

Développement et avenir des tensioactifs dérivés du sucre

Bernard Brancq* *directeur développement*

Development and future of sugar surfactants

Sorbitan esters have been known for many decades.

Their development as lipophilic surfactants has been successful in various application fields, including food.

Surprisingly, sucrose esters are poorly developed in Europe and USA.

The new trend for surfactants derived from polysaccharides is on alkylpolyglucoside (APG) with a promising future in cosmetics, toiletries, hygiene and households.

APG have been on the market for 20 years, but the interest for renewable resources based chemicals has raised the number of patents applied for processes or applications of these products to more than 200 during the last 10 years.

In spite of various papers mentioning very important potential markets, one must consider carefully the actual future of these new surfactants, more often found in niches.

APG, tensioactifs dérivés du sucre, brevet, marché, application

APG, sugar surfactant, patent, market, application.

Les tensioactifs dérivés du sucre sont connus sur le marché depuis de nombreuses années. Ils sont constitués d'une partie lipophile (acide gras, alcool, amine) associée à une partie hydrophile sous forme d'un sucre (saccharose, dextrose, sorbitol...). Les principaux produits de cette classe de tensioactifs sont :

les esters de glycérol, les esters de sucrose (saccharose), les esters de sorbitan, les alkylpolyglucosides, les esters de glucose, les glucosamides, les sucroglycérides (esters de saccharose et d'huile) et les lactobionamides.

La plupart d'entre eux sont des tensioactifs non ioniques, qui ont des propriétés lipophiles émulsionnantes caractérisées par des valeurs de balance hydrophile-lipophile (HLB) faibles (*tableau 1*). Ceci nécessite de les associer à des

tensioactifs hydrophiles. Ces propriétés sont utilisées avec succès dans différentes applications [1], telles que la cosmétique, le textile, la récupération assistée du pétrole, la pharmacie, les produits d'entretien, l'alimentaire, les lubrifiants...

Le monostéarate de glycérol est largement utilisé dans l'alimentaire.

Le marché des esters de sorbitan a régulièrement augmenté depuis les dernières décennies et ils sont devenus des émulsifiants standard dans le monde entier, avec des nombreux producteurs.

Étonnamment, les esters de saccharose [2] sont très peu développés en Europe et aux États-Unis, alors qu'ils ont un marché étendu dans le domaine alimentaire au Japon.

Des applications plus spécifiques sont connues pour les sucroglycérides [3], ainsi que les esters de glucose [4] dans l'alimentaire et la cosmétique.

Les alkylpolyglucosides (APG) sont sur le marché depuis 15 ans et sont utilisés dans la cosmétique, l'hygiène, et les

Tableau 1 - Valeur de HLB (balance hydrophile-lipophile) de quelques tensioactifs non ioniques.

	HLB
Monolaurate de sorbitan	8,6
Stéarate / palmitate de sucrose	6
Monostéarate de glycérol	3,5

applications I & I (industrial & institutional) [5, 6].

En terme de volume, 200 000 tonnes de tensioactifs dérivés du sucre sont produites dans le monde (sans tenir compte de la quantité importante de monostéarate de glycérol utilisée dans l'alimentaire) et sont réparties comme suit (*figure 1*).

Revenons plus spécifiquement sur les éthers de sucre, notamment les APG. Ceux-ci offrent des propriétés plus hydrophiles que les esters de sorbitan ou les esters de sucre décrits précédemment,

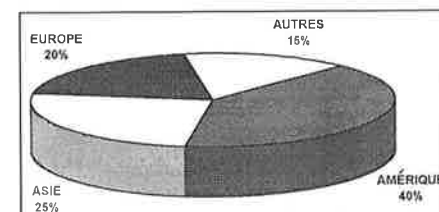


Figure 1 - Répartition de la production des tensioactifs dérivés du sucre.

* Seppic, 75, Quai d'Orsay, 75321 Paris Cedex 07. Tél. : (1) 40.62.59.62. Fax : (1) 40.62.52.53.

Tableau II - Valeur de HLB (balance hydrophyle-lipophile de quelques APG.

	HLB
Octylpolyglucoside (Triton CG110)	17
Décylpolyglucoside (Oramix NS10)	15
Dodécylpolyglucoside (Plantaren APG600)	15

ce qui les rend attractifs pour des applications différentes, en particulier comme non ioniques moussants (tableau II).

Les APG constituent certainement la gamme des tensioactifs dérivés de sucre ayant un avenir prometteur dans la cosmétique, l'hygiène et la détergence.

Certes, les molécules des APG sont connues depuis plus de 40 ans [7]. Elles peuvent être trouvées comme glucolipides naturels dans les plantes. Leur synthèse chimique a été sérieusement entreprise dans les années 60, même si la réaction de Fisher a été utilisée depuis longtemps [8].

Comme tensioactifs, les APG ont d'excellentes propriétés mouillantes, moussantes, ou de solubilisation pour de nombreuses applications, comme le textile [9], le traitement de surface [10], les polymères [11], la pharmacie [12], la cosmétique [6] et la détergence [5, 6].

Depuis le début des années 80, les activités d'innovation sont intenses bien que les APG soient connus sur le marché depuis 1974 [5,6].

Depuis les 10 dernières années, plus de 200 brevets ont été déposés par les leaders de la détergence. Ils concernent aussi bien les procédés de fabrication des APG que les compositions qui les contiennent (tableau III).

Ceci démontre à l'évidence un intérêt majeur pour les APG comme nouveaux tensioactifs qui peuvent être considérés comme des substituants écologiquement acceptables aux tensioactifs suspectés pour leurs effets secondaires néfastes sur l'environnement.

En effet, la liaison éther entre le monomère de glucose et la chaîne alkyl grasse conduit à une molécule d'APG parfaitement biodégradable [13], sans résidus toxiques comme le 1-4-dioxane ou les nitrosamines apportées par les réactifs chimiques classés dangereux [14]. Les APG sont peu toxiques, comme le montrent de nombreuses études prouvant leur innocuité [15].

Les matières premières d'origine naturelle et renouvelables utilisées dans leur fabrication, ainsi que leur faible coût sont des sujets plus controversés.

Des études récentes ont montré que l'impact des matières premières végétales sur l'environnement n'est pas toujours plus écologique (dégradation des forêts, taux de pesticides...) que celui des matières premières synthétiques [16]. Des conférenciers feront le point sur ces sujets au

congrès Cesio de Barcelone en juin 1996.

Les APG sont des produits d'origine naturelle ou synthétique. Leurs coûts de fabrication semblent identiques à ceux des alcools gras éthoxylés, mais ceux qui produisent les APG savent que les procédés de fabrication sont beaucoup plus complexes.

Le rendement de glucosidation est faible et il y a des réactions secondaires avec les polysaccharides (couleur, odeur, humins) [17]. Il est plus difficile de mettre en œuvre un tel procédé que celui de l'éthoxylation (figure 2).

La consommation devrait surtout se développer dans la détergence et dans les produits ménagers et cosmétiques.

Les études de marché optimistes prévoient une demande annuelle de 100 000 tonnes d'APG à l'horizon 1998.

Les APG sont produits et disponibles dans le monde (Seppic, Henkel, Union Carbide, BASF, Akzo Nobel, ICI, KAO...).

La première unité de production des APG a été ouverte en France en 1978 par Seppic.

Depuis cette époque, des shampoings, des lotions nettoyantes pour la peau, des détergents alcalins ont été commercialisés avec des APG, antérieurement la plupart des brevets d'application récents. Il est d'ailleurs important de noter que de nombreux brevets sont en cours d'opposition, voire révoqués.

Ces produits contiennent des APG formulés avec d'autres tensioactifs tels que les anioniques, les cationiques, les amphotères et les non ioniques, comme cela a été précédemment décrit dans une publication italienne [6], souvent inconnue, de G. Proserpio (1974), où la plupart des propriétés et des avantages de ces compositions sont expliqués.

On trouve d'autres formulations dans des brochures techniques d'APG commercialisés, comme le Triton BG10 (Union Carbide) ou l'Oramix NS10 [18] (Seppic) (tableau IV).

Plus récemment, des produits de grande consommation contenant des APG ont été lancés sur le marché par exemple :

- Le Chat, Pril : détergent lessive (Henkel)
- More : détergent lave vaisselle (KAO)
- Nivéa : gel douche (Beiersdorf)

En associant des APG avec des tensioactifs spécifiques comme les

Tableau III - Brevets déposés sur les APG.

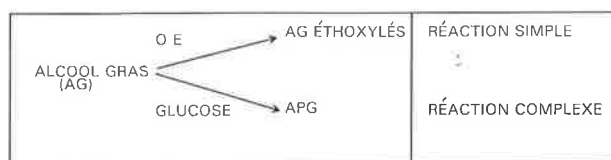
Brevets	Revendications	Déposants
Chimie et procédé	Glucosidation directe	Procter & Gamble
	Transéthérification	
Compositions et applications	Catalyse	Henkel
	Décoloration	KAO
	Distillation	Unilever
	APG & anioniques	Huls
	APG & non ioniques	Rohm & Haas
	APG & amphotères	BASF
	APG & polymères	
	APG & silicones	
	APG & alcools gras	

Tableau IV - Formulations contenant des APG.

Shampooing (1979)	Syndet (1974)	Détergent peu moussant (1974)
Octyldécylglucoside	Base syndet (laurylsulfosuccinate)	Octyldécylglucoside
TEA coco hydrolyzed collagen*	Octyldécylglucoside	Acide stéarique éthoxylé
Condensat de polyglycol	Parfum	Cétylalcool éthoxylé
polyamine		Alkylamidobétaïne
Conservateur		Eau
Eau		

*acylat d'acides gras de coprah et de polypeptides de gélatine.

Figure 2 - Schéma de fabrication des alcools gras éthyoxylés et des APG.



paraffine sulfonates ou les bétaines, on peut obtenir de nouvelles performances. Ceci peut renouveler l'intérêt pour ces produits.

Un récent développement du marché pour les tensioactifs dérivés du sucre (1991) a été l'introduction du cétéarylglucoside [19], connu comme un émulsifiant glucolipide pour les crèmes et lotions, qui permet d'émulsionner des phases grasses contenant des huiles de natures diverses et donne des structures présentant des cristaux liquides. Ceci montre à l'évidence que le développement de ces produits n'est pas terminé.

En conclusion, nous devons constater que les APG sont les tensioactifs dérivés du sucre les plus prometteurs.

Mais leur présence de longue date sur le marché doit minimiser les attentes d'un développement exponentiel.

Les APG, comme les esters de polysaccharides doivent surtout être considérés comme de bons additifs synergiques aux tensioactifs existants, avec un impact écologique positif.

Références

- [1] ICI surfactants, Seppic, Croda, Documentations techniques sur les esters de sorbitan, **1991**.
 [2] DK esters, Dai Ichi Kogyo (Japon).
 [3] Celynol - Rhône-Poulenc (France).
 [4] Glucam, Amerchol (États-Unis).

- [5] Triton BG10 et Triton CG110, - Rohm & Haas, Documentations techniques, **1975 - 1990**.
 [6] Proserpio G., Applicazioni tensio-cosmetiche di un nuovo glucoside, *Aromi, Saponi, Cosmetic, Aerosol*, **1974**, 56, p. 10.
 [7] Koenigs Knorr, **1903**.
 [8] Fisher E., *Ber.*, **1893**, 26, p. 2400.
 [9] EP377500, **1989**.
 [10] JP2032197, **1988**.
 [11] US4956394, **1989**.
 [12] JP52450.
 [13] Wiad J., *Chem.*, **1989**, 43, 3/4, p.135-157.
 [14] IARC list.
 [15] Oramix NS10, Seppic (France) - Documentation technique, **1991**.
 [16] Étude de Procter & Gamble.
 [17] EP387913, **1989**.
 [18] Oramix NS10, Seppic (France), **1989**.
 [19] Montanov 68, Seppic (France), **1991**.

4e Congrès mondial des agents tensioactifs Barcelone (Espagne) 3-7 juin 1996

Cesio (Comité Européen des Agents de Surface et leurs Intermédiaires Organiques)
 CED (Comité Español de la Detergencia)

Renseignements : CED. Tél. : +34 (3) 2040212/4006100. Fax : +34 (3) 2805300/2045904.
 E.mail : cesio 96@cid.csic.es