

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 876 459 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

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

04.07.2001 Patentblatt 2001/27

(51) Int Cl.7: **C11D 3/37**, C11D 3/22

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP96/03724

(21) Anmeldenummer: **96929315.8**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 97/09408 (13.03.1997 Gazette 1997/12)

(22) Anmeldetag: **23.08.1996**

(54) **KLARSPÜLMITTEL MIT KATIONISCHEN POLYMEREN**

CLEAR-RINSING AGENTS WITH CATIONIC POLYMERS

AGENTS DE RIN AGE CONTENANT DES POLYMERES CATIONIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT

(30) Priorität: **04.09.1995 DE 19532542**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

11.11.1998 Patentblatt 1998/46

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:

• **NITSCH, Christian**

D-40591 Düsseldorf (DE)

• **BUCHMEIER, Willi**

D-40822 Mettmann (DE)

• **JESCHKE, Peter**

D-41468 Neuss (DE)

• **SCHIEFERSTEIN, Ludwig**

D-40882 Ratingen (DE)

• **FISCHER, Herbert**

D-40229 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 077 588

EP-A- 0 167 382

EP-A- 0 342 997

EP-A- 0 467 472

DE-A- 2 616 404

DE-A- 4 318 171

US-A- 4 101 456

US-A- 4 454 060

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

EP 0 876 459 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von kationischen Polymeren als Soil-Release-Verbindungen in Klarspülmitteln für Geschirrspülmaschinen.

[0002] Marktübliche Klarspülmittel für Geschirrspülmaschinen stellen Gemische aus schwachschäumenden Fettalkoholpolyethylen/Polypropylen glykolethem, Lösungsvermittlern (z.B. Cumolsulfonat), organischen Säuren (z.B. Citronensäure) und Lösungsmitteln (z.B. Ethanol) dar. Die Aufgabe dieser Mittel besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, daß es in einem möglichst dünnen, zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen kann und so beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder Filme zurückbleiben. Eine Übersicht über die Zusammensetzung von Klarspülmitteln und Methoden zur Leistungsüberprüfung findet sich von W. Schirmer et al. in Tens. Surf. Det. 28, 313 (1991).

[0003] Bei der maschinellen Reinigung von Geschirr kann in einigen Fällen beobachtet werden, daß insbesondere stark anhaftende Anschmutzungen, wie z. B. Haferflocken und Stärkeablagerungen, während des Reinigungsvorgangs nicht vollständig entfernt werden.

[0004] Aus den Druckschriften EP-A-0 167 382, EP-A-0 342 997 sowie DE-OS-26 16 404, ist es bekannt, Reinigungsmitteln kationische Polymere zuzusetzen, um so eine möglichst streifenfreie Reinigung der Oberflächen zu erreichen.

[0005] In der EP-A-0 167 382 werden flüssige Reinigungsmittelzusammensetzungen beschrieben, die als Verdickungsmittel kationische Polymere enthalten können. Als besonders geeignete kationische Polymere werden Hydroxypropyltrimethylammonium-Guar; Copolymere von Aminoethylmethacrylat und Acrylamid sowie Copolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid und Acrylamid beschrieben.

[0006] In der EP-A-0 342 997 werden Allzweckreiniger beschrieben, die kationische Polymere enthalten können, wobei insbesondere Polymere mit Imino-Gruppen eingesetzt werden.

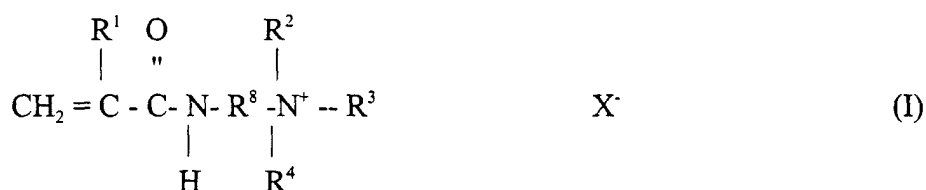
[0007] In der DE-OS-26 16 404 werden Reinigungsmittel für Glas beschrieben, die kationische Cellulosederivate enthalten. Der Zusatz der kationischen Cellulosederivate in den Mitteln ein besseres Abfließen des Wassers, um streifenfrei gereinigtes Glas zu erhalten.

[0008] In der EP-A-0 467 472 werden z.B. Reinigungsmittel für harte Oberflächen beschrieben, die als sogenannte Soil-Release-Polymere kationische Homo- und/oder Copolymere enthalten. Diese Polymere besitzen als Monomereinheiten quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen. Diese Verbindungen werden eingesetzt, um die Oberflächen derart auszustatten, daß beim nächsten Reinigungsvorgang sich die Anschmutzungen leichter ablösen lassen.

[0009] Die voranstehend genannten Druckschriften offenbaren den Einsatz von kationischen Polymeren in Reinigungsmitteln. Keine dieser Druckschriften gibt einen Hinweis darauf, in welcher Weise es bei der maschinellen Geschirreinigung möglich ist, das Entfernen von hartnäckigen Verschmutzungen, wie z. B. von stärkehaltigen Anschmutzungen, zu erleichtern.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Klarspülmittel bereitzustellen, durch deren Verwendung sich in nachfolgenden Reinigungsvorgängen stark anhaftende Anschmutzungen wie Haferflocken und andere Stärkeablagerungen leicht vom Spülgut ablösen lassen.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von kationischen Homo- oder Copolymeren, die Monomereinheiten mit der Formel I



worin

R¹ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und

R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder eine C₁₋₈-Alk(en)ylgruppe, R⁸ für eine gradkettige, cyclische oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 8 C-Atomen steht und

X für ein einwertiges Anion bzw. für den 1/m Teil eines m-wertigen Anions stehen,

enthalten, als Soil-Release-Verbindungen in Klarspülmitteln für Geschirrspülmaschinen.

[0012] Überraschenderweise wurde festgestellt, daß, wenn man bei der maschinellen Reinigung von Geschirr dem Klarspülmittel Soil-Release-Verbindungen zusetzt, sich bei der nächsten Reinigung stark anhaftende und häufig kriti-

sche Anschmutzungen, wie z. B. stärkehaltige Anschmutzungen, vollständig entfernen lassen. Diese Anschmutzungen lassen sich ohne zusätzliche manuelle Bearbeitung des Spülguts entfernen.

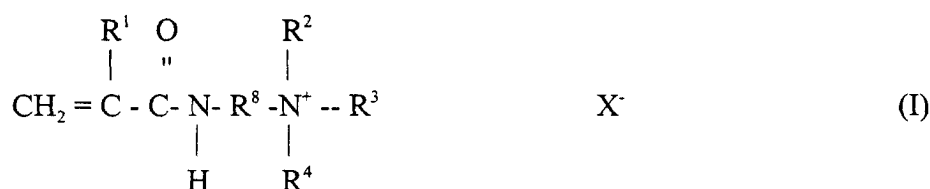
[0013] Als Anionen kommen in der Formel I beispielsweise Halogenidionen, wie Chlorid oder Bromid, SO_4^{2-} oder CH_3SO_4^- in Betracht.

[0014] Die bevorzugt eingesetzten Polymere können die Monomereinheiten mit der Formel I in einem Anteil von 40 Mol-% bis 100 Mol-% enthalten. Der Anteil der Monomereinheiten mit der Formel I sollte 40 Mol-% bevorzugt nicht unterschreiten, da die Polymere sonst keine ausreichende Wasserlöslichkeit aufweisen. Neben den Monomereinheiten mit der Formel I können als Comonomere ungesättigte Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und dergleichen, Olefine, wie Ethylen, Propylen und Buten, Alkylester von ungesättigten Carbonsäuren, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, deren Hydroxyderivate wie 2-Hydroxy-Ethylmethacrylat, ungesättigte aromatische Verbindungen wie Styrol, Methylstyrol, Vinylstyrol und heterocyclische Verbindungen wie Vinylpyrrolidon eingesetzt werden. Als Comonomere werden bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und Vinylpyrrolidon verwendet.

[0015] Die oben beschriebenen kationischen Polymere können in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Klarspülmittel, eingesetzt werden.

[0016] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Klarspülmittel für Geschirrspülmaschinen, enthaltend

a) 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% kationische Homo- oder Copolymere, die Monomereinheiten mit der Formel I



worin

R^1 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und

R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder eine C_{1-8} -Alk(en)ylgruppe, R^8 für eine gradkettige, cyclische oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 8 C-Atomen steht und

X für ein einwertiges Anion bzw. für den 1/m Teil eines m-wertigen Anions stehen,

enthalten,

b) 0,5 bis 30 Gew.-%, organische Carbonsäuren,

c) 0,5 bis 30 Gew.-%, nichtionische Tenside ausgewählt aus der Gruppe der engruppenverschlossenen und OH-Engruppenthaltigen Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolethern, der Alkylpolyglykoside, der C_6 - C_{22} -Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, C_6 - C_{22} -Fettsäurealkanolamide, C_6 - C_{22} -Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, Fettalkylaminooxide und beliebigen Mischungen der voranstehenden und

d) 10 Gew.-% bis 98,1 Gew.-% Wasser.

[0017] Als kationische Polymere werden vorzugsweise wasserlösliche Homo- oder Copolymere mit Monomereinheiten mit der oben genannten Formel I eingesetzt.

[0018] Als organische Carbonsäuren kommen z.B. aliphatische Hydroxy-di- und -tricarbonsäuren- wie Äpfelsäure (Monohydroxybernsteinsäure), Weinsäure (Dihydroxybernsteinsäure); gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure (Hexan-pentahydroxy-1-Carbonsäure), vorzugsweise jedoch wasserfreie Citronensäure in Betracht. Die Carbonsäuren werden vorzugsweise in Mengen von etwa 1 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

[0019] Die tensidische Basis der Klarspülmittel wird bevorzugt von nichtionischen Tensiden gebildet, die vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-% enthalten sein können. Die nichtionischen Tenside werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Mischether der Formel III,



worin R^{10} für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, R^{11} für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, a für 0 oder Zahlen von 1 bis 2 und b für Zahlen von 5 bis 15 steht, der Fettalkoholpolypropylen glykol/polyethylenglykoether der Formel IV,



worin R^{12} für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und d für Zahlen von 1 bis 5 steht, und der Alkylpolyglykoside der Formel V,



worin R^{13} für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen Glucoserest, und p für Zahlen von 1 bis 10 stehen.

[0020] Unter Mischethern der Formel II sind bekannte endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglykoether zu verstehen, die man nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglykoether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel (I), in der R^{10} für einen technischen, $\text{C}_{12/14}$ -Kosalkylrest, a für 0, b für 5 bis 10 und R^{11} für eine Butylgruppe steht (Dehypon® LS-54 bzw. LS-104, Fa. Henkel KGaA). Die Verwendung von butyl- bzw. benzylgruppenverschlossenen Mischethern ist aus anwendungstechnischen Gründen besonders bevorzugt.

[0021] Bei den Fettalkoholpolypropylen/polyethylenglykoethern mit der Formel III handelt es sich um bekannte nichtionische Tenside, die man durch Anlagerung von zunächst Propylenoxid und dann Ethylenoxid bzw. ausschließlich Ethylenoxid an Fettalkohole erhält. Typische Beispiele sind Polyglykoether der Formel IV, in der R^{12} für einen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder 1 und d für Zahlen von 2 bis 5 steht. (Dehydol® LS-2, LS-4, LS-5, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Vorzugsweise sind die Fettalkohole jedoch nur ethoxyliert, d.h. c ist gleich Null.

[0022] Alkylpolyglykoside (APG) mit der Formel IV stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

[0023] Die Alkylpolyglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkylpolyglykoside sind somit Alkylpolyglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel III gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahlen zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß, und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylpolyglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylpolyglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt.

[0024] Als weitere Zusatzstoffe kommen Lösungsvermittler, z.B. Cumolsulfonat, sowie Farb- und Duftstoffe in Frage, wobei in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer bevorzugten Ausführungsform auf Lösungsvermittler verzichtet wird.

[0025] Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

[0026] Zur Herstellung von Anschmutzungen wurden weiße Eßteller in einen heißen Kartoffelstärke- oder Haferflockenbrei getaucht, abtropfen gelassen und bei 80°C getrocknet. Die Bewertung der Reinigungsleistung erfolgte visuell mittels der Jod-Stärke-Reaktion, indem nach der Reinigung mit Jodlösung entstandene Blaufärbung der Anschmutzungsreste bemustert wurde.

[0027] Bei den Spülversuchen wurden saubere Teller zunächst im Klarspülgang der Geschirrspülmaschine mit den in Tabelle 1 dargestellten Klarspülformulierungen 1 bis 4 behandelt (Dosierung: 4 ml). Nach Beendigung des Klarspülgangs wurden die Teller wie oben beschrieben angeschmutzt. Anschließend erfolgte die Reinigung in einer handelsüblichen Spülmaschine mit handelsüblichem Geschirreiniger (Somat® supra, Handelsprodukt der Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG).

Herstellung des verwendeten kationischen Polymers

[0028] Zu 1600g einer 50%igen Lösung von Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid in Wasser und 1440 g Wasser, demineralisiert, wurden 3,2 g Azobiscyanpentansäure, die unter Zusatz von 4,3 g 12,5 %igen wäßrigem Ammoniak in 160 g Wasser vorgelöst wurden, gegeben.

[0029] Der Ansatz wurde auf 70°C erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Anschließend ließ man eine weitere Stunde bei 80°C nachreagieren.

[0030] Es wurde eine bei Raumtemperatur klare hellgelbe Polymerlösung mit einer Brookfield-Viskosität von 600 mPas erhalten.

Tabelle 1:

	1	2	3	4
C _{12/14} -Kokosfettalkohol-5 EO-butylether ¹	15,0	15,0	-	-
C _{12/14} -Kokosfettalkohol-10 EO-butylether ²	-	-	9,0	9,0
C _{12/14} -Kokosfettalkohol-4 EO-Addukt ³	-	-	5,0	5,0
kationisches Polymer	10	-	10	-
Citronensäure wasserfrei	3,0	3,0	3,0	3,0
Na-Cumolsulfonat	5,0	7,0	4,0	7,0
Parfümöhl	0,5	0,5	0,5	0,5
entmineralisiertes Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

1 Dehypon® LS-54 (Handelsprodukt der Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)

2 Dehypon® LS-104 (Handelsprodukt der Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)

3 Dehydol® LS-4 (Handelsprodukt der Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)

[0031] Die Reinigungsleistung wurde im Anschluß mit einer Notenskala von 0 bis 10 bewertet, dabei bedeutet 0 keine Reinigung und 10 vollständige Reinigung.

[0032] Es wurde die Reinigungsleistung bei Wassertemperaturen von 55°C und 65°C für Stärke und Haferflocken beurteilt, die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt:

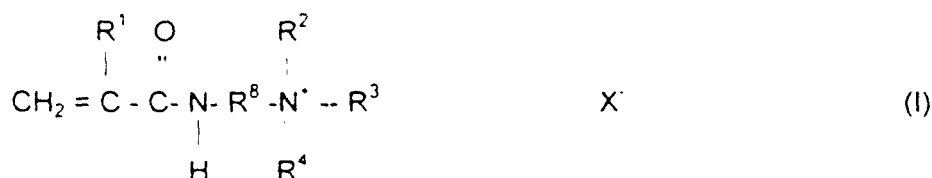
Tabelle 2

	Kartoffelstärke		Haferflocken	
	A	B	A	B
Beispiel 1	8,3	8,2	7,0	7,0
Beispiel 2 (Vergleich)	7,8	7,2	3,8	5
Beispiel 3	8,0	8,5	7,0	7,5
Beispiel 4 (Vergleich)	7,5	7,0	4	4,5
A: 55°C, 20 G Reinigerdosierung, enthärtetes Wasser B: 65°C, 30 g Reinigerdosierung, hartes Wasser (14-16°dH)				

[0033] Die Beispiele zeigen deutlich, daß die Verwendung der kationischen Polymere in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirreinigung zu einer Verbesserung der Reinigung von stark anhaftenden Anschmutzungen wie Haferflocken und andere Stärkeablagerungen führt.

Patentansprüche

1. Verwendung von kationischen Homopolymeren oder Copolymeren, die Monomereinheiten mit der Formel I



worin

R¹ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und
R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder eine C₁₋₈-Alk(en)ylgruppe R⁸ für eine gradkettige, cyclische oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 8 C-Atomen steht und
X für ein einwertiges Anion bzw für den 1/m Teil eines m-wertigen Anions stehen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die kationischen Polymere die Monomeren mit der Formel I mit einem Anteil von 40 bis 100 Mol-% enthalten.

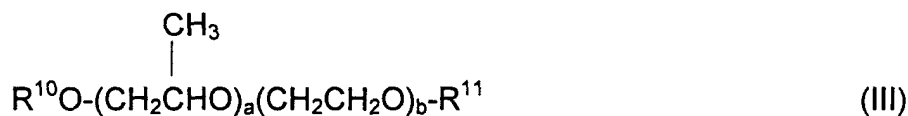
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 2 als Soil-release Polymer zur Reinigung von stärkehaltigen Anschmutzungen.

4. Klarspülmittel, enthaltend

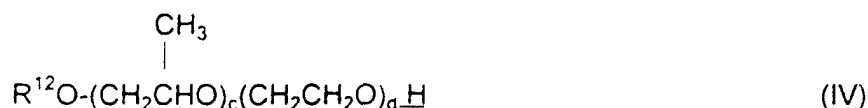
- a) 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% kationische Polymere gemäß Anspruch 1,
b) 0,5 bis 30 Gew.-%, organische Carbonsäuren, insbesondere Citronensäure,
c) 0,5 bis 30 Gew.-%, nichtionische Tenside ausgewählt aus der Gruppe der engruppenverschlossenen und OH-Engruppen-haltigen Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolethern, der Alkylpolyglykoside, der C₆-C₂₂-Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, C₆-C₂₂-Fettsäurealkanolamide, C₆-C₂₂-Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, Fettalkylaminooxide und beliebigen Mischungen der voranstehenden und
d) 310 Gew.-% bis 98,1 Gew.-% Wasser

5. Klarspülmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Carbonsäure Citronensäure eingesetzt wird.

6. Klarspülmittel nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische Tenside Mischether der Formel III,



worin R¹⁰ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, R¹¹ für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, a für 0 oder Zahlen von 1 bis 2 und b für Zahlen von 5 bis 15 steht,
Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel IV,



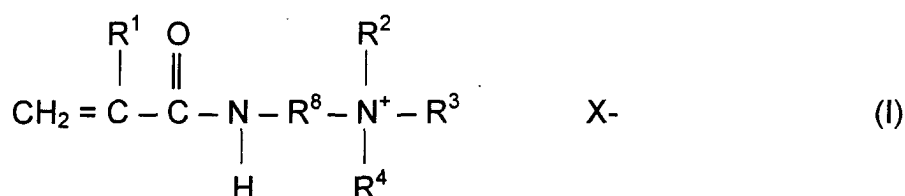
worin R^{12} für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und d für Zahlen von 1 bis 5 steht, oder Alkylpolyglykoside der Formel V,



worin R^{13} für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen vorzugsweise einen Glucosester, und p für Zahlen von 1 bis 10 stehen, eingesetzt werden

Claims

1. The use of cationic homopolymers or copolymers containing monomer units corresponding to formula I:



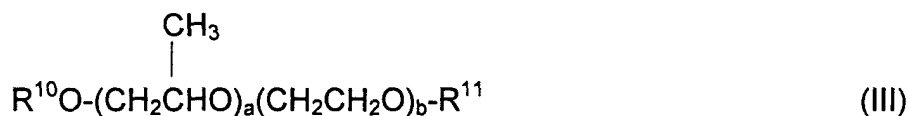
in which

R^1 is hydrogen or a methyl group and R^2 , R^3 and R^4 may be the same or different and represent hydrogen or a C_{1-8} alk(en)yl group, R^8 is a linear, cyclic or branched alkylene group containing 2 to 8 carbon atoms and X represents a monofunctional anion or the 1/m part of an m-functional anion,

as soil release compounds in rinse aids for dishwashing machines.

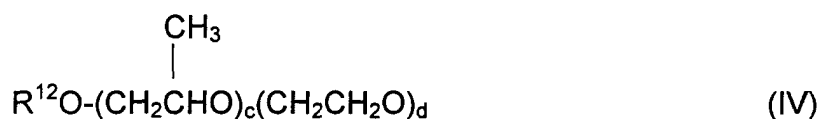
2. The use claimed in claim 1, characterized in that the cationic polymers contain 40 to 100 mole-% of the monomers corresponding to formula I.
3. The use claimed in claim 1 or 2 as soil-release polymers for the removal of starch-containing soils.
4. Rinse aids containing
 - a) 0.1% by weight to 30% by weight of cationic polymers according to claim 1,
 - b) 0.5 to 30% by weight of organic carboxylic acids, more particularly citric acid,
 - c) 0.5 to 30% by weight of nonionic surfactants selected from the group of end-capped and OH-terminated fatty alcohol polypropylene glycol/ polyethylene glycol ethers, alkyl polyglycosides, C_{6-22} fatty acid-N-alkyl polyhydroxyalkylamides, C_{6-22} fatty acid alkanolamides, C_{6-22} fatty acid-N-alkyl polyhydroxyalkyl amides, fatty alkyl amine oxides and mixtures thereof and
 - d) 10% by weight to 98.1 % by weight of water.
5. Rinse aids as claimed in claim 4, characterized in that citric acid is used as the organic carboxylic acid.

6. Rinse aids as claimed in claim 4 or 5, characterized in that the nonionic surfactants used are mixed ethers corresponding to formula III:



in which R¹⁰ is a linear or branched, aliphatic alkyl and/or alkenyl group containing 8 to 14 carbon atoms, R¹¹ is a linear or branched alkyl group containing 1 to 4 carbon atoms or a benzyl group, a is 0 or a number of 1 to 2 and b is a number of 5 to 15,

fatty alcohol polypropylene glycol/polyethylene glycol ethers corresponding to formula IV:



in which R¹² is a linear or branched, aliphatic alkyl and/or alkenyl group containing 8 to 16 carbon atoms, c is 0 or a number of 1 to 3 and d is a number of 1 to 5, or

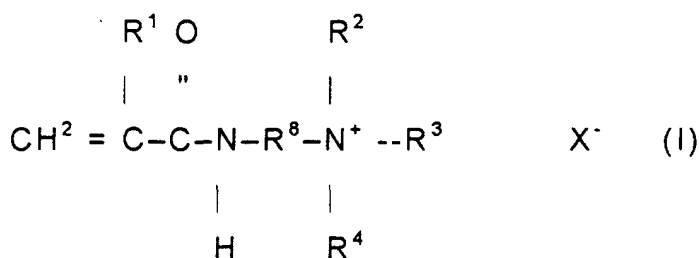
alkyl polyglycosides corresponding to formula V:



in which R¹³ is an alkyl group containing 8 to 22 carbon atoms, G is a sugar unit containing 5 or 6 carbon atoms, preferably a glucose unit, and p is a number of 1 to 10.

Revendications

1. Utilisation comme composés soil-release dans des agents de rinçage pour lave-vaisselle, d'homo- ou de copolymères cationiques, qui renferment des motifs monomères de la formule I



dans laquelle

R¹ représente l'hydrogène ou un groupe méthyle et

R², R³ et R⁴ peuvent être identiques ou différents et correspondre à l'hydrogène ou à un groupe alkyle(alcényle)

en C₁₋₈, R⁸ est un groupe alkylène à chaîne droite, cyclique ou ramifiée comportant 2 à 8 atomes de C et

X représente un anion monovalent ou la partie 1/m d'un anion m-valent.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que les polymères cationiques renferment les monomères de la formule I dans une proportion de 40 à 100 mol %.

3. Utilisation selon une des revendications 1 à 2 comme polymère soil-release pour le nettoyage des salissures renfermant de l'amidon.

4. Agent de rinçage renfermant

a) 0,1 à 30 % en poids de polymères cationiques, selon la revendication 1,

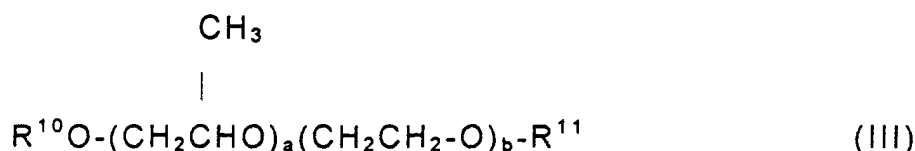
b) 0,5 à 30 % en poids d'acides carboxyliques organiques, en particulier l'acide citrique

c) 0,5 à 30 % en poids de tensioactifs non ioniques sélectionnés parmi le groupe des polypropylèneglycol/polyéthylèneglycoléthers d'alcools gras fermés au niveau des groupes terminaux et comportant des groupes OH terminaux, des alkylpolyglycosides, des N-alkylpolyhydroxyalkylamides d'acides gras en C₆-C₂₂, des alcanolamides d'acides gras en C₆-C₂₂, des aminoxydes d'alkyle gras et des mélanges quelconques des composés qui précèdent et

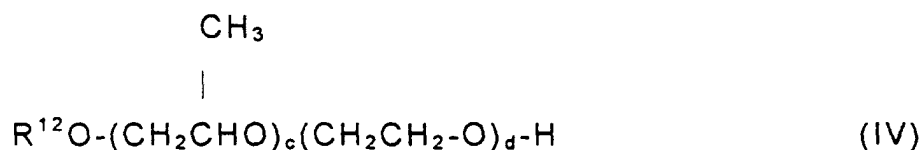
d) 10 à 98,1 % en poids d'eau.

5. Agent de rinçage selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme acide carboxylique organique, de l'acide citrique.

6. Agent de rinçage selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme tensioactifs non ioniques, des éthers mixtes de la formule III,



dans laquelle R¹⁰ représente un radical alkyle et/ou alcényle aliphatique, linéaire ou ramifié comportant 8 à 14 atomes de carbone, R¹¹ correspond à un radical alkyle linéaire ou ramifié présentant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical benzyle, a est égal à 0 ou à un nombre de 1 à 2 et b représente un nombre de 5 à 15, des polypropylèneglycol/polyéthylèneglycoléthers d'alcools gras de la formule IV,



dans laquelle R¹² représente un radical alkyle et/ou alcényle aliphatique, linéaire ou ramifié comportant 8 à 16 atomes de carbone, c est égal à 0 ou à un nombre de 1 à 3 et d représente un nombre de 1 à 5, ou des alkylpolyglycosides de la formule V,



dans laquelle R¹³ représente un radical alkyle comportant 8 à 22 atomes de carbone, G correspond à un radical de sucre présentant 5 ou 6 atomes de carbone, de préférence un radical de glucose, et p est égal à un nombre de 1 à 10.