

# Les tensioactifs non ioniques peu moussants de BASF

BASF France\*

## BASF low-foaming non-ionic surfactants

Non-ionic surfactants are a very versatile group of ingredients not only for detergents and cleaning agents. Their versatility is a consequence of the potential to vary both their hydrophobic and their hydrophilic moieties.

In many cleaning operations, especially in the food industry, foam often presents a major problem by seriously disturbing the cleaning process ; thus the required standard of hygiene cannot be reached.

BASF's Plurafac and Pluronic types are very effective low-foaming non-ionic surfactants that lend themselves especially of the type of cleaning operation mentioned.

The paper describes the range of the Plurafac and the Pluronic brands in detail such as their chemical character, their optimum wetting and low-foaming effect and their many application areas.

A special section of the paper has been dedicated to the alkali-stable Plurafac types.

A number of proposals for various formulations and information on ecological points conclude the paper.

*Tensioactifs, oxyde de propylène, oxyde d'éthylène, polymères séquencés, moussage.*

*Surfactants, propylene oxide, ethylene oxide, block copolymers, foam.*

Les tensioactifs non ioniques, contrairement aux anioniques, cationiques et amphotères ne présentent pas de dissociation électrolytique en solution aqueuse. Chimiquement, ils se répartissent de la manière suivante :

- les éthoxylats d'alcools gras primaires ou secondaires à chaînes plus ou moins longues [addition d'oxyde d'éthylène (OE) sur un alcool gras],
- les alcoylats d'alcools gras primaires ou secondaires à chaînes plus ou moins longues [addition d'OE, d'oxyde de propylène (OP) ou d'oxydes d'alkylène de degrés supérieurs sur un alcool gras],
- les éthoxylats ou les alcoylats

d'alcools gras à chaînes plus ou moins longues à groupes terminaux fermés (le groupe hydroxyle libre du tensioactif non ionique est étherifié avec un groupe alkyle),

- les polymères séquencés d'OP-OE ou d'OE-OP,
- les éthoxylats ou les alcoylats d'alkylphénols,
- les éthoxylats ou les alcoylats d'acide gras,
- les aminéthoxylats ou les aminalcoylats,
- les alkylpolyglucosides,
- les amines grasses oxydées,
- les alkanolamides d'acides gras,
- les alkylglucoamides d'acides gras.

Les tensioactifs non ioniques ont une très grande importance économique : en 1993, la production mondiale de tensioactifs était de l'ordre de 6,2 millions de tonnes, dont 48 %, soit envi-

ron 3 millions de tonnes, étaient des tensioactifs non ioniques. En Allemagne, 50 % des tensioactifs non ioniques ont été utilisés par les industries des détergents et des produits de nettoyage.

## La gamme

Comme nous l'avons indiqué, la variation des parties hydrophobe et hydrophile des tensioactifs non ioniques permet d'obtenir des propriétés échelonnées selon une vaste gamme. L'écotoxicité et la biodégradabilité ont la même importance que les propriétés physiques.

Dans une série d'opérations de nettoyage, le résultat est négativement influencé par l'apparition d'une mousse indésirable dont la cause réside dans :

- les fortes contraintes mécaniques auxquelles la solution de nettoyage est soumise (agitation, pression élevée),
- les salissures grasses, dont l'hydrolyse engendre des savons,
- les salissures albuminiques.

La présence conjointe de tensioactifs

\* BASF France, Produits chimiques spéciaux, 49, avenue Georges Pompidou, 92593 Levallois-Perret Cedex. Tél. : (1) 49.64.50.00. Fax : (1) 49.64.50.50.

anioniques et non ioniques provoque très souvent des émulsions et donc, une mousse tenace, difficile à enlever.

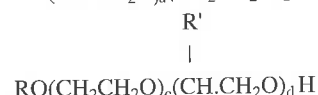
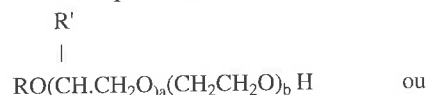
Dans de tels cas, des tensioactifs peu moussants ou à effet antimoussant deviennent indispensables pour obtenir un résultat de nettoyage satisfaisant. On considérera à cet effet les alcoxylysés d'alcools gras à OP ou à oxydes d'alkylène de degrés supérieurs, des alcoxylysés à groupes terminaux fermés ou des polymérisés séquencés d'OP-OE ou d'OE-OP.

Les tensioactifs à groupes terminaux fermés sont surtout importants dans les domaines d'application où une haute stabilité chimique contre l'attaque de produits d'alcalins caustiques est requise.

La gamme des tensioactifs non ioniques peu moussants de BASF comprend les deux grands groupes :

- les Plurafac LF
- et les Pluronic PE.

La gamme Plurafac se fonde en grande partie sur des alcools gras à chaînes courtes, moyennes et longues, rendus hydrophobes à l'aide d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et/ou d'alkyloxydes de degrés plus élevés, soit schématiquement :

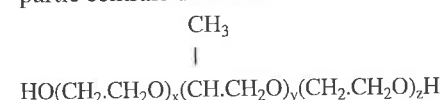


dans lesquelles :

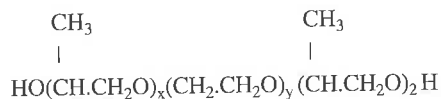
R représente le résidu d'alcool gras, et R' représente un radical alkyle.

Les différents monomères peuvent être répartis de façon séquentielle ou statistique.

La gamme Pluronic PE sont des polymères séquencés d'OP-OE de masse moléculaire très différentes des parties poly-OP et poly-OE. Le glycol de polypropylène confère à une structure des propriétés hydrophobes plus ou moins marquées selon sa masse moléculaire et constitue dans la gamme Pluronic PE la partie centrale de la molécule :



La gamme Pluronic RPE sont des polymères séquencés d'OE-OP, dans lesquels on a fait réagir de l'OP sur les groupes hydroxyles du polyéthylène glycol :



### Le point de trouble

Les gammes Plurafac LF et Pluronic PE/RPE présentent un point de trouble, c'est-à-dire la température à laquelle une solution de tensioactif, composée en fonction des besoins, se sépare en une phase à faible teneur en eau et en une phase à forte teneur en eau, caractéristique du tensioactif et de sa concentration.

La norme allemande Din 53917 envisage, en fonction du coefficient HLB (hydrophilic lipophilic balance) du tensioactif, les possibilités suivantes :

- une solution aqueuse à 1 % (1 g de tensioactif + 100 g d'eau distillée),
- une solution à 16 2/3 % de butyldiglycol (BDG)/eau (5 g de tensioactif + 25 g de solution BDG à 25 %),
- une solution à 1 % de NaCl/eau (solution de 50 g de NaCl dissous dans un litre d'eau (1g de tensioactif + 100 cm<sup>3</sup> de solution NaCl)).

### La gamme Plurafac LF

La gamme des assortiments Plurafac LF comprend les produits suivants :

Plurafac LF 031	Plurafac LF 403
Plurafac LF 120	Plurafac LF 404
Plurafac LF 131	Plurafac LF 405
Plurafac LF 132	Plurafac LF 431
Plurafac LF 220	Plurafac LF 500
Plurafac LF 221	Plurafac LF 600
Plurafac LF 223	Plurafac LF 700
Plurafac LF 224	Plurafac LF 711
Plurafac LF 231	Plurafac LF 1300
Plurafac LF 400	Plurafac LF 1430
Plurafac LF 401	

### Caractère chimique

La gamme Plurafac LF sont des tensioactifs non ioniques, fabriqués par alcoxylation d'alcools gras, essentiellement linéaires. Outre l'oxyde d'éthylène, on utilise également d'autres oxydes d'alkylène de degrés plus élevés.

Les Plurafac LF 031, LF 131, LF 132, LF 231 et LF 431 ont des groupes terminaux fermés.

Le Plurafac LF 1430 est une amine alcoxylysée.

### Propriétés

Les Plurafac LF sont des liquides dont l'aspect va de clair à un trouble léger. Les

valeurs indiquées ont été obtenues avec des lots moyens.

### La gamme Pluronic PE

La gamme Pluronic PE englobe les produits suivants :

- Pluronic PE 3100
- Pluronic PE 4300
- Pluronic PE 6100
- Pluronic PE 6200
- Pluronic PE 6400
- Pluronic PE 6800
- Pluronic PE 8100
- Pluronic P2 9200
- Pluronic PE 9400
- Pluronic PE 10100
- Pluronic PE 10500

### Caractère chimique

Les Pluronic PE sont fabriqués par copolymérisation d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène.

### Nomenclature

Les Pluronic PE sont caractérisés par un nombre à quatre ou cinq chiffres. Pour les nombres à quatre chiffres, le premier chiffre indique la clé de la masse moléculaire approximative du polypropylène glycol séquencé hydrophobe ; dans le cas des nombres à cinq chiffres, cette indication est fournie par les deux premiers chiffres. Le chiffre suivant, multiplié par 10, indique le pourcentage de polyéthylène glycol dans la molécule totale (tableau I).

Le diagramme suivant représente les Pluronic PE ayant le plus fort pouvoir mouillant (figure 1) :

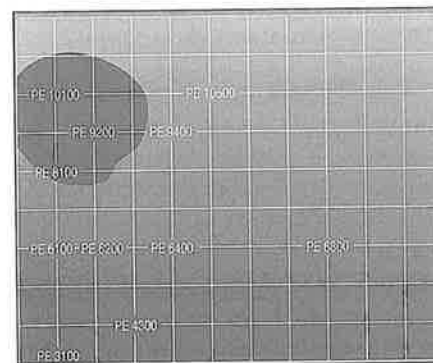


Figure 1 - Pluronic PE à pouvoir mouillant optimal.

## Applications

### Profil d'activité

Outre les propriétés typiques des tensioactifs non ioniques :

Tableau I - Nomenclature des assortiments Pluronic PE.

	1er chiffre(s)	Masse moléculaire du polypropylène glycol séquencé (g/mol)	2e chiffre	Pourcentage de polyéthylène glycol par molécule (%)
Pluronic PE 3100	3	env. 850	1	env. 10
Pluronic PE 4300	4	env. 1100	3	env. 30
Pluronic PE 6100	6	env. 1750	1	env. 10
Pluronic PE 6200	6	env. 1750	2	env. 20
Pluronic PE 6400	6	env. 1750	4	env. 40
Pluronic PE 6800	6	env. 1750	8	env. 80
Pluronic PE 8100	8	env. 2300	1	env. 10
Pluronic PE 9200	9	env. 2750	2	env. 20
Pluronic PE 9400	9	env. 2750	4	env. 40
Pluronic PE 10100	10	env. 3250	1	env. 10
Pluronic PE 10500	10	env. 3250	5	env. 50

– les effets de nettoyage, de mouillage et de dispersion, les Plurafac LF et Pluronic PE sont peu moussants, certains ayant même un effet antimoussant.

La possibilité de faire varier aussi bien la longueur des chaînes et le degré de ramification des alcools gras (Plurafac LF) que la masse moléculaire du polypropylène glycol et du polyéthylène glycol séquencés (Plurafac LF, Pluronic PE) offre de nombreuses combinaisons différentes et permet donc la fabrication de tensioactifs sur mesure.

Différents effets prédominent selon la composition :

- l'effet mouillant,
- la faible production de mousse,
- l'effet anti-mousse,
- l'effet dispersant
- l'effet de solubilisation et d'épaississement.

### Compatibilité/stabilité par rapport à d'autres composants de la formule

Les Plurafac LF et Pluronic PE, produits non ioniques, peuvent être mélangés à d'autres tensioactifs non ioniques ou anioniques ou cationiques. Ils ne réagissent pas sur les cations tels que le calcium et le magnésium, qui peuvent être présents dans l'eau sous forme de sels de dureté. Il n'y a également aucune réaction sur les sels alcalins solubles, ni sur les combinaisons poly-anioniques, telles que la carboxyméthylcellulose ou les polycarboxylates.

Les types Plurafac LF sans groupes terminaux fermés résistent largement aux alcalins modérés (phosphates, silicates, soude), aux acides (acide chlorhydrique, acide phosphorique, acide citrique), aux produits chlorés et au

formaldéhyde. Les Pluronic PE résistent dans certaines limites aux alcalins, et présentent une stabilité illimitée aux acides, dans les conditions habituelles d'utilisation.

Les types à groupes terminaux fermés Plurafac LF et Plurafac LF 1430 sont très stables en présence d'alcalins caustiques et conviennent donc particulièrement bien aux bains fortement alcalins (comme, par exemple, dans le cas du lavage de bouteilles).

Les Plurafac LF sans groupes terminaux fermés peuvent jaunir après un certain temps à des températures plus élevées dans les formules moins alcalines, sans que cela n'influence leur effet moussant, ni leur effet nettoyant. Ce phénomène peut être très largement évité, par exemple dans le cas de poudres détergentes pour la vaisselle, en vaporisant d'abord le tensioactif sur les phosphates et les carbonates, et en ajoutant ensuite les autres composants (méta-silicate de sodium, hydroxyde de sodium et sels alcalins de l'acide dichloro-isocyanique).

Le groupe hydroxyle terminal des Plurafac LF résiste certes à de nombreux acides ; pour utilisation avec des acides particulièrement forts on préférera cependant les Plurafac LF 711, LF 220 et LF 221.

### Domaines d'application

#### La gamme Plurafac LF

Les principaux domaines d'application des Plurafac LF sont les détergents et les produits de nettoyage peu moussants, liquides, en pâte ou en poudre.

Les Plurafac LF hydrophobes sont également employés comme anti-mousses dans la fabrication du sucre de

betteraves, pendant le lavage, lors de l'extraction et de l'évaporation de l'eau. Différents Plurafac LF peuvent avoir un effet optimal en fonction de la qualité des betteraves, de la température de traitement et de la qualité de l'eau.

Dans le traitement de la canne à sucre, les antimousses sont généralement uniquement utilisés pour la production d'éthanol. Des problèmes de mousse surgissent en phase de fermentation et pendant la distillation.

#### La gamme Pluronic PE

Les Pluronic PE ont des domaines d'application similaires à ceux des Plurafac LF.

Les branches industrielles suivantes sont consommatrices de Pluronic PE : les industries des détergents et des produits de nettoyage (produits de nettoyage pour laiteries, brasseries, usines d'eaux minérales, pulvérisateurs de nettoyage de pièces de machines d'eaux minérales, pulvérisateurs de nettoyage de pièces de machines fonctionnant avec ou sans enlèvement de copeaux), les industries plastiques et du caoutchouc.

Ces polymères séquencés peuvent, en outre, être utilisés comme polyglycols modifiés pour l'imprégnation, comme plastifiants, humidifiants, lubrifiants, modificateurs de viscosité, ou dispersant. On s'en sert également de fluides de transmission de chaleur et de pression.

Dans les suspensions concentrées de formulations phytosanitaires, on utilise comme dispersant non ionique des assortiments de Pluronic PE plus fortement éthoxylés, tels que le Pluronic PE 10500. Des assortiments Pluronic PE faiblement éthoxylés, tels que le Pluronic PE 9200, trouvent des applications comme émulsifiants de concentrés émulsionnables.

Dans le traitement des eaux, les assortiments Pluronic PE contribuent à maîtriser les problèmes de mousse dans les circuits de refroidissement, dans la production d'eau de procédés, dans les installations d'évaporation et dans l'épuration des eaux résiduaires. La bonne stabilité chimique et thermique de ces polymères séquencés est fort avantageuse.

Les propriétés émulsifiantes et stabilisantes des polymères séquencés OP-OE sont extrêmement intéressantes pour la polymérisation en émulsion.

Les Pluronic sont utilisés seuls ou en combinaison, notamment avec des tensioactifs anioniques, dans la polymérisation en émulsion d'esters acryliques, de styrène et de combinaisons vinyliques. Ils agissent comme émulsifiants primaires.

Pour certaines applications particulières, les Pluronic PE sont souvent transformés chimiquement (estérification).

**Le comportement moussant, critère des techniques d'application**

Dans les opérations de nettoyage à forte contrainte mécanique, on observe fréquemment une production indésirable de mousse. La grande variété des conditions, telles que la nature de la salissure, l'évolution des températures, le type de machine ou l'influence d'autres composants de la formule, rend difficile la présélection du tensioactif approprié, si on se base sur les méthodes habituelles de mesure normalisée de la mousse. Les résultats de la méthode par chocs ou du procédé Ross-Miles devront être confirmés par des méthodes d'essai tenant compte des conditions pratiques.

L'étude du comportement de la mousse dans un lave-vaisselle est une méthode d'essai utile et très fiable. On détermine le nombre de tours par minute du bras gicleur. A des vitesses élevées correspondent alors de faibles quantités de mousse.

La formule test employée est composée de 95 % de "builder" (50 % de métasilicate de sodium, 45 % de triphosphate pentasodé, 5 % de soude) et 5 % de tensioactif. 20 g de cette formulation sont utilisés. On augmente le moussage par l'addition de protéines (10 cm<sup>3</sup> d'œuf). Ce test aboutit à des résultats très en accord avec ceux obtenus dans la pratique.

Les diagrammes suivants (figures 2 à 7) représentent le comportement moussant de tous les Plurafac LF et Pluronic PE en solution alcaline :

Comme on pouvait s'y attendre, les Plurafac LF à faible point de trouble présentent une plus faible tendance à mousser ; parmi les Pluronic PE, les produits dans lesquels les plus grands polymères de polypropylène glycol à la plus faible teneur en OE produisent un minimum de mousse (figure 8).

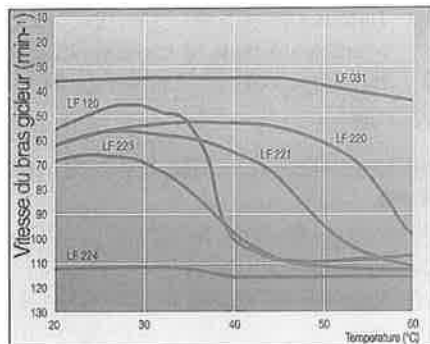


Figure 2 - Comportement moussant des Plurafac LF en solution alcaline.

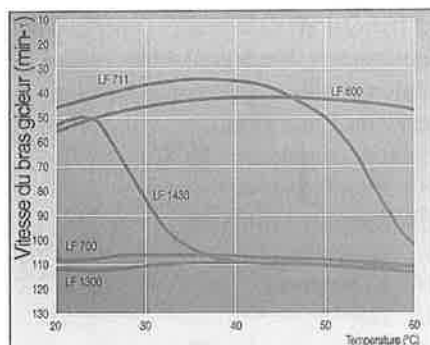


Figure 4 - Comportement moussant des Plurafac LF en solution alcaline.

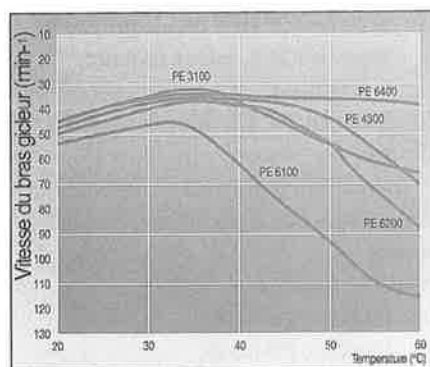


Figure 6 - Comportement moussant des Pluronic PE en solution alcaline.

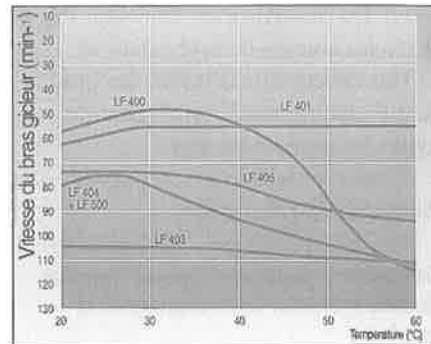


Figure 3 - Comportement moussant des Plurafac LF en solution alcaline.

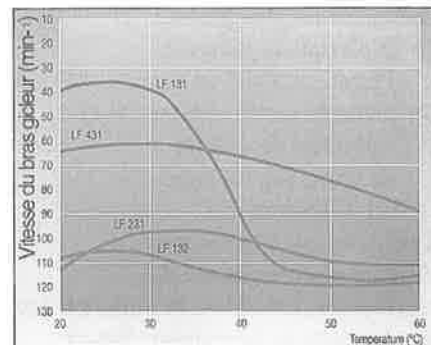


Figure 5 - Comportement moussant des Plurafac LF en solution alcaline.

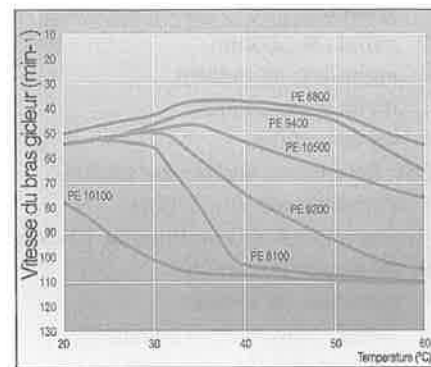


Figure 7 - Comportement moussant des Pluronic PE en solution alcaline.

Si l'examen est fait selon cette méthode d'essai, en l'absence d'albumine et dans la zone faiblement acide, les quantités de mousse sont nettement moindres.

**Gamme Plurafac LF stable en milieu alcalin**

Un procédé de lavage comme le lavage alcalin de bouteilles pose des exigences particulières vis-à-vis des caractéristiques de moussage des tensioactifs utilisés.

A partir d'un système de pompage de laboratoire ayant permis de sélectionner la matière première appropriée, une solution témoin a été réalisée en combinant 20 g de NaOH et 20 g d'un mélange de bière et de colle. Le moussage est ensuite mesuré à diverses températures.

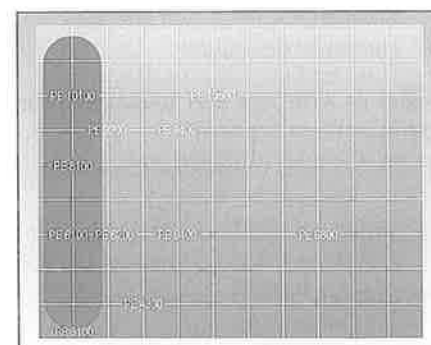


Figure 8 - Pluronic PE. Effet antimousse optimal.

**Formules**

Quelques exemples de formules illustreront les possibilités d'application des tensioactifs non ioniques peu moussants

(pour les assortiments Pluronic PE, il faut tenir compte de la législation).

Une description détaillée des produits BASF recommandés est disponible dans toutes les agences locales.

Toutes les indications (ci-après) sont données en parties-poids.

### Détergents pour vaisselle et liquides de rinçage pour le nettoyage à la machine

#### Produits de nettoyage en poudre

Contenant des phosphates :

- 40 triphosphate pentasodé
- 3 Plurafac LF 403 ou Plurafac LF 224
- 50 métasilicate de sodium 5 H<sub>2</sub>O
- 5 carbonate de sodium
- 2 dichloro-isocyanurate sel de sodium

A faible teneur en phosphates :

- 20 triphosphate pentasodé
- 3 Plurafac LF 403 ou Plurafac LF 224
- 50 métasilicate de sodium . 5 H<sub>2</sub>O
- 3 Sokalan CP 5<sup>1</sup> en poudre ou granulés et /ou Sokalan PA 25 CL<sup>2</sup> en granulés
- 17 sulfate de sodium
- 5 carbonate de sodium
- 2 dichlorisocyanurate sel de sodium

Sans phosphates, légèrement alcalins

- 45 citrate de sodium . 2 H<sub>2</sub>O
- 2 Plurafac LF 403 ou Plurafac LF 500
- 10 disilicate de sodium
- 7 perborate de sodium
- 3 TAED (tétra-acétylènediamine, activateur de blanchiment)
- 5 Sokalan CP 5 en granulés et/ou Sokalan PA 25 CL en granulés ou Sokalan PA 30 CL<sup>3</sup> en granulés
- 30 carbonate de sodium

#### Liquide de nettoyage avec tensioactif pour lave-vaisselle professionnels

- 10 Trilon A 92 (nitrilotriacétate de sodium, 92 % env.)
- 3,5 Trilon AS (acide nitrilotriacétique)
- 1 Plurafac LF 403 ou Plurafac LF 224
- 10 Sokalan CP 10 (polyacrylate de sodium modifié, masse molaire 4 000 env.)
- Sokalan PA 15 (polyacrylate de sodium modifié, masse molaire 1 200 env.)
- Sokalan PA 20 (polyacrylate de sodium modifié, masse molaire 2 500 env.)
- Sokalan PA 25 CL

- 10 Lutensit TC-CS 40 (cumènesulfonate de sodium, 40 %)
- 2 butyldiglycol ou 1,2 propandiol
- 63,5 eau

#### Liquide de rinçage pour lave-vaisselle domestiques

Point de trouble env. 61 °C :

- 20 Plurafac LF 120
- 10 Lutensit TC-CS 40
- 70 eau

#### Liquide de rinçage pour lave-vaisselle industriels

Indications de formules contenant des tensioactifs biodégradables (selon la réglementation allemande des tensioactifs du 4 juin 1986)

Point de trouble env. 55 °C :

- 20 Plurafac LF 403
- 10 Lutensit TC-CS 40
- 6 acide
- 10 isopropanol
- 54 eau

Point de trouble env. 77 °C :

- 3 Plurafac LF 131
- 22 Plurafac LF 403
- 10 Sokalan CP 10 S (acide polyacrylique modifié, masse molaire 4 000 env.)
- 20 Lutensit TC-CS 40
- 45 eau

Indication de formules contenant des tensioactifs biodégradables plus difficilement

Point de trouble env. 53 °C :

- 10 Pluronic PE 6100
- 10 Pluronic PE 6200
- 20 acide
- 10 isopropanol
- 50 eau

## Données écologiques

### Gamme Plurafac LF

Presque tous les Plurafac LF correspondent aux exigences de la réglementation allemande sur les tensioactifs du 4 juin 1986 et sont en moyenne au moins dégradables à 90 % biologiquement.

Seuls les Plurafac, LF 711, LF 1300 et LF 1430 ont un taux de biodégradabilité inférieur à 80 %. Dans certains pays, ils sont cependant autorisés par la législation, à la condition qu'ils ne soient pas redéversés dans la nature après utilisation.

Il n'y a pour le moment aucune restriction quant à l'utilisation de formulations qui n'entrent pas dans des systèmes d'eaux de rejets ou qui ne sont pas sujettes à la régulation allemande sur les tensioactifs.

### Pluronic PE

Du fait de l'augmentation du taux de polypropylène glycol dans la gamme des Pluronic PE, leur biodégradabilité se retrouve au dessous du seuil autorisé par la régulation allemande sur les tensioactifs.

Cependant, ce type de polymérisats séquencés n'est pas couvert par les lois sur la détergence pour un certain nombre d'applications.

### Autorisations en France

D'après la répression des fraudes (liste positive) de 1994 n°1227, toutes les marques Plurafac LF peuvent être utilisées dans les produits de lavage pour le domaine alimentaire, le lavage vaisselle et les liquides de rinçage hormis :

- Plurafac LF 031
- Plurafac LF 1300 et
- Plurafac LF 1430.

Les marques Pluronic PE sont tous autorisés par la liste positive.

### Note

- 1 Copolymère d'acide maléique/acide acrylique, masse molaire 70 000 env.
- 2 Polyacrylate de sodium, masse molaire 4 000 env. stable au chlore.
- 3 Polyacrylate de sodium, masse molaire 8 000 env. stable au chlore.