

Les agents de surface anioniques

Xavier Domingo *docteur es science*

avec la participation de Mike Haughton*, Roy Harrison*, Bryn Phillips*, Roger Harmer*, Jean-Claude Vaillant*, Jean-Luc Urbain* et Jean-Louis Didier*

Anionic surfactants

Anionic surfactants constitute the major group of surfactants in terms of production and use.

In an anionic surfactant the polar head group carries a negative charge which can be provided by a number of functional groups.

The anionic surfactants are classified according to their hydrophilic group and the most common are : soaps, sulfonates, sulfates, carboxylates and phosphates. The properties of the wide range of anionic products allow them to be used in a great many industrial and household activities, either as basic raw materials (in particular for detergent and cosmetics formulations) or as industrial auxiliary products (textile, leather, carpet backing, oils, etc.).

Corps gras, sulfatation, sulfate, détergence, cosmétique.

Fats, sulfatation, sulfate, detergency, cosmetics.

Les agents de surface anioniques** représentent le groupe le plus important des produits tensioactifs en terme de production et d'utilisation. En Europe, la part des anioniques dépasse 50 % du total.

Les agents de surface anioniques s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un anion organique tensioactif et à un cation de faible masse moléculaire : métal alcalin, ammonium, éthanolamines, etc. Le groupe polaire de la molécule porte une charge négative qui peut être apportée par nombre de groupes fonctionnels, tels que carboxylate, sulfonate, sulfate, sulfosuccinate ou phosphate.

Les agents de surface anioniques sont classés selon leur groupe hydrophile et nous détaillerons les principaux types.

Savons



* Albright & Wilson, Saint-Mihiel, BP 19, 55300 Saint-Mihiel. Tél. : 29.91.73.00, Fax : 29.91.73.99.

** Extrait de « A guide to the surfactants world », par X. Domingo, Edicions Proa, Barcelone (Tél. : +34 (3) 412.00.30, Fax : +34 (3) 301.48.63.

M = Na, etc.

Les savons sont les agents de surface anioniques les plus anciens et leur production remonte à plusieurs siècles.

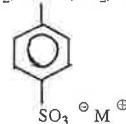
Cependant, leur utilisation a été largement remplacée dans de nombreuses applications par des produits synthétiques. Un savon peut être obtenu par la saponification d'huiles ou de corps gras naturels (triglycérides), par la neutralisation d'acides gras, le plus souvent également d'origines naturelles, ou moins fréquemment par la saponification d'esters méthyliques dérivés d'acides gras.

Les propriétés tensioactives des sels d'acides carboxyliques organiques diminuent de manière sensible lorsque la chaîne carbonée comporte moins de 10 atomes de carbone et tendent au contraire à devenir hydrotropiques. Les hydrotropes sont des substances qui augmentent la solubilité des composants organiques, y inclus les agents de surface. D'autres exemples de produits hydrotropes sont l'éthanol, l'urée et quelques sulfonates d'alkyl benzène à chaîne courte tels que les sulfonates de xylène et de cumène.

Le cation le plus fréquent dans les savons est le sodium, mais d'autres cations peuvent être utilisés (potassium, ammonium, etc.) lorsque l'on recherche des

objectifs spécifiques, par exemple une plus grande solubilité.

Alkylbenzène sulfonates



$n + m = 7 - 10$
M = H, Na, etc...

Les alkylbenzène sulfonates figurent parmi les plus anciens agents de surface synthétiques. Ils peuvent être divisés en deux groupes :

- ramifié ou ABS (alkyl benzène sulfonate), et
- linéaire ou LABS (linear alkyl benzène sulfonate).

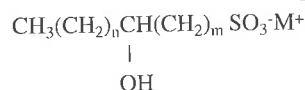
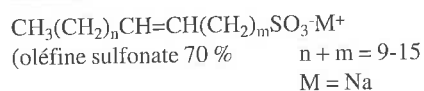
Dans les deux cas, le nombre moyen d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle est généralement de l'ordre de 12 et c'est pour cette raison que ces produits sont communément appelés dodécylbenzène sulfonates ou DDBS. Les alkylbenzènes du premier groupe sont obtenus par polymérisation du propylène. Le produit final est un tétramère de propylène correspondant à un dodécylène ramifié. Cette oléfine est ensuite mise en réaction avec du benzène pour obtenir un dodécylbenzène ramifié.

Le dodécylbenzène linéaire est obtenu par réaction du benzène et d'oléfines linéaires ou d'alphaoléfines.

Lorsque ces alkylbenzènes sont sulfonés, généralement en continu à l'anhydride sulfurique gazeux, ils sont transformés en acides sulfoniques d'alkyl benzène, substances stables du fait de la stabilité du lien C-S qui est hygroscopique mais non hydrolysable. L'acide est neutralisé, le plus souvent à la soude, mais aussi avec d'autres bases, ammoniacque, amines ou alcanolamines. Les propriétés du sel obtenu varient en fonction du cation du fait des différences d'hydrophobicité. Les sels de sodium peuvent être séchés pour donner des poudres ou des écailles à des concentrations typiques de 80-90 %.

Ces dodécylbenzène sulfonates ont un fort pouvoir détergent et constituent le principal agent de surface utilisé dans la formulation des détergents ménagers. La principale différence entre les sulfonates ramifiés et linéaires tient dans les propriétés de la chaîne carbonée. A l'inverse des sulfonates linéaires, les sulfonates ramifiés ne satisfont pas aux normes de biodégradabilité établies par l'OCDE et la Communauté Européenne. Dans beaucoup de pays seuls les sulfonates linéaires peuvent être utilisés pour des raisons environnementales. Les dérivés branchés possèdent un pouvoir émulsifiant supérieur et peuvent être utilisés dans les systèmes fermés où les résidus ne sont pas rejetés dans l'environnement.

Alphaoléfine sulfonates



(hydroxy alcane sulfonate 30 %).

Les alphaoléfines (AOS) sont obtenues par sulfonation d'alphaoléfines à l'anhydride sulfurique gazeux, suivie d'une isomérisation et hydrolyse du produit obtenu par réaction. L'hydrolyse est nécessaire car un mélange d'acides alcène sulfoniques et de sultones se forme après la sulfonation. A haute température, les sultones s'isomérisent et s'hydrolysent en hydroxyalcane sulfonates.

En conséquence, les oléfine sulfonates sont en fait un mélange d'acides alcane sulfoniques et d'acides hydroxy-

alcane sulfoniques ou de leurs sels correspondants, où leurs proportions varient selon les conditions d'hydrolyse. Le cation le plus fréquent est le sodium.

Les propriétés de ces produits dépendent de la longueur de la chaîne carbonée et, bien entendu, du rapport entre les deux catégories de sulfonates en présence. Le contrôle des conditions de réaction et d'hydrolyse est déterminant afin d'éviter la présence de 1,2-hydroxy sulfonates insolubles. Les propriétés tensioactives optimales sont généralement obtenues lorsque la longueur de la chaîne carbonée se situe entre C₁₆ et C₁₈.

Sulfates d'alcools gras

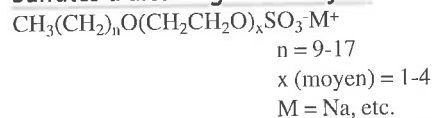


Les sulfates d'alcool gras sont des esters semi-organiques d'acide sulfurique, produits par sulfatation de l'alcool. Deux agents de sulfatation sont utilisés : l'anhydride sulfurique gazeux et, beaucoup plus rarement, l'acide chlorosulfonique. Les sulfates d'alcools gras ont un lien C-O-S qui n'est pas stable sous forme acide. Il est donc nécessaire d'effectuer la neutralisation afin d'éviter l'hydrolyse du produit.

Les sulfates d'alcools gras sont obtenus à partir d'alcools gras naturels, Ziegler ou oxo. Ils constituent un groupe important dans la famille des anioniques, car ce sont d'excellents agents moussants, ayant de très bonnes capacités détergentes et dispersantes.

Grâce à leurs caractéristiques physiques, les sulfates d'alcools gras peuvent être produits à faible concentration (25 à 28 %) ou à haute concentration (typique 70 %). Ils peuvent également être séchés sous forme de poudre ou de vermicelles à une concentration typique de 85-95 %.

Sulfates d'alcools gras éthoxylés



La fabrication des sulfates d'alcools gras éthoxylés est similaire à celle des sulfates d'alcools gras. Cependant, la présence de groupes éthoxy et de polyglycols dans l'éthoxylat implique que, lors de la réaction de sulfatation, se forment des sous-produits tels que sulfate de polyglycol et 1,4-dioxane. Ce dernier est considéré comme indési-

table et sa présence peut être réduite par un contrôle rigoureux des conditions de réaction. La formation de 1,4-dioxane sera plus importante lorsque le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène sur l'alcool gras sera plus élevé.

Les sulfates d'alcools gras éthoxylés sont généralement préparés par sulfatation à l'anhydride sulfurique gazeux, mais peuvent l'être également à partir d'acide sulfamique. Dans ce cas, la réaction produit directement le sel d'ammonium du sulfate d'alcool gras éthoxylé. Cette procédure n'est utilisée que dans des cas particuliers.

Les propriétés de ces produits dépendent du nombre de groupes d'éther glycol dans la molécule qui modifie le caractère hydrophile du produit. Les degrés d'éthoxylation les plus courants des alcools gras, naturels ou synthétiques se situent entre 1 et 3 moles d'oxyde d'éthylène. Tout comme les sulfates d'alcools gras, les sulfates d'alcools gras éthoxylés peuvent être produits à faible concentration (typique 28 %) ou à haute concentration (typique 70 %).

Les cations les plus courants sont : sodium, ammonium et magnésium.

Les sulfates d'alcools gras éthoxylés sont plus solubles et moins sensibles à la dureté de l'eau que les sulfates d'alcools gras et ont des applications dans de nombreux domaines, leurs principales utilisations étant dans la formulation de shampooings, bains-moussants, liquides vaisselle et émulsions. Ils sont plus doux pour la peau que les sulfates d'alcools gras, d'autant plus que la teneur en oxyde d'éthylène est plus élevée.

Dérivés alkyl sulfosucciniques

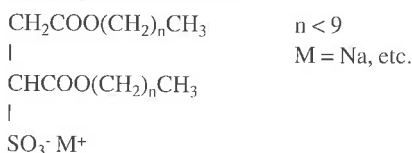
Cette famille d'agents de surface anioniques peut être divisée en quatre groupes :

- Dialkyl sulfosuccinates.
- Alkyl et alkyl éthoxy sulfosuccinates.
- Sulfosuccinates d'alcanolamides d'acides gras.
- Alkyl sulfosuccinates.

Ces produits sont généralement obtenus par réaction d'anhydride maléique sur un alcool gras éthoxylé, sur une amine ou sur toute autre molécule contenant un groupe hydroxyle ou amine. Le mono- ou diester, ou l'amide ainsi formé fait ensuite l'objet d'une autre réaction de sulfonation au bisulfite ou sulfite de sodium.

Hormis les sulfosuccinamates dérivés d'amine, tous les sulfosuccinates sont sensibles à l'hydrolyse à pH acide ou alcalin. Le cation le plus courant est le sodium.

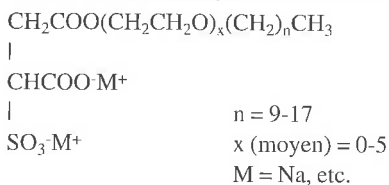
a) Dialkyl sulfosuccinates



Ces substances sont des diesters d'alcools dont la chaîne carbonée comporte typiquement moins de 9 atomes de carbone. Le produit le plus courant de ce groupe est le dioctyl sulfosuccinate produit à partir d'alcool 2-éthyl-hexanol. Ce produit spécifique est considéré comme un excellent agent mouillant, utilisé dans de nombreuses applications industrielles, en particulier dans l'industrie du textile. Les autres produits de ce groupe sont également d'excellents agents mouillants, même dans les solutions contenant des quantités importantes de sels dissous, ce qui est là encore une propriété importante pour certaines applications, par exemple dans l'industrie du cuir.

Ces sulfosuccinates sont solubles dans l'eau et la solubilité est améliorée lorsque l'alcool de base n'est pas linéaire.

b) Alkyl et alkyl éthoxyl sulfosuccinates



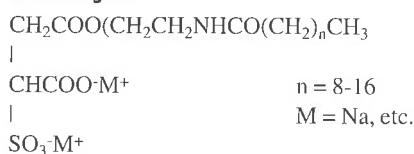
Ce groupe est composé de monoesters dérivés d'alcools gras ou d'éthoxylats.

Les produits les plus courants sont basés sur des alcools contenant entre 2 et 4 groupes éthoxy. En effet, les alkyl sulfosuccinates sont peu solubles dans l'eau et la solubilité se trouve grandement améliorée par la présence de groupes éthoxy.

Ces substances sont des tensioactifs doux, non irritants pour les yeux et la peau et sont de bons détergents. Cependant, afin d'améliorer la qualité de la mousse, ces produits sont couramment utilisés en combinaison avec d'autres agents anioniques. Pour toutes ces raisons, ils sont utilisés dans les préparations cosmétiques et d'hygiène corporelle.

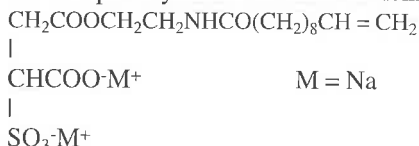
Ils ont l'avantage, par rapport aux sulfates d'alcools gras éthoxylés, de ne pas contenir de 1,4-dioxane.

c) Monosulfosuccinates d'alcanolamides d'acides gras



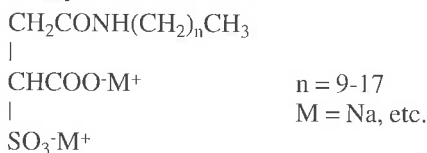
Leurs propriétés sont similaires à celles du groupe précédent, mais, pour ce groupe, l'alcool ou l'alcool éthoxylé est remplacé par un alcanolamide gras, le plus souvent un monoéthanolamide. Les propriétés de l'alcanolamide se retrouvent au niveau du dérivé sulfosuccinate, mais cette gamme de produits est comparative-ment plus onéreuse.

Un composé intéressant de ce groupe est le dérivé undécylénique utilisé dans les préparations de shampooings antipelliculaires du fait des propriétés antimicrobiennes de la chaîne undécylénique, obtenue par oxydation de l'huile de ricin.



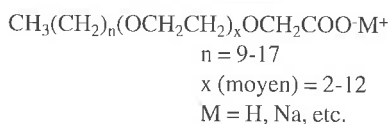
D'autres monosulfosuccinates plus complexes sont obtenus à partir d'alcanolamides éthoxylés.

d) Alkyl sulfosuccinamates



Ces agents de surface sont obtenus par réaction de l'anhydride maléique avec une amine grasse pour former un monoamide. Ce monoamide est ensuite transformé en sulfosuccinamate par réaction avec du bisulfite ou sulfite de sodium à pH neutre. Les produits les plus courants sont obtenus à partir d'amines primaires de suif et oléiques, et sont utilisés comme agents moussants dans des applications spécifiques, comme le moussage du latex dans l'industrie du tapis.

Alkyl éther carboxylates



Ces produits sont généralement obtenus par la réaction d'un alcool gras éthoxylé avec du chloroacétate de sodium en présence d'hydroxyde de sodium. La conversion de l'alcool éthoxylé en

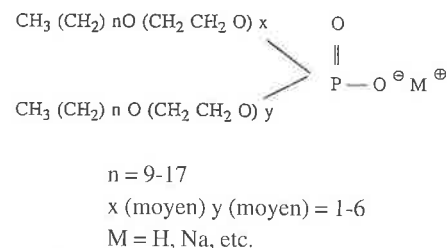
carboxylate peut, dans certains cas, être très lente. Le principal sous-produit est le chlorure de sodium qui peut être conservé ou éliminé.

Les produits les plus courants sont les sels de sodium, fabriqués aussi bien à basse (typiquement 25 %) qu'à haute concentration (typiquement 65-75 %). Cependant, la forme acide peut être neutralisée avec d'autres bases. Les dérivés éthoxy/proxoylés peuvent également être obtenus.

Ces agents de surface sont caractérisés par leur douceur, leur compatibilité à l'eau dure, leur stabilité et leurs propriétés détergentes. Leur pouvoir moussant est limité et ils doivent donc être utilisés avec d'autres agents anioniques lorsqu'un fort pouvoir moussant est recherché (shampooings, bains-moussants, gels douche).

Ces produits peuvent être également utilisés dans des applications industrielles - textile par exemple. Dans ce cas, l'alcool de base est souvent un alcool oxo.

Alkyl et alkyl éther phosphates



Ces produits sont des esters organiques d'acide phosphorique généralement obtenus par la réaction d'alcool gras ou d'alcool gras éthoxylé avec du pentoxyde de phosphore ou de l'acide polyphosphorique. Différents mélanges d'esters de mono- et dialkyl acide phosphorique sont obtenus ainsi que de petites quantités d'ester trialkyl en fonction des proportions soumises à réaction. Ces esters d'acide sont stables et ne s'hydrolysent pas mais ont une faible solubilité dans l'eau. Ils sont transformés en agents tensioactifs solubles par neutralisation avec un alcali inorganique ou avec des amines. La formation de 1,4-dioxane peut apparaître lors de la fabrication des dérivés d'alkyl éthers et ce en fonction des conditions de réaction.

Les propriétés tensioactives de ces produits dépendent de la chaîne alkyle ainsi que de la structure. Ils trouvent leur application dans de nombreux domaines comme agents mouillants, émulsionnants ou antimousses.

Sulfonates de pétrole

Ces produits étaient à l'origine obtenus comme sous-produits lors de la production d'huiles blanches par traitement de fractions de pétrole à l'acide sulfurique. Les sulfonates ainsi obtenus sont des mélanges complexes de fractions sulfonables ayant des poids moléculaires élevés, généralement de l'ordre de 450-550. Les sels de sodium sont des liquides visqueux bruns foncés et sont d'excellents émulsionnants pour huiles.

Ces produits peuvent être également obtenus par sulfonation de résidus de distillation provenant de la fabrication de dodécylbenzène linéaire ou ramifié, avec une préférence pour ce dernier type. Ces produits, connus sous le nom de sulfonates d'alkylats lourds, ont des structures complexes et leurs poids moléculaires sont du même ordre que les produits précédents. D'autres produits similaires sont obtenus à partir de dialkylbenzènes.

Une autre source est la sulfonation directe de fractions de pétrole particulières, à la condition qu'elles contiennent un nombre suffisant de noyaux aromatiques.

Les acides ne sont pas très stables et se dégradent lentement avec l'évolution de dioxyde de soufre.

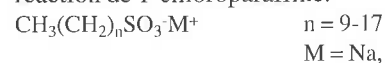
Les sels de sodium sont les produits les plus courants. Ils ne sont pas solubles dans l'eau. Ils sont principalement utilisés comme émulsionnants dans les huiles et comme agents antirouille dans les huiles de coupe.

Les autres sels (calcium, barium et magnésium) ont des applications spécifiques comme émulsionnants, détergents et antirouille. Pour les huiles moteurs, ces sels peuvent être produits avec un excès alcalin afin d'absorber les produits acides provenant de la combustion.

Alcane sulfonates

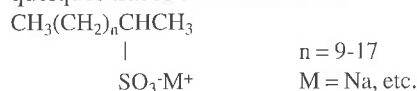
Il y a deux types d'alcane sulfonates :

a) Les alcanes sulfonates primaires sont obtenus par addition de bisulfite de sodium sur des alphaoléfines ou par réaction de 1-chloroparaffine.



b) Les alcanes sulfonates secondaires sont obtenus par sulfochlorination ou sulfoxydation de paraffines linéaires. Le

procédé industriel le plus courant est la sulfoxydation de paraffines linéaires avec un mélange d'anhydride sulfureux et d'air. La réaction est activée par radiations ultraviolettes. Le produit final contient principalement des alcane sulfonates secondaires mais aussi quelques traces de disulfonates.



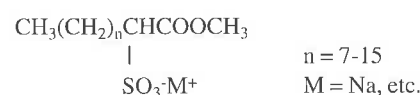
Les alcanes sulfonates secondaires, ou paraffines sulfonates, sont principalement utilisés comme détergents dans les formulations de détergents ménagers et produits d'entretien.

Sulfates d'alkyl phénols et d'alkyl phénols éthoxylés

Les sulfates d'alkyl phénols et d'alkyl phénols éthoxylés peuvent être obtenus par réaction directe à l'anhydride sulfurique ou par réaction à l'acide sulfamique. Les caractéristiques des produits seront fonction de la technique de sulfonation employée. Lorsque l'anhydride sulfurique est utilisé, il se produit une sulfonation partielle des noyaux aromatiques du fait de la grande réactivité. Dans le cas de l'utilisation de l'acide sulfamique, seul le dérivé sulfate est obtenu.

Ces produits ont de bonnes propriétés détergentes et peuvent également avoir de bonnes capacités émulsionnantes en fonction du nombre de groupes éthoxy. Ils sont donc principalement utilisés comme agents spéciaux émulsionnants ou comme détergents. Cependant, leur biodégradation lente et incomplète restreint leurs utilisations sur certains marchés.

Alphasulfométhyl esters

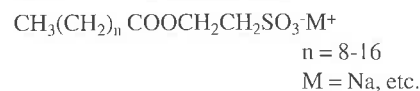


Ces produits sont obtenus par sulfonation directe à l'anhydride sulfurique des méthyl esters d'acides gras, suivie d'une neutralisation. Un strict contrôle des conditions de fabrication est nécessaire, en particulier lors de la neutralisation, afin d'éviter la formation de sels disodiques qui sont insolubles dans l'eau.

Du fait de leurs excellentes propriétés détergentes et dispersantes, ces produits peuvent remplacer les sulfonates d'alkyl benzène. Ils sont couramment utilisés au Japon dans les lessives poudre et sont

facilement biodégradables.

Iséthionates d'acide gras



Les iséthionates d'acide gras sont obtenus par réaction d'iséthionate de sodium en présence d'acides gras ou de chlorures d'acide gras. Dans ce dernier cas, la réaction est très rapide avec évolution d'acide chlorhydrique et un taux de conversion élevé. L'iséthionate de sodium est obtenu à partir d'oxyde d'éthylène et de bisulfite de sodium. Plus récemment est apparu le cocoyl iséthionate d'ammonium. Ce produit possède une solubilité plus grande que le sel de sodium, le rendant particulièrement adapté pour les formulations liquides de produits d'hygiène corporelle.

Les iséthionates ne sont pas sensibles à la dureté de l'eau et présentent une bonne innocuité vis-à-vis de la peau et des muqueuses, ainsi qu'un excellent pouvoir moussant. Les cocoyl iséthionates de soude sont très largement utilisés pour la production de « savons sans savon » du fait de leurs propriétés solides et d'extrusion, en particulier en Amérique du Nord.

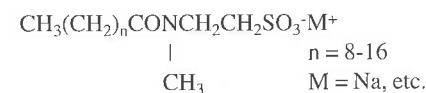
Acyl sarcosinates



Les acyl sarcosinates sont obtenus par condensation d'acides gras, de leur esters ou chlorures avec de la sarcosine (N-méthyl glycine).

Du fait de leur excellente innocuité vis-à-vis de la peau et des muqueuses, ces produits sont essentiellement utilisés en cosmétique. Leur prix, cependant, fait qu'ils sont généralement employés en synergie avec d'autres agents tensioactifs.

Taurates (acylamino alcane sulfonates)



Ce dernier groupe de tensioactifs anioniques est obtenu par réaction d'un chlorure d'acide gras et de N-méthyl taurine.

Ayant les propriétés des savons et l'avantage d'être insensibles à la dureté de l'eau, ces produits sont généralement utilisés comme substituts des savons doux.