

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. September 2008 (18.09.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/110318 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 63/688 (2006.01) C08G 63/668 (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/001873
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. März 2008 (08.03.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2007 013 217.6 15. März 2007 (15.03.2007) DE
- (54) Title: ANIONIC SOIL RELEASE POLYESTERS
- (54) Bezeichnung: ANIONISCHE SOIL RELEASE POLYESTER
- (57) Abstract: Anionic soil release polyesters are disclosed, comprising terephthalic acid, sulfoisophthalic acid-(poly)alkylene glycol, a non-ionic terminal group and optionally a multi-functional cross-linked monomer. Said polyesters are suitable as soil release components in washing and cleaning agents.
- (57) Zusammenfassung: Anionische Soil Release Polyester sind beschrieben, die aus Terephthalsäure, Sulfoisophthalsäure-(Poly)alkylenglykol, einer nichtionischen Endgruppe und gegebenenfalls einem mehrfunktionellen, vernetzenden Monomer bestehen. Diese Polyester eignen sich als Soil Release Komponenten in Wasch- und Reinigungsmitteln.
- (74) Anwälte: PACZKOWSKI, Marcus usw.; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Group Intellectual Property, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT INTERNATIONAL LTD [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DUECKER, Barbara [DE/DE]; Am Fort Gonsenheim 61, 55122 Mainz (DE). MORSCHHAEUSER, Roman [DE/DE]; Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE). BORCHERS, Georg [DE/DE]; Lessingstrasse 6a, 61231 Bad Nauheim (DE). SCHREM, Alexander [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse 16, 65830 Kriftel (DE). LANG, Frank-Peter [DE/DE]; Im Höhlchen 1, 65795 Hattersheim (DE).



WO 2008/110318 A2

Beschreibung

Anionische Soil Release Polymere

- 5 Die Erfindung betrifft die Herstellung von Polyestern aus den Monomeren Terephthalsäure, 5-Sulfoisophthalsäure, Alkyldiolen oder Polyalkylenglykole, und Polyalkylenglykolmonoalkylether und deren Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in festen Geschirreinigungsmitteln.
- 10 Polyester aus aromatischen Dicarbonsäuren wie die Terephthalsäure, die Isophthalsäure, sulfonierten aromatischen Dicarbonsäuren, wie die Sulfoisophthalsäure und Diolen, wie Alkylenglykol und deren Verwendung als „Soil Release Polymer (SRP)“ sind lange bekannt und in zahlreichen Patentschriften beschrieben.
- 15 In US 4,427,557 werden Polyester mit Molekulargewichten im Bereich von 2 000 und 10 000 g/mol, hergestellt aus den Monomeren Ethylenglykol (1), Polyethylenglykol (2) mit Molekulargewichten von 200 bis 1000 g/mol, aromatischen Dicarbonsäuren (3) und Alkalisalzen von sulfonierten aromatischen
- 20 Dicarbonsäuren (4), beschrieben und deren soil release Wirkung auf Polyester-Gewebe ausgelobt.
- US 4,702,857 beansprucht Polyester aus Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol oder Mischungen daraus (1), Polyethylenglykol mit mindestens 10 Glykoleinheiten, das
- 25 an einem Ende mit einer kurzkettigen Alkylgruppe, insbesondere mit einer Methylgruppe verschlossen ist (2), einer Dicarbonsäure bzw. -ester (3) und optional Alkalisalzen von sulfonierten aromatischen Dicarbonsäuren (4).
- US 4,721,580 offenbart Polyester mit Terephthalat-Einheiten und sulfohaltigen
- 30 Endgruppen, insbesondere sulfoethoxylierte Endgruppen $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ und lobt deren Verwendung in Waschmittel und Weichspülmittel aus.

US 4,968,451 beschreibt Polyester mit sulfohaltigen Endgruppen, erhalten durch Copolymerisation von (Meth)allylalkohol, Alkylenoxid, Aryldicarbonsäure und C₂-C₄-Glykol und anschließender Sulfonierung.

- 5 In US 5,415,807 wird dargelegt, dass Soil Release Polymere mit sulfonierten Polyethoxy/Propoxy Endgruppen zur Kristallisation neigen, woraus eine Reduzierung der Soil Release Effekte resultiert. Die Schrift lehrt, dass die Kristallisationsneigung der SRP durch Zusatz von Hydrotropen unterdrückt werden kann.

10

In US 5,691,298 werden Soil Release Polymere mit verzweigtem Rückgrat aus Di- oder Polyhydroxysulfonat, Terephthalat- und 1,2-Oxyalkylenoxy-Einheiten mit nichtionischen oder anionischen Endgruppen beansprucht.

- 15 In WO 02/18474 werden bei Raumtemperatur fließfähige nicht-ionische Oligoester und deren Verwendung zum Reinigen harter Oberflächen beschrieben. Für feste Formulierungen sind diese Oligoester ungeeignet.

- In WO 01/23515 werden anionische Polyester und deren Verwendung zum Reinigen harter Oberflächen ausgelobt, gekennzeichnet dadurch, dass die Polyester sulfogruppenhaltige Endgruppen enthalten. Diese Polyester-Typen sind
20 klebrig und für feste Applikationen problematisch.

In EP 1 035 194 können kammförmige Polyester in Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt werden.

- EP 964 015 und US 2002 042 354 beschreibt die Verwendung von Polyestern, beispielsweise aus den Monomeren Terephthalsäure, 5-Sulfoisophthalsäure,
25 Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykol und Polyalkylenglykolmonoalkylether, wobei die Polyalkylenglykolmonoalkylether aus Glykoleinheiten > 6 aufgebaut sind. Auch diese Polyester-Typen sind flüssig oder klebrig fest.

- 30 WO 99/09125 offenbart Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Polyester, die Acetalgruppen enthalten und die bei Raumtemperatur flüssig sind.

Bisher bekannte anionische Soil Release Polymere mit sulfohaltigen Gruppen zeichnen sich durch eine gute Wasserlöslichkeit aus, neigen jedoch zu

Hygroskopizität und Klebrigkeit. Eine direkte Vermahlung der erkalteten Polyestererschmelze durch Hammer-, Sieb- oder so genannten Walzenstühle ist nicht möglich. Die hohe Aufnahme von Wasser während des Mahlprozesses führt zu Verklebungen und damit zum Zusammenbruch des kontinuierlichen Betriebes.

5 Auch wenn durch spezielle, energieintensive Verfahren wie Tieftemperaturvermahlung (Kryo-Vermahlung) bzw. Sprühtrockenverfahren aus wässriger Lösung akzeptable Ergebnisse erzielt werden können, bleibt die Lagerstabilität der anionischen SRP-Granulate aufgrund des Wasseraufnahmevermögens eingeschränkt.

10

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, anionische Polyester herzustellen, die gut wasserlöslich sind, gute soil release Wirkung zeigen, kompatibel mit in Wasch- und Reinigungsmitteln gängigen Zusatz- und Hilfsstoffen sind, leicht in Formulierungen eingearbeitet werden können und hydrolysestabil sind. Sie sollten bei Temperaturen unterhalb von 60°C gut und spontan

15

wasserlöslich sein und ihre Wirkung in Wasch- und Reinigungsmittel voll entfalten, sowie auch bei reduziertem Spülwasserverbrauch ein verbessertes Reinigungs- und Klarspülprofil aufweisen.

Zudem sollen diese ohne hohen Energieaufwand in Form von lagerstabilen

20

Granulaten konfektionierbar sein.

Es wurde überraschend gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird durch anionische Polyester, die sich formell ableiten von der Terephthalsäure, der 5-Sulfoisophthalsäure bzw. des Salzes der 5-Sulfoisophthalsäure, von Ethylenglykol bzw. Polyethylenglykol, Propylenglykol bzw. Polypropylenglykol und

25

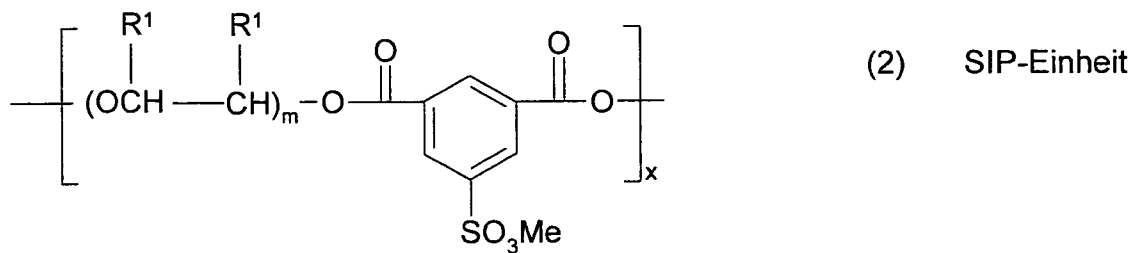
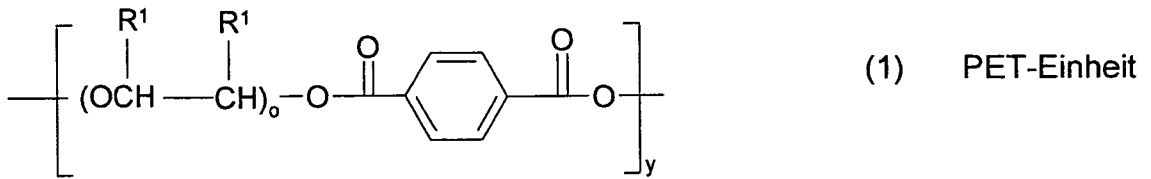
Polyalkylenglykolmonoalkylether, sowie gegebenenfalls von weiteren Monomeren mit 3 bis 6 zur Polykondensation befähigter Funktionen, insbesondere Säure-, Alkohol- oder Esterfunktionen.

Diese anionischen Polyester zeigen verbesserte Soil Release Wirkung, haben ein sehr gutes Auflöseverhalten und sind deutlich weniger feuchtigkeitsempfindlich.

30

Besonders vorteilhaft ist, dass sie in einfacher Weise durch Vermahlen in Granulate überführt werden und in gewünschter Korngrößenverteilung dargeboten werden können.

Gegenstand der Erfindung sind Polyester, enthaltend Struktureinheiten 1 bis 3 oder 1 bis 4:



5 wobei

R¹ voneinander unabhängig für H oder für eine (C₁-C₁₈) n- oder iso-Alkylgruppe, bevorzugt Methyl, steht,

R² für eine lineare oder verzweigte (C₁-C₃₀)-Alkylgruppe oder für eine lineare oder verzweigte (C₂-C₃₀)-Alkenylgruppe, für eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis
 10 9 Kohlenstoffatomen, für eine (C₆-C₃₀) Arylgruppe- oder für eine (C₆-C₅₀) Arylalkylgruppe steht,

m, n, o stehen unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 200,

x, y und z stehen unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 50,

mit der Maßgabe, dass $x + y \geq 2$ und $z > 0$ sein müssen,

u steht für eine Zahl von 0 bis 5, bevorzugt 0 bis 0,5 und besonders bevorzugt von 0 bis 0,25, und

Me Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{++}/2$, $\text{Ca}^{++}/2$, $\text{Al}^{+++}/3$, NH_4^+ , C_1 - C_{22} -Mono-, Di-, Tri- oder

5 Tetraalkylammonium oder C_2 - C_{10} -Mono-, Di-, Tri- oder

Tetrahydroxyalkylammonium bedeutet, mit der Maßgabe, dass die Polyester einen Erweichungspunkt oberhalb 40°C und eine Löslichkeit in Wasser mit 3° deutscher Härte bei 20°C von mehr als 6 Gew.-% aufweisen.

10 Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Polyester, wie oben definiert, wobei R^1 H und/oder Methyl, R^2 Methyl, o, m und n eine Zahl von 1 bis 200, bevorzugt 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 5, außerordentlich bevorzugt o und $m = 1$ bedeuten und n eine Zahl von 2 bis 10 sein kann, x eine Zahl zwischen 1 und 30, bevorzugt zwischen 2 und 15, besonders

15 bevorzugt zwischen 3 und 10, y eine Zahl zwischen 1 und 25, bevorzugt zwischen 1 bis 10, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 und z eine Zahl zwischen 0,05 und 15, bevorzugt zwischen 0,1 und 10, besonderst bevorzugt zwischen 0,25 und 3 bedeutet.

20 Die erfindungsgemäßen Polyester werden erhalten durch Polykondensation von Terephthalsäuredialkylester, 5-Sulfoisophthalsäuredialkylester, Alkylenglykole, optional Polyalkylenglykole (bei m und/oder $o > 1$) und einseitig endverschlossenen Polyalkylenglykolen (Endstopfen).

Es soll darauf hingewiesen werden, dass für Zahlen m, n, $o > 1$ ein polymeres

25 Gerüst vorliegt und damit die Koeffizienten jeden beliebigen Wert im gegebenen Intervall annehmen können. Dieser Wert spiegelt das zahlenmittlere Molekulargewicht wider.

Als PET-Einheit (1) im Sinne der Erfindung versteht man den Ester von

30 Terephthalsäure mit einem oder mehreren difunktionellen, aliphatischen Alkoholen. Bevorzugt verwendet werden hierbei Ethylenglykol (R^1 jeweils H) oder 1,2-Propylenglykol ($\text{R}^1 = \text{H}$ und $-\text{CH}_3$) und/oder kürzerkettige Polyethylenglykole und/oder Poly[ethylenglykol-co-propylenglykol] mit zahlenmittleren

Molekulargewichten von 100 bis 2000 g/mol. Insbesondere bevorzugt sind Mischungen aus Ethylenglykol und Propylenglykol. In den erfindungsgemäßen Strukturen können pro Polymerkette 1 bis 50 PET-Einheiten enthalten sein. Dem Experten ist klar, dass es sich hierbei stets um statistische Mittelwerte handelt mit einer von System zu System unterschiedlichen natürlichen Verteilung.

Als SIP-Einheit (2) im Sinne der Erfindung versteht man den Ester von 5-Sulfoisophthalsäure mit einem oder mehreren difunktionellen, aliphatischen Alkoholen. Bevorzugt verwendet werden hierbei Ethylenglykol (R^1 jeweils H) oder 1,2-Propylenglykol ($R^1 = H$ und $-CH_3$) oder kürzerkettige Polyethylenglykole mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 100 bis 2000 g/mol. Insbesondere bevorzugt sind Mischungen aus Ethylenglykol und Propylenglykol. In den erfindungsgemäßen Strukturen können 1 bis 50 SIP-Einheiten vorhanden sein. Auch hier gelten die im vorangegangenen gemachten Aussagen über statistische Verteilungen.

Als Endstopfen (3) im Sinne der Erfindung gelten alle nichtionisch einseitig verschlossenen Polyalkylenglykolmonoalkylether gemäß Struktureinheit (3). Bevorzugt verwendet werden Poly[ethylenglykol-co-propylenglykol]-monomethylether mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 2000 g/mol und Polyethylenglykolmonomethylether der allgemeinen Form: $CH_3-O-(C_2H_4O)_n-H$ mit $n \geq 1$ bis 99, wobei $n = 1$ bis 20 bevorzugt Verwendung findet.

Ganz besonderst bevorzugt sind Polyester mit Polyalkylenglykolmonoalkylether der allgemeinen Form: $CH_3-O-(C_2H_4O)_n-H$ mit $n = 2$ bis 10, außerordentlich bevorzugt mit $n = 3$ bis 5 als Endgruppe.

Da durch Einsatz von Endstopfen das theoretische bei quantitativem Umsatz zu erzielende maximale mittlere Molekulargewicht einer Polyesterstruktur vorgegeben wird, gilt als erfindungsgemäße Einsatzmenge der Struktureinheit (3) diejenige, die zum Erreichen der im vorangegangenen beschriebenen erfindungsgemäßen mittleren Molekulargewichte notwendig ist.

Neben linearen Polyestern, die aus den im vorangegangenen beschriebenen Struktureinheiten 1-3 resultieren, sind auch vernetzte oder verzweigte

Polyesterstrukturen im Sinne der Erfindung möglich. Ausgedrückt wird dies durch die Anwesenheit einer vernetzend wirkenden Polyfunktionellen Struktureinheit (4) mit mindestens drei bis maximal 6 zur Veresterungsreaktion befähigten funktionellen Gruppen. Als funktionelle Gruppierungen können dabei
5 beispielsweise Säure-, Alkohol-, Ester-, Anhydrid- oder Epoxygruppen benannt werden. Dabei sind auch unterschiedliche Funktionalitäten in einem Molekül im Sinne der Erfindung.

Als bevorzugte Beispiele können hierbei Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure
10 und Gallussäure, besonders bevorzugt 2,2-Dihydroxymethylpropionsäure benannt werden.

Weiterhin bevorzugt werden mehrwertige Alkohole wie Pentaerythrol, Glycerin, Sorbitol und Trimethylolpropan eingesetzt.

Weiterhin bevorzugt sind mehrwertige aliphatische und aromatische
15 Carbonsäuren, wie Benzol-1,2,3-tricarbonsäure (Hemimellithsäure), Benzol-1,2,4-tricarbonsäure (Trimellithsäure), besonders bevorzugt Benzol-1,3,5-tricarbonsäure (Trimesithsäure).

Der Gewichtsanteil an vernetzenden Monomere, bezogen auf die Gesamtmasse
20 der Polyester, beträgt bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0 bis 3 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Polyester, enthaltend die Struktureinheiten 1, 2 und 3 und gegebenenfalls vernetzende Monomere 4 haben im allgemeinen zahlenmittlere
25 Molekulargewichte im Bereich von 700 bis 50.000 g/mol, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht bestimmt wird mittels Größenausschlusschromatographie in wässriger Lösung unter Verwendung einer Kalibrierung mit Hilfe eng verteilter Polyacrylsäure-Na-Salz Standards. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass sich alle Molekulargewichtsangaben in dieser Schrift auf das
30 zahlenmittlere Molekulargewicht beziehen, auch wenn dieses nicht explizit benannt wird.

Bevorzugt liegen die zahlenmittleren Molekulargewichte im Bereich von 800 bis 25.000 g/mol, insbesondere 1.000 bis 15.000 g/mol, besonders bevorzugt 1.200 bis 12.000 g/mol.

- 5 Die molaren Einsatzmengen der Struktureinheit 3 werden so gewählt, dass die in der Erfindung genannten zahlenmittleren Molekulargewichte erreicht werden.

Die oben definierten Polyester besitzen Erweichungspunkte oberhalb 40°C, insbesondere zwischen 41 und 200°C. Bevorzugt liegt der Erweichungspunkt
10 zwischen 50 und 200°C, besonders bevorzugt zwischen 80°C und 150°C und außerordentlich bevorzugt zwischen 100°C und 120°C. Zusätzlich sind die erfindungsgemäßen Polyester durch eine Löslichkeit in Wasser mit einer deutschen Härte von 3° bei 20°C von mehr als 6 Gew.-% charakterisiert. Bei 30°C, 40°C bzw. 50°C beträgt die Löslichkeit vorzugsweise mehr als 8 Gew.-%, mehr als
15 40 Gew.-% bzw. ebenfalls mehr als 40 Gew.-%, gemessen ebenfalls in Wasser mit 3° deutscher Härte.

Der Vorteil dieser Polyester liegt darin, dass sie bei der Lagerung bei 0°C bis 40°C über mehrere Monate hinweg rieselfähig bleiben und keinerlei Klebrigkeit zeigen.
20 außerdem sind sie gut wasserlöslich.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Polyester erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, indem die oben genannten Komponenten unter Zusatz eines Katalysators zunächst bei Normaldruck auf Temperaturen von 160 bis ca. 220°C
25 unter Verwendung einer Inert-Atmosphäre erhitzt werden. Dann werden die erforderlichen Molekulargewichte im Vakuum bei Temperaturen von 160 bis ca. 240°C durch Abdestillieren überstöchiometrischer Mengen der eingesetzten Glykole aufgebaut. Für die Reaktion eignen sich die bekannten Umesterungs- und Kondensationskatalysatoren des Standes der Technik, wie beispielsweise
30 Titanetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Alkali- oder Erdalkalimetallalkoholate oder Antimontrioxid/Calciumacetat. Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Durchführung des Verfahrens wird auf EP 442 101 verwiesen.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation der Komponenten im Eintopfverfahren durchgeführt wird, wobei die Umesterungs- und Kondensationskatalysatoren vor dem Aufheizen zugegeben wird.

5

Die erfindungsgemäßen Polyester sind von fester Konsistenz und können in einfacher Weise zu Pulver vermahlen oder zu Granulaten definierter Partikelgrößen kompaktiert bzw. agglomeriert werden.

- 10 Die Granulierung der erfindungsgemäßen Polyester kann in der Weise erfolgen, dass die bei der Synthese als Schmelze anfallenden Copolymere durch Abkühlen in einem kühlen Gasstrom, beispielsweise Luft- oder Stickstoffstrom oder vorteilhafter Weise durch Aufbringen auf eine Schuppenwalze oder auf ein Laufbandes bei 40 bis 80°C, bevorzugt 45 bis 55°C zu Schuppen oder flakes
- 15 verfestigt werden. Dieses Grobgut kann beispielsweise im Walzenstuhl oder in der Siebmühle vermahlen werden, der sich eine Siebung anschließen kann. Die Granulierung kann auch in der Weise erfolgen, dass die erfindungsgemäßen Polyester nach der Erstarrung zu Pulver mit Partikelgrößen < 400 µm vermahlen werden und anschließend durch Kompaktierung bzw. Agglomeration in
- 20 Granulate mit definierten Partikelgrößen umgesetzt werden.

- Für speziellen Ausführungsformen kann es auch vorteilhaft sein, die Schmelze oder die erstarrten Schuppen bzw. flakes in Wasser aufzulösen und wässrige Lösungen mit Konzentrationen von 1 bis 99 Gew.-% an Polyester im Sprühturm bei
- 25 Eintrittstemperaturen von 150 bis 180°C und Austrittstemperaturen von 80 bis 120°C unter Normaldruck in der Wirbelschicht zu granulieren.

- Die Korngröße des auf diese Weise hergestellten Granulats liegt im Allgemeinen im Bereich von 100 µm – 2000 µm, vorzugsweise 200 µm – 1800 µm, besonders
- 30 bevorzugt 300 µm - 1000 µm. Das Schüttgewicht liegt im Bereich von 400 bis 700 kg/m³.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyester in Wasch- und Reinigungsmitteln, Textilpflegemitteln und Mitteln zur Ausrüstung von Textilien. Die erfindungsgemäßen Polyester verleihen den Textilfasern signifikant verbesserte schmutzablösende Eigenschaften und unterstützen das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile gegenüber öligen, fettigen oder Pigmentansammlungen wesentlich. Weiter von Vorteil kann die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyester in Nachbehandlungsmitteln für die Wäsche, beispielsweise in einem Weichspülmittel sein.

10

Die Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, in denen die erfindungsgemäßen Polyester eingesetzt werden können, sind pulver-, granulat-, pasten-, gelförmig oder flüssig.

Beispiele hierfür sind Vollwaschmittel, Feinwaschmittel, Colorwaschmittel, Wollwaschmittel, Gardinenwaschmittel, Baukastenwaschmittel, Waschtabletten, bar soaps, Fleckensalze, Wäschestärken und -steifen, Bügelhilfen. Die erfindungsgemäßen Polyester können auch in Haushaltsreinigungsmitteln, beispielsweise Allzweckreiniger, Geschirrspülmittel, Teppichreinigungs- und Imprägniermittel, Reinigungs- und Pflegemittel für Böden und andere harte Oberfläche, z.B. aus Kunststoff, Keramik, Glas oder mit Nanotechnologie beschichtete Oberflächen eingearbeitet werden.

Beispiele für technische Reinigungsmittel sind Kunststoffreinigungs- und Pflegemittel, etwa für Gehäuse und Autoarmaturen, sowie Reinigungs- und Pflegemittel für lackierte Oberflächen wie etwa Autokarosserien.

Die erfindungsgemäßen Wasch- Pflege- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 bis 3 % Gew.-% der erfindungsgemäßen Polyester, bezogen auf die fertigen Mittel.

Die Formulierungen sind je nach ihrer vorgesehenen Anwendung in ihrer Zusammensetzung der Art der zu behandelnden oder zu waschenden Textilien anzupassen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können gängige Inhaltsstoffe, wie Tenside, Emulgatoren, Gerüststoffe, Bleichkatalysatoren und -Aktivatoren, Sequestriermittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Farbfixiermittel, Enzyme, optische Aufheller, weich machende Komponente enthalten. Außerdem können Formulierungen oder Teile
10 der Formulierung im Sinne der Erfindung durch Farbstoffe und/oder Duftstoffe gezielt eingefärbt und/oder parfümiert werden.

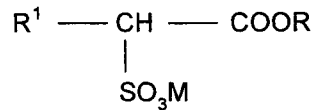
- Die Gesamtkonzentration von Tensiden in der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformulierung kann von 1 bis 99 % und bevorzugt von 5 bis 80 %
15 (alles Gew.-%) betragen. Die verwendeten Tenside können anionisch, nichtionisch, amphoter und kationisch sein. Es können auch Mischungen der genannten Tenside verwendet werden. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten anionische und/oder nichtionische Tenside und deren Mischungen mit weiteren Tensiden.

- 20 Als anionische Tenside kommen Sulfate, Sulfonate, Carboxylate, Phosphate und Mischungen daraus in Betracht. Geeignete Kationen sind hierbei Alkalimetalle, wie z.B. Natrium oder Kalium oder Erdalkalimetalle, wie z. B. Calcium oder Magnesium sowie Ammonium, substituierte Ammoniumverbindungen,
25 einschließlich Mono-, Di- oder Triethanolammoniumkationen, und Mischungen daraus. Folgende Typen von anionischen Tensiden sind von besonderem Interesse:

Alkylestersulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate und Seifen, wie im Folgenden beschrieben.

- 30 Alkylestersulfonate sind unter anderem lineare Ester von C₈-C₂₀-Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren), welche mittels gasförmigem SO₃ sulfoniert werden, wie in "The Journal of the American Oil Chemists Society" 52 (1975), pp. 323-329 beschrieben

wird. Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fette wie z.B. Talg, Kokosöl und Palmöl, können aber auch synthetischer Natur sein. Bevorzugte Alkylestersulfonate, speziell für Waschmittelanwendungen, sind Verbindungen der Formel



5

worin R¹ einen C₈-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Alkyl, und R einen C₁-C₆ Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Alkyl, darstellt. M steht für ein Kation, das ein wasserlösliches Salz mit dem Alkylestersulfonat bildet. Geeignete Kationen sind Natrium, Kalium, Lithium oder Ammoniumkationen, wie Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Bevorzugt bedeuten R¹ C₁₀-C₁₆-Alkyl und R Methyl, Ethyl oder Isopropyl. Besonders bevorzugt sind Methylestersulfonate, in denen R¹ C₁₀-C₁₆-Alkyl bedeutet.

Alkylsulfate sind hier wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO₃M, worin R ein C₁₀-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt ein Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit C₁₀-C₂₀-Alkylkomponente, besonders bevorzugt ein C₁₂-C₁₈ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest ist. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z. B. Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkationen und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkationen und quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon. Alkylketten mit C₁₂-C₁₆ sind für niedrige Waschttemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit C₁₆-C₁₈ für höhere Waschttemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C) bevorzugt.

Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO(A)_mSO₃M, worin R einen unsubstituierten C₁₀-C₂₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen C₁₂-C₂₀ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit,

30

m ist eine Zahl größer als 0, vorzugsweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z. B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Spezifische Beispiele von substituierten Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quarternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin oder Mischungen davon abgeleitet sind. Als Beispiele seien C₁₂- bis C₁₈-Fettalkoholethersulfate genannt wobei der Gehalt an EO 1, 2, 2,5, 3 oder 4 mol pro mol des Fettalkoholethersulfats beträgt, und in denen M Natrium oder Kalium ist.

In sekundären Alkansulfonaten kann die Alkylgruppe entweder gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die Sulfogruppe kann an einer beliebigen Position der C-Kette sein, wobei die primären Methylgruppen am Kettenanfang und Kettenende keine Sulfonatgruppen besitzen. Die bevorzugten sekundären Alkansulfonate enthalten lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ca. 10 bis ca. 20 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt ca. 13 bis 17 Kohlenstoffatome. Das Kation ist beispielsweise Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium, und Mischungen davon. Natrium als Kation ist bevorzugt.

Neben sekundären Alkansulfonaten können auch primäre Alkansulfonate in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Die bevorzugten Alkylketten und Kationen entsprechen denen der sekundären Alkansulfonaten.

Die Herstellung von primärer Alkansulfonsäure, aus der die als Tensid wirksamen entsprechenden Sulfonate erhalten werden, ist z.B. in EP 854 136-A1 beschrieben.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkenyl- oder Alkylbenzolsulfonate. Die Alkenyl- oder Alkylgruppe kann verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die bevorzugten Alkylbenzolsulfonate enthalten lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von ca. 10 bis ca. 13 Kohlenstoffatome, das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon. Für milde Tensidsysteme ist Magnesium als Kation bevorzugt, für Standardwaschanwendungen dagegen Natrium. Gleiches gilt für Alkenylbenzolsulfonate.

10

Der Begriff anionische Tenside schließt auch Olefinsulfonate mit ein, die durch Sulfonierung von C₁₂-C₂₄-, vorzugsweise C₁₄-C₁₆- α -Olefinen mit Schwefeltrioxid und anschließende Neutralisation erhalten werden. Bedingt durch das Herstellungsverfahren, können diese Olefinsulfonate kleinere Mengen an

15 Hydroxyalkansulfonaten und Alkandisulfonaten enthalten. Spezielle Mischungen von α -Olefinsulfonaten sind in US-3,332,880 beschrieben.

Weitere bevorzugte anionische Tenside sind Carboxylate, z.B. Fettsäureseifen und vergleichbare Tenside. Die Seifen können gesättigt oder ungesättigt sein und können verschiedene Substituenten, wie Hydroxylgruppen oder α -Sulfonatgruppen enthalten. Bevorzugt sind lineare gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste als hydrophober Anteil mit ca. 6 bis ca. 30, bevorzugt ca. 10 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen.

25 Als anionische Tenside kommen weiterhin Salze von Acylaminocarbonsäuren in Frage, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Natriumsarkosinat im alkalischen Medium entstehenden Acylsarcosinate; Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Oligopeptiden erhalten werden; Salze von Alkylsulfamidocarbonsäuren; Salze von Alkyl- und Alkylarylethercarbonsäuren; C₈-C₂₄-Olefinsulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat, wie z.B. beschrieben in GB-1,082,179; Alkylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenothersulfate, primäre Paraffinsulfonate,

30

- Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Diester),
- 5 Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylpolyglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel RO(CH₂CH₂)_kCH₂COO⁻M⁺, worin R C₈ bis C₂₂-Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein Kation ist, Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallölharze und
- 10 Tallölharzsäuren.

Als nicht-ionische Tenside kommen beispielsweise folgende Verbindungen in Frage:

- Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenoxidkondensate von Alkylphenolen.
- 15 Diese Verbindungen umfassen die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit einer C₆- bis C₂₀-Alkylgruppe, die entweder linear oder verzweigt sein kann, mit Alkenoxiden. Bevorzugt sind Verbindungen mit ca. 5 bis 25 mol Alkenoxid pro mol Alkylphenol. Kommerziell erhältliche Tenside diesen Typs sind z.B. Igepal[®] CO-630, Triton[®] X-45, X-114, X-100 und X102, und die [®]Arkopal-N-Marken der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH. Diese Tenside werden als
- 20 Alkylphenolalkoxilate, z.B. Alkylphenoethoxilate, bezeichnet.

- Kondensationsprodukte von aliphatischen Alkoholen mit ca. 1 bis ca. 25 mol
- 25 Ethylenoxid.

- Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein, und enthält im Allgemeinen ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von C₁₀- bis C₂₀-Alkoholen
- 30 mit ca. 2 bis ca. 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkylkette kann gesättigt oder auch ungesättigt sein. Die Alkoholethoxilate können eine enge ("Narrow Range Ethoxilates") oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Broad Range Ethoxilates") aufweisen. Beispiele von kommerziell erhältlichen

nichtionischen Tensiden dieses Types sind Tergitol[®] 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines linearen sekundären C₁₁-C₁₅-Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol[®] 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines linearen primären C₁₂-C₁₄-Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid bei enger Molgewichtsverteilung).

- 5 Ebenfalls unter diese Produktklasse fallen die Genapol[®]-Marken der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Basis, gebildet durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol.

10

Der hydrophobe Teil dieser Verbindungen weist bevorzugt ein Molekulargewicht zwischen ca. 1500 und ca. 1800 auf. Die Anlagerung von Ethylenoxid an diesen hydrophoben Teil führt zu einer Verbesserung der Wasserlöslichkeit. Das Produkt ist flüssig bis zu einem Polyoxyethylengehalt von ca. 50 % des Gesamtgewichtes

15 des Kondensationsproduktes, was einer Kondensation mit bis zu ca. 40 mol Ethylenoxid entspricht. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Produktklasse sind die Pluronic[®]-Marken der BASF und die [®]Genapol PF-Marken der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

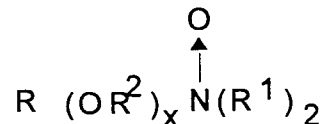
- 20 Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethylendiamin.

Die hydrophobe Einheit dieser Verbindungen besteht aus dem Reaktionsprodukt von Ethylendiamin mit überschüssigem Propylenoxid und weist im Allgemeinen

25 ein Molekulargewicht von ca. 2500 bis 3000 auf. An diese hydrophobe Einheit wird Ethylenoxid bis zu einem Gehalt von ca. 40 bis ca. 80 Gew.-% Polyoxyethylen und einem Molekulargewicht von ca. 5000 bis 11000 addiert. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Verbindungsklasse sind die [®]Tetronic-Marken der BASF und die [®]Genapol PN-Marken der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Semipolare nichtionische Tenside

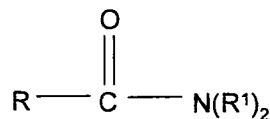
Diese Kategorie von nichtionischen Verbindungen umfasst wasserlösliche Aminoxide, wasserlösliche Phosphinoxide und wasserlösliche Sulfoxide, jeweils mit einem Alkylrest von ca. 10 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen. Semipolare nichtionische Tenside sind auch Aminoxide der Formel



R ist hierbei eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe mit einer Kettenlänge von ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatomen, R² ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylengruppe mit ca. 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon, jeder Rest R¹ ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit ca. 1 bis ca. 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit ca. 1 bis ca. 3 Ethylenoxideinheiten und x bedeutet eine Zahl von 0 bis etwa 10. Die R¹-Gruppen können miteinander über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden. Aminoxide dieser Art sind besonders C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylaminoxide und C₈-C₁₂-Alkoxyethyl-Dihydroxyethylaminoxide.

Fettsäureamide

Fettsäureamide besitzen die Formel



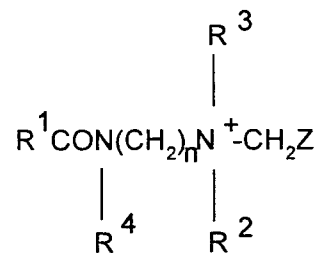
worin R eine Alkylgruppe mit ca. 7 bis ca. 21, bevorzugt ca. 9 bis ca. 17 Kohlenstoffatomen ist und jeder Rest R¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder (C₂H₄O)_xH bedeutet, wobei x von ca. 1 bis ca. 3 variiert. Bevorzugt sind C₈-C₂₀-Amide, -monoethanolamide, -diethanolamide und -isopropanolamide.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Alkyl- und Alkenyloligoglycoside sowie Fettsäurepolyglykolester oder Fettaminpolyglykolester mit jeweils 8 bis 20,

vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen im Fettalkylrest, alkoxylierte Triglycamide, Mischether oder Mischformyle, Alkyloligoglycoside, Alkenyloligoglycoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Phosphinoxide, Dialkylsulfoxide und Proteinhydrolysate.

5

Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidbetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, oder amphotere Imidazolinium-Verbindungen der Formel



10

worin R¹ C₈-C₂₂-Alkyl- oder -Alkenyl, R² Wasserstoff oder CH₂CO₂M, R³ CH₂CH₂OH oder CH₂CH₂OCH₂CH₂CO₂M, R⁴ Wasserstoff, CH₂CH₂OH oder CH₂CH₂COOM, Z CO₂M oder CH₂CO₂M, n 2 oder 3, bevorzugt 2, M Wasserstoff oder ein Kation wie Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder

15 Alkanolammonium bedeutet.

Bevorzugte amphotere Tenside dieser Formel sind Monocarboxylate und Dicarboxylate. Beispiele hierfür sind Cocoamphocarboxypropionat, Cocoamidocarboxypropionsäure, Cocoamphocarboxyglycinat (oder auch als

20 Cocoamphodiacetat bezeichnet) und Cocoamphoacetat.

Weitere bevorzugte amphotere Tenside sind Alkyldimethylbetaine und Alkyldipolyethoxybetaine mit einem Alkylrest mit ca. 8 bis ca. 22

Kohlenstoffatomen, der linear oder verzweigt sein kann, bevorzugt mit 8 bis 18

25 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit ca. 12 bis ca. 18

Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen werden z.B. von der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH unter dem Handelsnamen [®]Genagen LAB vermarktet.

Geeignete kationische Tenside sind substituierte oder unsubstituierte geradkettige oder verzweigte quartäre Ammoniumsalze vom Typ R¹N(CH₃)₃PX^σ,

$R^1R^2N(CH_3)_2^pX^\sigma$, $R^1R^2R^3N(CH_3)^pX^\sigma$ oder $R^1R^2R^3R^4N^pX^\sigma$. Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können vorzugsweise unabhängig voneinander unsubstituiertes Alkyl mit einer Kettenlänge zwischen 8 und 24 C-Atomen, insbesondere zwischen 10 und 18 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit ca. 1 bis ca. 4 C-Atomen, Phenyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl, C_7 - bis C_{24} -Aralkyl, $(C_2H_4O)_xH$, wobei x von ca. 1 bis ca. 3 bedeutet, ein oder mehrere Estergruppen enthaltende Alkylreste oder cyclische quartäre Ammoniumsalze sein. X ist ein geeignetes Anion.

In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel lineares Alkylbenzolsulfonat. Die bevorzugten Alkylbenzolsulfonate enthalten lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von ca. 10 bis ca. 13 Kohlenstoffatome, das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon. Für milde Tensidsysteme ist Magnesium als Kation bevorzugt, für Standardwaschanwendungen dagegen Natrium.

In ebenso bevorzugten Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel sekundäre Alkansulfonate mit lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ca. 10 bis ca. 20 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt ca. 13 bis 17 Kohlenstoffatome. Das Kation ist beispielsweise Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium, und Mischungen davon. Natrium als Kation ist bevorzugt

In ebenso bevorzugten Ausführungsformen enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel Alkylethersulfate der Formel $RO(A)_m SO_3M$, worin R einen unsubstituierten C_{10} - C_{24} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen C_{12} - C_{20} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt C_{12} - C_{18} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl größer als 0, vorzugsweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z. B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Spezifische Beispiele von substituierten Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen

wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin oder Mischungen davon abgeleitet sind. Als Beispiele seien C₁₂- bis C₁₈-Fettalkoholethersulfate genannt wobei der Gehalt an EO 1, 2, 2.5, 3 oder 4 mol pro mol des
5 Fettalkoholethersulfats beträgt, und in denen M Natrium oder Kalium ist.

Als Emulgatoren kommen in Betracht Anlagerungsprodukte von 0 bis 30 Mol Alkylenoxid, insbesondere Ethylen-, Propylen- und/oder Butylenoxid an lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen,
10 an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Sorbitanester;
(C₁₂-C₁₈)-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und
15 ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol, vorzugsweise 15 bis 60 Mol, Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder gehärtetes Rizinusöl;
Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat
20 und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat.

Bevorzugt sind flüssige Fettsäureester, die sowohl ethoxyliert (PEG-10 Polyglyceryl-2 Laurate) als auch nicht ethoxyliert (Polyglyceryl-2 Sesquiisostearate) sein können.
25

Weitere bevorzugte erfindungsgemäße Mischungen enthalten Sorbitolester, hergestellt durch Reaktion von Sorbitol mit Fettsäuremethylestern oder Fettsäuretriglyceriden. Der Fettsäurerest in den Fettsäuremethylestern und Fettsäuretriglyceriden enthält im Allgemeinen 8 bis 22 C-Atome und kann
30 geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Beispiele hierfür sind Palmitinsäure, Stearinsäure, Laurinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Isostearinsäure oder Ölsäure. Als Fettsäuretriglyceride kommen alle nativen tierischen oder pflanzlichen Öle, Fette und Wachse in Frage, beispielsweise

Olivenöl, Rapsöl, Palmkernöl, Sonnenblumenöl, Kokosöl, Leinöl, Ricinusöl, Sojabohnenöl, gegebenenfalls auch in raffinierter oder hydrierter Form. Da diese natürlichen Fette, Öle und Wachse normalerweise Mischungen von Fettsäuren mit unterschiedlicher Kettenlänge darstellen, gilt dies auch für die Fettsäurereste in den erfindungsgemäß eingesetzten Sorbitolestern. Die erfindungsgemäß eingesetzten Sorbitolester können auch alkoxyliert, vorzugsweise ethoxyliert, sein. Des Weiteren können anionische Emulgatoren, wie ethoxylierte und nicht ethoxylierte mono-, di- oder tri-Phosphorsäureester, aber auch kationische Emulgatoren wie mono-, di- und tri-Alkylquats und deren polymere Derivate eingesetzt werden.

Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen.

Weitere Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe, die in der vorliegenden Erfindung enthalten sein können, umfassen anorganische und/oder organische Gerüststoffe, um den Härtegrad des Wassers zu mindern.

Diese Gerüststoffe können mit Gewichtsanteilen von etwa 5 bis etwa 80 % in den Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten sein. Anorganische Gerüststoffe umfassen beispielsweise Alkali-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten wie etwa Tripolyphosphate, Pyrophosphate und glasartige polymere Metaphosphate, Phosphonaten, Silikaten, Carbonaten einschließlich Bicarbonate und Sesquicarbonaten, Sulfaten und Aluminosilikaten.

Beispiele für Silikatgerüststoffe sind die Alkalimetallsilikate, insbesondere diejenigen mit einem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis zwischen 1,6:1 und 3,2:1 sowie Schichtsilikate, beispielsweise Natriumschichtsilikate, wie beschrieben in US-4,664,839, erhältlich von Clariant Produkte (Deutschland) GmbH unter der Marke SKS[®]. SKS-6[®] ist ein besonders bevorzugter Schichtsilikatgerüststoff.

Aluminosilikatgerüststoffe sind für die vorliegende Erfindung besonders bevorzugt.

Es handelt sich dabei insbesondere um Zeolithe mit der Formel

$\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6

bedeuten, das Verhältnis von z zu y zwischen 1,0 bis etwa 0,5 liegt, und

5 x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 bedeutet.

Geeignete Ionentauscher auf Aluminosilikatbasis sind im Handel erhältlich. Diese

Aluminosilikate können von kristalliner oder amorpher Struktur sein, und können

natürlich vorkommend oder auch synthetisch hergestellt sein. Verfahren für die

10 Herstellung von Ionentauschern auf Aluminosilikatbasis werden beschrieben in

US-3,985,669 und US-4,605,509. Bevorzugte Ionentauscher auf der Basis

synthetischer kristalliner Aluminosilikate sind erhältlich unter der Bezeichnung

Zeolith A, Zeolith P(B) (einschließlich der in EP-A-0 384 070 offenbarten) und

Zeolith X. Bevorzugt sind Aluminosilikate mit einem Partikeldurchmesser zwischen

15 0,1 und 10 μm .

Geeignete organische Gerüststoffe umfassen Polycarboxylverbindungen, wie

beispielsweise Etherpolycarboxylate und Oxydisuccinate, wie beispielsweise in

US-3,128,287 und US-3,635,830 beschrieben. Ebenfalls soll auf „TMS/TDS“-

20 Gerüststoffe aus US-4,663,071 verwiesen werden.

Andere geeignete Gerüststoffe umfassen die Etherhydroxypolycarboxylate,

Copolymere von Maleinsäureanhydrid mit Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-

Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethoxybernsteinsäure, die

25 Alkali-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze von Polyessigsäuren wie

z.B. Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure, sowie

Polycarbonsäuren, wie Mellithsäure, Bernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure,

Polymaleinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Carboxymethoxybernsteinsäure,

sowie deren lösliche Salze.

30

Gerüststoffe auf Citratbasis, z.B. Zitronensäure und ihre löslichen Salze,

insbesondere das Natriumsalz, sind bevorzugte Polycarbonsäuregerüststoffe, die

auch in granulierten Formulierungen, insbesondere zusammen mit Zeolithen und/oder Schichtsilikaten verwendet werden können.

Weitere geeignete Gerüststoffe sind die 3,3-Dicarboxy-4-oxa-1,6-hexandioate und die verwandten Verbindungen, die in US-4,566,984 offenbart sind.

Wenn Gerüststoffe auf Phosphorbasis verwendet werden können, und insbesondere wenn Seifenstücke für die Wäsche von Hand formuliert werden sollen, können verschiedene Alkalimetallphosphate wie etwa Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat und Natriumorthophosphat verwendet werden. Ebenfalls können Phosphonatgerüststoffe, wie Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonat und andere bekannte Phosphonate wie sie beispielsweise in US-3,159,581, US-3,213,030, US-3,422,021, US-3,400,148 und US-3,422,137 offenbart sind, verwendet werden.

15

Die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls einen oder mehrere konventionelle Bleichmittel enthalten, sowie Aktivatoren oder Stabilisatoren, insbesondere Peroxysäuren, die nicht mit den erfindungsgemäßen Polyestern reagieren.

Die Peroxysäure kann entweder eine freie Peroxysäure sein, oder eine Kombination aus einem anorganischen Persalz, beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat und einem organischen Peroxysäure-Vorläufer, der zu einer Peroxysäure umgewandelt wird, wenn die Kombination des Persalzes und des Peroxysäure-Vorläufers in Wasser aufgelöst wird. Die organischen Peroxysäure-Vorläufer werden im Stand der Technik oft als Bleichaktivatoren bezeichnet.

25

Beispiele für Peroxysäuren, die für die Verwendung in dieser Erfindung bevorzugt sind, umfassen die Peroxydodecandisäure (DPDA), das Nonylamid der Peroxybernsteinsäure (NAPSA), das Nonylamid der Peroxyadipinsäure (NAPAA) und Decyldiperoxybernsteinsäure (DDPSA). Die Peroxysäure ist vorzugsweise in einem löslichen Granulat enthalten, entsprechend der Methode aus US-4,374,035. Ein bevorzugtes Bleichgranulat enthält, in Gewichtsprozenten, 1 % bis 50 % einer

30

exotherm löslichen Verbindung, wie beispielsweise Borsäure; 1 % bis 25 % eines mit der Peroxysäure verträglichen oberflächenaktiven Wirkstoffes, wie beispielsweise C13LAS; 0,1 % bis 10 % eines oder mehrerer Chelatstabilisatoren, wie beispielsweise Natriumpyrophosphat; und 10 % bis 70 % eines
5 wasserlöslichen Salzes, wie beispielsweise Natriumsulfat.

Das peroxysäurehaltige Bleichmittel wird in Mengen verwendet, die eine Menge von verfügbarem Sauerstoff zwischen etwa 0,1 % bis etwa 10 %, vorzugsweise zwischen etwa 0,5 % bis etwa 5 %, insbesondere von etwa 1 % bis 4 % ergeben.
10 Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelzusammensetzung.

Geeignete Mengen des peroxysäurehaltigen Bleichmittels, bezogen auf eine Einheitsdosis den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen, wie sie
15 für eine typische Waschflotte verwendet wird, die etwa 65 Liter Wasser von 15 bis 60°C umfasst, erzeugen zwischen etwa 1 ppm bis etwa 150 ppm verfügbaren Sauerstoffs, vorzugsweise zwischen etwa 2 ppm bis etwa 20 ppm verfügbaren Sauerstoffs. Die Waschflotte sollte einen pH-Wert zwischen 7 und 11 aufweisen, vorzugsweise zwischen 7,5 und 10,5, um ein hinreichendes Bleichergebnis zu
20 erzielen. Es wird auf Spalte 6, Zeilen 1 bis 10 von US-4,374,035 verwiesen.

Alternativ dazu kann die Bleichmittelzusammensetzung einen geeigneten organischen Peroxysäurevorläufer enthalten, der eine der oben genannten Peroxysäuren erzeugt, wenn er in wässriger alkalischer Lösung mit
25 Wasserstoffperoxid reagiert. Die Quelle des Wasserstoffperoxids kann jedes anorganische Peroxid sein, das in wässriger Lösung Wasserstoffperoxid freisetzt, wie etwa Natriumperborat (Monohydrat und Tetrahydrat) und Natriumpercarbonat.

An Bleichaktivatoren stehen zur Verfügung N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin
30 (TAED), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Natrium-4-benzoyloxy-benzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS), Tetraacetylglucoluril (TAGU), Tetraacetylcycansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxin (ADMG) und 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH),

Nonanoylcaprolactamphenyl-sulfonatester (APES), Nonanoylphenylsulphonatester (NOPS), Nitrilotriacetat (NTA) und Ammoniumnitrile.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen
5 können ein oder mehrere konventionelle Enzyme enthalten. Solche Enzyme sind
z.B. Lipasen, Amylasen, Proteasen, Cellulasen, Pullinasen, Cutinasen,
Peroxidasen. An Proteasen stehen zur Verfügung BLAP[®], Opticlean[®], Maxacal[®],
Maxapem[®], Esperase[®], Savinase[®], Purafect[®], OxP und/oder Duraxym[®], an
Amylasen Termamyl[®], Amylase-LT[®], Maxamyl[®], Duramyl[®] und/oder Pruafect[®]
10 OxAm, an Lipasen, Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] und/oder Lipozym[®].

Ein bevorzugtes Enzym ist Cellulase. Die hierbei verwendete Cellulase kann aus
Bakterien oder Pilzen gewonnen sein und soll einen optimalen pH-Bereich
zwischen 5 und 9,5 aufweisen. Bevorzugte Cellulasen sind in WO-91/17 243
beschrieben.

15

Ebenfalls bevorzugte Enzyme sind Lipasen, die als fettspaltende Enzyme eine
bessere Ablösung nativer Öle und Fette von angeschmutzten Geweben
ermöglichen und so die erfindungsgemäßen Polyester in ihrer Wirkung
unterstützen, wobei generell additive, wie auch synergistische Wirkungen erzielt
20 werden können.

Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in
Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Bezogen auf das Gewicht der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen,
25 die die erfindungsgemäßen Polyester enthalten, beträgt der Anteil der Enzyme
mindestens 0,001 Gew.-%, bevorzugt zwischen etwa 0,001 bis etwa 5 Gew.-%,
insbesondere von etwa 0,001 bis etwa 1 Gew.-%, speziell von etwa 0,01 bis etwa
1 Gew.-%.

An Sequestriermittel stehen zu Verfügung Natriumtripolyphosphat (STPP),
30 Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), salze, Nitrilotriessigsäure (NTA),
Polyacrylat, Phosphonat, Oxalsäure, -salz, Zitronensäure, Zeolith, kondensierte
Phosphate, Carbonate, Polycarbonate.

Als Vergrauungsinhibitoren kommen in Betracht Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und Polyvinylpyrrolidon.

5

Auch Farbübertragungsinhibitoren kommen in Betracht, beispielsweise Polyamin-N-oxide wie etwa Poly-(4-vinylpyridin-N-oxid), z.B. Chromabond S-400, Fa. ISP; Polyvinylpyrrolidon, z.B. Sokalan[®] HP 50/ Fa. BASF und Copolymere von N-Vinylpyrrolidon mit N-Vinylimidazol und gegebenenfalls anderen Monomeren

10

Die Erfindung schließt Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Farbfixiermittel als Wirksubstanzen ein, beispielsweise Farbfixiermittel, die erhalten werden durch Umsetzung von Diethylentriamin, Dicyandiamid und Amidoschwefelsäure, Aminen mit Epichlorhydrin, beispielsweise Dimethylaminopropylamin und Epichlorhydrin oder Dimethylamin und Epichlorhydrin oder Dicyandiamid, Formaldehyd und Ammoniumchlorid, oder Dicyandiamid, Ethylendiamin und Formaldehyd oder Cyanamid mit Aminen und Formaldehyd oder Polyaminen mit Cyanamiden und Amidoschwefelsäure oder Cyanamiden mit Aldehyden und Ammoniumsalzen, aber auch Polyamin-N-oxide wie etwa Poly-(4-vinylpyridin-N-oxid), z.B.

15

Chromabond S-400, Fa. ISP; Polyvinylpyrrolidon, z.B. Sokalan[®] HP 50/ Fa. BASF und Copolymere von N-Vinylpyrrolidon mit N-Vinylimidazol und gegebenenfalls anderen Monomeren.

20

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können Komplexbildner, beispielsweise Aminocarboxylate, wie Ethylendiamintetraacetat, N-Hydroxyethylethylendiamintriacetat, Nitrilotriacetat, Ethylendiamintetrapropionat, Triethylentetraaminhexaacetat, Diethylentriaminpentaacetat, Cyclohexandiamintetraacetat, Phosphonate, beispielsweise Azacycloheptandiphosphonat, Na-Salz, Pyrophosphate, Etidronsäure (1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Acetophosphonsäure) und ihre Salze, Aminophosphonate, wie Ethylendiamintetrakis (methylenphosphonat), Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonat), Amintrimethylenphosphonsäure,

25

30

Cyclodextrine, sowie polyfunktionell substituierte aromatische Komplexbildner, wie Dihydroxydisulfobenzol oder Ethylendiamindisuccinate enthalten.

Als optische Aufheller können eingesetzt werden cyclische Kohlenwasserstoffe wie Distyrylbenzole, Distyrylbiphenyle, Diphenylstilbene, Triazinylaminostilbene, Stilbenyl-2H-triazole, beispielsweise Stilbenyl-2H-naphthol-[1,2-d]triazole und Bis(1,2,3-triazol-2-yl)stilbene, Benzoxazole, beispielsweise Stilbenylbenzoxazol und Bis(benzoxazol), Furane, Benzofurane und Benzimidazole, beispielsweise Bis(benzo[b]furan-2-yl)biphenyl und cationische Benzimidazole, 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin, Cumarin, Naphthalimide, 1,3,5-2-yl-Derivate, Methincyanin und Dibenzothiophen-5,5-oxid.

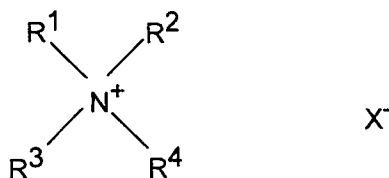
Bevorzugt sind anionische optische Aufheller, insbesondere sulfonierte Verbindungen.

Des weiteren kommen in Betracht Triazinylaminostilbene, Distyrylbiphenyle und Mischungen daraus, 2-(4-Styrylphenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol, 4,4'-Bis-(1,2,3-triazol-2-yl)stilben, Aminocumarin, 4-Methyl-7-Ethylaminocumarin, 1,2-bis(benzimidazol-2-yl)ethylen, 1,3-Diphenylphrazolin, 2,5-Bis(benzooxazol-2-yl)thiophene, 2-Styryl-naphtho[1,2-d]oxazol, 2-(4-styryl-3-sulfophenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol und 2-(Stilben-4-yl)-2H-naphthol[1,2-d]triazol

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können optische Aufheller in Mengen von 0,001 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,002 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,003 Gew.-% bis 0,4 Gew.-% enthalten.

25

Als weich machende Komponenten werden quartäre Ammoniumsalze vom Typ

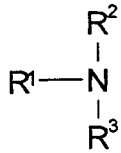


eingesetzt, worin

30 $\text{R}^1 = \text{C}_8\text{-C}_{24} \text{ n-}, \text{ bzw. iso-Alkyl, bevorzugt } \text{C}_{10}\text{-C}_{18} \text{ n-Alkyl}$

Fettsäuren, die anschließend mit üblichen Alkylierungs- oder Hydroxyalkylierungsagenzien quaterniert werden.

Bevorzugt als Alkanolamine sind Verbindungen gemäß der Formel



5

mit

R^1 = C₁-C₃ Hydroxyalkyl, bevorzugt Hydroxyethyl und

R^2, R^3 = R¹ oder C₁-C₃ Alkyl, bevorzugt Methyl.

Besonders bevorzugt sind Triethanolamin und Methyldiethanolamin.

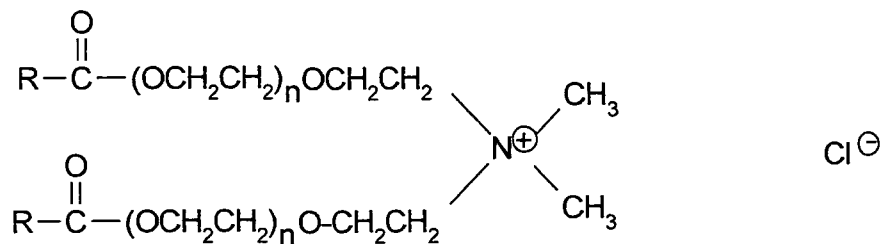
10

Weitere besonders bevorzugte Ausgangsprodukte für Esterquats sind Aminoglycerinderivate, wie z.B. Dimethylaminopropandiol.

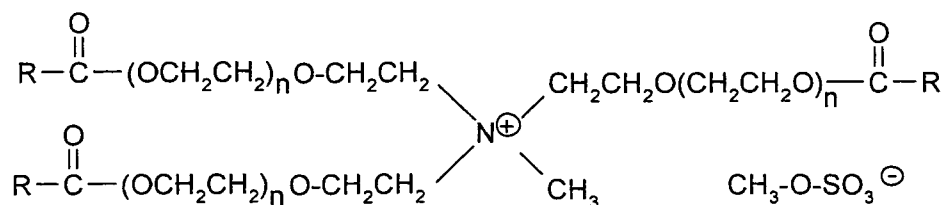
Alkylierungs- bzw. Hydroxyalkylierungsagenzien sind Alkylhalogenide, bevorzugt Methylchlorid, Dimethylsulfat, Ethylenoxid und Propylenoxid.

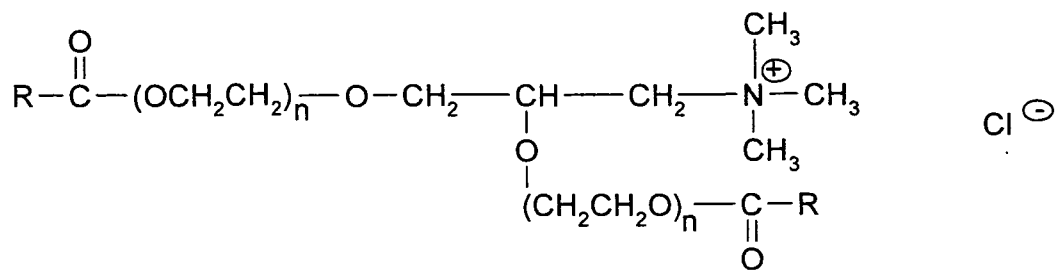
15

Beispiele für Esterquats sind Verbindungen der Formeln:



20



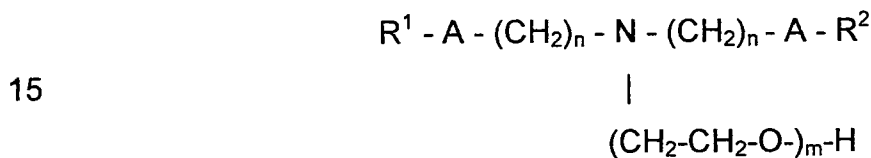


wobei R-C-O abgeleitet ist von C₈-C₂₄-Fettsäuren, die gesättigt oder ungesättigt sein können. Beispiele hierfür sind Capronsäure, Caprylsäure, hydrierte oder nicht

5 oder nur teilweise hydrierte Talgfettsäuren, Stearinsäure, Ölsäure, Linolensäure, Behensäure, Palminstearinsäure, Myristinsäure und Elaidinsäure. n liegt im Bereich von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 3, besonders bevorzugt 0 bis 1.

Weitere bevorzugte Wäscheweichspülerrohstoffe mit denen die erfindungsgemäßen Polyester kombiniert werden können sind Amido-Amine auf

10 der Basis von beispielsweise Dialkyltriaminen und langkettigen Fettsäuren, sowie deren Oxethylate bzw. quaternierten Varianten. Diese Verbindungen besitzen folgende Struktur:



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander C₈ - C₂₄ n- bzw. iso-Alkyl, bevorzugt C₁₀-

20 C₁₈ n-Alkyl,

A -CO-NH- oder -NH-CO-,

n 1 - 3, bevorzugt 2,

m 1 - 5, bevorzugt 2 - 4

bedeuten.

25 Durch Quaternierung der tertiären Aminogruppe kann zusätzlich ein Rest R³, welcher C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, sein kann und ein Gegenion X, welches Chlorid, Bromid, Jodid oder Methylsulfat sein kann, eingeführt werden.

Amidoaminooxethylate bzw. deren quaternierten Folgeprodukte werden unter den

Handelsnamen [®]Varisoft 510, [®]Varisoft 512, [®]Rewopal V 3340 und [®]Rewoquat W 222 LM angeboten.

Die bevorzugten Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäß eingesetzten Polyester in den Weichspülerformulierungen entsprechen denen, die für Waschlformulierungen genannt sind.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise Farbstoffe und Duft- bzw. Parfümstoffe.

10

Bevorzugt eingesetzt werden Lösungen oder Emulsionen der oben genannten Duftstoffe und Parfümöle, die nach gängigen Methoden hergestellt werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind feste Geschirreinigungsmittel, die die oben definierten Polyester enthalten. Hierbei handelt es sich um Mittel zum Reinigen von Glas, Porzellan, Besteck, Metall- und Kunststoffartikeln in der Maschine. Die Polyester entsprechend der vorliegenden Erfindung bewirken ein sehr gutes Ablaufverhalten des Spül- bzw. Klarspülwassers an den Oberflächen der genannten Artikel. Dadurch verkürzt sich die Trocknungszeit in der Spülmaschine und man erreicht ein rückstandloses und fleckenfreies Spülgut. Außerdem sind diese Polyester sehr gut wasserlöslich und erlauben damit eine Reduzierung der Menge an Spülwasser.

Der Gehalt an erfindungsgemäß eingesetzten Polyestern in festen Geschirrspülmittelformulierungen für die Maschine kann in breiten Grenzen schwanken und beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% bezogen auf die jeweilige Formulierung.

35

Die erfindungsgemäßen festen Geschirreinigungsmittel für die Maschine können als Pulver, Granulate oder in Form von Tabletten dargeboten werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Geschirreinigungsmitel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise erfolgen. Die pulver- oder granulatförmigen erfindungsgemäßen Mittel können durch einfaches Vermischen der pulver- oder granulatförmigen Polyester mit den weiteren Inhaltsstoffen der
5 Geschirrspülmittelformulierung in den entsprechenden Einsatzmengen erfolgen.

Die erfindungsgemäßen festen Geschirreinigungsmitel können auch als extrudierte Formkörper dargeboten werden. Dabei wird ein festes und im wesentlichen rieselfähiges Gemisch aus den Inhaltsstoffen oder einem Teil der
10 Inhaltsstoffe der Geschirreinigungsformulierung unter Druck strangförmig verpresst und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten.

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform sind
15 Geschirreinigungsmitel in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können.

Man geht vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile - gegebenenfalls je einer Schicht - in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels
20 herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen verpresst. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpresst wird.

Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig
25 und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig oder quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung beispielsweise der Geschirrspülmaschine eingebracht
30 werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) x (34 bis 40 mm), insbesondere von 26 x 36 mm oder von 24 x 38 mm auf.

Die erfindungsgemäßen Geschirreinigungsmittel in Tablettenform können
Tablettensprengmittel enthalten. In Betracht kommen Substanzen wie Stärke,
Cellulose und Cellulose-Derivate, Alginat, Dextrane, quervernetzte
Polyvinylpyrrolidone, sowie Systeme aus schwachen Säuren und carbonathaltigen
5 Mitteln, beispielsweise Citronensäure und Weinsäure in Kombination mit
Hydrogencarbonat oder Carbonat, aber auch feinteilige und quellfähige
Schichtsilikate von der Art der Bentonite und Smektite. Auch zur Gasbildung
beitragende Substanzen wie Citronensäure, Bisulfat, Bicarbonat, Carbonat und
Percarbonat können als mögliche Zerfallhilfsmittel eingesetzt werden.

10

Die Tablettensprengmittel werden in sehr feinteiliger Form entweder vor dem
Verpressen mit den sonstigen Tabletteninhaltsstoffen, die feinteilig oder granular,
aber auch flüssig bis pastenförmig vorliegen können, vermischt oder die sonstigen
Tabletteninhaltsstoffe werden mit dem Tablettensprengmittel überzogen bzw.
15 abgepulvert.

Die erfindungsgemäßen festen Geschirreinigungsmittel enthalten die üblichen
Bestandteile, ausgewählt im wesentlichen aus Tensiden, bevorzugt
nichtionischen Tensiden, Enzymen, Aminosäuren und -salze, Builder, Co-Builder,
20 Bleichmittel, organischen Säuren, Hydrotropen, Farb- und Duftstoffe, weiteren
spezifischen Hilfs- und Zusatzstoffen wie beispielsweise Antioxidantien, Zeolithe,
Salze, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, photoaktiven Metalloxiden,
photoaktiven Nanopartikeln, Photoaktivatoren, enzymstabilisierenden Zusätzen,
Fungiziden, Bakteriziden, Belagsinhibitoren, antistatischen Zusätzen,
25 Schaumregulatoren, Farbübertragungsinhibitoren, Geruchsfängern, Polymeren,
Pigmenten, Mittel zur pH-Kontrolle, Mittel zur UV-Absorption, optische Aufheller,
Dispergier-, Komplexierungs-, Konservierungs- und Glaskorrosionsmittel.

In den Geschirreinigungsmitteln für die Maschine werden schaumarme
30 Verbindungen bevorzugt. Dies sind vor allem nichtionische Tenside, vorzugsweise
alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit
vorzugsweise 8 bis 22 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 25 Mol Ethylenoxid
(EO) pro Mol Alkohol, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung

methyverzweigt sein kann bzw. lineare und methyverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen.

Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 10 bis 20 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder

- 5 Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 18 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Der Ethoxylierungsgrad stellt einen statistischen Mittelwert dar, der für ein spezielles Produkt eine ganze oder gebrochene Zahl sein kann. Die Alkoholethoxylate können eine eingeeengte oder breite Homologenverteilung des Ethylenoxids aufweisen (narrow range ethoxylates oder broad range ethoxylates). Unter diese
- 10 Produktklasse fallen die Genapol[®] TM-Marken der Firma Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen

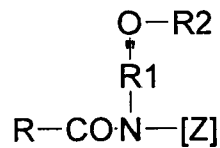
- 15 nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

- 20 Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind Alkylpolyglykoside (APG), beispielsweise solche der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methyverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine
- 25 Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glykose, steht. Der Glykosierungsgrad z liegt dabei zwischen 1 und 4, vorzugsweise zwischen 1 und 2. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglykoside, also Alkylpolyglykoside, die aus einem Glykoserest und einer n-Alkylkette bestehen.

- 30 Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Cokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid und Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischer

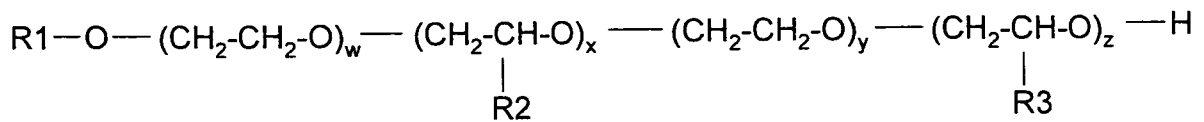
Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

5 Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der nachstehenden Formel



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylenrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest
 10 oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit
 15 mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes. [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die
 N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch
 20 Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich schwach schäumende Niotenside erwiesen, die alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten, bevorzugt Propoxylenoxideinheiten aufweisen und die EO- und AO-Einheiten
 25 statistisch verteilt oder blockartig angeordnet sein können. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind Klarspülmittel bevorzugt, die als
 nichtionische(s) Tensid(e) Tenside der allgemeinen Formel



in der R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw.

- 5 mehrfach ungesättigten C_{6-30} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ ist, und die Indizes w , x , y und z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 10 stehen. Die bevorzugten Niotenside der Formel (IV) lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R^1-OH und Ethylen- bzw.
- 10 Alkylenoxid herstellen. Der Rest R^1 in der allgemeinen Formel (IV) kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R^1 eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Reste aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, z.B. aus Lauryl-, Kokos-, Palmfett-, Palmkern-, Stearyl-,
- 15 Isostearyl-, Oleyl-, Capron-, Capryl-, Caprin-, 2-Ethylhexyl-, Isotridecyl-, Myristyl-, Cetyl-, Elaidyl-, Petroselinyl-, Arachyl-, Gadoleyl-, Behenyl-, Erucyl-, Brassidylalkohol bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in
- 20 Oxoalkoholresten vorliegen. Bevorzugt steht dabei der Rest R^1 in Formel (IV) für einen Alkylrest mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R^2 und R^3 unabhängig
- 25 voneinander ausgewählt sind aus $-CH_2CH_2-CH_3$ oder $-CH(CH_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugt stehen R^2 und R^3 für einen Methylrest. Niotenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Genapol® EP 2564 und Genapol® EP 2584 der Firma Clariant Produkte (Deutschland) GmbH erhältlich.

30

Als bevorzugte zusätzliche Tenside werden schwach schäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug ist ein nichtionisches Tensid

enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb der Raumtemperatur aufweist.

Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, dass sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, bevorzugt zwischen 25 und 50°C und insbesondere zwischen 25 und 45°C enthalten.

- 5 Zusätzlich zu den Niotensiden, die Schmelz- oder Erweichungspunkte im oben genannten Temperaturbereich aufweisen, sind nichtionsche Tenside geeignet, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise 35 Pas und insbesondere
- 10 oberhalb von 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur eine wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugte bei Raumtemperatur feste Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und

- 15 Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden, wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion eines Monohydroxyalkohols oder Alkylphenols mit 6 bis 20 C-Atomen mit mindestens 12 Mol, vorzugsweise 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol entstanden ist.

- 25 Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes Niotensid wird aus einem geradkettigen C₁₆₋₂₀-Fettalkohol, vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid erhalten.

Demnach sind besonders ethoxylierte(s) Niotensid(e) bevorzugt, das/die aus C₆₋₂₀-

- 30 Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus.

Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte

- 5 Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte Mittel sind dadurch
- 10 gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propyleneinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

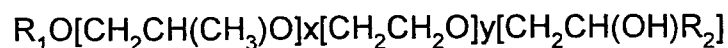
- 15 Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70 % eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines

- 20 Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Genapol® PF 10 oder Genapol® PF 20 der

- 25 Firma Clariant Produkte (Deutschland) GmbH erhältlich.

Bevorzugt ist auch ein nichtionisches Tensid der Formel



30

in der R_1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R_2 für einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen

oder Mischungen hieraus steht und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen

5 Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R_1 und R_2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte,
 10 aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30
 Kohlenstoffatomen stehen, R_3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-
 Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl- oder tert.-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und
 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen.
 Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R_3 in der oben stehenden Formel
 15 unterschiedlich sein. R_1 und R_2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte,
 gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische
 Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18
 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R_3 sind H, Methyl oder Ethyl
 besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1
 20 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie bereits beschrieben, kann jedes R_3 in der allgemeinen Formel (VI)
 unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der
 eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R_3
 25 Ethylenoxid- ($R_3 = H$) oder Propylenoxid- ($R_3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in
 jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise
 (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und
 (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann
 durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten
 30 zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit
 einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugt sind endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierte) Alkohole der allgemeinen Formel



5

In dieser Formel sind R_1 , R_2 und R_3 wie bei der vorherigen allgemeinen Formel definiert. x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 4 bis 16. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 8 bis 18 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt. Niotenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Genapol[®] BE 2410, Genapol[®] BE 2810 oder Genapol[®] BE 2805 der Firma Clariant Produkte (Deutschland) GmbH erhältlich.

15 Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als nichtionische Tenside auch endgruppenverschlossene Tenside sowie Niotenside mit Butyloxygruppen einsetzbar. Zur ersten Gruppe gehören dabei insbesondere Vertreter der allgemeinen Formel

20



in der R_1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, R_2 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher optional mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Hydroxygruppen sowie optional mit weiteren Ethergruppen substituiert ist, R_3 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl steht und x Werte zwischen 1 und 40 annehmen kann. R_2 kann optional alkoxyliert sein, wobei die Alkoxygruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Ethoxy-, Propoxy-, Butyloxygruppen und deren Mischungen.

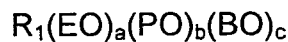
30

Bevorzugt sind hierbei Tenside der allgemeinen Formel (VIII), in denen R_1 für einen

C₉₋₁₁- oder C₁₁₋₁₅-Alkylrest steht, R₃ = H ist und X einen Wert von 8 bis 15 annimmt, während R₂ vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest steht. Besonders bevorzugte Tenside lassen sich durch die Formeln C₉₋₁₁(EO)₈C(CH₃)₂CH₂CH₃, C₁₁₋₁₅(EO)₁₅(PO)₆-C₁₂₋₁₄, C₉₋₁₁(EO)₈(CH₂)₄CH₃ beschreiben.

Geeignet sind weiterhin gemischt alkoxylierte Tenside, wobei solche bevorzugt sind, die Butyloxygruppen aufweisen. Solche Tenside lassen sich durch die allgemeine Formel

10



beschreiben, in der R₁ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20 steht. Alternativ können die EO- und PO-Gruppen in dieser allgemeinen Formel auch vertauscht sein.

Besonders bevorzugte Vertreter aus dieser Gruppe von Tensiden lassen sich durch die Formeln C₉₋₁₁(PO)₃(EO)₁₃(BO)₁₅, C₉₋₁₁(PO)₃(EO)₁₃(BO)₆, C₉₋₁₁(PO)₃(EO)₁₃(BO)₃, C₉₋₁₁(EO)₁₃(BO)₆, C₉₋₁₁(EO)₁₃(BO)₃, C₉₋₁₁(PO)(EO)₁₃(BO)₃, C₉₋₁₁(EO)₈(BO)₃, C₉₋₁₁(EO)₈(BO)₂, C₁₂₋₁₅(EO)₇(BO)₂, C₉₋₁₁(EO)₈(BO)₂, und C₉₋₁₁(EO)₈(BO) beschreiben. Ein besonders bevorzugtes Tensid der Formel C₁₃₋₁₅(EO)₉₋₁₀(BO)₁₋₂ ist kommerziell unter dem Namen Plurafac[®] LF 221 erhältlich. Mit Vorzug einsetzbar ist auch ein Tensid der Formel C₁₂₋₁₃(EO)₁₀(BO)₂. Zur Unterdrückung der Schaumbildung beim Spülvorgang können Schauminhibitoren eingesetzt werden. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder

Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine
5 granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Geschirreinigungsmittel bevorzugt,
10 die das/die nichtionische(n) Tensid(e) in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 1,5 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf die fertigen Mittel enthalten.

In Verbindung mit den genannten nichtionischen Tensiden können auch
15 anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens beim maschinellen Geschirrspülen nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0 bis 2,5 Gew.-% jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden.

20 Zur besseren Ablösung eiweiß- oder stärkehaltiger Speisereste können vorzugsweise Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen oder Cellulasen eingesetzt werden, beispielsweise Proteasen wie BLAP TM 140 der Firma Henkel, Optimase TM -M-440, Optimase TM -M-330, Opticlean TM -M-375, Opticlean TM -
25 M-250 der Firma Solvay Enzymes, Maxacal TM CX 450 000, Maxapem TM der Firma Ibis, Savinase TM 4,0 T, 6,0 T, 8,0 T der Firma Novo oder Experase TM T der Firma Ibis; Amylasen wie Termamyl TM 60 T, der Firma Novo, Amylase-LT TM der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl TM P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis; Lipasen wie Lipolase TM 30 T der Firma Novo; Cellulasen
30 wie Celluzym TM 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Enzyme können in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Geschirrspülmittel, enthalten sein.

Als Aminosäuren kommen synthetische oder natürlich vorkommende Aminosäuren in Frage, die z. B. durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen wie Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein erhältlich sind.

5

Bevorzugt sind alpha -Aminosäuren, z.B. Serin, Threonin, Ornithin, Arginin, Lysin, Asparagin, Glutamin, Phenylalanin oder Tyrosin, insbesondere jedoch Glycin, Alanin, Valin, Leucin und Isoleucin. Besonders bevorzugt ist Glycin bzw. dessen Alkali- oder Ammoniumsalze, z.B. Natriumglycinat.

10

Neben den Aminosäuren können in den erfindungsgemäßen Geschirrspülmitteln auch deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, insbesondere die Natriumsalze.

15

Durch Variation des Verhältnisses der Aminosäuren zu ihren Salzen lässt sich ebenso problemlos wie mit dem System Hydrogencarbonat/Carbonat ein bestimmter gewünschter pH-Wert einstellen. Hinsichtlich der Kalkbelagsinhibierung ist das Alkaliträger-System Aminosäure/Aminosäuresalz dem System Hydrogencarbonat/Carbonat jedoch deutlich überlegen.

20

Aminosäuren bzw. Aminosäuresalze sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, enthalten. Dabei können auch Mischungen verschiedener Aminosäuren bzw. Aminosäuresalze verwendet werden. Fakultativ können Carbonat und/oder Hydrogencarbonate, insbesondere Alkalicarbonate und/oder -hydrogencarbonate in Mengen von bis zu 25

25

15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Geschirrspülmittel, enthalten sein.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel jedoch frei von Carbonaten und/oder Hydrogencarbonaten. Auch auf den Einsatz hochalkalischer Metasilikate, z.B. Natriummetasilikat, wird vorzugsweise verzichtet; Disilikate

30

hingegen können in Form ihrer Alkalisalze fakultativ in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Geschirrspülmittel, enthalten sein.

Als Builderkomponenten, denen die eigentliche Funktion zukommt, Härtebildner des Wassers zu komplexieren und ausgefallenen Ka in dispergierter Form in der Waschflotte zu halten, um so Kalkbeläge zu verhindern, kommen z.B.

5 Organophosphonsäuren bzw. deren Salze, kristalline Schichtsilikate, Zeolithe, di- und mehrfunktionelle organische Carbonsäuren bzw. deren Salze, oxidierte Stärke und Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylate in Frage. Auf die früher verwendeten Phosphate, z.B. Pentanatriumtriphosphat, die prinzipiell ebenfalls enthalten sein können, wird aus ökologischen Gründen vorzugsweise verzichtet.

10 Bevorzugte Builderkomponenten sind di- oder mehrfunktionelle organische Carbonsäuren bzw. deren Salze, insbesondere Zitronensäure bzw. deren Salze und/oder synthetische Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylate, die in einer Gesamtmenge von 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Geschirrspülmittel, enthalten sind.

15

Unter synthetischen Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylaten sind die synthetischen Polymere bzw. deren Salze der Polymerisationsprodukte ungesättigter Carbonsäuren bzw. deren Salze zu verstehen, zu denen z.B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polymaleinsäuren oder Copolymere der

20 Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid gehören.

Geeignete Polyacrylate sind z. B. Alcosperse TM 102, 104, 106, 404, 406 der Firma Alco, Acrysole TM A N1, LMW 45 N, LMW 10 N der Firma Norsohaas, Degapas TM der Firma Degussa; geeignete Copolymere aus Polyacrylsäure und

25 Maleinsäure sind z. B. Sokalan TM cP 5, CP 7 der Firma BASF, Acrysol TM QR 1014 der Firma Norsohaas, Alcosperse TM 175 der Firma Alco.

Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können weiterhin Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, insbesondere Perborate und/oder Percarbonate in einer Menge

30 von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Geschirrspülmittel enthalten.

Besondere Bedeutung haben das Natriumperborat-tetrahydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$).

3 H₂O), das Natriumperborat-monohydrat (NaBO₂·H₂O₂) und das Peroxycarbonat (Na₂CO₃·1,5 H₂O₂). Weitere brauchbare Bleichmittel sind z.B. persaurer Salze organischer Säuren, wie Perbenzoate oder Salze der Diperdodecandisäure. Außerdem sind fakultativ Bleichaktivatoren enthalten.

- 5 Geeignete Bleichaktivatoren sind insbesondere N-Acyl- und O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise tetraacylierte Diamine wie Tetraacetylenylendiamin (TAED). Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten solche üblichen Bleichaktivatoren in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Mittel können fakultativ auch aktivchlorabspaltende Mittel wie
- 10 z.B. Trichlorisocyanursäure enthalten; vorzugsweise sind sie jedoch frei von aktivchlorabspaltenden Mitteln.

- Als Säuren werden insbesondere organische Säuren, vorzugsweise kurzkettige aliphatische Monocarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Dicarbonsäuren
- 15 bevorzugt. Beispiele für aliphatische Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren sind C₁ bis C₆-Alkyl- und -Alkenylsäuren, wie Glutarsäure, Succinsäure, Propionsäure, Adepinsäure und Essigsäure. Als Beispiele für Hydroxycarbonsäuren seien Hydroxyessigsäure und Zitronensäure.

- 20 Die erfindungsgemäßen Polyester können auch in separaten Klarspülformulierungen zum Einsatz kommen.

- Eine besonders bevorzugte Ausführungsform sind feste Geschirrrreinigerformulierungen mit integriertem Klarspüler, enthaltend neben den
- 25 erfindungsgemäßen Polyestern, 0 bis 50 Gew.-% Phosphate, bevorzugt Pentanatriumtriphosphat, 0 bis 5 Gew.-% Phosphonate, 0 bis 50 Gew.-% Natriumcitrat, 0 bis 10 Gew.-% Natriumpolycarboxylate, 0 bis 40 Gew.-% Soda, 0 bis 25 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat, 0 bis 30 Gew.-% Natriumdisilikat, 5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bevorzugt Natriumperborat, 1 bis 5 Gew.-%
- 30 Bleichaktivator, bevorzugt TAED, 1 bis 5 Gew.-% Enzyme, bevorzugt Proteasen und Amylasen, 1 bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside, bevorzugt Fettalkoholalkoxylylate und Polyethylenglykol 0 bis 2 Gew.-% Paraffine, 0 bis 1 Gew.-% Silberschutz, Duft- und Farbstoffe.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiel 1: Polyester 1

5

In einem 2-l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke wurden 281,5 g 1,2-Propandiol, 229,6 g Ethylenglykol, 250 g PEG-250-monomethylether, 970,9 g Terephthalsäure-dimethylester und 236,98 g 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz vorgelegt und das Reaktionsgemisch anschließend durch Einleitung von N₂ inertisiert. Im Gegenstrom wurde anschließend 1 g Titan-tetraisopropylat und 0,8 g Natriumacetat zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Das Gemisch wurde am Ölbad langsam aufgeheizt, wobei ab etwa 120-150°C Innentemperatur die festen Komponenten anfangen aufzuschmelzen. Unter Rühren wurde nun innerhalb von 10 30 min auf 190°C erhitzt. Bei ca. 173°C begann die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 h Stunden wurde die Innentemperatur auf 210°C gesteigert, bis die gemäß Stöchiometrie erforderliche Kondensatmenge erreicht war. Danach wurde die Ölbadtemperatur auf ca. 240 bis 250°C gesteigert und der Innendruck innerhalb von 30 Minuten auf bestes Ölpumpenvakuum abgesenkt. Während der 20 dreistündigen Vakuumphase wurde die Kondensation durch Abdestillation der überschüssigen Alkoholmenge vervollständigt. Während dieser Zeit erhöhte sich die Innentemperatur der Polyesterschmelze langsam bis auf etwa 220°C am Ende der Reaktion. Anschließend wurde mit N₂ belüftet und die Schmelze auf Bleche

25

Beispiel 2: Polyester 2

In einem 3-l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke wurden 418,5 g 1,2-Propandiol, 279,3 g Ethylenglykol, 212,4 g Tetraethylenglykolmonomethylether, 1359,3 g Terephthalsäuredimethylester und 296,22 g 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz und 250 g Polyethylenglykol 250 vorgelegt und das Reaktionsgemisch anschließend durch Einleitung von N₂ inertisiert. Im Gegenstrom wurde 30

anschließend 1,5 g Natriummethylat und 0,5 g Natriumcarbonat zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Das Gemisch wurde am Ölbad langsam aufgeheizt, wobei ab etwa 120-150°C Innentemperatur die festen Komponenten anfangen aufzuschmelzen. Unter Rühren wurde nun innerhalb von 30 min auf 5 190°C erhitzt. Bei ca. 173°C begann die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 h Stunden wurde die Innentemperatur auf 210°C gesteigert, bis die gemäß Stöchiometrie erforderliche Kondensatmenge erreicht war. Danach wurde die Ölbadtemperatur auf ca. 240-250°C gesteigert und der Innendruck innerhalb von 30 Minuten auf bestes Ölpumpenvakuum abgesenkt. Während der dreistündigen 10 Vakuumphase wurde die Kondensation durch Abdestillation der überschüssigen Alkoholmenge vervollständigt. Während dieser Zeit erhöhte sich die Innentemperatur der Polyesterschmelze langsam bis auf etwa 220°C am Ende der Reaktion. Anschließend wurde mit N₂ belüftet und die Schmelze auf Bleche ausgetragen.

15

Beispiel 3: Polyester 3

In einem 3-l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke wurden 281,5 g 1,2-Propandiol, 223,4 g 20 Ethylenglykol, 202 g Triethylenglykolmonomethylether, 582,5 g Terephthalsäuredimethylester und 296,22 g 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz vorgelegt und das Reaktionsgemisch anschließend durch Einleitung von N₂ inertisiert. Im Gegenstrom wurde anschließend 1,02g Titanetraisopropylat und 0,8 g Natriumacetat zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Das Gemisch wurde 25 am Ölbad langsam aufgeheizt, wobei ab etwa 120-150°C Innentemperatur die festen Komponenten anfangen aufzuschmelzen. Unter Rühren wird nun innerhalb von 45 min auf 195°C erhitzt. Bei ca. 173°C begann die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 3 h Stunden wurde die Innentemperatur auf 210°C gesteigert, bis die gemäß Stöchiometrie erforderliche Kondensatmenge erreicht 30 war. Danach wurde die Ölbadtemperatur auf ca. 240-255°C gesteigert und der Innendruck innerhalb von 60 Minuten auf < 20 mbar abgesenkt. Während der vierstündigen Vakuumphase wurde die Kondensation durch Abdestillation der überschüssigen Alkoholmenge vervollständigt. Während dieser Zeit erhöht sich

die Innentemperatur der Polyesterschmelze langsam bis auf 225°C am Ende der Reaktion. Anschließend wurde mit N₂ belüftet und die Schmelze auf Bleche ausgetragen.

5 Beispiel 4: Polyester 4

Reaktionsführung gemäß Beispiel 2

Komponenten: 281,5 g 1,2-Propandiol
223,4 g Ethylenglykol
10 776,7 g Terephthalsäuredimethylester
355,5 g 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz
295,5 g Talgfettalkohol mit 8 Einheiten Ethylenoxid
(Genapol T080)
1,00 g Titanetraaisopropylat
15 0,8 g Natriumacetat

Beispiel 5: Polyester 5

Reaktionsführung gemäß Beispiel 3

20 Komponenten: 620,6 g Ethylenglykol
970,9 g Terephthalsäuredimethylester
444,3 g 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz
162 g Triethylenglykolmonobutylether
1,00 g Titanetraaisopropylat
25 0,8 g Natriumacetat

Beispiel 6: Polyester 6

Reaktionsführung gemäß Beispiel 1

30 Komponenten: 152,2 g 1,2-Propandiol
124,1 g Ethylenglykol
388,3 g Terephthalsäuredimethylester
177,7 g 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz

100 g Laurylalkohol mit 7 Einheiten Ethylenoxid
(Genapol LA 070)
1,00 g Titan-tetra-isopropylat

5 Beispiel 7: Polyester 7

Reaktionsführung gemäß Beispiel 1

Komponenten: 422,3 g 1,2-Propandiol
335,1 g Ethylenglykol
10 873,8 g Terephthalsäuredimethylester
177,7 g 5-Sulfoisophthalsäure-Na-Salz
100 g Triethylenglykolmonomethylether
50 g Polyethylenglykol 500
50 g Polyethylenglykol 1500
15 1,00 g Titan-tetra-isopropylat

Beispiel 8: Polyester 8

Reaktionsführung gemäß Beispiel 1

20 Komponenten: 380,5 g 1,2-Propandiol
186,2 g Ethylenglykol
873,8 g Terephthalsäuredimethylester
444,3 g 5-Sulfoisophthalsäure-Na-Salz
125 g Tripropylenglykolmonomethylether
25 150 g Ethylenoxid-Propylenoxid Copolymer (Genapol PF 20)
1,00 g Titan-tetra-isopropylat

Beispiel 9: Polyester 9

30 Reaktionsführung gemäß Beispiel 1

Komponenten: 280,0 g 1,2-Propandiol
241,0 g Ethylenglykol
582,0 g Terephthalsäuredimethylester

296,0 g 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz
 143,0 g Tetraethylenglykolmonomethylether
 0,6 g Natriumacetat
 1,00 g Titan-tetra-isopropylat

5

Formulierungsbeispiele

Phosphathaltiges Maschinengeschirrspülmittelpulver:

10	Natriumtripolyphosphat	43,5 %
	SKS-6 HD-D (Schichtsilikat)	10,0 %
	Soda schwer	29,5 %
	Polyester 1	1,00 %
	Percarbonat	10,0 %
15	TAED (Peractive CB)	2,0 %
	Nichtionisches Tensid (Genapol EP 0244)	1,5 %
	Protease (Savinase 8.0 T (Novozymes))	1,5 %
	Amylase (Termamyl 120 T (Novozymes))	1,0 %
20	Phosphatreduziertes Maschinengeschirrspülmittel (Tab, multifunktional)	
	Natriumtripolyphosphat	24,0 %
	Soda	33,0 %
	Polyester 4	1,00 %
25	Disilikat	5,0 %
	Natriumcitrat	7,2 %
	Percarbonat	10,0 %
	TAED	2,0 %
	Nichtionisches Tensid (Genapol EP 2584)	1,5 %
30	Polyglykol	8,5 %
	Polycarboxylat	5,0 %
	Enzyme	2,5 %
	Parfüm	0,3 %

Phosphatfreies Maschinengeschirrspülmittel (Tab, multifunktional)

	SKS-6 HD	10,0 %
	Soda schwer	27,5 %
5	Natriumcitrat	29,5 %
	Polyester 3	1,00 %
	Percarbonat	10,0 %
	TAED	3,0 %
	Polycarboxylat	5,5 %
10	Enzyme (Protease, Amylase)	3,0 %
	Genapol EP 2584	4,0 %
	Polyglykol	5,2 %
	Parfüm	0,3 %

15 Chlorhaltiges Maschinengeschirrspülmittel für USA:

	Natriumtripolyphosphat	33,5 %
	Soda	26,5 %
	Disilikat, amorph oder kristallin	9,0 %
20	Natriumsulfat	26,5 %
	Polyester	1,5 %
	Nichtionisches Tensid (Genapol EP 0244)	1,5 %
	Natriumdichlorcyanurat	1,5 %

25 Die erfindungsgemäßen Polyester wurden auf ihre Hygroskopizität hin mit Soil Release Polymeren des Standes der Technik verglichen.

Hygroskopizität eines erfindungsgemäßen Copolymers im Vergleich zu anderen anionischen soil release Polymeren

30 Offene Lagerung bei 25°C und 65 % Luftfeuchtigkeit; gemessen wurde die Aufnahme von Wasser g H₂O/pro kg SRP

SRP	30 Min	60 Min	90 Min	120 Min
Polyester 3	1	4	5	5
Polyester 10	20	30	40	55
SRA 200	30	60	78	92

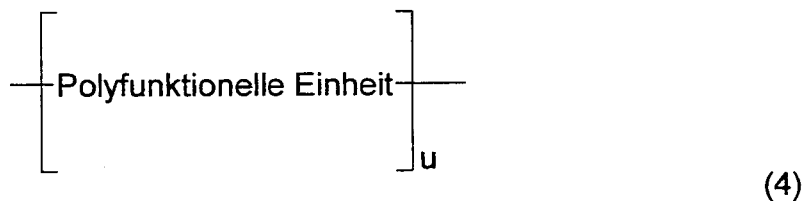
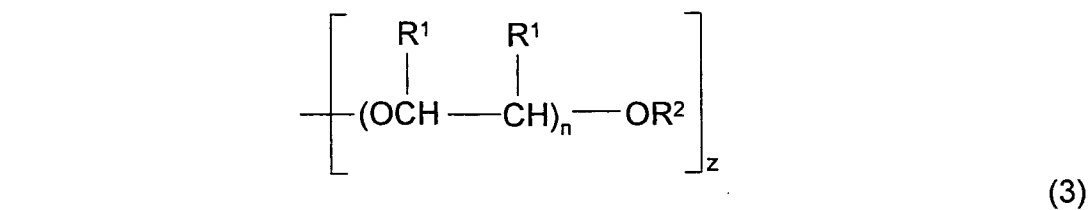
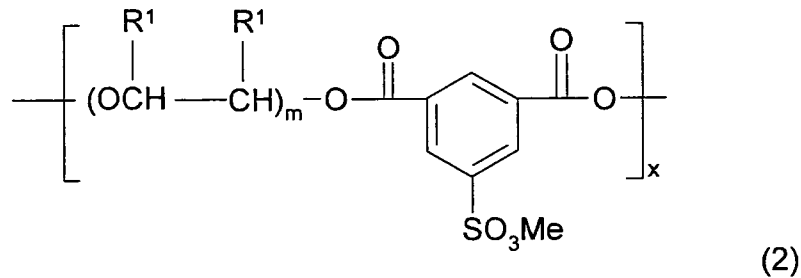
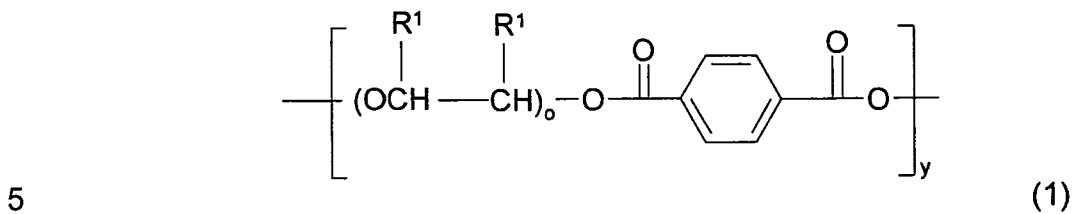
Das Ergebnis zeigt, dass der erfindungsgemäße Polyester (Polyester 3) eine deutlich geringere Hygroskopizität aufweist, als analoge Polyester mit sulfohaltigen Endgruppen (Polyester 10 und SRA 200).

Der Polyester 10 entspricht dem Polyester 3 mit dem Unterschied, dass bei der Synthese des Polyesters 10 50 Mol-% an Triethylenglykolmonomethylether durch Na-Isethionat ersetzt wurde, so dass der Polyester partiell terminale Sulfogruppen enthält.

SRA 200 ist ein Polyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Terephthalsäure und Na-Isethionat.

Patentansprüche:

1. Polyester bestehend aus Struktureinheiten 1 bis 3 oder 1 bis 4



wobei

- 15 R^1 voneinander unabhängig für H oder für eine ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) n- oder iso-Alkylgruppe, bevorzugt Methyl, steht,
 R^2 für eine lineare oder verzweigte ($\text{C}_1\text{-C}_{30}$)-Alkylgruppe oder für eine lineare oder verzweigte ($\text{C}_2\text{-C}_{30}$)-Alkenylgruppe, für eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 9 Kohlenstoffatomen, für eine ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) Arylgruppe- oder für eine ($\text{C}_6\text{-C}_{50}$) Arylalkylgruppe steht

m, n, o stehen unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 200,

x, y und z stehen unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 50,

mit der Maßgabe, dass $x + y \geq 2$ und $z > 0$ sein müssen,

u steht für eine Zahl von 0 bis 5, bevorzugt 0 bis 0,5 und besonders bevorzugt von

5 0 bis 0,25 und

Me Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺/2, Ca⁺⁺/2, Al⁺⁺⁺/3, NH₄⁺, C₁-C₂₂-Mono-, Di-, Tri- oder

Tetraalkylammonium oder C₂-C₁₀-Mono-, Di- Tri- oder

Tetrahydroxyalkylammonium bedeutet, mit der Maßgabe, dass die Polyester einen

Erweichungspunkt oberhalb 40°C und eine Löslichkeit in Wasser mit 3° deutscher

10 Härte bei 20°C von mehr als 6 Gew.-% aufweisen.

2. Polyester nach Anspruch 1, wobei R¹ für H und/oder für Methyl, R² für Methyl steht, o, m und n Zahlen von 1 bis 200 ist, x eine Zahl von 1 bis 30, y eine Zahl von 1 bis 25 und z eine Zahl von 0,05 bis 15 sind.

15

3. Polyester nach Anspruch 1 oder 2, wobei o, m und n Zahlen von 1 bis 20 sind.

4. Polyester nach Anspruch 1 oder 2, wobei o, m und n eine Zahl von 1 bis 5
20 ist.

5. Polyester nach Anspruch 1 oder 2, wobei o und m 1 und n eine Zahl von 2 bis 10 ist.

25 6. Polyester nach Anspruch 1 oder 2, wobei x eine Zahl von 2 bis 15 ist.

7. Polyester nach Anspruch 1 oder 2, wobei x eine Zahl von 3 bis 10 ist.

8. Polyester nach Anspruch 1 oder 2, wobei y eine Zahl von 1 bis 10 ist.

30

9. Polyester nach Anspruch 1 oder 2, wobei y eine Zahl von 1 bis 5 ist.

10. Polyester nach Anspruch 1 oder 2, wobei z eine Zahl von 0,1 bis 10 ist.

11. Polyester nach Anspruch 1 oder 2, wobei z eine Zahl von 0,25 bis 3 ist.
12. Polyester nach Anspruch 1 oder 2, wobei u für die Zahl 0 steht.
- 5 13. Polyester nach Anspruch 1 mit einem Erweichungspunkt zwischen 41 und 200°C.
14. Polyester nach Anspruch 1 mit einem Erweichungspunkt zwischen 50 und 200°C.
- 10 15. Polyester nach Anspruch 1 mit einem Erweichungspunkt zwischen 80 und 150°C.
16. Polyester nach Anspruch 1 mit einem Erweichungspunkt zwischen 100 und 15 120°C.
17. Feste Geschirrrreinigungsmittel enthaltend einen Polyester nach Anspruch 1.
- 20 18. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend einen Polyester nach Anspruch 1.