y eine Zahl von 2 bis 500, vorzugsweise ist y eine Zahl von 2 bis 200 und besonders bevorzugt ist y eine Zahl von 2 bis 150.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung beträgt das Molekulargewicht der Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur aufweisen, 250 g/mol oder mehr, bevorzugt 300 g/mol oder mehr, weiter bevorzugt 400 g/mol oder mehr, noch weiter bevorzugt 500 g/mol oder mehr, insbesondere bevorzugt 1.000 g/mol oder mehr und besonders bevorzugt 2.000 g/mol oder mehr. Die obere Grenze des Molekulargewichts der Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur aufweisen, ist nicht besonders begrenzt. In bevorzugten Ausführungsformen beträgt das Molekulargewicht der Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur aufweisen, 100.000 g/mol oder weniger, bevorzugt 50.000 g/mol oder weniger, weiter bevorzugt 25.000 g/mol oder weniger, noch weiter bevorzugt 20.000 g/mol oder weniger, insbesondere bevorzugt 15.000 oder weniger und besonders bevorzugt 12.000 g/mol oder weniger.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung sind die Alkylenoxideinheiten, der Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung stellen die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, (Poly)-Alkylenoxidaddukte dar mit mindestens einem weiteren Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäureresten, Carbonsäureesterresten, Carbonsäureamidresten, Phenolresten und Alkoholresten. Dabei sind die Alkylenoxideinheiten bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, besonders bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung sind die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyglykolen, Polyalkylenglykolen, Blockcopolymeren, Carbonsäurealkoxylaten, Carbonsäurepolyglykolestern, alkoxylierten Carbonsäureestern, alkoxylierten Carbonsäureamiden, alkoxylierten Phenolen und Alkoholalkoxylaten. Dabei sind die Alkylenoxideinheiten bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, besonders bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Zusammensetzung sind die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, Polyglykole mit der Formel $H-[O-C_2H_4]_p-[O-C_3H_6]_q-[O-C_4H_8]_r-OH$, wobei p, q und r jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 oder mehr ist, und die Summe von p, q und r eine Zahl von 5 oder mehr ist, vorzugsweise die Summe von p, q und r eine Zahl von 6 oder mehr, bevorzugt von 8 oder mehr, weiter bevorzugt von 10 oder mehr, noch weiter bevorzugt von 12 oder mehr, besonders bevorzugt von 15 oder mehr, insbesondere bevorzugt 50 oder mehr und ganz besonders bevorzugt von 100 oder mehr ist. Die obere Grenze der Alkylenoxideinheiten ist nicht besonders begrenzt. In weiteren Ausführungsformen ist bevorzugt, dass die Summe von p, q und r eine Zahl von 5 bis 500, weiter bevorzugt die Summe von p, q und r eine Zahl von 5 bis 200 und noch weiter bevorzugt die Summe von p, q und r eine Zahl von 5 bis 150 ist. In einer

weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Summe von p, q und r eine Zahl von 10 bis 500, vorzugsweise ist die Summe von p, q und r eine Zahl von 10 bis 200 und besonders bevorzugt ist die Summe von p, q und r eine Zahl von 10 bis 150.

Beschreibung der Figuren

Figur 1 zeigt eine schematische Anordnung für ein kontinuierliches Verfahren zur Reduzierung von Aldehyden mit zwei beheizbaren Doppelmantel-Säulen.

Figur 2 zeigt eine schematische Anordnung für ein kontinuierliches Verfahren zur Reduzierung von Aldehyden mit einer beheizbaren Doppelmantel-Säule und einer Evaporationseinheit.

Figur 1 zeigt eine schematische Anordnung für ein kontinuierliches Verfahren zur Reduzierung von Aldehyden unter Verwendung von zwei beheizbaren Doppelmantel-Edelstahlsäulen. Der aufzureinigende Produktstrom (**A**) wird durch die zwei nacheinander geschalteten Säulen (**1**, **2**) geleitet, wobei die erste Säule (**1**) einen sauren SO_3H -Ionenaustauscher und die nachgeschaltete Säule (**2**) einen basischen NH_2 -Ionenaustauscher beinhaltet. Die beiden Säulen (**1**, **2**) können z.B. mit einer Temperatur von 100 °C betrieben werden. Der erhaltene aufgereinigte Produktstrom (**B**) enthält verringerte Gehalte an Aldehyden.

Figur 2 zeigt eine schematische Anordnung für ein kontinuierliches Verfahren, bei dem der aufzureinigende Produktstrom (**A**) durch eine beheizbare Doppelmantel-Säule (**1**) geleitet wird, die einen sauren SO_3H -Ionenaustauscher beinhaltet. Am Ausgang der Säule (**1**) ist eine Evaporationseinheit installiert, die es ermöglicht, aus dem austretenden Produktstrom die freigesetzten Aldehyde über die Gasphase mittels eines Vakuums zu entfernen (**C**). Die Säule (**1**) kann z.B. mit einer Temperatur von 100 °C betrieben werden. Der erhaltene aufgereinigte Produktstrom (**B**) enthält verringerte Gehalte an Aldehyden.

Folgende Beispiele veranschaulichen die Merkmale und Vorteile der Erfindung anhand verschiedenen Ausführungsformen.

Beispiele

Im Rahmen der Erfindung wurden Untersuchungen zur Reduzierung des Aldehydgehalts an Polyglykolverbindungen und an verschiedenen Alkoxyaten vorgenommen, die für Versuchszwecke unter hohen Alkoxylierungstemperaturen hergestellt wurden. Für die Versuche wurde als Kationenaustauscher ein Sulfonsäure-funktioneller Ionenaustauscher „Lewatit SP 112 H“ von Lanxess eingesetzt, der in den Beispielen als „SO₃H-Ionenaustauscher“ bezeichnet wird. Als basischer Ionenaustauscher, nachfolgend als „NH₂-Ionenaustauscher“ genannt, wurde das Produkt „Lewatit VP OC 1065“ von Lanxess verwendet. Die in den chemischen Zusammensetzungen enthaltenen Aldehyde wurden nach Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung über HPLC von anderen Substanzen getrennt und mittels UV-Detektion gemessen und quantifiziert (in Anlehnung an B. Reindl, H.-J. Stan, J. Agric. Food Chem., 30 (1982) 849-854 und J.R. Dahlgran, M.N. Jameson, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 71/3 (1988) 560-563). Die Bezeichnung „ppm“ bezieht sich in den nachfolgenden Beispielen auf die Menge des gemessenen Stoffes bzw. der gemessenen Ionen in mg auf 1 kg der Zusammensetzung.

Beispiel 1: Behandlung von alkoxyliertem Rapsöl (18EO/6PO) mit SO₃H- bzw. mit NH₂-Ionenaustauscher

Um den Einfluss des Ionenaustauschers auf die Reduzierung der Aldehyde zu studieren, wurden 100 g alkoxyliertes Rapsöl mit 18EO (entspricht 18 Ethylenoxid-einheiten) und 6PO (entspricht 6 Propylenoxideinheiten) in einem 150 mL Becherglas bei 100 °C über 30 min gerührt. Der Versuch wurde ohne bzw. mit 10 Gew.-% des sauren SO₃H- bzw. basischen NH₂-Ionenaustauschers durchgeführt. Im Falle der Anwesenheit eines Ionenaustauschers wurde dieser nach der Behandlung abgetrennt und vom verbleibenden Produkt der Acetaldehyd- und Propionaldehydgehalt bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 zusammengefasst. Das alkoxylierte Rapsöl mit 18EO und 6PO wies vor der Behandlung einen Acetaldehydgehalt von 6840 ppm und einem Propionaldehydgehalt von 805 ppm auf. Aus diesem Versuch ist ersichtlich, dass eine signifikante Aldehydreduzierung durch den

sauren SO_3H -Ionenaustauscher ermöglicht wird. Der basische NH_2 -Ionenaustauscher allein brachte keine wesentliche Aldehydreduktion.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) des eingesetzten alkoxylierten Rapsöls wurde wie folgt berechnet: $299,3 \text{ g/mol (Rapsöl)} + 18 \cdot 44,05 \text{ g/mol (Ethylenoxid)} + 6 \cdot 58,08 \text{ g/mol (Propylenoxid)} = 1.440,6 \text{ g/mol}$. Das Molekulargewicht des Rapsöls wurde aus der Verseifungszahl mit $187,5 \text{ mg KOH/g}$ gemäß der DIN EN ISO 3681, DGF C-V3 abgeleitet.

Tabelle 1: Einfluss des Ionenaustauschers auf den Aldehydgehalt bei einem alkoxylierten Rapsöl mit 18EO und 6PO (Ausgangswert Acetaldehyd: 6840 ppm, Propionaldehyd: 805 ppm).

	Verweilzeit [min]	Temperatur [°C]	Acetaldehyd [ppm]	Propionaldehyd [ppm]
Ausgangswert			6840	805
ohne Ionenaustauscher	30	100	6700	829
10 % NH_2 - Ionenaustauscher	30	100	6430	858
10 % SO_3H - Ionenaustauscher	30	100	864	152

Beispiel 2a: Behandlung von alkoxyliertem Rapsöl (18EO/6PO) mit SO_3H - und mit NH_2 -Ionenaustauscher

Um den Einfluss der Kombination eines sauren mit einem anschließend eingesetzten basischen Ionenaustauscher auf die Reduzierung der Aldehyde zu untersuchen, wurden 100 g Produkt alkoxyliertes Rapsöl mit 18EO und 6PO in einem 150 mL Becherglas bei 60°C , 80°C bzw. 100°C über 15 bzw. 30 min mit 5 bzw. 10 Gew.-% des sauren SO_3H -Ionenaustauschers gerührt (Verfahrensstufe A). Nach der Behandlung wurde der Ionenaustauscher vom Produkt abgetrennt und eine Probe gezogen, um den Aldehydgehalt zu bestimmen. In der zweiten Verfahrensstufe B wurden dem

Produkt 5 bzw. 10 Gew.-% des basischen NH_2 -Ionenaustauschers zugesetzt und bei verschiedenen Temperaturen über 15 bzw. 30 min gerührt. Der Ionenaustauscher wurde anschließend entfernt und der Aldehydgehalt bestimmt. Das alkoxylierte Rapsöl mit 18EO und 6PO wies vor der Behandlung einen Acetaldehydgehalt von 7050 ppm, einen Propionaldehydgehalt von 990 ppm auf. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 2a zusammengefasst. Aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, dass durch eine kombinierte Behandlung zunächst mit einem sauren und anschließend mit einem basischen NH_2 -Ionenaustauscher eine signifikante Aldehydreduzierung ermöglicht wird, wobei ein höherer Anteil an Ionenaustauscher und eine höhere Temperatur hier von 100 °C die Reduzierung begünstigen.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) des eingesetzten alkoxylierten Rapsöls wurde wie folgt berechnet: $299,3 \text{ g/mol (Rapsöl)} + 18 * 44,05 \text{ g/mol (Ethylenoxid)} + 6 * 58,08 \text{ g/mol (Propylenoxid)} = 1.440,6 \text{ g/mol}$. Das Molekulargewicht des Rapsöls wurde aus der Verseifungszahl mit 187,5 mg KOH/g gemäß der DIN EN ISO 3681, DGF C-V3 abgeleitet.

Tabelle 2a: Einfluss einer Kombination von Ionenaustauschern auf den Aldehydgehalt bei einem alkoxylierten Rapsöl + 18EO + 6PO.

				Acetaldehyd [ppm]	Propion- aldehyd [ppm]
Ausgangswert				7050	990
Verfahrens- stufe A	Anteil SO ₃ H- Ionenaus- taucher [%]	Verweilzeit [min]	Temperatur [°C]		
A1)	10	30	100	458	248
A2)	5	15	80	5280	742
A3)	5	15	60	6000	877
Verfahrens- stufe B	Anteil NH ₂ - Ionenaus- taucher [%]	Verweilzeit [min]	Temperatur [°C]	Acetaldehyd [ppm]	Propion- aldehyd [ppm]
A1 → B1)	10	30	100	nicht nach- weisbar	nicht nach- weisbar
A2 → B2)	5	15	80	4020	607
A3 → B3)	5	15	60	4980	678

Beispiel 2b: Behandlung von alkoxyliertem Sorbitanmonolaurat (20 EO) mit SO₃H- und mit NH₂-Ionenaustauscher

Die Versuchsdurchführung entspricht Beispiel 2a), wobei anstatt des alkoxylierten Rapsöls mit 18EO und 6PO ein Sorbitanmonolaurat mit 20 EO untersucht wurde. Das Sorbitanmonolaurat mit 20 EO wies vor der Behandlung einen Acetaldehydgehalt von 1070 ppm auf. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 2b zusammengefasst. Aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, dass durch eine kombinierte Behandlung mit einem sauren und anschließend mit einem basischen Ionenaustauscher eine signifikante Aldehydreduzierung ermöglicht wird.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) des eingesetzten alkoxylierten Sorbitanmonolaurats wurde wie folgt berechnet: $541,5 \text{ g/mol (Sorbitanmonolaurat)} + 20 \cdot 44,05 \text{ g/mol (Ethylenoxid)} = 1.422,5 \text{ g/mol}$.

Tabelle 2b: Einfluss einer Kombination von Ionenaustauschern auf den Aldehydgehalt bei einem ethoxylierten Sorbitanmonolaurat + 20EO.

				Acetaldehyd [ppm]
Ausgangswert				1070
Verfahrensstufe A	Anteil SO ₃ H- Ionenaustauscher [%]	Verweilzeit [min]	Temperatur [°C]	
A1)	10	30	100	159
A2)	10	15	100	408
A3)	5	30	100	230
Verfahrensstufe B	Anteil NH ₂ - Ionenaustauscher [%]	Verweilzeit [min]	Temperatur [°C]	Acetaldehyd [ppm]
A1 → B1)	10	30	100	36
A2 → B2)	10	15	100	252
A3 → B3)	5	30	100	38

Beispiel 2c: Behandlung von alkoxyliertem Isotridecylalkohol (7 EO) mit SO₃H- und mit NH₂-Ionenaustauscher

Die Versuchsdurchführung entspricht Beispiel 2a), wobei anstatt des alkoxylierten Rapsöls mit 18EO und 6PO ein Isotridecylalkohol mit 7 EO untersucht wurde. Der Isotridecylalkohol mit 7 EO wies vor der Behandlung einen Acetaldehydgehalt von 17 ppm auf. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 2c zusammengefasst, dass durch eine kombinierte Behandlung mit einem sauren und anschließend mit einem basischen Ionenaustauscher eine signifikante Aldehydreduzierung ermöglicht wird.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) des eingesetzten ethoxylierten Isotridecylalkohols wurde wie folgt berechnet: $196,9 \text{ g/mol (Isotridecylalkohol)} + 7 \cdot 44,05 \text{ g/mol (Ethylenoxid)} = 505,2 \text{ g/mol}$. Das Molekulargewicht des Isotridecylalkohols wurde aus der Hydroxylzahl mit 285 mg KOH/g gemäß der Ph. Eur. 2.5.3 abgeleitet.

Tabelle 2c: Einfluss einer Kombination von Ionenaustauschern auf den Aldehydgehalt bei einem ethoxylierten Isotridecylalkohol + 7EO.

				Acetaldehyd [ppm]
Ausgangswert				17
Verfahrensstufe A	Anteil SO₃H- Ionenaustauscher [%]	Verweilzeit [min]	Temperatur [°C]	
A1)	10	30	100	11
A2)	5	30	100	10
Verfahrensstufe B	Anteil NH₂- Ionenaustauscher [%]	Verweilzeit [min]	Temperatur [°C]	Acetaldehyd [ppm]
A1 → B1)	10	30	100	5
A2 → B2)	5	30	100	5

Referenzbeispiel 3a: Behandlung von ethoxylierter Kokosfettsäure (9EO) mittels Wasserdampfdestillation

In einer Dampfdestillationsapparatur, bestehend aus einem 500 mL Kolben mit einem Destillationsaufsatz, Dampfeinleitungsrohr und einer Röhreinheit wurden 350 g ethoxylierte Kokosfettsäure mit 9EO eingewogen. Das Produkt wurde auf 105 °C unter Rühren erwärmt und bei Erreichen von 105 °C wurde gesättigter Wasserdampf über 240 min eingetragen, wobei das Destillat mittels Vorlage aufgefangen wurde. Bei Erreichen der Temperatur von 105 °C wurde eine Probe gezogen (entspricht

Verweilzeit 0 min) und anschließend nach einer Wasserdampfbehandlung von 60 bzw. 240 min bei 105 °C. Die Proben wurden hinsichtlich ihres Aldehyd- und 1,4-Dioxangehalts analysiert. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 3a zusammengefasst. Das Kokosfettsäureethoxylat wies vor der Behandlung einen Formaldehydgehalt von 58 ppm, einen Acetaldehydgehalt von 2740 ppm und einen 1,4-Dioxangehalt von 3200 ppm auf.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) der eingesetzten ethoxylierten Kokosfettsäure wurde wie folgt berechnet: 209,0 g/mol (Kokosfettsäure) + 9 * 44,05 g/mol (Ethylenoxid) = 605,4 g/mol. Das Molekulargewicht der Kokosfettsäure wurde aus der Säurezahl mit 268,5 mg KOH/g gemäß der DIN EN ISO 3682 abgeleitet.

Tabelle 3a (Referenzbeispiel): Aldehyd- und 1,4-Dioxangehalt bei einer ethoxylierten Kokosfettsäure mit 9EO, die mittels einer Wasserdampfdestillation bei 105 °C über 240 min behandelt wurde.

			Formaldehyd [ppm]	Acetaldehyd [ppm]	1,4-Dioxan [ppm]
Ausgangswert			58	2740	3200
Anteil SO₃H-Ionenaustauscher [%]	Verweilzeit [min]	Temperatur [°C]			
ohne	0	105	<53	2740	3200
ohne	60	105	24	2390	350
ohne	240	105	<17	2240	1

Beispiel 3b: Behandlung von ethoxylierter Kokosfettsäure (9EO) mittels SO₃H-Ionenaustauscher und Wasserdampfdestillation

Die Versuchsdurchführung entspricht dem Beispiel 3a, wobei zu Beginn der ethoxylierten Kokosfettsäure mit 9EO 2 Gew.-% des sauren SO₃H-Ionenaustauschers zugesetzt wurde. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 3b zusammengefasst. Wie die Tabelle 3b im Vergleich zur Tabelle 3a zeigt, hatte die Anwesenheit eines sauren

SO₃H-Ionenaustauschers einen signifikanten Einfluss auf die Reduzierung des Aldehydgehalts. Der 1,4-Dioxangehalt konnte ebenfalls reduziert werden.

Tabelle 3b: Aldehyd- und 1,4-Dioxangehalt bei einer ethoxylierten Kokosfettsäure mit 9EO, die mittels einer Wasserdampfdestillation bei 105 °C in Anwesenheit eines SO₃H-Ionenaustauschers über 240 min behandelt wurde.

			Formaldehyd [ppm]	Acetalde- hyd [ppm]	1,4- Dioxan [ppm]
Ausgangswert			58	2740	3200
Anteil SO₃H- Ionenaus- taucher [%]	Verweilzeit [min]	Temperatur [°C]			
2	0	105	<17	2550	3100
2	60	105	<17	nicht nach- weisbar	56
2	240	105	<17	nicht nach- weisbar	2

Beispiel 3c: Behandlung von ethoxylierter Kokosfettsäure (9EO) mittels Methansulfonsäure und Wasserdampfdestillation

Die Versuchsdurchführung entspricht dem Beispiel 3a, wobei der ethoxylierten Kokosfettsäure mit 9EO zu Beginn 0,5 Gew.-% Methansulfonsäure zugesetzt wurde. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 3c zusammengefasst. Wie die Tabelle 3c im Vergleich zur Tabelle 3a zeigt, hatte die Anwesenheit der Methansulfonsäure einen signifikanten Einfluss auf die Reduzierung des Aldehydgehalts. Der 1,4-Dioxangehalt konnte ebenfalls reduziert werden.

Tabelle 3c: Aldehyd- und 1,4-Dioxangehalt bei einer ethoxylierten Kokosfettsäure mit 9EO, die mittels einer Wasserdampfdestillation bei 105 °C in Anwesenheit von Methansulfonsäure über 240 min behandelt wurde.

			Formaldehyd [ppm]	Acetalde- hyd [ppm]	1,4- Dioxan [ppm]
Ausgangswert			58	2740	3200
Anteil Methan- sulfonsäure [%]	Verweilzeit [min]	Temperatur [°C]			
0,5	0	105	<17	1920	2900
0,5	60	105	43	24	1100
0,5	240	105	<17	<22	15

Referenzbeispiel 4a: Behandlung von ethoxylierter Kokosfettsäure (9EO) mittels Destillation

In einer Destillationsapparatur, bestehend aus einem 500 mL Kolben mit einem Destillationsaufsatz und einer Rühreinheit wurden 350 g einer ethoxylierten Kokosfettsäure mit 9EO eingewogen und 35 g Wasser zugesetzt. Die eingesetzte Kokosfettsäure mit 9EO wurde durch Ethoxylierung von Kokosfettsäure mit Ethylenoxid unter Zuhilfenahme von Ätzkali als Katalysator hergestellt. Das Gemisch aus Kokosfettsäure mit 9EO und Wasser wurde auf 80 °C unter Rühren erwärmt und eine Probe bei Erreichen einer Temperatur von 80 °C gezogen (entspricht Verweilzeit 0 min). Anschließend wurde ein Vakuum (finaler Druck: 200 mbar) angelegt und das Wasser mit Nebenprodukten abdestilliert. Proben wurde nach 60 bzw. 240 min unter Brechen des Vakuums gezogen. Die Proben wurden hinsichtlich ihres Aldehyd-, 1,4-Dioxan- und Kaliumgehalts analysiert. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4a zusammengefasst. Das Kokosfettsäureethoxylat wies vor der Behandlung einen Formaldehydgehalt von 58 ppm, einen Acetaldehydgehalt von 2740 ppm, einen 1,4-Dioxangehalt von 3200 ppm und einen Kaliumgehalt von 1100 ppm auf.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) der eingesetzten ethoxylierten Kokosfettsäure wurde wie folgt berechnet: 209,0 g/mol (Kokosfettsäure) + 9 * 44,05 g/mol (Ethylenoxid) = 605,4 g/mol. Das Molekulargewicht der Kokosfettsäure wurde aus der Säurezahl mit 268,5 mg KOH/g gemäß der DIN EN ISO 3682 abgeleitet.

Tabelle 4a (Referenzbeispiel): Aldehyd-, 1,4-Dioxan- und Kaliumgehalt bei einer ethoxylierten Kokosfettsäure mit 9EO, die mittels einer Destillation bei 80 °C unter Vakuum mit 10 Gew.-% Wasser über 240 min behandelt wurde.

			Form- aldehyd [ppm]	Acet- aldehyd [ppm]	1,4- Dioxan [ppm]	Kalium [ppm]
Ausgangs- wert			58	2740	3200	1100
Anteil SO₃H- Ionenaus- tauscher [%]	Verweil- zeit [min]	Temperatur [°C]				
ohne	0	80 (200 mbar)	69	2460	2600	1100
ohne	60	80 (200 mbar)	67	2610	700	
ohne	240	80 (200 mbar)	69	2680	200	1100

Beispiel 4b: Behandlung von ethoxylierter Kokosfettsäure (9EO) mittels SO₃H-Ionenaustauscher und Destillation

Die Versuchsdurchführung entspricht dem Beispiel 4a, wobei 2 Gew.-% des sauren SO₃H-Ionenaustauschers der ethoxylierten Kokosfettsäure mit 9EO mit Wasser zu Beginn zugesetzt wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4b zusammengefasst. Wie die Tabelle 4b im Vergleich zur Tabelle 4a zeigt, hat die Anwesenheit eines sauren SO₃H-Ionenaustauschers einen signifikanten Einfluss auf die Reduzierung des Aldehydgehalts. Der 1,4-Dioxangehalt konnte ebenfalls reduziert werden. Weiterhin konnte durch Verwendung eines Kationenaustauschers der Kaliumgehalt signifikant reduziert werden, wobei die Kaliumionen aus der Verwendung von Ätzkali als Katalysator bei der Ethoxylierungsreaktion stammt. Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich daher Produkte herstellen, die einen, bezogen auf den

Ausgangswert, reduzierten Gehalt an Aldehyden, 1,4-Dioxan und Kationen aufweisen.

Tabelle 4b: Aldehyd-, 1,4-Dioxan- und Kaliumgehalt bei einer ethoxylierten Kokosfettsäure mit 9EO, die mittels einer Destillation bei 80 °C unter Vakuum in Anwesenheit eines SO₃H-Ionenaustauschers und 10 Gew.-% Wasser über 240 min behandelt wurde.

			Form- aldehyd [ppm]	Acet- aldehyd [ppm]	1,4- Dioxan [ppm]	Kalium [ppm]
Ausgangs- wert			58	2740	3200	1100
Anteil SO₃H- Ionenaus- taucher [%]	Verweil- zeit [min]	Temperatur [°C]				
2	0	80 (200 mbar)	<59	2250	2900	1100
2	60	80 (200 mbar)	<59	605	460	
2	240	80 (200 mbar)	<15	30	1	<35

Beispiel 5: Aufreinigung von alkoxyliertem Rapsöl (18EO/6PO) über mit SO₃H-Ionenaustauscher bzw. mit NH₂-Ionenaustauscher bestückten Säulen

Für den Versuch wurde ein kontinuierliches Verfahren zur Reduzierung von Aldehyden angewandt, wobei zwei beheizbare nacheinander geschaltete Doppelmantel-Edelstahlsäulen (wie in Figur 1 gezeigt) mit einem Volumen von ca. 250 cm³ und eine Förderpumpe mit einer Durchflussrate von ca. 2 g/min eingesetzt wurden. Die erste Säule wurde mit ca. 150 g des sauren SO₃H-Ionenaustauschers und die nachgeschaltete Säule mit ca. 150 g eines basischen NH₂-Ionenaustauschers befüllt. Die beiden Säulen wurden mit einer Temperatur von 100 °C betrieben. Der flüssige Produktstrom bestand aus einem alkoxylierten Rapsöl mit 18EO und 6PO mit einem Ausgangswert an Acetaldehyd von 6840 ppm und einem Propionaldehyd von 805 ppm. Nach einem Vorlauf von 2h wurde jede Stunde eine Probe von ca. 20 g aus dem austretenden Produktstrom gezogen, die bzgl. des Aldehydgehalts untersucht wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Ergebnisse

aus Tabelle 5 zeigen, dass sich die Aldehydgehalte unter den oben genannten Bedingungen um mehr als 90% reduzieren lassen.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) des eingesetzten alkoxylierten Rapsöls wurde wie folgt berechnet: $299,3 \text{ g/mol (Rapsöl)} + 18 * 44,05 \text{ g/mol (Ethylenoxid)} + 6 * 58,08 \text{ g/mol (Propylenoxid)} = 1.440,6 \text{ g/mol}$. Das Molekulargewicht des Rapsöls wurde aus der Verseifungszahl mit $187,5 \text{ mg KOH/g}$ gemäß der DIN EN ISO 3681, DGF C-V3 abgeleitet.

Tabelle 5: Zeitliche Entwicklung des Aldehydgehalts bei einem alkoxylierten Rapsöl mit 18EO und 6PO, das nach einem kontinuierlichen Verfahren nach Figur 1 behandelt wurde.

		Acetaldehyd [ppm]	Propionaldehyd [ppm]
Ausgangswert		6840	805
Betriebszeit [h]	Temperatur [°C]		
2	100	458	nicht nachweisbar
3	100	470	nicht nachweisbar
4	100	495	nicht nachweisbar
5	100	452	nicht nachweisbar
6	100	408	nicht nachweisbar

Beispiel 6: Aufreinigung von Polyethylenglykol 400 über mit SO_3H -Ionenaustauscher bzw. mit NH_2 -Ionenaustauscher bestückten Säulen

Die Versuchsdurchführung wurde analog dem Beispiel 5 durchgeführt, wobei der Produktstrom aus Polyethylenglykol 400 mit einem Ausgangswert an Formaldehydgehalt von 68 ppm bestand. Die Ergebnisse werden in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Ergebnisse aus Tabelle 6 zeigen, dass sich der Formaldehydgehalt unter den oben genannten Bedingungen um mehr als 90% reduzieren lässt.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) des eingesetzten Polyethylenglykols 400 mit 399,4 g/mol wurde aus der Hydroxylzahl mit 281 mg KOH/g gemäß der Ph. Eur. 2.5.3. abgeleitet.

Tabelle 6: Zeitliche Entwicklung des Formaldehydgehalts bei einem Polyethylenglykol 400, das nach einem kontinuierlichen Verfahren nach Figur 1 behandelt wurde.

		Formaldehyd [ppm]
Ausgangswert		68
Betriebszeit [h]	Temperatur [°C]	
2	60	<3
3	60	nicht nachweisbar
4	60	nicht nachweisbar
5	60	nicht nachweisbar
6	60	4

Beispiel 7: Aufreinigung von alkoxyliertem Rapsöl (18EO/6PO) über eine mit SO_3H -Ionenaustauscher bestückten Säule mit anschließender Evaporationseinheit

Für den Versuch wurde ein kontinuierliches Verfahren zur Reduzierung von Aldehyden angewandt, wobei eine beheizbare Doppelmantel-Edelstahlsäule (wie in Figur 2 gezeigt) mit einem Volumen von ca. 250 cm³ und eine Förderpumpe mit einer Durchflussrate von ca. 2 g/min eingesetzt wurde. Am Ausgang der Säule wurde eine Evaporationseinheit installiert, die es ermöglichte, aus dem austretenden Produktstrom die freigesetzten Aldehyde über die Gasphase mittels eines Vakuums (ca. 200 mbar) zu entfernen. Die Säule wurde mit ca. 150 g des sauren SO_3H -Ionenaustauschers befüllt. Die Säule wurde mit einer Temperatur von 100 °C betrieben. Der flüssige Produktstrom bestand aus einem alkoxylierten Rapsöl mit 18EO und 6PO mit einem Ausgangswert an Acetaldehyd von 6440 ppm und einem Propionaldehyd

von 818 ppm. Nach einem Vorlauf von 2h wurde jede Stunde eine Probe von ca. 20g aus dem austretenden Produktstrom gezogen, die bzgl. des Aldehydgehalts untersucht wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle 7 zusammengefasst.

Die Ergebnisse aus Tabelle 7 zeigen, dass sich der Aldehydgehalt unter den oben genannten Bedingungen um mehr als 60% reduzieren lässt.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) des eingesetzten alkoxylierten Rapsöls wurde wie folgt berechnet: $299,3 \text{ g/mol (Rapsöl)} + 18 * 44,05 \text{ g/mol (Ethylenoxid)} + 6 * 58,08 \text{ g/mol (Propylenoxid)} = 1.440,6 \text{ g/mol}$. Das Molekulargewicht des Rapsöls wurde aus der Verseifungszahl mit $187,5 \text{ mg KOH/g}$ gemäß der DIN EN ISO 3681, DGF C-V3 abgeleitet.

Tabelle 7: Zeitliche Entwicklung des Aldehydgehalts bei einem alkoxylierten Rapsöl mit 18EO und 6PO, das nach einem kontinuierlichen Verfahren nach Figur 2 behandelt wurde.

		Acetaldehyd [ppm]	Propionaldehyd [ppm]
Ausgangswert		6440	818
Betriebszeit [h]	Temperatur [°C]		
2	100	982	180
3	100	1370	222
4	100	1360	271
5	100	1490	174
6	100	1780	184

Patentansprüche

1. Verfahren zur mindestens teilweisen Entfernung von Aldehyden aus einer Zusammensetzung, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- a) In-Kontakt-Bringen der Zusammensetzung mit mindestens einem Kationenaustauscher und/oder einer Säure bei einer Temperatur von 20,0 °C bis 250,0 °C;
- b) zumindest teilweises Abtrennen der Aldehyde aus der Zusammensetzung und optional Behandlung der abgetrennten Aldehyde ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kondensation, Absorption, Adsorption, chemische Bindung, chemische Umsetzung, Oxidation und Pyrolyse;

wobei eine Zusammensetzung mit einem verringerten Gehalt an Aldehyden erhalten wird;

wobei die in Schritt a) zu behandelnde Zusammensetzung mindestens eine Verbindung enthält, die mindestens eine Alkylenoxeinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweist, und

3,5 Gew.-% oder weniger von Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung enthält.

2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass Schritt a) bei einer Temperatur von 40 °C bis 140 °C durchgeführt wird

3. Das Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der in Schritt a) verwendete Kationenaustauscher ein saurer Kationenaustauscher ist, der Säuregruppen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, und $-\text{OP}(\text{OH})_3$.

4. Das Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in Schritt a) verwendete Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure, Salzsäure, Methansulfonsäure, Toluolsulfonsäure und Alkylbenzolsulfonsäure, vorzugsweise Methansulfonsäure.

5. Das Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass Schritt b) durch ein thermisches Trennverfahren erfolgt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Destillationsverfahren, Rektifikationsverfahren, Stripverfahren und Entspannungsverdampfungsverfahren.
6. Das Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass Schritt b) durch In-Kontakt-Bringen mit einem Ionenaustauscher erfolgt, der Amino- oder Bisulfit-funktionelle Gruppen aufweist, wobei Schritt b) vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 °C bis 250 °C erfolgt.
7. Das Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gehalt an Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, in der eingesetzten Zusammensetzung mindestens 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung beträgt.
8. Das Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach Schritt b) eine Zusammensetzung erhalten wird, bei der der Gesamtgehalt an Aldehyden, um mindestens 10 % des Ausgangswertes reduziert ist.
9. Das Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach Schritt b) eine Zusammensetzung erhalten wird, bei der der Gesamtgehalt an Aldehyden auf 1000 ppm oder weniger reduziert ist.
10. Das Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass Schritt b) durch ein thermisches Trennverfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Destillationsverfahren, Rektifikationsverfahren, Stripverfahren und Entspannungsverdampfungsverfahren erfolgt, wobei nach Schritt b) eine Zusammensetzung erhalten wird, bei der der Gehalt an Dioxan auf 1000 ppm oder weniger reduziert ist.
11. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer

chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, mindestens eine (Poly)alkylenoxid-Gruppe aufweisen, mit mindestens 1, vorzugsweise mit mindestens 2, bevorzugt mit mindestens 3, weiter bevorzugt mit mindestens 4 und noch weiter bevorzugt mit mindestens 5 Alkylenoxideinheiten.

12. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, (Poly)-Alkylenoxidaddukte darstellen mit mindestens einem weiteren Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäureresten, Carbonsäureesterresten, Carbonsäureamidresten, Phenolresten und Alkoholresten.

13. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindungen, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweisen, ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyglykolen, Polyalkylenglykolen, Blockcopolymeren, Carbonsäurealkoxylaten, Carbonsäurepolyglykolestern, alkoxylierten Carbonsäureestern, alkoxylierten Carbonsäureamiden, alkoxylierten Phenolen und Alkoholalkoxylaten.

14. Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Verbindung, die mindestens eine Alkylenoxideinheit in ihrer chemischen Struktur und ein Molekulargewicht von 200 g/mol oder mehr aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gesamtgehalt an Aldehyden 1000 ppm oder weniger beträgt.

15. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gehalt an Dioxan 1000 ppm oder weniger beträgt.

16. Die Zusammensetzung gemäß Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gehalt an Metallionen 1000 ppm oder weniger beträgt.