

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 444 262 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:

06.10.2004 Patentblatt 2004/41

(51) Int Cl.7: **C11D 1/66**, C11D 1/825

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

28.02.1996 Patentblatt 1996/09

(21) Anmeldenummer: **90123844.4**

(22) Anmeldetag: **11.12.1990**

(54) **Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel**

Liquid foaming detergent

Détergent liquide moussant

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE DK FR GB IT NL SE

(30) Priorität: **26.02.1990 DE 4005958**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

04.09.1991 Patentblatt 1991/36

(73) Patentinhaber: **SASOL Germany GmbH**

22297 Hamburg (DE)

(72) Erfinder: **Balzer, Dieter, Dr.**

W-4358 Haltern (DE)

(74) Vertreter:

Schupfner, Gerhard D., Dr. Dipl.-Chem. et al

Patentanwälte

Müller, Schupfner & Gauger

Postfach 17 53

21236 Buchholz (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 136 844

EP-A- 0 280 143

US-A- 3 547 828

US-A- 4 725 489

US-A- 5 449 763

US-H- 171

- **J. Falbe, Surfactants in consumer products
Springer-Verlag, Heidelberg, 1987, S. 104-106**
- **C.F. Putnik et al, Soap Cosmet. Chem. Spec.,
1986, 62, n°6, S. 34-37, 74**

EP 0 444 262 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein umweltverträgliches, flüssiges Reinigungsmittel.

[0002] Flüssige, schäumende Reinigungsmittel zielen auf die manuelle Reinigung harter Oberflächen insbesondere im Haushalt, wie z. B. Keramik, Porzellan, Glas, Metall und Kunststoff. Das bedeutendste Anwendungsgebiet sind manuelle Spülmittel für die Reinigung von Geschirr.

[0003] Moderne Produkte bestehen aus neutral eingestellten wäßrigen Formulierungen auf der Basis schäumender Tenside. Hauptbestandteile sind Sulfonate, wie z. B. Alkylbenzolsulfonate oder sek.-Alkansulfonate, beide kombiniert mit Fettalkoholethersulfaten oder auch Fettalkoholsulfaten (EP-A-0 112 047). In geringen Mengen werden zum Teil Fettsäurealkanolamide und seltener Oxethylate zugesetzt. Weitere übliche Bestandteile sind Lösevermittler, Farb- und Duftstoffe, Konservierungsmittel etc.

[0004] Der Spülvorgang findet gewöhnlich bei etwas erhöhter Temperatur (30 bis 50 °C) in verdünnten Lösungen statt. Von besonderer Bedeutung, wegen des langen Hautkontaktes des Anwenders ist die Hautverträglichkeit des Spülmittels.

[0005] Bei der Einschätzung der Reinigungskraft durch den Verbraucher spielt das Schäumvermögen der Lösung eine erhebliche Rolle, etwa in dem Sinne, je länger die Reinigungslösung während des Spülvorganges schäumt desto größer ist auch ihre Reinigungskraft. Allgemein anerkannte Testmethoden sind a) der Tellertest, dessen Endpunkt durch den Schaumzerfall bestimmt wird, und b) die Fett-Titration, als Maß für die Reinigungskraft, die beide zu sehr ähnlichen Ergebnissen (vgl. G. Jakobi in H. Stache, Tensid Taschenbuch, 2. Ausgabe, München 1981, S. 252 ff.) führen.

[0006] Wahrscheinlich hat diese Parallelität von qualitativer Schaumexistenz und Reinigungsvermögen die Hersteller konventioneller Spülmittel dazu verführt, höchste Bedeutung dem Schaumvolumen beizumessen. Dies hat zur Folge, daß das Spülgut bei verbraucherüblicher Dosierung des Spülmittels im Schaum verschwindet, was bekanntlich die eigentliche Reinigung herabsetzt und außerdem hinsichtlich des Hautgefühls unangenehm sein kann. Ein weiterer Nachteil der bekannten Spülmittel ist ihre geringe Hautfreundlichkeit, da ihre wesentlichen Bestandteile - nämlich die anionischen Tenside vom Sulfonat- bzw. Sulfat-Typ - in hohem Maße hautreizend sind.

[0007] Und ebenfalls von Nachteil im Hinblick auf die Verknappung der Rohstoffreserven ist die überwiegend petrochemische Basis der genannten anionischen Tenside, verbunden mit einer unvollständigen biologischen Abbaubarkeit.

[0008] Aufgabe der Erfindung war es daher, ein sehr hautverträgliches Reinigungsmittel mit hervorragender Reinigungswirkung bei mäßigem Schaumvermögen zur Verfügung zu stellen, dessen Reinigungstenside biologisch weitestgehend abbaubar sind.

[0009] Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein flüssiges Reinigungsmittel, das als Reinigungstenside ausschließlich ein Gemisch aus Alkylpolyglycosiden verschiedener Alkylkettenlängen enthält.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist daher ein flüssiges Reinigungsmittel, bestehend aus

- 3 bis 40 Gewichtsprozent Alkylpolyglycosid I,
- 3 bis 40 Gewichtsprozent Alkylpolyglycosid II,
- 0 bis 10 Gewichtsprozent Lösungsvermittler,
- 0 bis 10 Gewichtsprozent Elektrolyt,
- 0 bis 3 Gewichtsprozent Additiven und
- Wasser ad 100 Gewichtsprozent.

[0011] Die Verwendung von Alkylpolyglycosiden in Wasch- und Reinigungsmitteln ist in Kombination mit anderen Tensiden bekannt. So beschreibt die AT-PS 135 333 bereits die Wirkung von Laurylglycosid kombiniert mit dem Natriumsalz des Ricinölschwefelsäureesters als Wollwaschmittel. In der US-PS 3 721 633 werden Alkylpolyglycoside in Kombination mit Buildersubstanzen, wie Nitrilotriessigsäure oder Natriumtripolyphosphat, als Waschmittel beschrieben. Die Kombination von Alkylpolyglycosiden mit Fettalkoholoxethylaten als flüssiges Waschmittel beansprucht die EP-A-0 105 556. Manuelle Spülmittel unter Verwendung von Alkylpolyglycosiden werden in den Druckschriften EP-A-0 070 074, EP-A-0 070 075 und EP-A-0 070 076 beschrieben, wobei u.a. anionische Tenside als Cotenside miteingesetzt werden. Analogen Inhalt hat auch die DE-OS 35 34 082, wobei Fettalkylglycoside mit 1 bis 1,4 Glycosideinheiten pro Fettalkyl-Rest genannt werden. Als Cotenside dienen hierbei Alkylsulfate oder Alkylethersulfate jeweils in Kombination mit Fettsäurealkanolamiden. Schließlich beschreibt EP-A-0 199 765 ein Flüssigwaschmittel oder Spülmittel mit ähnlichem Anspruch. Die Verwendung eines kommerziellen Alkylpolyglycosids (Triton CG 110) in manuellen Spülmitteln in Kombination mit anderen Tensiden wird auch in Rohm & Haas, Techn. Bulletin, Triton CG 110, Mai 1975, erwähnt.

[0012] Allen diesen Schriften ist die Kombination von Alkylpolyglycosiden mit anderen, meist anionischen Tensiden gemeinsam. Es war daher anzunehmen, daß die Wechselwirkung der Alkylpolyglycoside mit anderen Tensiden für die Reinigungswirkung entscheidend ist.

[0013] Außerdem haben Vergleichsuntersuchungen (siehe Tab. 2) gezeigt, daß z. B. Triton CG 110 allein keine Spülwirkung besitzt.

[0014] Die Herstellung und Verwendung eines Gemisches aus verzweigten C₇-C₃₀-Alkylmonoglycosiden und verzweigten und geradkettigen Alkylpolyglycosiden mit Glycosidierungsgraden von 2 und höher beschreibt die US - H 171. Solche Mischungen unter Verwendung von z.B. 2-Ethylhexyl-glycosiden besitzen den Vorteil, bei 20°C flüssig zu sein, selbst bei hohen Feststoffgehalten.

[0015] Völlig überraschend wurde nun beobachtet, daß Spülmittel, die als Reinigungstensideausschließlich Alkylpolyglycoside enthalten, hervorragende Reinigungswirkungen erzielen, wenn diese Alkylpolyglycoside eine ausreichend hydrophobe Struktur aufweisen. Dies gelingt durch Verwendung von Fettalkoholen mit relativ langen Kohlenwasserstoffketten bei der Synthese, wobei die Mengenverhältnisse von Fettalkohol zu Monosaccharideinheiten so zu wählen sind, daß der mittlere Glycosidierungsgrad (Glycosideinheiten pro Fettalkylrest) nicht zu hoch ist.

Alkylpolyglycoside:

[0016] Erfindungsgemäß eingesetzte Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel



in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Alkylrest und Z_n für einen Polyglycosylrest stehen.

[0017] Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkylpolyglycoside können nach bekannten Verfahren auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden. Beispielsweise wird Dextrose in Gegenwart eines sauren Katalysators mit n-Butanol zu Butylpolyglycosidgemischen umgesetzt, welche mit langkettigen Alkoholen ebenfalls in Gegenwart eines sauren Katalysators zu den gewünschten Alkylpolyglycosidgemischen umglycosidiert werden.

[0018] Die Struktur der Produkte ist in bestimmten Grenzen variierbar. Der Alkylrest R wird durch die Auswahl des langkettigen Alkohols festgelegt. Günstig aus wirtschaftlichen Gründen sind die großtechnisch zugänglichen Tensidalkohole, insbesondere native Fettalkohole aus der Hydrierung von Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten. Verwendbar sind auch Ziegleralkohole oder Oxoalkohole.

[0019] Der Polyglycosylrest Z_n wird einerseits durch die Auswahl des Kohlenhydrats und andererseits durch die Einstellung des mittleren Polymerisationsgrades n z. B. nach DE-OS 19 43 689 festgelegt. Im Prinzip können bekanntlich Polysaccharide, z. B. Stärke, Maltodextrine, Dextrose, Galaktose, Mannose, Xylose, etc. eingesetzt werden. Bevorzugt sind die großtechnisch verfügbaren Kohlenhydrate Stärke, Maltodextrine und besonders Dextrose. Da die wirtschaftlich interessanten Alkylpolyglycosidsynthesen nicht regio- und stereoselektiv verlaufen, sind die Alkylpolyglycoside stets Gemische von Oligomeren, die ihrerseits Gemische verschiedener isomerer Formen darstellen. Sie liegen nebeneinander mit α- und β-glycosidischen Bindungen in Pyranose- und Furanoseform vor. Auch die Verknüpfungsstellen zwischen zwei Saccharidresten sind unterschiedlich.

[0020] Erfindungsgemäß eingesetzte Alkylpolyglycoside lassen sich auch durch Abmischen von Alkylpolyglycosiden mit Alkylmonoglycosiden herstellen. Letztere kann man z. B. nach EP-A 0 092 355 mittels polarer Lösemittel, wie Aceton, aus Alkylpolyglycosiden gewinnen bzw. anreichern. Der Glycosidierungsgrad wird zweckmäßigerweise mittels

¹H-NMR

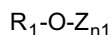
bestimmt.

[0021] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten gewöhnlich 3 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 30 Gewichtsprozent, Gesamt-Alkylpolyglycosid in wäßriger Lösung.

[0022] Das Gesamtpolyglycosid besteht aus mindestens zwei Komponenten, einer hydrophilen Komponente I und einer hydrophoben Komponente II. I besitzt keine oder eine sehr geringe Reinigungswirkung und dient zur Erhöhung der Löslichkeit in Wasser bzw. zur Absenkung des Klarpunkts. Die hydrophobe Komponente II ist das eigentliche Reinigungsmittel. Völlig überraschend bei der Mischung ist, daß die Reinigungswirkung der Komponente II weitgehend erhalten bleibt, obwohl I selbst praktisch keine Reinigungswirkung besitzt.

[0023] Maßnahme zur Einstellung der Hydrophilie ist in erster Linie der hydrophobe Rest des Alkylpolyglycosids. So sind übliche Alkylpolyglycoside mit Glycosidierungsgraden zwischen 1,3 bis 2,5 stark löslichkeitsfördernd vorausgesetzt der hydrophobe Alkylrest ist im Bereich ≤ C₁₀. Die Einstellung der hydrophoben Komponente ist etwas subtiler. Der Alkylrest sollte hier > C₁₀ liegen, gleichzeitig ist der Glycosidierungsgrad soweit zu erniedrigen, daß die Reinigungswirkung optimal ist. Das Mengenverhältnis der beiden Komponenten I/II sollte zwischen 1 : 1 und 1 : 10, vorzugsweise zwischen 1 : 2 und 1 : 5 liegen.

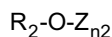
[0024] So enthalten erfindungsgemäße Reinigungsmittel 3 bis 40 Gewichtsprozent Alkylpolyglycosid I und 3 bis 40 Gewichtsprozent Alkylpolyglycosid II, wobei I der Formel I



I

mit

$R_1 =$ gesättigter oder ungesättigter verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 7 bis 10 C-Atomen,
 $Z_{n1} =$ Polyglycosidradikal mit $n_1 = 1$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Mischungen davon und II der Formel II



II

mit

$R_2 =$ gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 11 bis 18 C-Atomen, bevorzugt 12 bis 18 C-Atomen, und
 $Z_{n2} =$ Polyglycosidradikal mit $n_2 = 1$ bis 3, bevorzugt 1,1 bis 2 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Mischungen davon gehorchen.

[0025] Im Vergleich zu allen anderen in Reinigungsmitteln eingesetzten Tensiden gelten die Alkylpolyglycoside als überaus umweltverträglich. So liegt der mittels Kläranlagen-Simulationsmode II/DOC-Analyse bestimmte biologische Abbaugrad für die erfindungsgemäßen Alkylpolyglycoside bei 96 ± 3 %. Diese Zahl ist vor dem Hintergrund zu sehen, daß bei diesem Testverfahren (Totalabbau) bereits ein Abbaugrad > 70 % die Substanz als gut abbaubar indiziert.

[0026] Auch die akute orale Toxizität LD 50 (Ratte) sowie die aquatische Toxizität LC 50 (Goldorfe) und EC 50 (Daphnien) und Werten von $> 10\,000$ mg/kg, 12 bzw. 30 mg/l liegen um den Faktor 3 bis 5 günstiger als die entsprechenden Werte der heute wichtigsten Tenside. Ähnliches gilt für die bei Spülmitteln besonders wichtige Haut- und Schleimhautverträglichkeit.

[0027] Die erfindungsgemäßen Alkylpolyglycoside fallen synthesebedingt als etwa 50 %ige wäßrige bernsteinfarbene Lösungen an.

Lösungsvermittler:

[0028] Durch Zusatz von Lösemitteln wie niedermolekulare, ein- und mehrwertige Alkohole sowie Glykolether läßt sich die Löslichkeit besonders auch bei niedrigen Temperaturen erheblich erhöhen. Besonders geeignete Lösemittel sind Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol-1.2, etc. Das Verhältnis von Alkylpolyglycosid/Lösemittel kann 1 : 1 bis 4 : 1 betragen.

Elektrolyte:

[0029] In Kombination der Lösungsvermittler mit Elektrolyten läßt sich die Löslichkeit besonders auch bei niedrigen Temperaturen erheblich erhöhen. Als geeignete Elektrolyte haben sich Alkali- und Erdalkalihalogenide erwiesen. Das Verhältnis von Lösemittel/Elektrolyt kann 1 : 1 bis 4 : 1 betragen.

Additive:

[0030] Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel in geringen Mengen (0,1 bis 3 Gewichtsprozent) sind übliche Farbstoffe und Parfümöle sowie Alkanolamine oder auch Hydrotropica, wie nichttensidische Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest - gewöhnlich als Natriumsalze - sowie Harnstoff.

[0031] Zur Einstellung geeigneter Viskositäten können gegebenenfalls wasserlösliche Polymere, wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Xanthane, Polyethylenoxid, Polyacrylat, etc., zugesetzt werden.

[0032] Als weitere geeignete Additive haben sich Zitronensäure, EDTA, NTA und andere Komplexbildner erwiesen.

Beispiele

[0033] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen.

[0034] Zur Testung der Spülmittelwirkung wurde der Minitellertest (vgl. R.M. Anstett u. E.J. Schuck JAOCS 43, 576 (1966) durchgeführt.

[0035] Hierbei werden mit Fett beladene Uhrgläser bei erhöhter Temperatur mit einem Pinsel in der Tensidlösung manuell gereinigt. Die Versuchsbedingungen (Präparationen, Geometrien, Stoffmengen und -konzentrationen, Temperaturen, Temperaturgradienten, Zeiten) sind genau definiert. Der Test wird von mehreren Personen durchgeführt und liefert gut reproduzierbare Ergebnisse. Verschwindender Schaum zeigt die Anzahl der gereinigten Teller (Uhrgläser) an. Als Anschmutzung diente Schweineschmalz, das bei 50.0 °C auf die Gläser aufgebracht wurde, die so dann einem definierten Abkühlungsprozeß auf 23 °C (Raumtemperatur) unterliegen. Die Spül-Anfangstemperatur beträgt ebenfalls 50 °C.

[0036] Tabelle 1 vergleicht die Reinigungswirkung von Einzeltensiden, die bei Alkylpolyglycosiden stark mit steigender Molekülhydrophobie zunimmt.

[0037] Tabelle 2 demonstriert, daß auch eine starke Erhöhung der Tensidkonzentration nur unbefriedigende Reinigungswirkungen ergibt, wenn das Alkylpolyglycosid zu hydrophil ist, wie im Falle von Triton CG 110.

[0038] Tabelle 3a vergleicht die Reinigungswirkung der erfindungsgemäßen Alkylpolyglykoside mit denen optimierter Markenprodukte in Abhängigkeit der Spülmittelkonzentration für einen mittleren Wasserhärtegrad; Tabelle 3b die analogen Verhältnisse bei weichem Wasser.

Tabelle 1

Minitellertest, Konzentration Waschaktive Substanz: 0,075 g/l, Trinkwasser: 13° dH	
Tensid	Anzahl gereinigter Teller
a) C ₁₀ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat-Na	10
b) C ₁₂ C ₁₄ -O (EO) ₂ SO ₄ Na	14
c) C ₁₂ C ₁₄ O (EO) ₈ H	8
d) C ₈ C ₁₀ G _{1.8} (Triton CG 110)*	0
e) C ₁₀ C ₁₂ G _{1.5}	1
f) C ₁₀ C ₁₂ G _{1.2}	5
g) C ₁₂ C ₁₃ G _{1.7}	14
h) C ₁₂ C ₁₄ G _{1.4}	18
i) C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	22

* C₈C₁₀-Alkylglucosid mit 1,8 Glucosylteilen pro Alkylrest

[0039] Die Beispiele e) bis i) sind erfindungsgemäß.

Tabelle 2

Minitellertest mit Triton CG 110* (Rohm & Haas) in Abhängigkeit von der Wasserhärte und der Tensidkonzentration			
	Wasserhärte	Waschaktive Substanz g/l	Anzahl gereinigter Teller
a)	2	0,075	0
b)	2	0,15	1
c)	13	0,15	0
d)	13	0,3	1

* C₈C₁₀-Alkylglucosid mit 1,8 Glucosylteilen pro Alkylrest

Tabelle 3a

Minitellertest mit hydrophob eingestellten Alkylpolyglycosiden im Vergleich zu Markenspülmitteln, Wasser: 13° dH, pH 6-7			
	Produkt	Waschaktive Substanz g/l	Anzahl gereinigter Teller
a)	C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	0,075	22
b)	C ₁₂ C ₁₃ G _{1.1}	0,075	20
c)	"Pril"	0,075	20
d)	"Palmolive"	0,075	20
e)	"Frosch"	0,075	18

Tabelle 3a (fortgesetzt)

Minitellertest mit hydrophob eingestellten Alkylpolyglycosiden im Vergleich zu Markenspülmitteln, Wasser: 13° dH, pH 6-7

	Produkt	Waschaktive Substanz g/l	Anzahl gereinigter Teller
f)	C ₁₂ C ₁₄ G _{1.1}	0,05	16
g)	C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	0,05	15
h)	"Pril"	0,05	14
i)	C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	0,025	3
j)	"Pril"	0,025	2

Tabelle 3b

Minitellertest mit hydrophob eingestellten Alkylpolyglycosiden im Vergleich zu Markenspülmitteln, Wasser: 2° dH, pH 6-7

	Produkt	Waschaktive Substanz g/l	Anzahl gereinigter Teller
a)	C ₁₂ C ₁₄ G _{1.1}	0,075	27
b)	C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	0,075	26
c)	C ₁₂ C ₁₃ G _{1.1}	0,075	25
d)	"Pril"	0,075	25
e)	"Palmolive"	0,075	25
f)	"Frosch"	0,075	25

Tabelle 4

Zusammensetzung (Gew. %)	a	b	c	d	e	f	g
C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	12,5	12,5	15	-	15	-	"Pril"
C ₁₂ C ₁₃ G _{1.1}	-	-	-	15	-	15	
C ₈ G _{1.7} *	-	-	5	5	-	-	
C ₈ C ₁₀ G _{1.8} **	7,5	7,5	-	-	5	5	
Ethanol	-	3	3	-	-	5	
NaCl	-	-	-	-	-	3	
Klarpkt. (°C)	12	10	11	5	13	0	11
Viskosität (25 °C) (mPa s)	145	50	190	230	200	80	200
pH	6,3	6,3	6,4	7,0	7,0	7,3	6,8
Anzahl der gereinigten Teller 13° dH Tensidkonz. 0,075 g/l	19	20	20	18	22	18	20

* Triton BG 10, Rohm & Haas (C₈-Alkylglucosid mit 1,7 Glucosylteilen pro Alkylrest)

** Triton CG 110, Rohm & Haas (C₈C₁₀-Alkylglucosid mit 1,8 Glucosylteilen pro Alkylrest)

[0040] In Tabelle 4 sind die physikalischen Daten einiger erfindungsgemäßer Zubereitungen zusammengestellt. Ihr Löslichkeitsverhalten (Klarpunkt) einerseits und ihre Reinigungswerte (Minitellertest) andererseits demonstrieren die hohe Wirksamkeit der neuen Reinigungssysteme.

[0041] Trotz des hohen Anteils an nichtreinigender Substanz (siehe auch Tabelle 2) ist eine überraschende Reinigungswirkung zu beobachten.

Patentansprüche

1. Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, daß**
es aus

3 bis 40 Gew.-% Alkylpolyglycosid I,
3 bis 40 Gew.-% Alkylpolyglycosid II,
0 bis 10 Gew.-% Lösungsvermittler,
0 bis 10 Gew.-% Elektrolyt,
0 bis 3 Gew.-% Additiven und
Wasser ad 100 Gew.-%

besteht, wobei
das Alkylpolyglycosid I der Formel (I)



entspricht, in der

R_1 einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen und
 Z_{n1} ein Polyglycosylradikal mit 1 bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Mischungen davon bedeuten und

das Alkylpolyglycosid II der Formel (II)



entspricht, in der

R_2 einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 11 bis 18 Kohlenstoffatomen und
 Z_{n2} ein Polyglycosylradikal mit $n2 = 1$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon bedeuten.

2. Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß**

R_2 einen Fettalkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und
 Z_{n2} ein Polyglycosylradikal mit $n2 = 1, 1$ bis 2 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon bedeuten.

3. Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mengenverhältnisse von R_1-O-Z_{n1} zu R_2-O-Z_{n2} sich wie 1 : 1 bis 1 : 10 verhalten.

4. Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Lösungsvermittler niedermolekulare, ein- und mehrwertige Alkohole, Ether von mehrwertigen Alkoholen, Alkanolamine und/oder hydrophobe Substanzen verwendet werden.

5. Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Elektrolyte Alkalihalogenide, Erdalkalihalogenide bzw. deren Gemische eingesetzt werden.

6. Verwendung des flüssigen, schäumenden Reinigungsmittels nach einem der vorhergehenden Ansprüche als manuelles Spülmittel.

Claims

1. A liquid, foaming cleaning formulation, **characterized in that** it comprises
 from 3 to 40% by weight of alkylpolyglycoside I,
 from 3 to 40% by weight of alkylpolyglycoside II
 from 0 to 10% by weight of a solubilizer,
 from 0 to 10% by weight of an electrolyte
 from 0 to 3% by weight of additives, and
 water to 100% by weight,
 said alkylpolyglycoside I conforming to the formula (I)



where R_1 is a saturated or unsaturated, branched or unbranched alkyl radical having from 7 to 10 carbon atoms and Z_{n1} is a polyglycosyl radical having $n1 = 1$ to 3 hexose or pentose units or mixtures thereof, and said alkylpolyglycoside II conforming to the formula (II)



where R_2 is a saturated or unsaturated, branched or unbranched alkyl radical having from 11 to 18 carbon atoms and Z_{n2} is a polyglycosyl radical having $n2 = 1$ to 3 hexose or pentose units or mixtures thereof.

2. A liquid, foaming cleaning formulation according to claim 1, **characterized in that** R_2 is a fatty alkyl radical having from 12 to 18 carbon atoms and Z_{n2} is a polyglycosyl radical having $n2 = 1.1$ to 2 glycoside units.
3. A liquid, foaming cleaning formulation according to either of the preceding claims, **characterized in that** the mixing ratios of R_1-O-Z_{n1} , to R_2-O-Z_{n2} range from 1:1 to 1:10.
4. A liquid, foaming cleaning formulation according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the solubilizer used comprises low molecular weight monohydric and polyhydric alcohols, ethers of polyhydric alcohols, alkanolamines and/or hydrotropic substances.
5. A liquid, foaming cleaning formulation according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the electrolyte used comprises alkali metal halides or alkaline earth metal halides or mixtures thereof.
6. The use of the liquid, foaming cleaning formulation according to any one of the preceding claims as a manual dishwashing agent.

Revendications

1. Produit nettoyant moussant liquide,
caractérisé par le fait qu'il est constitué
 de 3 à 40 % en poids d'un alkylpolyglycoside I,
 de 3 à 40 % en poids d'un alkylpolyglycoside II,
 de 0 à 10 % en poids d'un tiers-solvant,
 de 0 à 10 % en poids d'un électrolyte,
 de 0 à 3 % d'additifs, et
 le complément à 100 % en poids étant constitué d'eau,
 où l'alkylpolyglycoside I correspond à la formule (I)



dans laquelle R_1 est un radical alkyle saturé ou insaturé, à chaîne droite ou ramifiée, ayant de 7 à 10 atomes de

carbone, et Z_{n1} est un radical polyglycosyle dans lequel $n1 = 1$ à 3 motifs hexose ou pentose, ou leurs mélanges, et l'alkylpolyglycoside II correspond à la formule (II)



dans laquelle R_2 est un radical alkyle saturé ou insaturé, à chaîne droite ou ramifiée, ayant de 11 à 18 atomes de carbone, et Z_{n2} est un radical polyglycosyle dans lequel $n2 = 1$ à 3 motifs hexose ou pentose, ou leurs mélanges.

2. Produit nettoyant moussant liquide selon la revendication 1, **caractérisé par le fait que** R_2 est un radical alkyle gras ayant de 12 à 18 atomes de carbone, et Z_{n2} est un radical polyglycosyle dans lequel $n2 = 1, 1$ à 2 motifs glycoside.
3. Produit nettoyant moussant liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait que** le rapport pondéral de R_1-O-Z_{n1} à R_2-O-Z_{n2} est compris entre 1 : 1 et 1 : 10.
4. Produit nettoyant moussant liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait qu'on** utilise comme tiers-solvant des monoalcools et polyalcools à faible masse moléculaire, des éthers de polyalcool, des alcanolamines et/ou des substances hydrotropes.
5. Produit nettoyant moussant liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par le fait qu'on** utilise comme électrolytes des halogénures de métaux alcalins ou des halogénures de métaux alcalino-terreux, ou encore leurs mélanges.
6. Utilisation du produit nettoyant moussant liquide selon l'une des revendications précédentes, comme agent de rinçage à la main.