

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Blz. dz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	281	Mededelingen van verwante Verenigingen.	294
Jubileumbijdrage: Ir. R. van Hasselt, 50 jaar kleurstoffenchemie.		Mededelingen van verschillende aard	295
Boekbesprekingen.	290	Wij ontvingen.	295
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	293	Vraag en Aanbod.	295
Personalía.	293	Gevraagde betrekkingen.	296
Verenigingsnieuws	293	Agenda van vergaderingen	296
Mededelingen van het Secretariaat. — Examens voor Analyst. — Secties. — Chemische Kringen.			

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

50 jaar kleurstoffenchemie

door R. van Hasselt

668.8 : 667.21

This article gives a survey of the development of synthetic dyes, classified according to their practical application.

It is pointed out that, the evolution during the last 50 years is determined for an important part by the requirements of textile industry.

The increasing problems of colloid-chemical and physical-chemical nature, connected with modern dye chemistry necessitate close cooperation between highly skilled specialists.

De kleurstof-scheikunde is een oude tak der chemie, en dit moet men voor ogen houden bij het beoordelen van de huidige situatie van deze wetenschap.

De tijd der spectaculaire ontdekkingen, toen de kleurstofchemie in het centrum der belangstelling stond, is voorbij. We kennen allen namen als *Perkin*, *A. von Bayer*, *Sandmeyer*, maar wie kent de namen van de kopstukken der moderne kleurstofchemie? Jongere takken der scheikunde, zoals de biochemie en de chemie der macromoleculaire verbindingen trekken de aandacht der openbare wetenschappelijke instellingen en de beoefening der kleurstofchemie schijnt beperkt te blijven tot de research laboratoria der kleurstoffabrieken¹⁾. Deze gang van zaken valt in hoge mate te betreuren. Evenals vroeger heeft de kleurstofindustrie behoefte aan wetenschappelijk opgeleide chemici, die in staat zijn de talloze vraagstukken op te lossen, die door de zich in koortsachtig tempo ontwikkelende textielveredelingsindustrie aan de kleurstoffabrikanten voorgelegd worden.

Daarbij zijn het niet alleen organische, maar vooral ook electro- en kolloïdchemische problemen, die in toenemende mate een rol spelen bij de fabricage en de toepassing der kleurstoffen.

Onderzoekt men welke factoren de ontwikkeling

der kleurstofindustrie gedurende de laatste 50 jaar hebben beïnvloed, dan valt een groot verschil met de 19e eeuw te constateren. Toen werd de ontwikkeling der kleurstofchemie in hoofdzaak bepaald door de vooruitgang van de organische scheikunde en in het bijzonder van de chemie der koolteerproducten. Thans zijn het de wensen der kleurstofgebruikende industrieën, in de eerste plaats de textielindustrie, die de richting van het onderzoek voor een groot deel bepalen. Welke zijn deze wensen?

Te kunnen beschikken over:

1. een zo uitgebreid mogelijk kleurengamma in elke kleurstofgroep.
2. kleurstoffen met de gewenste echtheidseigenschappen, bijv. lichtechtheid, wasechtheid.
3. kleurstoffen met goede verfeigenschappen, bijv. doorverf-, egaliseer-, optrekvermogen.
4. kleurstoffen die op eenvoudige wijze kunnen worden toegepast.
5. kleurstoffen met de gewenste eigenschappen tegen een redelijke prijs.

Om een beter overzicht van het uitgebreide onderwerp te verkrijgen, (er bestaan vele duizenden synthetische kleurstoffen) zullen wij de kleurstoffen in een aantal groepen indelen.

Wij zijn van mening dat een indeling volgens de praktische toepassing de meest geschikte is, omdat de gang der ontwikkeling op deze wijze het best gevolgd kan worden. Aldus komen wij tot de volgende groepen:

1. Basische kleurstoffen.
2. Substantie of directe kleurstoffen.
3. Kuipkleurstoffen.
4. Zwavelkleurstoffen.
5. Naphtol-AS kleurstoffen.
6. Zure kleurstoffen.
7. Chroomkleurstoffen.
8. Chroomcomplexkleurstoffen.
9. Acetaatzijde kleurstoffen.
10. Phtalocyanine kleurstoffen.

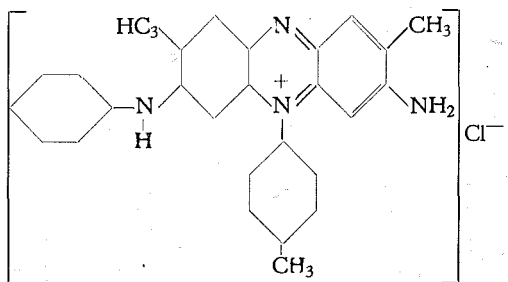
(De Phtalocyaninen, die zich minder goed laten indelen naar hun toepassing, hebben wij als aparte chemische groep toegevoegd).

Van bovenstaande kleurstofgroepen zullen wij thans zeer in het kort de ontwikkeling nagaan.

Basische kleurstoffen.

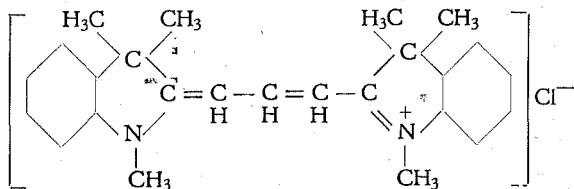
Dit zijn bepaalde organische basen, die met zuren in water oplosbare zouten geven. Deze kleurstoffen hebben een z.g. beitsmiddel of drager nodig om op katoen te trekken en kunnen dus op dit materiaal niet „direct” geverfd worden.

De basische kleurstoffen behoren tot de oudste synthetische kleurstoffen. Reeds in 1859 vond *Perkin* een fabricagemethode voor de eerste basische kleurstof, Mauveïne.



Omstreeks 1900 zijn de meeste thans nog gebruikte basische kleurstoffen reeds bekend en kan de ontwikkeling van deze groep enigermate als afgesloten worden beschouwd.

Een uitzondering vormen het fraaie rode *Astraphloxin FF* (König 1924) en de daarvan afgeleide producten²⁾.



Ondanks de zeer slechte lichtechtheid der basische kleurstoffen worden zij nog steeds in vrij grote hoeveelheden gebruikt vanwege de onovertroffen levensduur der kleuren.

In de laatste tijd neemt de belangstelling voor de basische kleurstoffen weer toe, omdat sommige der nieuwe synthetische vezels, o.a. orlon, met deze producten bevredigend geverfd kunnen worden. Merkwaardig genoeg is de lichtechtheid op orlon beter dan op katoen.

Afgezien van enkele uitzonderingen is dus de ontwikkeling der basische kleurstoffen gedurende deze eeuw gering geweest.

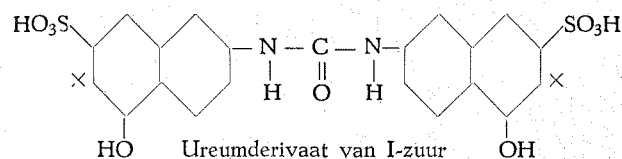
Directe kleurstoffen.

Directe kleurstoffen zijn in water oplosbare kleurstoffen, die zonder hulp van een beitsmiddel, dus „direct” op de cellulosevezel trekken.

De ontwikkeling der directe kleurstoffen dateert van 1884, toen het Congorood door *Böttiger* ontdekt werd, en is dus belangrijk jonger dan die van de basische kleurstoffen. Het tempo waarin daarna nieuwe producten uitgevonden werden, vervult de toeschouwer met verbazing en bewondering. In enkele jaren zijn de meeste, thans nog in gebruik zijnde, directe kleurstoffen op de markt verschenen. Hieronder is ook het beroemde Directzwart (1901), dat nog steeds de meest gebruikte directe kleurstof ter wereld is!

Van de echtheidseigenschappen lieten de licht- en waschtheid echter nog veel te wensen over. De kleurstofchemie is er dan ook gedurende de laatste 50 jaren voortdurend op gericht geweest hierin verbetering te brengen, waarbij vooral t.a.v. de lichtechtheid grote successen zijn geboekt.

Langs zuiver empirische weg vond men, dat bepaalde atoomgroeperingen vaak (niet altijd) een gunstige invloed op de lichtechtheid uitoefenen. Zo wordt het ureumderivaat van 2-amino-5-hydroxynaphtaleen-7-sulfonzuur (I-zuur), vaak als koppelingcomponent voor lichtechte rode azokleurstoffen gebruikt.



In deze structuurformule geeft het kruisje de plaats aan waar de diazocomponent wordt aangekoppeld.

Men fabriceert dergelijke kleurstoffen volgens twee methodes:

1. Men maakt eerst door phosgenering van I-zuur, het ureumderivaat en koppelt hier 2 moleculen diazocomponent aan.
2. Men maakt eerst de kleurstof die ontstaat door koppeling van de diazocomponent met I-zuur en verbindt daarna 2 van deze kleurstofmoleculen door phosgenering.

De methode om 2 moleculen azokleurstof door middel van een ureumbrug te verbinden³⁾ voert ook bij kleurstoffen die geen I-zuur bevatten dikwijls tot lichtechte verbindingen, zoals bijv. het reeds vrij oude Benzolichtgeel 4 GL (1908).

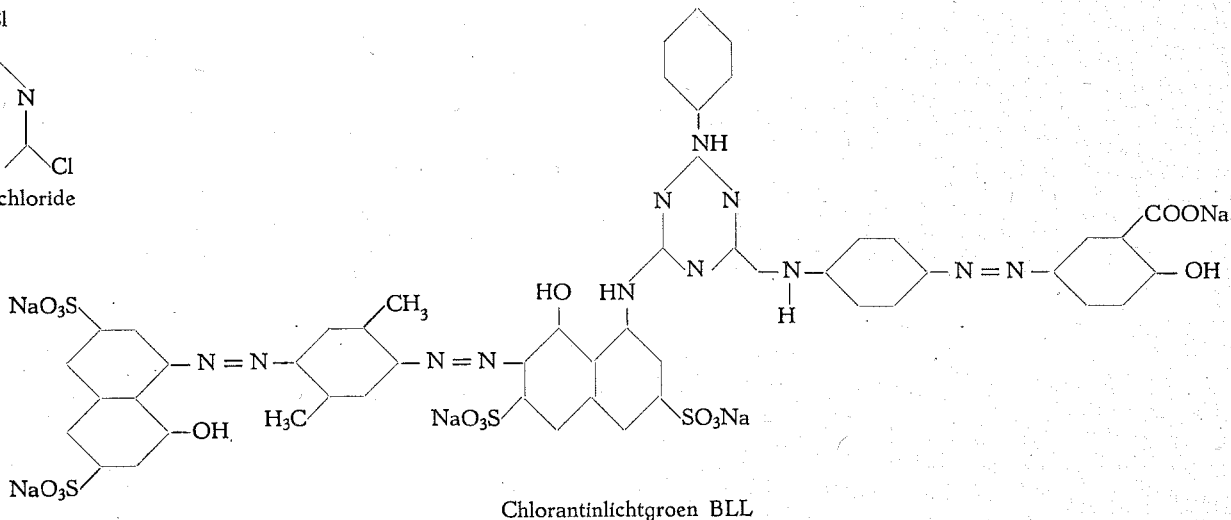
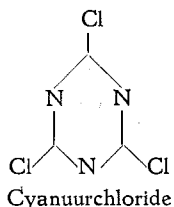
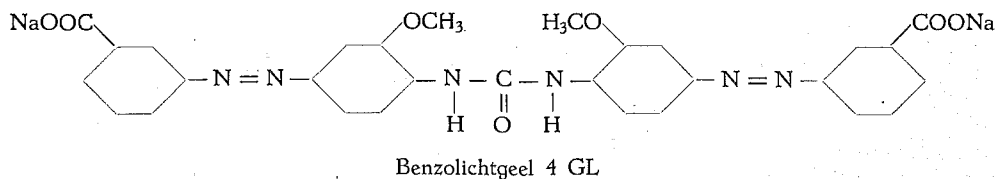
Zeer veel van de lichtechte directe kleurstoffen die de laatste jaren ontwikkeld zijn, vooral gele, rode en bruine, worden volgens dit principe opgebouwd.

Voor de blauwe tinten heeft men een reeks tris- en tetrakis-azokleurstoffen ontwikkeld, die bijna steeds I-zuur of derivaten daarvan als eindcomponent dragen. Het bleek op deze wijze echter niet mogelijk brillante en zéér lichtechte tinten te vervaardigen, vooral het groen gaf moeilijkheden. Daartoe moesten andere wegen ingeslagen worden.

Van grote betekenis is de invoering door de

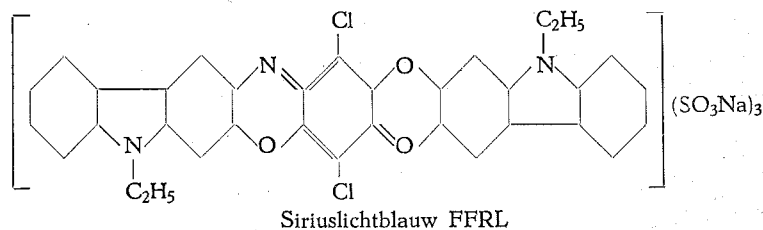
Zwitsers ⁴⁾ van het cyanuurchloride in het kleurstofmolecuul geworden ⁵⁾). Deze vinding heeft geleid tot de ontwikkeling van een aantal brillante en zeer lichtechte producten. Als voorbeeld volgt hier het Chlorantinlichtgroen BLL.

De zo gevormde koperverbinding is echter niet bestand tegen wassen. Hierdoor wordt de ongekoperde verbinding weer terug gevormd, wat te zien is aan de terugkeer van de oorspronkelijke kleur. Dit verschijnsel treedt in het algemeen op bij o-hydroxyazo-



Een heel andere weg hebben de Duitsers bewandeld. *Kränzlein* vond in 1928 dat bepaalde condensatieproducten van chloranil brillante, zeer lichtechte, blauwe substantieve kleurstoffen geven. Zijn de producten van de Zwitsers toch altijd nog azokleurstoffen, bij deze producten is dit, zoals uit de formule van het Siriuslichtblauw FFRL blijkt, niet meer het geval.

verbindingen. Nu vonden de Zwitsers ⁷⁾ tijdens de 1e wereldoorlog, dat het mogelijk is van bepaalde o.o'-dihydroxyazoverbindingen stabiele kopercomplexen te maken die wateroplosbaar zijn en als gewone directe kleurstoffen geleverd kunnen worden. Bij het wassen verliezen deze, zeer lichtechte, kleurstoffen hun koper niet, zoals o.a. blijkt uit het behoud van de tint. Merkwaardig is dat een aantal van deze



(De plaats der SO_3Na groepen is niet met zekerheid bekend ⁶⁾).

Uit bovenstaande voorbeelden blijkt tot welke ingewikkelde molecuulstructuren men soms zijn toevlucht moet nemen om bepaalde, gewenste eigenschappen te verkrijgen. Zij geven een indruk van de enorme problemen waarmee de kleurstofchemici geconfronteerd worden.

Weer een andere methode om lichtechte kleurstoffen te bereiden gaat uit van het principe, dat koper in het kleurstofmolecuul een gunstige invloed op de lichtechtheid heeft. Het was reeds lang bekend, dat uitvervingen van sommige directe kleurstoffen bij nabehandeling met kopersulfaat een aanzienlijke lichtechtheidsverbetering ondergaan. Deze nabehandeling gaat meestal gepaard met nuanceverandering.

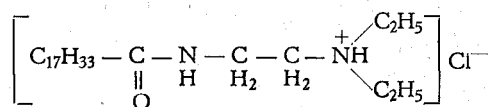
kopercomplexen bij nabehandeling met een koperzout op de vezel, een duidelijke verbetering in was-echtheid te zien geven, wat er op wijst dat er verschillende kopercomplexen kunnen ontstaan. De structuur van deze, secundaire, kopercomplexen is, zover ons bekend, nog niet opgehelderd.

In de jaren na 1930 is men er in geslaagd directe kleurstoffen te vervaardigen, die bij nabehandeling met een koperzout niet alleen in licht-, maar ook in was-echtheid aanzienlijk verbeterd worden. Ook hierbij maakt men gebruik van o.o'-dihydroxyazo-, o-hydroxy-o'-carboxyazo- en andere verwante structuren. Meestal bevatten deze producten carboxylgroepen ⁷⁾, die bij de nabehandeling met koper in het complex betrokken worden, waardoor de kleurstof minder oplosbaar wordt, wat mede de goede was-

echtheid bepaalt. Deze kleurstoffen, die onder verschillende triviale namen in de handel zijn (Coprantin-Benzo-echtkupfer, enz.), evenaren sommige zwavelkleurstoffen in waschtheid, overtreffen ze echter in lichtechtheid. Ook is de verscheidenheid der kleuren groter. De brillante tinten ontbreken echter.

Men heeft voor het verbeteren van de waschtheid van directe kleurstoffen verschillende nabehandlingsmethodes ingevoerd, die er allen toe leiden dat de kleurstof minder oplosbaar wordt. Omstreeks de eeuwwisseling waren de meeste van deze methodes (diazoteren en ontwikkelen op de vezel, nabehandling met formaldehyde enz.) reeds bekend, en hoewel ook op deze gebieden vooruitgang valt te constateren is er principieel niet veel nieuws gebracht. Een uitzondering vormen de kationactieve nabehandlingsmiddelen, die vooral na de tweede wereldoorlog van betekenis zijn geworden.

Een voorbeeld van een dergelijk middel is „Sapamin CH”.



chlorohydraat van diaethylamino-aethyleenoleylamide⁸⁾.

De werking van deze producten berust op de reactie van het kation van het nabehandlingsmiddel met het kleurstofanion, waardoor een onoplosbare verbinding ontstaat.

De verschijning van de viscose-rayon op de markt heeft aan de kleurstofchemie weer eisen van geheel andere aard gesteld.

Het bleek namelijk dat de zogenaamde „streperige” viscose met de meeste directe kleurstoffen niet egaal te verven is.

Men vond dat kleurstoffen die voor dit doel wel geschikt zijn, o.a. een hoge diffusiesnelheid moeten bezitten en een groot migratievermogen. (Dit is het vermogen om van donker naar lichter geverfde gedeelten van het materiaal te „migreren”.)

De kleurstofchemici zijn er in geslaagd kleurstoffen te vinden, die aan deze eisen voldoen en hebben speciale producten voor streperige kunstzijde op de markt gebracht (Benzoviscose-, Icycl-, Rigan e.a. kleurstoffen). Dit voorbeeld toont aan hoe een bepaalde gewenste verfeigenschap op de ontwikkeling der kleurstofchemie van invloed kan zijn. Het zijn juist de eigenschappen der kleurstoffen, die nauw met het wezen van het verfproces samenhangen, zoals affiniteit tot de vezel, gevoeligheid voor het toevoegen van zout, diffusiesnelheid enz., die tegenwoordig steeds meer de aandacht vragen. Vandaar een toenemende invloed van de fysische chemie op de kleurstof-scheikunde.

Recapitulerende kunnen wij over de ontwikkeling der directe kleurstoffen opmerken, dat vooral vooreringen zijn gemaakt op het gebied van de lichtechte producten en in het bijzonder van de lichtechte kopercomplexen waarbij ook in vele gevallen verbetering in waschtheid bereikt kon worden. Het ideaal, directe kleurstoffen in de tinten en met de echtheidseigenschappen der kuipkleurstoffen, is echter nog heel ver verwijderd.

Ondanks alle verbeteringen hebben zich de oude gewone directe kleurstoffen, zoals bijv. Directzwart, goed kunnen handhaven.

Kuipkleurstoffen.

Kuipkleurstoffen zijn in water onoplosbare kleurstoffen, die door middel van een reductiemiddel in de oplosbare, substantieve leukoverbindingen worden overgevoerd. Deze leukoverbindingen worden gevend en op de vezel door oxydatie weer in de onoplosbare kleurstof overgevoerd.

Van alle kleurstofgroepen hebben de kuipkleurstoffen gedurende de laatste halve eeuw zonder twijfel de meest spectaculaire ontwikkeling te zien gegeven. In 1900 was indigo nog de enige kuipkleurstof van betekenis!

De beroemde ontdekking van het indanthreenblauw RS door René Bohn in 1901 heeft een periode van stormachtige ontwikkeling ingeleid, in hoofdzaak op het gebied der anthrachinoïde, maar ook op dat van de indigoïde kuipkleurstoffen. Men denke daarbij vooral aan de verschillende halogeneringsproducten van indigo. Het zou te ver voeren de ontwikkeling der anthrachinoïde kuipkleurstoffen uitvoerig te schetsen, daarvoor zij verwezen naar het artikel van de bij uitstek deskundige Dr. Max A. Kunz „50 Jahre Indanthren”⁹⁾.

Hier moge volstaan worden met enkele mijlpalen op de weg der indanthreenkleurstoffen te signaleren.

- | | |
|-----------|---|
| 1901 | Indanthreenblauw RS (1-2; 2'1'-anthrachinondihydroazine). |
| | Indanthreengeel G (flavanthreen). |
| 1904 | Indanthreendonkerblauw BO (dibenzanthron). |
| 1905 | Indanthreengoudoranje G (pyranthron). |
| 1905—1907 | Algolgeel R en Indanthreenrood G (dien trianthrimiden). |
| 1908 | Algolbrillantviolet R (1.5-dihydroxy-4.8-dianisoylaminoanthrachinon). |
| 1908—1911 | Indanthreenkhaki e.a. (anthrachinoncarbazonen) |
| | Indanthreenrood BN, -violet RRN e.a. (anthrachinonacridonen). |
| 1920 | Caledon Jadegroen (dimethylaether van dihydroxydibenzanthron). |

Met de uitvinding van het Caledon Jadegroen wordt de ontwikkeling enigszins afgesloten.

Men beschikte nu in de klasse der kuipkleurstoffen over producten in de voornaamste kleuren, waarvan de echtheidseigenschappen in vele opzichten aan de hoogste eisen voldeden. Het bezwaar van deze producten is echter de hoge prijs en de moeilijke en kostbare verfwijze.

In sommige opzichten was de uitvinding der indigosolen (Bader en Sunder 1921) een belangrijke vooruitgang. Dit zijn zwavelzure esters van leukoverbindingen van kuipkleurstoffen, zowel indigoïde als anthrachinoïde. Deze producten zijn in water oplosbaar en hebben enige affiniteit, zowel tot de cellulose, als tot de dierlijke vezel. Een voorafgaand verkuipen is hier dus niet nodig, wel moeten de kleurstoffen na het verven gefixeerd worden door oxydatie en hydrolyse van de ester. Hoewel met de indigosolen zeer egale uitvervingen zijn te maken en zij voor speciale doeleinden in de drukkerij onmisbaar zijn, is hun betekenis beperkt gebleven, o.a. door de zeer hoge prijs.

Het moderne onderzoek op het gebied der kuipkleurstoffen is er niet zo zeer op gericht nieuwe

producten te vervaardigen, als wel de bestaande in zodanige vorm te brengen, dat de toepassing in de praktijk eenvoudiger wordt en aangepast aan de, steeds meer terrein winnende, continue verfmethodes (Pad Steam e.a.). Hiervoor is het nodig dat de kleurstoffen in uiterst fijn verdeelde vorm worden gebracht. Door toevoeging van bepaalde dispergeermiddelen verkrijgt men dan producten, die in water vrijwel kolloïde oplossingen geven, die dikwijls zeer stabiel zijn. De deeltjesgrootte is kleiner dan 3μ .

Zo zien we dat naast de organische, in toenemende mate kolloïdchemische vraagstukken de aandacht der kleurstofchemici bezig houden.

Zwavelkleurstoffen.

Zwavelkleurstoffen zijn kuipkleurstoffen, die ontstaan door zwaveling van bepaalde tussenproducten en die met zwavelnatrium in oplossing worden gebracht. (Bij de eigenlijke kuipkleurstoffen wordt nooit zwavelnatrium gebruikt.)

Hoewel de fabricage der zwavelkleurstoffen pas in het laatste decennium der vorige eeuw is begonnen, zijn omstreeks 1900 reeds een groot aantal van deze producten, waaronder het beroemde zwavelzwart, bekend. Deze snelle ontwikkeling zet zich enige jaren voort waarna, enkele belangrijke uitzonderingen (Hydronblauw, Indocarbon) daargelaten, een zekere mate van stilstand intreedt. Wel zijn vorderingen gemaakt op theoretisch gebied. Door Zwitserse¹⁰ en Duitse¹¹ onderzoekingen is de structuur van een aantal zwavelkleurstoffen grotendeels opgehelderd. Hierdoor is het mogelijk geworden de verf- en kleureigenschappen van deze producten veel beter te verklaren. Tot een grote technische vooruitgang hebben deze onderzoekingen echter nog niet geleid.

Zeer belangrijk is de ontdekking van het Hydronblauw geweest (Haas 1908)¹². Deze kleurstof vormt als het ware de brug tussen de zwavel- en de kuipkleurstoffen. T.a.v. de bereidingswijze (zwaveling van indophenolcarbazon) is de indeling bij de zwavelkleurstoffen gerechtvaardigd. De wijze van verven (verkuipen met hydrosulfiet) komt echter meer met die der kuipkleurstoffen overeen. De echtheidseigenschappen liggen tussen de twee groepen in. Het Hydronblauw, dat onder de naam Redonblauw in Nederland op grote schaal gefabriceerd wordt, is een belangrijke concurrent van indigo geworden.

De laatste jaren valt er bij de zwavelkleurstoffen een soortgelijke tendens als bij de kuipkleurstoffen waar te nemen. Men streeft naar producten in zodanige vorm, dat ze in water kolloïde oplossingen geven. Zo worden van het Hydronblauw sedert enige jaren kolloïd-oplosbare merken in de handel gebracht. Deze producten blijken echter het nadeel te hebben, bij bewaren aan de lucht hun kolloïde eigenschappen te verliezen.

De Engelsen brengen in water oplosbare zwavelkleurstoffen in de handel, die vooral voordelen bieden bij het verven in apparaten met circulerend verfbad (Thionol M dyes van de I.C.I.)¹³. Waarschijnlijk bevatten deze producten groepen, die de stof in water oplosbaar maken, doch tijdens het verfproces worden afgesplitst.

Naphtol AS kleurstoffen.

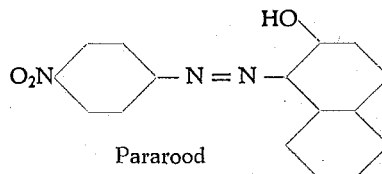
Dit zijn in water onoplosbare mono-azokleurstoffen; hoofdzakelijk voor katoen en rayon.

Deze producten worden niet als zodanig geverfd (gedrukt), maar op de vezel gevormd.

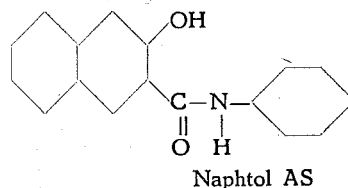
In principe bestaat de toepassing uit:

1. Impregneren van het materiaal met de koppelingscomponent (de naphtholaatoplossing).
2. Het verwekken van de kleurstof op de vezel door te koppelen met een diazoverbinding.

De Naphtol-AS-kleurstoffen zijn voortgekomen uit de oude β -naphtolkleurstoffen van het Pararood type (1880).



De invoering van het anilide van 2,3-hydroxynaphtoëzuur (Naphtol AS) als koppelingscomponent



i.p.v. β -naphtol door de firma Griesheim in 1912, gaf een enorme verbetering. (Deze verbinding was reeds in 1892 door Scholl bereid, maar de betekenis ervan als koppelingscomponent werd toen niet ingezien.)

Vergeleken met de β -naphtol kleurstoffen hebben de naphtol-AS-kleurstoffen vele voordelen, zoals betere wrijf- en sublimeerechtheid, vaak betere lichtechtheid en levendiger kleuren. Bovendien is de toepassing eenvoudiger en zijn de uitvervingen egalier.

Het behoeft dus geen verwondering te wekken dat op dit gebied een intensieve research inzette. Door i.p.v. naphtol-AS andere arilyden van β -oxynaphtoëzuur te nemen en door wijziging van de diazocomponenten werd langzamerhand een heel kleurengamma opgebouwd. De rode combinaties zijn echter het belangrijkste omdat deze een zeer gewaardeerde aanvulling van de kuipkleurstoffen vormen, die in brillante rode tinten maar matig gesorteerd zijn.

Het diazoteren en koppelen is in de praktijk geen eenvoudige operatie, o.a. doordat de te diazoteren aminen en de daaruit verkregen diazoniumverbindingen vaak onbestendig zijn. Een belangrijke verbetering betekende daarom het invoeren van de stabiele diazoverbindingen. Voor de bereiding hiervan worden verschillende systemen gevolgd, afhankelijk van de aard van de basen en van de toepassingswijze. De zogenaamde „echt-zouten” zijn in zuur milieu¹⁴ gestabiliseerde diazoniumzouten, bijv. als diazoniumsulfaten of zink dubbelzouten. Deze producten geven opgelost in water met genaphtoleerd materiaal direct de koppelingsreactie.

Speciaal voor de drukkerij heeft men mengsels ontwikkeld van, in alkalisch milieu, stabiele diazoverbindingen met naphtolaten, die samen met een verdikking op het goed worden gebracht. Bij aanzuren wordt dan uit de niet koppelingsactieve diazoverbinding, de actieve koppelende verbinding gevormd, waardoor de kleurstof kan ontstaan.

Indien de stabilisatie van de diazoverbinding plaats heeft in de vorm van antidiazotaten spreekt men van „Rapidecht-kleurstoffen”.

Bij de Rapidogenen is de stabilisatie verwezenlijkt in de vorm van diazo-aminoverbindingen. Deze laatsten hebben het voordeel van een belangrijk betere stabiliteit¹⁵⁾.

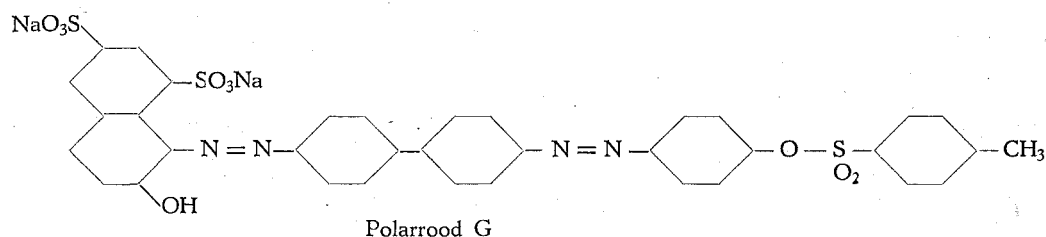
Het bovenstaande moge illustreren, dat ook bij de Naphtol-AS-kleurstoffen de tendens naar vereenvoudiging in de toepassingswijze duidelijk tot uitdrukking komt.

Zure kleurstoffen.

Dit zijn in water oplosbare kleurstoffen, die uit een zuur bad op wol geleverd worden. Ook voor een aantal synthetische- en sommige bastvezels komen deze producten in aanmerking.

De ontwikkeling der zure kleurstoffen dateert van 1864, als Griess de koppelingsreactie van diazoniumverbindingen ontdekt, en is omstreeks de eeuwwisseling reeds ver gevorderd.

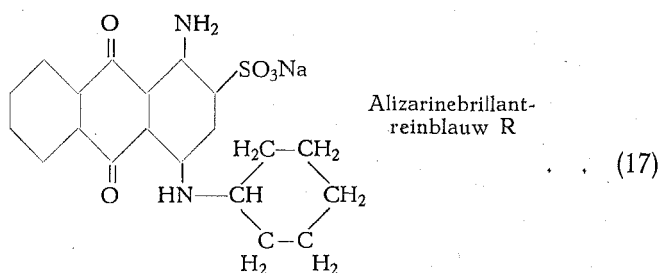
Deze groep bestaat in hoofdzaak uit azokleurstoffen en, vooral bij de lichtechte blauwe en groene producten, uit anthrachinonderivaten. (Daarnaast zijn enkele triphenylmethaankleurstoffen van betekenis.) Naar hun verfeigenschappen laten de zure kleurstoffen zich globaal verdelen in de egaliserende en de waschte producten.



De eerste groep wordt gekenmerkt door een goed migratievermogen en een geringe waschtheid. Bij de tweede groep is het omgekeerde het geval. Van de egaliserende kleurstoffen zijn omstreeks 1900 reeds een groot aantal representanten bekend. Toch heeft deze groep zich nadien nog vrij sterk ontwikkeld, waarbij in het bijzonder naar verhoging van de lichtechtheid is gestreefd.

Voorbeelden hiervan zijn op het gebied der anthrachinonchemie de Alizarinerubinolen (1907). Deze zijn van belang omdat dit de enige zure anthrachinonkolorstoffen zijn met een rode kleur.

De ontwikkeling der blauwe anthrachinonkolorstoffen heeft een sterke impuls ondergaan door de ontdekking van het 1-amino-4-broomanthrachinon-2-sulfonzuur (broomaminezuur). Door condensatie met verschillende aromatische en hydroaromatische basen, ontstaan hieruit fraaie blauwe kleurstoffen met zeer goede lichtechtheid.



Het condensatieproduct van broomaminezuur met hexahydroaniline (Alizarinebrillantreinblauw R)

evenaart de levendigheid der, zeer weinig lichtechte, triphenylmethaankleurstoffen.

Van de gele zure kleurstoffen, die bijna alle tot de pyrazolon-azokleurstoffen behoren, heeft men de lichtechtheid kunnen opvoeren door pyrazolonen waarin een of twee waterstofatomen door chloor vervangen zijn als koppelingscomponenten te nemen.

Onderzoekingen op het gebied der naphhtaleen-azokleurstoffen hebben een aantal lichtechte rode producten opgeleverd, meestal mono-azokleurstoffen met, in zuur milieu gekoppeld, gammazuur (2-amino-8-hydroxynaphhtaleen-6-sulfonzuur) als koppelingscomponent¹⁸⁾.

Van meer betekenis is de ontwikkeling der waschte producten geweest. Enkele kleurstoffen van deze groep, zoals de sulfoncyaninen, zijn reeds oud. Voor zwart en marineblauw worden ze nog veel gebruikt.

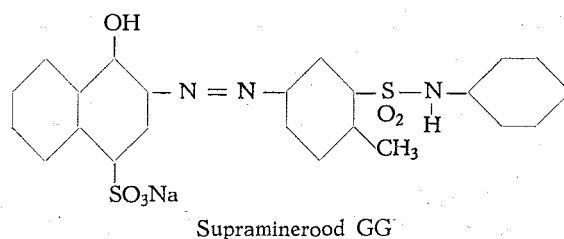
In de bonte kleuren beschikte men echter slechts over enkele, meestal zeer weinig lichtechte producten.

Een grote vooruitgang voor deze kleurstoffklasse bracht de invoering van de toluuensulfonylchloriderest in bepaalde azokleurstoffen (Polarkleurstoffen ca. 1912¹⁹⁾).

Merkwaardig is dat de substantiviteit der benzidinekolorstoffen door invoering van deze groep teniet gedaan wordt²⁰⁾.

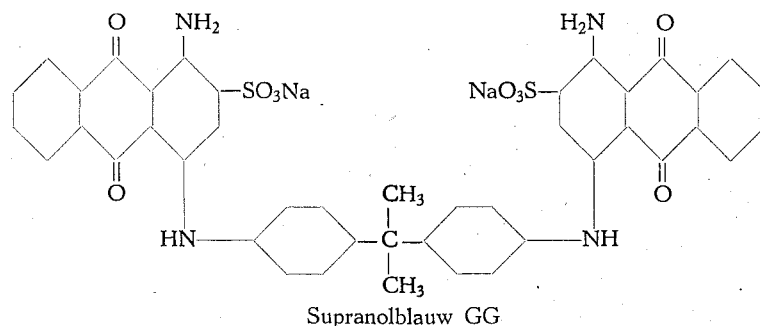
De verestering met toluen-, respectievelijk benzeensulfonylchloride, wordt bij een groot aantal, vooral gele, oranje en rode kleurstoffen toegepast. De kleurstoffen zijn wascht en veel beter lichtecht dan de oudere producten.

Later vond men, dat de sulfonamide groep, die van zo'n grote betekenis voor bepaalde geneesmiddelen is gebleken, aan het kleurstofmolecuul veelal gunstige eigenschappen verleent²¹⁾. Het aantal kleurstoffen, vooral in geel, oranje en rood, dat de sulfonamide of arylsulfonamide groep bevat is tegenwoordig zeer groot. Een eenvoudig voorbeeld is het Supraminerood GG²²⁾.



Blauwe waschte zure kleurstoffen waren al iets eerder bekend. De Wolechtblauwmerken van de I.G. dateren van 1907. Deze vrij gecompliceerde azine-kolorstoffen verliezen terrein aan de meer recente, beter lichtechte anthrachinonkolorstoffen. Gedurende de periode tussen de beide wereldoorlogen zijn er een

groot aantal waschte anthrachinonkleurstoffen uitgewerkt. Velen hiervan zijn afgeleid van het reeds genoemde broomaminezuur, zoals bijv. Supranolblauw GG²³).



slechts enkele aan de speciale eisen, die het „eenbad”-chromproces telt, voldoen, ontstond de behoefte naar meer van deze producten. Dit opende een nieuw arbeidsveld voor de kleurstofchemie. In de loop der

De betere waschtheid van een dergelijk product vergeleken met bijv. Alizarinebrillantreinblauw R laat zich o.a. verklaren uit het bijna dubbel zo grote molecuulgewicht.

Wanneer wij de balans opmaken van de klasse der zure kleurstoffen kan worden opgemerkt, dat bij de egaliserende kleurstoffen vooral vorderingen zijn gemaakt in de groep der lichtechte producten. Bij de waschte zure kleurstoffen is het kleurengamma belangrijk uitgebreid en tevens de lichtechtheid der producten aanzienlijk verbeterd.

De zeer hoge was- en lichtechtheid van een aantal der thans te bespreken chromkleurstoffen wordt echter nog niet bereikt, terwijl ook de verfeigenschappen, met name de doorverving, soms nog te wensen over laten.

Chroomkleurstoffen.

Chroomkleurstoffen zijn zure kleurstoffen, die bepaalde atoomgroeperingen bevatten, waardoor zij in staat zijn met sommige metalen, bijv. met chroom, complexe verbindingen (lakken) te vormen, zogenaamde „chelat” verbindingen. Tot deze atoomgroeperingen behoren vooral de o.o'-dihydroxyazogroep en de salicylzuurgroep, die wij reeds bij de complexe koperverbindingen van directe kleurstoffen zijn tegengekomen.

Zoals bekend zijn voor het verven met chroomkleurstoffen twee opeenvolgende operaties nodig, verven en chromeren (of omgekeerd).

Meestal verft men eerst de kleurstof en behandelt dan met kalium- of natriumbichromaat na (nachromeerproces, *Nietzky* 1887).

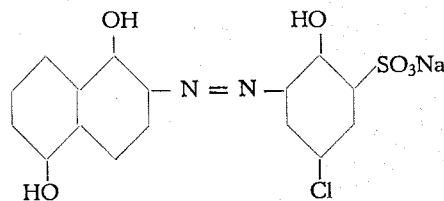
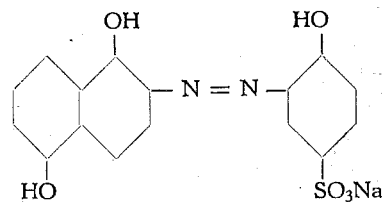
De complexe chromlak wordt op de vezel gevormd en bezit in vele gevallen uitstekende echtheidseigenschappen.

Hoewel een aantal chroomkleurstoffen reeds in de 19e eeuw uitgevonden zijn, heeft het assortiment zich na 1900 nog sterk uitgebreid, waarbij vooral de invoering van chloorbevattende o-aminophenolen als diazocomponenten, tot beter lichtechte producten heeft geleid. Zo is bijv. Chromzwart PBB beter lichtechter dan Chromzwart PV.

Een belangrijke vereenvoudiging in de toepassingswijze der chroomkleurstoffen betekent het reeds in 1900 door de AGFA geïntroduceerde z.g. meta-chroomproces²⁴). Volgens dit proces is het mogelijk met sommige chroomkleurstoffen het verven en het chromeren in één bad te combineren.

Aangezien van de toen bekende chroomkleurstoffen

jaren zijn er dan ook een aantal metachroomkleurstoffen bij gekomen.



De metachroomkleurstoffen vormen als het ware de brug naar de

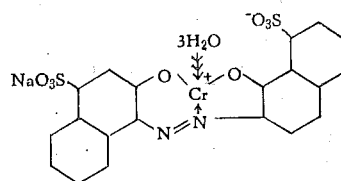
Chroomcomplexkleurstoffen.

Dit zijn in water oplosbare chroomcomplexen van azokleurstoffen met chelaté structuur.

Tijdens de eerste wereldoorlog werden enkele van deze producten door de Zwitsers ontwikkeld (Neolan-kleurstoffen)²⁵).

Deze groep heeft zich sedert dien sterk uitgebreid, maar verliest tegenwoordig terrein aan de straks te bespreken Irgalankleurstoffen.

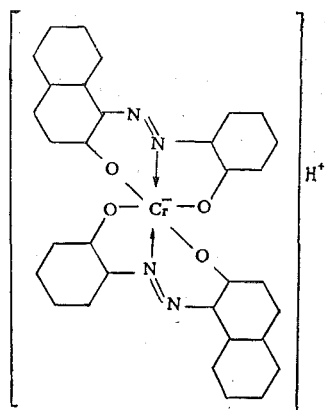
De Neolanen behoren tot de z.g. 1.1-chroomcomplexen, d.w.z., dat 1 atoom Cr gebonden is aan 1 kleurstofmolecuul. Voor dergelijke verbindingen wordt de volgende structuur voorgesteld²⁶).



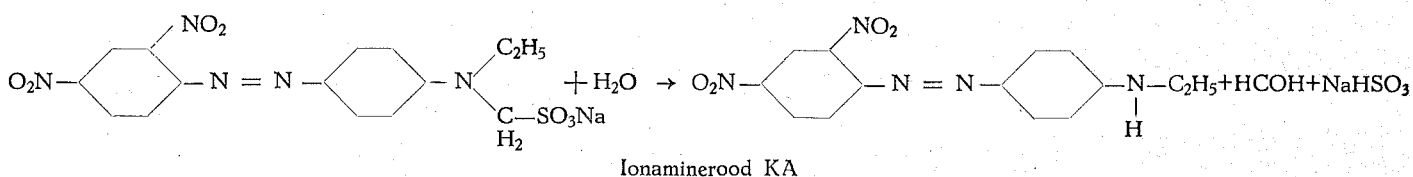
Het chroom heeft in deze verbindingen een + lading, die door een sulfogroep geneutraliseerd wordt.

De veel gebruikte naam „zure chroomcomplexen” is dus eigenlijk onjuist, zij vindt echter haar rechtvaardiging in de verfwijze waarbij veel zuur gebruikt wordt.

De echtheidseigenschappen van deze chroomcomplexen zijn over het algemeen slechts weinig minder dan die van de chroomkleurstoffen, terwijl de eenvoudige verfwijze en het goede egaliseren grote voordelen bieden. Bovendien kunnen meer levendige tinten bereikt worden dan met de chroom- en meta-chroomkleurstoffen, al wordt het kleurengamma der zure kleurstoffen niet gehaald.



De verdere ontwikkeling der chroomcomplexkleurstoffen is sterk gestimuleerd door onderzoekingen van enige Engelsen. Zo is, vooral door het werk van *Speakman*²⁷⁾ komen vast te staan dat bij een groot aantal chroomkleurstoffen van het o.o'-dihydroxyazo type, de chroomlak, die op de vezel ontstaat, een verbinding is van 1 chroom-atoom met 2 kleurstofmoleculen. *Speakman* geeft voor deze complexen de bovenstaande structuur:



Men ziet dat het chroom in deze z.g. 1.2-chroomcomplexen negatief geladen is.

Gedurende de laatste jaren is er op basis van deze 1.2-complexen een reeks kleurstoffen ontwikkeld, die onder de naam Irgalanen²⁸⁾ en Cibalanen²⁹⁾ bekend zijn geworden. Deze producten worden uit een neutraal tot zwakzuur bad (pH 7 tot 5) op wol geleverd en bezitten uitmuntende echtheidseigenschappen. Een nadeel is het nog beperkte kleurengamma (alle levendige tinten ontbreken).

Het merkwaardige van deze producten is, dat zij ondanks de betrekkelijke grootte der moleculen (mol. gew. ca. 900) en het ontbreken van ionogene groepen als de sulfo- en de carboxylgroep, in water oplosbaar zijn. De afwezigheid van sulfo- en carboxylgroepen schijnt een gunstige uitwerking op de verfeigenschappen te hebben.

Aanvankelijk heeft men, evenals bij de 1.1-chroomcomplexen, verbindingen gemaakt die sulfogroepen bevatten. Deze blijken echter onvoldoende te egaliseren²⁹⁾. Ook bij deze kleurstoffen blijkt invoering van sulfonamidegroepen een gunstige uitwerking op de verfeigenschappen te hebben.

Zal men er in de toekomst in slagen het kleurengamma van deze groep met brillante tinten uit te breiden? Dit is een vraag die zich gemakkelijker laat stellen dan beantwoorden.

De chroomcomplexen vormen een fraai voorbeeld hoe de wensen uit de praktijk te samen met theoretisch chemische overwegingen tot opmerkelijke successen hebben geleid.

Acetaatzijde kleurstoffen.

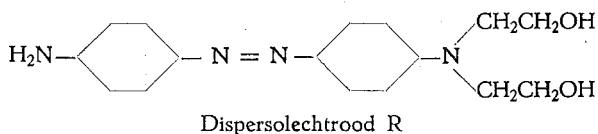
Toen na de eerste wereldoorlog de acetaatzijde op de markt verscheen werd de kleurstofindustrie voor de taak gesteld voor deze nieuwe vezel kleurstoffen te bereiden omdat met geen der beschikbare kleurstofgroepen op dit materiaal bevredigende resultaten waren te verkrijgen.

Het zijn vooral de Engelsen geweest, die op dit gebied pioniersarbeid hebben verricht.

Zo vonden *Green* en *Saunders* in 1922³⁰⁾, dat het mogelijk is onoplosbare aminoazoverbindingen met formaldehyde en bisulfiet over te voeren in de oplosbare omegamethaansulfonzuren en deze uit waterige oplossing op acetaatzijde te verven. Tijdens het verffproces wordt de methaansulfonzuurgroep verzeep en de aminoazoverbinding door de vezel opgenomen.

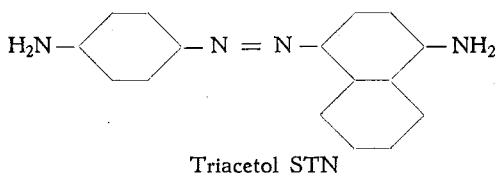
Deze zogenaamde „Ionaminen” hebben geen technische betekenis meer, omdat bleek dat de tussenweg via de methaansulfonzuren niet nodig is. Reeds enkele jaren later (1924) verschijnen de S.R.A. (Sulfo Ricinoleid Acid) kleurstoffen. Dit zijn in water onoplosbare kleurstoffen die uit een fijn waterige suspensie geleverd worden, waarbij Turksroodolie als dispergeermiddel werd aanbevolen. (Later heeft men betere dispergeermiddelen in gebruik genomen). Tegenwoordig brengen vele kleurstoffafabrieken deze dispergeerde kleurstoffen onder allerlei triviale namen

in de handel. Evenals bij de zure kleurstoffen behoren de gele en rode merken meestal tot de azo- en de blauwe tot de anthrachinonkleurstoffen. Als diazo-component wordt dikwijls p-nitraniline gebruikt, terwijl als koppelingcomponenten alkyl- en vooral hydroxyalkylanilinen in aanmerking komen, bijv.



De aethanolamine is bevorderlijk voor de dispergeerbaarheid.

Sommige acetaatzijde kleurstoffen en aromatische basen, die diazoteerbare aminogroepen bevatten, kunnen op de vezel gediazoteerd en met een koppelingcomponent ontwikkeld worden, wat evenals bij de directe kleurstoffen, aanzienlijke verbetering der waschtheid ten gevolge heeft. Vooral voor zwart wordt dit proces veel toegepast. Welke enorme kleurveranderingen hierbij kunnen optreden toont het volgende voorbeeld.

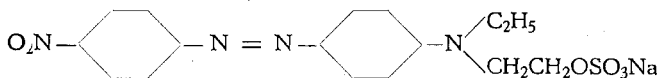


Deze kleurstof verft op acetaatzijde een levendig oranje dat op de vezel gediazoteerd en met β -oxynaphtoëzuur ontwikkeld wordt. Er ontstaat dan een fraai zwart met uitstekende echtheidseigenschappen.

De blauwe en groene acetaatzijde kleurstoffen zijn meestal amino- en aminoxyanthrachinonen of derivaten daarvan. Ook hier worden wel alkanolresten ingevoerd om betere kolloïde eigenschappen te verkrijgen.

Naast de gedispergeerde kleurstoffen hebben de Engelsen een serie in water oplosbare kleurstoffen gemaakt, die een goede affiniteit tot acetaatzijde vertonen. (Deze producten bieden bepaalde voordelen, bijv. de betere doorverving van dichtgeweven stoffen).

Deze z.g. Solacet kleurstoffen zijn zwavelzure esters van aethanolaminederivaten, bijv.



In tegenstelling tot de Ionaminen wordt de sulfogroep bij het verven niet verzeept.

Merkwaardig is dat de sulfogroep in deze positie de affiniteit tot acetaatzijde veel minder ongunstig beïnvloedt dan bij substitutie in de arylrest.

De ontwikkeling der acetaatzijde kleurstoffen heeft een sterke impuls ondergaan door de nieuwe synthetische vezels. Zo kunnen de polyamiden (nylon, perlon e.a.) met deze kleurstoffen zeer goed geverfd worden. Ook hier valt op te merken dat de gedispergeerde kleurstoffen zonder sulfogroep beter egaliseren dan de in water oplosbare producten met een sulfogroep. Ook een aantal der andere nieuwe vezels (orlon-PeCe vezel enz.) kunnen meer of minder goed met gedispergeerde kleurstoffen geverfd worden³¹⁾. Het is dan ook aan geen twijfel onderhevig dat deze producten een grote toekomst tegemoet gaan.

Vooral in Amerika wordt aan de gedispergeerde kleurstoffen veel aandacht besteed, waarbij men er uiteraard op uit is de echtheidseigenschappen zoveel mogelijk te verbeteren.

De Phtalocyaninen.

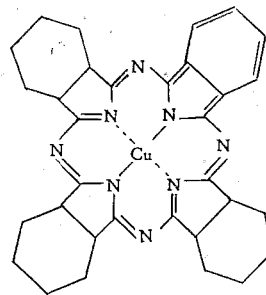
Men vindt de representanten van deze, nog zeer jonge groep (de technische ontwikkeling dateert van 1934), zowel onder de pigmenten, als onder kuip-, directe- en andere kleurstofgroepen.

Ze hebben een speciale basisstructuur en merkwaardige kleureigenschappen gemeen, die een behandeling als aparte groep rechtvaardigen.

Hoewel deze producten tot nog toe voor de praktijk slechts weinig betekenis hebben gekregen, waarschijnlijk tengevolge van het zeer beperkte kleurengamma (alleen brillant blauw en groen), zijn ze, dank zij de goede echtheidseigenschappen en de buitengewone levendigheid der tinten, interessant.

Als voorbeeld noem ik het koperphtalocyanine, een blauw pigment, dat onder de naam „Monastral Fast Blue” bekend is. (De kopervrije verbinding is groener³²⁾).

Voor deze verbinding wordt de volgende structuur voorgesteld³³⁾.



Monastral Fast Blue.

Dit kopercomplex is van een opmerkelijke stabiliteit en kan bij 550—580° C gesublimeerd worden zonder ontleding!

Door sulfoneren ontstaan uit deze verbinding in water oplosbare directe kleurstoffen met uitstekende lichtechtheid en zeer brillante blauwgroene tinten. De substantiviteit is echter niet groot. Het Siriuslicht-turkooisblauw is een dergelijk product.

Als laatste van deze groep, het voorbeeld is willekeurig, moge het „Alcian Blue” gememoreerd worden, dat in de drukkerij een zekere bekendheid heeft gekregen.

Dit is een in water oplosbaar derivaat van „Monastral Fast Blue”.

Bij het stomen na het drukken wordt de kleurstof gefixeerd, doordat de groep die de kleurstof in water oplosbaar maakt wordt afgesplitst.

Of de Phtalocyaninen een grote toekomst zullen hebben valt moeilijk te voorspellen. Veel zal er van af hangen of het mogelijk is het kleurengamma uit te breiden en de producten goedkoper te maken.

Samenvatting.

Het streven van de kleurstofchemici is er in toenemende mate op gericht, zo goed mogelijk te voldoen aan de wensen der kleurstofgebruikers. Dit streven komt in de ontwikkeling der verschillende kleurstofgroepen, afhankelijk van de aard van elke groep, op

verschillende wijze tot uitdrukking. Bij de directe en zure kleurstoffen tracht men licht- en waschtheid te verbeteren met behoud van de eenvoudige verfwijze.

Bij de chroomkleurstoffen poogt men de echtheids-eigenschappen, vooral de lichtechtheid nog verder op te voeren en de toepassingswijze te vereenvoudigen (éénbad chroomproces).

Bij de chroomcomplexkleurstoffen tracht men de goede echtheidseigenschappen der chroomkleurstoffen met de eenvoudige verfwijze der zure kleurstoffen te combineren.

Bij de zwavel- en vooral bij de kuipkleurstoffen valt aanvankelijk een snelle uitbreiding van het kleurengamma waar te nemen en in de latere jaren een streven naar verbetering en vereenvoudiging van de toepassingswijzen.

Ook de naphtolen vertonen een soortgelijke tendens, waarbij vooral getracht wordt de toepassingswijze in de drukkerij te verbeteren.

Tenslotte de acetaatzijde kleurstoffen.

Deze groep heeft de wind mee omdat bijna alle nieuwe synthetische vezels meer of minder goed met dit kleurstoftype geveerd kunnen worden. Na een aanvankelijk snelle uitbreiding van de kleurenschaal,

komt ook hier het zoeken naar producten met bepaalde echtheids- en verfeigenschappen steeds weer naar voren.

Tot besluit nog een enkele opmerking. Het is opvallend dat de werkingsfeer der kleurstofchemie zich steeds meer uitbreidt over andere takken van wetenschap, zoals physica, electrochemie, kolloïdchemie, vezelchemie enz.

De problemen, die met de verdere uitbouw van de kleurstofscheikunde verbonden zijn, worden daardoor zo gecompliceerd, dat slechts nauwe samenwerking tussen een aantal specialisten in teamverband resultaten van betekenis kan opleveren.

Bovendien is het voor de kleurstofchemicus van wezenlijk belang intensief contact te onderhouden met de afnemers van zijn producten, want de kennis van de problemen van ververs en drukkers is een onmisbare factor voor het bepalen van de richting waarin de onderzoeken geleid moeten worden.

Rotterdam, November 1953.

Laboratorium der N.V. Fabriek van Chemische Producten „Vondelingenplaat”.

- 1) *Holbro, Th.*, *Textil-Rundschau* 8, 472 (1953).
- 2) *Kränzlein, G.*, *Werden Sein und Vergehen der künstlichen organischen Farbstoffe* (Stuttgart, 1935) pg. 52.
- 3) *Venkataraman, K.*, *The Chemistry of Synthetic Dyes* (New York 1952) pg. 580.
- 4) Ciba, D.R.P. 436179
- 5) *Venkataraman l.c.* pg. 584.
- 6) *B.I.O.S.* 960/70, 77.
- 7) *Paltzer, R.*, *SVF Fachorgan Textilveredlung* 8, 439 (1953)
- 8) *Diserens, L.*, *Neue Verfahren in der Technik der chemischen Veredlung der Textilfasern*, Band 2 (Basel 1953), pg. 230.
- 9) *Kunz, M. A.*, *Melliand Textilber.* 33, 58 (1952).
- 10) *Fierz-David, H. E.*, *Künstliche organische Farbstoffe*. Ergänzungsband (Berlin 1935) pg. 28.
- 11) *Zerwick, W., Ritter u., H., Schubert, M.*, *Angew. Chem.* A 60, 141 (1948).
- 12) *Schultz, G.*, *Farbstofftabellen*, 7. Auflage (Leipzig 1931), pg. 481.
- 13) *Venkataraman l.c.* pg. 1087.
- 14) *Venkataraman l.c.* pg. 222.
- 15) *Diserens, L.*, *Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe*, Band 1 (Basel 1946), pg. 466.
- 16) *Fierz-David l.c.*, pg. 77.
- 17) *B.I.O.S.* 1484/28.
- 18) *Kränzlein l.c.*, pg. 39.
- 19) *Schultz l.c.*, pg. 160.
- 20) *Kränzlein l.c.*, pg. 41.
- 21) *Fierz-David l.c.*, pg. 41.
- 22) *P.B.* 74075 Reel 81 CC-1165.
- 23) *P.B.* 74075 Reel 81 CC-1875.
- 24) *F. B./E. W.*, *SVF Fachorgan Textilveredlung* 3, 144 (1948).
- 25) *Venkataraman l.c.*, pg. 8.
- 26) *Drew and Fairbairn, J.*, *Chem. Society* 1939, pg. 823.
- 27) *Race, Rowe and Speakman, J. Soc. Dyers Colourists* 62, 372 (1946).
- 28) *Hirsbrunner, H. R.*, *Textil-Rundschau* 8, 12 (1953).
- 29) *Grundy, J. G.*, *Dyer* 108, 685 (1952).
- 30) *Venkataraman l.c.*, pg. 637.
- 31) *Geldmacher, G.*, *Deutscher Färber Kalender* 1953, pg. 82.
- 32) *Talen, H. W.*, *Chem. Weekblad* 44, 809 (1953).
- 33) *Venkataraman l.c.*, pg. 1120.