

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	809	Verenigingsnieuws	820
Jubileumbijdrage.		Mededelingen van het Secretariaat. — Referendum. — Chemische Kringen.	
Dr. H. W. Talen, De ontwikkeling der verf- en vernis-industrie en de toepassingen harer producten in de laatste 50 jaren.		Mededelingen van verschillende aard	822
Boekbesprekingen.	818	Wij ontvingen.	823
Ontvangen boeken.	819	Vraag en Aanbod.	824
Korte economische berichten.	819	Aangeboden betrekkingen.	824
Personalia.	819	Agenda van Vergaderingen.	824

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

De evolutie in het verfvak

De ontwikkeling der verf- en vernisindustrie en der toepassingen harer producten in de laatste 50 jaren

door H. W. Talen.

667.6/.8

A survey of the development in the Paint Industry during the past 50 years is given. Although the paints and varnishes of 50 years ago, based on raw materials of natural origin, are still used in several fields of paint application, numerous products of chemical industries have found their way into modern paint industry.

A normal paint factory, 50 years ago a purely empirical plant, has developed into a scientifically managed enterprise, equipped with adequate chemical staff, laboratories etc.

I. Inleiding.

Het 50-jarige jubileum der Nederlandse Chemische Vereniging biedt een welkome gelegenheid de ontwikkeling van verschillende takken der chemische industrie en de toepassing der producten ervan te overzien.

In de vernis- en verfindustrie heeft gedurende de afgelopen halve eeuw een belangrijke ontwikkeling plaats gehad, waardoor deze tak van nijverheid zich van een empirisch, dikwijls ambachtelijk niveau tot een chemische industrie heeft ontwikkeld.

Deze ontwikkeling draagt echter kennelijk het karakter van een *evolutie* en niet van een *revolutie*: het is merkwaardig te constateren, hoeveel van het „oude” thans nog leeft en hoe het „nieuwe” in de meeste gevallen naast het oude een plaats heeft verworven en toepassingen heeft gevonden, die vroeger niet mogelijk waren.

Dit overzicht zal beperkt blijven tot die producten, waarvan niet alleen de vervaardiging op industriële schaal plaats heeft, doch ook de toepassing geschiedt met een technisch-economisch doel. Derhalve zal

niet behandeld worden datgene wat door kunst-schilders wordt gebruikt, terwijl de kunstnijverheid een grensgebied vormt, voor zover het fraai en doelmatig afwerken van gebruiksvoorwerpen als kunstnijverheid te beschouwen is. De verwerking van verven en vernissen behoort voor het grootste gedeelte nog steeds tot het terrein van het ambacht en vereist, zoal geen kunstzin, dan toch een hoge graad van vaardigheid en goede smaak. Immers verven en vernissen worden gebruikt met het doel om te beschermen en/of te verfraaien; beide functies zijn in vele gevallen niet te scheiden.

Met dit doel voor ogen zoekt de verfindustrie haar grondstoffen overal waar deze te vinden zijn en maakt hieruit een geheel vrije keuze. Zij heeft een sterk eclectisch karakter: in de keuze der grondstoffen ziet men als het ware een beeld van de „wereld”, die in een bepaalde periode der geschiedenis voor de mensen openstaat; het woord „wereld” is hier gebruikt zowel in geografische als in natuurwetenschappelijke zin.

2. Toestand omstreeks 1900.

Bezien van het oogpunt van de Westerse mens betekent dit, dat na de grote ontdekkingsreizen der 16e, 17e, 18e en 19e eeuw de gehele aarde omstreeks 1900 geografisch en economisch voor hem open lag. In die tijd kon de vernis- en verfindustrie gebruik maken van grondstoffen, bestaande uit natuurlijke producten van vrijwel alle landen der wereld. Het inlandse lijnzaad, waaruit van oudsher lijnolie van zeer goede kwaliteit werd geslagen, was niet meer in voldoende hoeveelheid te verkrijgen om in de stijgende behoefte te voorzien, zodat aanvulling nodig was door import uit Rusland (Baltische provinciën), Argentinië en India. Voor de bereiding van vernissen gebruikte men combinaties van lijnolie met natuurlijke gommen of copalen: fossiele harsen, afkomstig uit praehistorische bomen, waarvan het hout reeds lang was vergaan. De toenmalige vernisstoker had een grote vakkennis in de verwerking der verschillende kwaliteiten Congo-, Angola-, Zanzibar-, Sierra Leone- enz. -copalen uit Afrika en Kauri-copal uit Australië en Nieuw-Zeeland.

Voor spiritusvernissen, vooral gebruikt door de meubelindustrie, werden bij kamertemperatuur oplosbare, recente harsen gebruikt, zoals schellak, damar, elemi, mastic, sandarak, Manilla-copal en andere, vrijwel alle afkomstig uit tropische of subtropische gebieden.

Als oplosmiddelen kwamen uitsluitend in aanmerking de terpentijn (olie), gedestilleerd uit de balsem van coniferen, en spiritus.

Met betrekking tot de pigmenten lag de situatie iets anders: hier had speciaal de anorganische chemische industrie in de loop der negentiende eeuw een belangrijke plaats verworven.

Naast de gebruikelijke natuurlijke pigmenten (aardverven: rood en geel ijzeroxyde, okers, ombers, natuurlijk ultramarijn) en de reeds van oudsher chemisch bereide loodverbindingen (loodwit, loodmenie), waren tot industriële ontwikkeling gekomen de bereiding van zinkwit (zinkoxyde), lithopoon (coprecipitaat van zinksulfide en bariumsulfaat), kunstmatig ultramarijn, chromaatverbindingen als lood- en zinkchromaat, ijzercyaanverbindingen als Berlijns blauw.

Bij het beeld van de industrie der verven en vernissen omstreeks 1900 dient bedacht te worden, dat de schilder toen nog veel zelfbereide producten verwerkte.

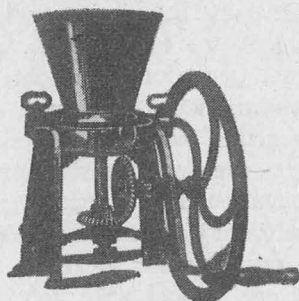


Fig. 1. Potmolen met handaandrijving.

In de toenmalige schilderswerkplaats werden dikwijls met de hand aangedreven potmolens (Fig. 1) aangetroffen, waarmee de gezellen in de slappe tijd ('s winters) pigmenten in lijnolie tot pasta's maalden,

welke voor het gebruik werden verdund met lijnolie, gekookte (d.w.z. sneller drogend gemaakte) lijnolie, standolie enz.

De industriële ondernemingen beperkten zich in hoofdzaak tot de fabricage van bindmiddelen (vernissen en oliën) en de handel in pigmenten (droge verfstoffen en andere hulpstoffen).

De industriële bereiding der bindmiddelen was in twee afdelingen te verdelen: de bereiding der derivaten van lijnolie, en de bereiding van vernissen. Onder de derivaten van lijnolie is als belangrijkste te noemen de in ongeveer 1800 in Nederland (Bennebroek) uitgevonden *standolie*.

In open koperen ketels met een inhoud van ca. 1000 l, geplaatst op een vuurhaard van cokes of turf, werd de lijnolie gedurende vele uren op ca. 300° C verhit, waarbij de olie in viscositeit toeneemt en overgaat in „standolie”, aldus genoemd naar de goede „standhoudendheid” der hiermede bereide producten (Fig. 2).



Fig. 2. Standoliestokerij met open ketels.

De eigenlijke vernisstokerij bestond uit kleinere koperen ketels (± 100 —200 l inhoud), welke door middel van wagentjes te verplaatsen zijn (Fig. 3).

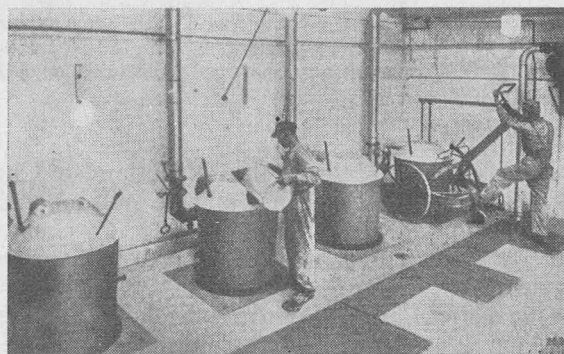


Fig. 3. Vernisstokerij.

Zij werden geplaatst op open vuren, waarbij de temperatuur van de ketels te regelen is door deze hoger of lager te plaatsen en zo nodig weg te rijden om overkoken en brand te verhinderen. In deze ketels werden de bovengenoemde fossiele copalen door krachtige verhitting (ca. 400° C) „uitgesmolten”, d.w.z. aan een depolymerisatieproces onderworpen, waardoor zij smeltbaar en oplosbaar in drogende olie worden.

Bij dit uitsmelten gaat ongeveer 20 % van de copalen in de vorm van kwalijk riekende dampen de

lucht in, zodat destijds een vernisstokerij in een „slechte reuk” stond en bij voorkeur ver buiten de bebouwde kom werd geplaatst. Later ingevoerde condensatie-inrichtingen hebben dit euvel vrijwel doen verdwijnen.

De uitgesmolten copalen werden vervolgens onder verhitting opgelost in standolie, na enige afkoeling verdund met terpentijn en voorzien van siccatief (zepen van lood, mangaan en/of cobalt). Aldus kreeg men de klassieke olievernissen, die oudtijds de roem ener vernisfabriek uitmaakten en ook thans nog niet geheel hun plaats hebben verloren; bijv. in Engeland worden zij nog veelvuldig vervaardigd.

3. Eerste kwarteeuw (ongeveer 1903—1928).

Uitgaande van dit beeld van de toestand omstreeks 1900, zal thans nagegaan worden, hoe de ontwikkeling in de eerste kwarteeuw van het te beschrijven tijdperk is geweest. Zoals reeds in de inleiding is gezegd, is deze ontwikkeling meer een evolutie dan een revolutie te noemen. Ook thans worden nog producten vervaardigd, die weinig afwijken van die van een halve eeuw geleden.

In vele gevallen hebben nieuwe ontwikkelingen geleid tot vergroting van het toepassingsgebied van verven en „lakken”; met dit laatste woord worden bedoeld aesthetisch geperfectioneerde verven en vernissen. Deze uitbreiding geldt met name het afwerken van de industriële artikelen, welke de moderne mens ter beschikking staan, en in 1900 nog niet of nauwelijks bestonden, zoals automobielen, vliegtuigen, stalen meubelen, ijskasten, stofzuigers enz., enz. Deze artikelen worden in massaproductie („aan de lopende band”) vervaardigd, en zouden niet in veelkleurige, glanzende, fraai afgewerkte toestand geleverd kunnen worden, wanneer het toegepaste laksysteem niet aangebracht kon worden in een tempo, dat aangepast is aan de snelheid der overige fabricage.

Naast deze vraag naar snelheid van opbrengen en drogen, brachten de grote wijzigingen in de wereldstructuur sinds 1914 in verschillende landen de vraag naar voren hoe te komen tot een onafhankelijkheid van de aanvoer van grondstoffen uit overzeese, meestal tropische gebieden.

Als derde drijfveer tot vernieuwing kan genoemd worden het ter beschikking komen van producten der chemische industrie, waarvoor afzetgebied werd gezocht bij de omzetting van oorlogs- in vredesindustrie. Zowel na 1918 als na 1945 zijn aldus waardevolle grondstoffen voor de lak- en verfindustrie verschenen, die de stoot gaven tot nieuwe ontwikkelingen in deze industrie.

3.1. Nitrocelluloselakken.

Na het beëindigen van de 1e wereldoorlog hebben deze drie drijfveren tezamen geleid tot de ontwikkeling der nitrocelluloselakken. De massaproductie van automobielen, ingezet door *Henry Ford*, zou niet mogelijk zijn, wanneer men het laksysteem zou blijven toepassen, dat bij de toenmalige rijtuigen enige maanden in beslag nam. Met de klassieke olielakken kon niet sneller gewerkt worden; slechts door gebruik van zwarte lakken (van het type rijwiellak op asfaltbasis) kon een massaproductie bijgehouden worden. Men zal zich de oude zwarte Fordjes nog wel herinneren, waarvan gezegd werd: „Paint them in any colour as long as they are black”.

De nitrocellulose, waarvan de oorlog 1914—1918 een overmatig grote productie in het leven had ge-roepen, bleek de mogelijkheid te bieden sneldrogende lakken in fraaie kleuren te vervaardigen, waarmede de automobiellindustrie geholpen was.

Hoewel nitrocellulose (collodium) reeds lang bekend was, werd toepassing op grote schaal in lakken pas mogelijk, toen het gelukte door een gecontroleerd afbraakproces de z.g. laagviskeuze nitrocellulose te maken, waardoor oplossingen met bruikbare viscositeit en een groter gehalte aan vaste stof dan tot dusver kon worden verkregen. Voor een massaproductie van nitrocelluloselakken dienen ook grote hoeveelheden oplosmiddelen beschikbaar te zijn. De door gisting verkregen butanol verdrong dan ook de vroeger gebruikte, doch schaarsere amylalcohol als grondstof voor de nodige esters (acetaten). De industrie der organische oplosmiddelen heeft sindsdien een grote ontwikkeling ondergaan, waardoor een grote reeks oplosmiddelen, ook afkomstig uit de aardolie en verkregen door hydreringen, thans ter beschikking staan.

Verder is geen behoorlijke nitrocelluloselak te maken zonder hiervoor geschikte weekmakers: de vanouds in het celluloid gebruikte, uit Japan afkomstige kamfer was door zijn grote vluchtigheid niet geschikt voor de dunne lakfilms. Andere weekmakers, afkomstig uit de chemische industrie, kwamen in een groot aantal tot ontwikkeling, waarvan hier alleen de bekendste, zoals trikresylphosfaat en dibutylphthalaat genoemd mogen worden.

Voor de eveneens in nitrocelluloselakken noodzakelijke harscomponenten werd aanvankelijk gebruik gemaakt van natuurlijke producten, zoals bijv. ont-waste damar. Later werd meer en meer geput uit de zich steeds uitbreidende collectie synthetische of half-synthetische harsachtige producten.

3.2. Sneller drogende olielakken.

De ontwikkeling der alleen door verdamping der oplosmiddelen sneldrogende nitrocelluloselakken gaf aan de klassieke olielakbereiding een stimulans ook op dit gebied te zoeken naar sneller drogende producten. Tevens werd de afhankelijkheid van de uit de tropen afkomstige gommen en harsen, vooral in Duitsland gedurende 1914—1918, sterk gevoeld. Slechts één soort hars levert de natuur in meer gematigde streken: het colophonium, het destillatie-residu uit de balsem van coniferen, in hoofdzaak gewonnen in de Zuid-Oostelijke Staten der Verenigde Staten, in Zuid-Frankrijk, Spanje en Portugal. Het is een betrekkelijk goedkope, overvloedig te verkrijgen grondstof, doch als zodanig is colophonium door zijn brosheid, laag smeltpunt en hoog zuurgetal slechts in bindmiddelen van inferieure kwaliteit bruikbaar.

Als oudste „synthese” in het gebied der lakharsen kan genoemd worden de verestering van colophonium met glycerine, uitgevonden door *Schaal* in 1884. Niet alleen wordt hierdoor het zuurgetal verlaagd van ongeveer 170 tot beneden 10, doch door de verestering der eenbasische zuren, in hoofdzaak abiëtiënzuur en nauwverwante isomeren, met de driewaardige alcohol wordt het molecuul ruim driemaal zo groot.

Deze, kortweg „harsester” genoemde producten, verwierven zich een goede plaats in de nitrocelluloselakken, terwijl zij tevens de toepassing mogelijk

maakten van een drogende olie, die langzamerhand naast de lijnolie een belangrijke plaats in de vernis- en verfindustrie ging innemen, nl. de Chinese Houtolie.

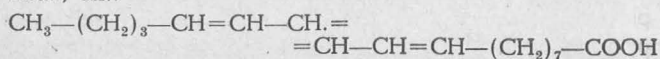
Deze olie, gewonnen uit de zaden (noten) van de *Aleurites Fordii* en de *Aleurites Montana*, afkomstig uit China, was in dit land reeds duizenden jaren bekend als middel om hout tegen vocht te beschermen¹⁾.

Hoewel houtolie reeds in de 19e eeuw in Europa en Amerika in geringe hoeveelheden werd ingevoerd, was de vernisindustrie niet bijzonder gesteld op dit product, omdat deze olie enerzijds bij droging een sterk gerimpelde film vormt, en anderzijds bij verhitting spoedig tot een onbruikbare gegelatineerde massa overgaat (Fig. 4). Een standolie was er op traditionele wijze niet van te maken en ook het stoken met de uitgesmolten copalen, die sterk wisselend in eigenschappen zijn, bleek onmogelijk.



Fig. 4. Houtoliefiguren.

Uit onderzoekingen van *Böeseken* en *Ravenswaay*²⁾ bleek de structuur van het belangrijkste der in houtolie aanwezige vetzuren, het elaeostearinezuur, nl.:



De geconjugeerde triengroep is de oorzaak der grote reactiviteit van de houtolie, die het voordeel van snelle filmvorming, doch de nadelen van gelatineringsgevaar en onregelmatige filmvorming tengevoel heeft.

De toepassing van houtolie op grote schaal werd pas mogelijk, toen men in plaats van de gebruikelijke fossiele copalen, de uniforme, gemakkelijker smeltbare en oplosbare harsester, in de houtolievernissen

ging verwerken, en door middel van nauwkeurig uitgewerkte stookvoorschriften deze lastige olie leerde beheersen. Vooral in Amerika maakten dergelijke vernissen in de twintiger jaren grote opgang als z.g. vier-uren vernis (in 4 uur droog) en in water niet wit wordende boot- en jachtlakken.

3.3. Ontwikkeling der kunstharsen.

In de jaren vóór 1914 begon de geheel synthetische hars, volgens *Baekeland* verkregen uit phenol en formaldehyde, in de industrie der plastica tot ontwikkeling te komen (Bakeliet). Het is te begrijpen, dat ook de lakchemici deze producten op hun bruikbaarheid als bindmiddelcomponent toetsten.

Hoewel deze phenolformaldehydesharsen in hun A- of resolstadium oplosbaar zijn, bijv. in alcoholen, en dus in spirituslakken als zodanig (Novolak) of als moffellak gebruikt kunnen worden, waarbij door verhitting het C- of resietstadium in de film verkregen wordt, bleek het niet mogelijk deze harsen in drogende oliën op te lossen en daardoor de plaats der natuurlijke copalen te doen innemen.

In 1910 gelukte het echter *Berend*³⁾, werkzaam bij de chemische fabriek van Dr. *Kurt Albert*, de condensatieproducten van phenol en formaldehyde te combineren met colophonium, waarna het gevormde product door verestering met glycerine geneutraliseerd wordt. Aldus werden harsen verkregen met een relatief hoog smelttraject (tot ca. 150° C) en een laag zuurgetal, welke goed met drogende olie, met name ook met houtolie konden worden verwerkt. De verkregen films vertoonden betere duurzaamheidseigenschappen, dan die, welke met de eenvoudige harsester werden gemaakt.

Hoewel het principe dezer gemodificeerde phenolformaldehydesharsen reeds vóór 1914 was gevonden, heeft het toch vrij lang geduurd, voordat deze harsen een vaste plaats in de grondstoffenvoorraad der vernis- en verffabrieken hadden verworven. Tegenover hun voordelen, vergeleken met de natuurlijke copalen, nl. grotere uniformiteit, geen smeltverlies, gemakkelijke verwerkbaarheid met houtolie, stonden conservatisme en tevredenheid over de van oudsher bereikte resultaten met de natuurlijke copalen. Ook thans zijn deze laatste nog geenszins verdrongen; speciaal in Engeland worden zij nog veel toegepast.

4. Toestand omstreeks 1928.

Overzien wij de stand van zaken omstreeks 1928, dan kan geconstateerd worden, dat naast de „klassieke” olievernissen, de houtolievernissen met harsester of gemodificeerde phenolformaldehydesharsen zich een goede plaats hebben verworven, terwijl de nitrocelluloselakken een geheel nieuw gebied van organische deklagen vormen, nagenoeg geheel gebaseerd op producten der chemische industrie. Terwijl de houtolievernissen en hiermede gemaakte lakverven weliswaar sneller drogend en vaak resistenter waren dan de klassieke olievernissen, bleven zij in hun toepassing en verwerking behoren tot de met de kwast op traditionele wijze te verwerken, oxydatief drogende producten. De nitrocelluloselakken echter drogen veel sneller en lenen zich meer voor verwerking met de verfspuit. Zij zijn in het bijzonder geschikt voor toepassing in de industrie van massaproducten.

Inmiddels was allerwege in wetenschap en tech-

niek de belangstelling ontwaakt voor die grote groep van stoffen, die door de klassieke chemie zo lang ter zijde gesteld waren, en die thans als hoogpolymere of macromoleculaire verbindingen in het centrum der belangstelling staan. Het valt buiten het bestek van dit artikel, op de wetenschappelijke en praktische ontwikkeling dezer producten in het algemeen in te gaan: voor de verdere evolutie in de verfindustrie is het echter nuttig de langzamerhand rijpende opvattingen over de structuur der macromoleculaire stoffen in het kort weer te geven. Bezien vanuit het standpunt der verfchemie kan dit het beste gedaan worden door een korte weergave van de formulering van Kienle⁴⁾, aangezien diens theorie ten nauwste samenhangt met een uiterst belangrijke praktijkontwikkeling welke eveneens aan Kienle en zijn medewerkers te danken is, nl. de uitvinding en toepassing der *alkydharsen*.

5. Tweede kwarteeuw 1928—1953.

5.1. Ontwikkeling van ongeveer 1928 tot 1939.

In het voorafgaande gedeelte hebben wij gezien, dat sommige versorten uitsluitend „fysisch” alleen door verdamping van de oplosmiddelen, drogen (bijv. nitrocelluloselakken), terwijl andere na het opbrengen een chemische verandering ondergaan door reactie met zuurstof der lucht (olielakken). Als derde klasse kunnen hierbij genoemd worden de moffellakken, waarbij de eindtoestand van de film onder invloed van hogere temperatuur gevormd wordt.

Deze onderscheiding past geheel in de classificatie der hoogpolymere stoffen door *Kienle* (l.c.), die hierbij uitgaat van een zuiver chemische beschouwing der structuur dezer producten.

De volgende klassen hoogpolymeren worden onderscheiden:

1) *Heat-convertible*; voorbeelden: poly-olefinen, acetyleenderivaten, phenol-aldehyden, drogende oliën, esters van glycerol met meerwaardige zuren. De hiermede overeenkomstige verftypes zijn de moffellakken.

2) *Heat-non-convertible*; voorbeelden: olefinen (polyaethenoiden), sommige phenol-aldehyden (het „zure” type), trioleïne, esters van glycol met tweewaardige zuren. Soortgelijke producten lenen zich voor fysisch drogende lakken.

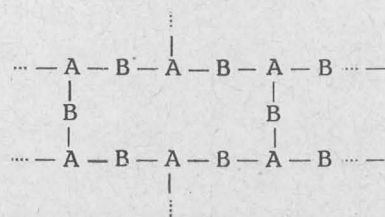
3) *Element-convertible*; voorbeelden: olefinen + zwavel; gemengde esters van glycerol met meerbasische zuren en onverzadigde vetzuren, drogende oliën. Hieronder vallen de bindmiddelen der oxydatief drogende verven en vernissen.

Zich basierend op talrijke experimentele gegevens en zuiver chemisch redenerend stelde *Kienle* de volgende postulaten op;

1e. *Postulaat*. Hoogmoleculaire organische stoffen worden uitsluitend gevormd, wanneer de reagerende moleculen polyreactief zijn. Per reagerend molecuul moeten er dus tenminste twee „actieve plaatsen” of „functies” zijn.

2e. *Postulaat*. De verbinding der moleculen heeft plaats volgens de kansen op contact van twee individuele reactieve punten. Twee directieve stoffen —A— en —B— geven dus een enkelvoudig molecule $A=B$.

of een ketenmolecule $-A-B-A-B-\dots$, eventueel met ringvorming, dus een eendimensionale groei. Heeft een der opbouwende moleculen echter drie reactieve plaatsen, dan is driedimensionale groei mogelijk, in het platte vlak voor te stellen als:



Kienle toonde experimenteel aan, dat de uit twee directieve stoffen ontstane producten behoorden tot de klasse der „heat-non-convertible”, dus „reversible” polymeren, terwijl de producten, opgebouwd uit tenminste één trireactieve en één directieve stof behoorden tot de „heat-convertible” of „element-convertible”, dus „irreversible” polymeren. De (2.2) polymeren blijven te allen tijde smeltbaar en oplosbaar, de (2.3) en hogere polymeren gaan door chemische reactie tenslotte over in onsmeltbare en onoplosbare producten.

Het verschil tussen fysisch drogende (reversible) en chemisch drogende (irreversible) lakken komt geheel overeen met het onderscheid tussen thermoplastische en thermohardende materialen in de chemie der plastica.

3e. *Postulaat.* De relatieve afmetingen en de vorm der reagerende moleculen, alsmede de plaats der reactieve punten bepalen in hoge mate de fysische eigenschappen van het verkregen polymeer. Wanneer bijv. de actieve plaatsen verder van elkaar liggen, zal het polymerisatieproduct taaier, weker en lager smeltend worden.

Van de talrijke experimentele gegevens, door *Kienle* en medewerkers gepubliceerd, moge de volgende tabel als illustratie dienen voor de hierboven genoemde stellingen.

5.1.1. Alkyd- of phthalaatharsen.

Bij de bovenbeschreven onderzoekingen van *Kienle* worden onder de voorbeelden van de verschillende typen genoemd de esters van een-, twee- en drie-waardige alcoholen met phtaalzuur. Reeds van *Bemmelen*⁵⁾ heeft harsachtige kleurloze producten verkregen door verhitting van bijv. barnsteenzuur met glycerol onder vorming van een nagenoeg kleurloze, harde en onoplosbare hars. Als zodanig heeft dit product geen toepassing gevonden in de laktechniek, doch de systematische onderzoekingen van *Kienle*⁶⁾ en medewerkers leidden tot producten, die een bijzonder belangrijke plaats in de gehele lak-industrie zijn gaan innemen, nl. de alkyd- of phthalaatharsen. Het bleek nl., dat, wanneer men de polyalcohol niet alleen met het tweebasische phthaalzuuranhydride, doch tegelijkertijd met éénbasische vetzuren verestert, er taaie, halfvloeibare producten ontstaan met waardevolle eigenschappen.

Wanneer hiervoor vetzuren van drogende oliën gekozen worden, bijv. van lijnolie, verkrijgt men harsen, welke als zodanig als bindmiddelen voor bij kamertemperatuur oxydatief drogende vernissen en verven gebruikt kunnen worden.

In tegenstelling met de met „harde” kunst- of

Tabel.
Reactieproducten van alcoholen met phthaalzuur.

Alcohol	Reactiviteit alcohol	Reactiviteit zuur	Type hars	Vloeipunt	Opmerkingen
Methanol	1	2	—	—	geen hars
Aethyleen-glycol	2	2	heat-non-convertible	80—85°C	hard hars
Propyleen-glycol	2	2	heat-non-convertible	70—80°C	hard hars
Diaethyleen-glycol	2	2	heat-non-convertible	20°C	balsem
Glycerol	3	2	heat-convertible	110—115°C*)	hard hars
Mannitol	6	2	heat-convertible	117°C*)	hard hars

*) Vloeipunt juist voor het onsmeltbaar worden.

natuurhars gestookte vernissen, waarbij het harsbestanddeel in de olie is opgelost, worden in dit geval homogene „synthetische” poly-esters verkregen met tot dusver ongekende eigenschappen.

Immers, had voorheen de ervaring geleerd dat sneldrogende, veel hars bevattende bindmiddelen nimmer een voldoende duurzaamheid voor buitenwerk bezaten, thans konden met de alkydharsbindmiddelen sneldrogende verven en vernissen gemaakt worden met een zeer goede bestandheid tegen de invloeden van de atmosfeer. Door variaties in de verhouding tussen eenbasische vetzuren en het twee-basische phthaalzuuranhydride kan een reeks bindmiddelen verkregen worden, beginnend met een overwegend oliekarakter, geschikt voor verven voor schilderwerk met de kwast, geleidelijk overgaande naar sneller drogende, meer voor de spuitverven geschikte bindmiddelen, welke door hun grote elasticiteit bijv. op houten carosserieën van autobussen en vrachtauto's beter voldoen dan nitrocelluloselakken.

Door als vetzuurcomponent de zuren van niet-drogende oliën (bijv. ricinusolie of katoenzaadolie) te gebruiken, worden taaie, goed hechtende, doch niet drogende alkydharsen verkregen, die, gecombineerd met nitrocellulose, de functie van hars en weekmaker in zich verenigen, waardoor de duurzaamheid der nitrocelluloselakken kan worden opgevoerd.

Een derde mogelijkheid voor toepassing der alkydharsen vormen de moffellakken, d.w.z. lakken die in korte tijd bij hogere temperatuur gedroogd worden.

Voorheen waren de mogelijkheden hiertoe beperkt tot blanke vernissen, die bij de hoge moffeltemperaturen (ca. 180—220° C) sterk vergeelden (z.g. goudlakken, bijv. conservenbliklakken) en zwarte lakken op asfaltbasis (bijv. rijwielmoffellakken).

Witte of lichtgekleurde producten waren praktisch niet te maken. Met behulp van alkydharsen (immers behorend tot het heat-convertible type) konden door matige verhitting (bijv. tot 120° C) taaie harde films verkregen worden, die vrijwel niet vergeelden. In het bijzonder wanneer deze harsen gecombineerd worden met de later te bespreken, geheel kleurloze ureum- of melamineformaldehyd-harsen, verkrijgt men sterke, kleurloze bindmiddelen, die uitstekende moffellakken, ook in wit en lichte tinten, opleveren.

De moderne industrie van massa-artikelen maakt van dit type moffellakken een dankbaar gebruik: in de automobiellindustrie, waar de gehele carosserie door

tunnelovens (ev. met infrarood straling) gevoerd wordt, hebben deze lakken de nitrocelluloselakken een ernstige concurrentie aangedaan. Verder worden ijskasten, stalen meubelen en de talloze andere gebruiksvoorwerpen voor de moderne mens, groten-deels met lakken van dit type afgewerkt.

De krachtige ontwikkeling der alkydharsen (aan-gevuld met monomere phthaalzure esters als week-maker) wordt weerspiegeld in de groei der productie van phthaalzuuranhydride, die sinds 1929 zeven en twintig maal zo groot is geworden en over 1953 wordt geschat op meer dan 350 miljoen ponden (ca. 160 000 ton) ⁷⁾.

Het is verheugend te kunnen constateren, dat men ook in Nederland bij deze ontwikkeling niet achter-gebleven is. Sinds ongeveer 1932 worden deze verven en vernissen op basis van alkydharsen in toenemende mate door de Nederlandse verfindustrie gemaakt. De bereiding der harsen, die aanvankelijk uit het buiten-

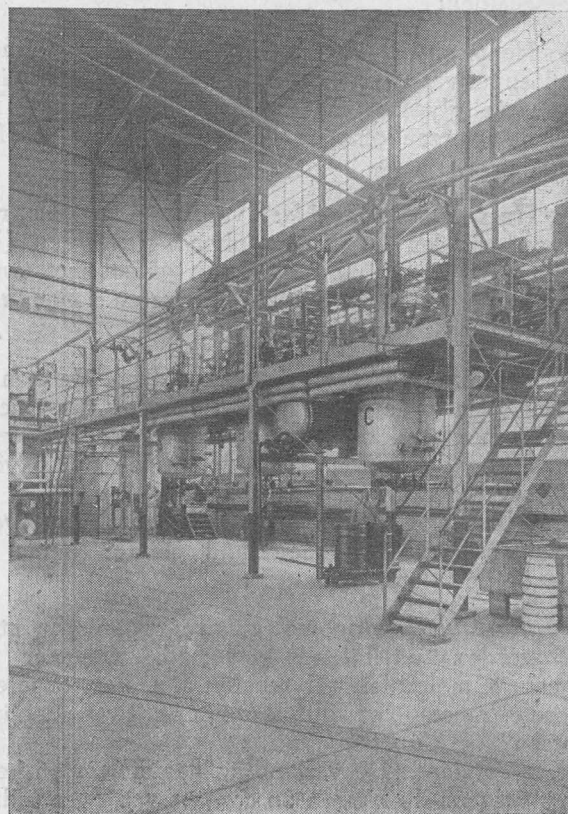


Fig. 5. Kunstharstokerij.

land werden ingevoerd, werd in de loop der jaren door grotere verffabrieken zelf ter hand genomen, terwijl na 1940 een aantal Nederlandse kunstharsfabrieken in staat is ieder gewenst type uit deze klasse te leveren (Fig. 5). Ook het phthaalzuuranhydride wordt sinds enige jaren door de Staatsmijnen, door oxydatie van naphthaline in de gasphase, gefabriceerd: het vormt nu één der weinige volledig Nederlandse grondstoffen van de vernis- en verfindustrie.

Naast deze groei in kwantitatieve zin, zijn de alkydharsen in hun samenstelling en bereidingswijzen in de loop der jaren geperfectioneerd; principieel nieuws is hierbij echter niet aan het licht gekomen.

Vermeldenswaard is echter, dat bij deze esters, evenals ook bij de colophoniumesters, als alcoholcomponent het vierwaardige penta-erythritol zich naast glycerol een belangrijke plaats heeft verworven.

5.1.2. Andere harsen en bindmiddelen.

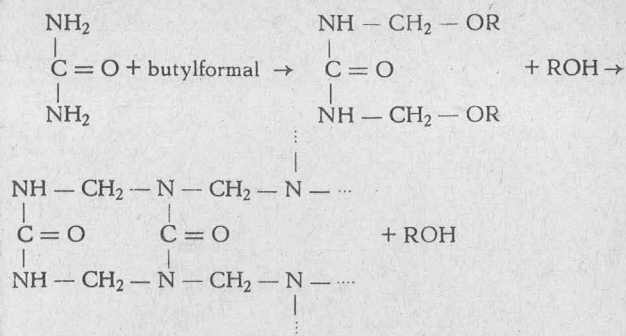
Inmiddels bleef de ontwikkeling der overige grondstoffen voor de vernis- en verffabricage niet stilstaan.

Terwijl de bereiding der in olie oplosbare gemodificeerde phenol-formaldehyde harsen reeds was gelukt, werd verder gezocht naar de zo begeerde ongemodificeerde, dus 100 %-ige, in olie oplosbare, phenolharsen.

Mogelijkheden hiertoe werden ontdekt door Hönel⁸⁾ en Turkington⁹⁾. Hönel bracht de para-gesubstitueerde alkyphenolharsen, bijv. het condensatieproduct van tertiaire butylphenol met formaldehyde. Door Turkington werden harsen bereid uit para-gesubstitueerde arylphenolen, zoals p-phenylphenol.

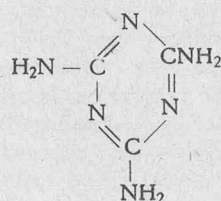
Harsen van dit type bleken zeer geschikt om te verwerken met Chinese houtolie, waarin zij gestookt kunnen worden zonder veel gevaar voor gelatineren van de olie. De gevormde films vertonen geen bijzondere neiging tot rimpelen en zijn zeer goed bestand tegen water en chemische agressie. Het is waarschijnlijk, dat bij het stoken een chemische reactie tussen deze harsen en de houtolie optreedt. Door Hultsch¹⁰⁾ zijn hierover nadere studiën gepubliceerd.

In het hierbeschreven tijdvak werden ook de ureum-formaldehyde-condensatieproducten geschikt gemaakt voor de verfindustrie. In tegenstelling met de reactie tussen phenol en een waterige oplossing van formaldehyde (formaline), waarbij zich spoedig een harsphase van de waterphase afscheidt, blijven de tussenproducten der ureum-formaldehyde-condensatie oplosbaar in water. Hierdoor zijn deze zeer geschikt voor hardbare lijmsorten, doch voor verbindmiddelen zijn zij onbruikbaar. Toepassing in lak, met combinatiemogelijkheden met alkydharsen, opgelost in organische oplosmiddelen, werd pas mogelijk na de uitvinding van Hodgins en Hovey¹¹⁾ om ureumformaldehydesharsen te condenseren in een organisch milieu. In het bijzonder werd dit uitgevoerd in butanol, waarbij het primair gevormde butylformal $\text{CH}_2-(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ op dezelfde wijze met ureum reageert als formaldehyde in water $\text{CH}_2-(\text{OH})_2$, dus schematisch:



De in butanol oplosbare tussenproducten (A-stadium) zijn behoorlijk mengbaar met in aromatische koolwaterstoffen opgeloste alkydharsen, terwijl geleidelijk ook de verdraagbaarheid met aliphatische koolwaterstoffen is verbeterd. Door deze combinatie van ureum-formaldehydesharsen met alkydharsen (van niet- of halfdrogende oliën) kunnen zeer fraaie moffellakken verkregen worden, die ook voor wit en lichte kleuren goed gebruikt kunnen worden.

Op overeenkomstige wijze wordt ook melamine



in butanol met formaldehyde gecondenseerd en verkrijgt men voor lakdoeleinden geschikte melamineharsen; ook deze zijn goed kleurloos en geven iets hardere en meer wervaste films dan de ureum-formaldehydesharsen.

5.1.3. Verbeteringen van colophonium.

Reeds eerder is vermeld, dat men het goedkope, doch kwalitatief weinig waardevolle colophonium verbeterde door veresteren en modificatie met phenol-formaldehyde.

Een andere verbetering van colophonium is tot stand gebracht door gebruik te maken van de geconjugeerde dubbele bindingen, die in het abiëtinezuur, resp. in het ermede isomere levopimaarzuur voorkomen. Met maleïnezuuranhydride verhit, ontstaat een adduct volgens Diels en Alders, waardoor het eenbasische abiëtinezuur wordt omgezet in een driebasisch zuur. Door dit polyzuur te veresteren met een polyalcohol als glycerol of pentaerythritol verkrijgt men macromoleculaire complexen met een laag zuurgetal. De gevormde producten hebben een lichtere, meer stabiele kleur dan de gemodificeerde phenol-formaldehydesharsen; zij worden toegepast in combinatie met hetzij drogende oliën, hetzij nitrocellulose.

5.1.4. Pigmenten.

Naast de bijzonder grote ontwikkeling, die bij de bindmiddelen in het tijdvak tussen de beide wereldoorlogen plaats vond, heeft de ontwikkeling der pigmenten een betrekkelijk geringere omvang gehad. Uiteraard hebben de chemici der pigmentindustrie niet stil gezeten en gewerkt aan verbeteringen der reeds bestaande producten, waardoor o.m. de lichtechtheid verbeterd werd van chromaten, lithopoon en organische pigmentkleurstoffen. Het malen (disper-

geren) der pigmenten in de bindmiddelen werd mechanisch geperfectioneerd door de ontwikkeling van driewalsen (Fig. 6) éénwalsen, kogelmolens enz.

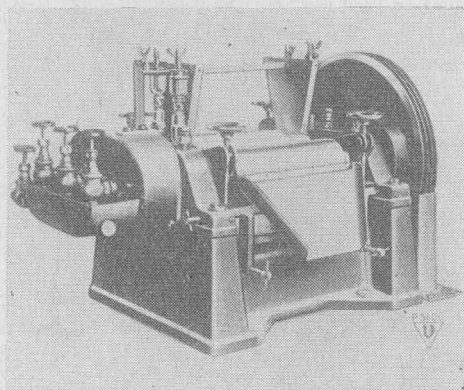


Fig. 6. Driewals-verfmolen.

Onder de belangrijkste nieuwe pigmenten vallen te noemen de titaniumverbindingen, waarvan de bereiding en toepassing werden ontwikkeld ¹²⁾.

Terwijl de veelvuldig voorkomende natuurlijke titaniumverbindingen vroeger niet als grondstof voor de pigmentindustrie in aanmerking kwamen, werd sinds 1918 de bereiding van titaandioxyde op grote schaal ter hand genomen, zowel in Noorwegen als in Amerika.

Meestal wordt uitgegaan van het mineraal Ilmeniet ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), dat met sterk zwavelzuur ontsloten wordt.

Het ijzer wordt, na reductie met schroot, uitgekristalliseerd als ferrosulfaat en het basische titaansulfaat wordt gehydrolyseerd, waardoor titaanhydroxyde neerslaat, dat tot TiO_2 wordt gecalcineerd.

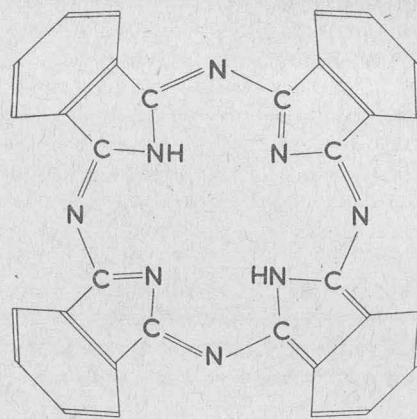
Tot het begin van de 2e wereldoorlog waren titaanwitten, hetzij als TiO_2 , hetzij als coprecipitaat met bariumsulfaat, verkrijgbaar, waarbij het titaandioxyde in de anataas-vorm was gekristalliseerd. Deze pigmenten waren helder wit, met een groot dekkend vermogen, doch onder invloed van de weersomstandigheden vertoonden de ermede bereide verven het euvel van afkrijten, d.w.z. het aan het oppervlak van de film afscheiden van een laag poedervormig pigment.

Door de bereiding van loodtitaanaat (PbTiO_3) werd een iets gekleurd pigment verkregen, waarmee zeer weerbestandige lichtgekleurde verven kunnen worden gemaakt ¹³⁾.

Een tweede belangrijke aanwinst in het gebied der pigmenten werd verkregen door de uitvinding van het phthalocyanineblauw, waardoor het tegen chemische invloeden weinig resistente ultramarijn en berlijns blauw werd aangevuld met een weliswaar dure, maar chemisch zeer resistente klasse van blauwe pigmenten ¹⁴⁾.

Bij toeval werd in een Engelse kleurstoffenfabriek in 1928 een blauwe verontreiniging in technisch phthaalimide ontdekt, wat de aanleiding is geweest tot het ontwikkelen van phthalocyanineblauw.

De structuur van deze verbinding werd opgehelderd door Linstead, terwijl Robertson door röntgendiffractie deze structuur nader kon bewijzen.



De chromogene groep ervan is de tetrazaporphine-kern. In het centrum van het molecule kunnen metaal-atomen worden gebonden; koper komt in bepaalde phthalocyaninekweliteiten voor, in de plaats van de twee waterstofatomen der iso-indolringen. De koper-verbinding heeft een iets rodere nuance van de blauwe kleur, de kopervrije bezit meer een groene nuance. Door chlorering van koper phthalocyanine kunnen 15 tot 16 chlooratomen in de benzeenkernen ingevoerd worden. Er ontstaat dan een helder groen pigment, het phthalocyaninegroen.

5.2. Ontwikkeling van 1939 tot heden.

De ontwikkelingen gedurende en na de 2e wereldoorlog zullen in dit artikel slechts zeer schematisch worden aangegeven, in de eerste plaats, omdat men hiervan nog geen geschiedenis kan schrijven. Alles is nog zodanig in ontwikkeling, dat het nog wel niet mogelijk is te weten, wat van blijvende waarde zal zijn en wat wellicht, zoals ook voorheen dikwijls het geval was, weer uit de belangstelling zal verdwijnen.

In de tweede plaats is een uitvoerige beschrijving overbodig, omdat schrijver dezes nog niet lang geleden in dit blad een overzicht heeft gegeven over de nieuwere ontwikkelingen in de verfindustrie ¹⁵⁾, waarnaar hier verwezen moge worden.

De voornaamste punten kunnen als volgt geresumeerd worden:

Bij de *fysisch drogende bindmiddelen* zijn de polyvinylverbindingen sterk naar voren gekomen. Zij worden toegepast in organische oplosmiddelen (copolymeren van vinylchloride en vinylacetaat) of als emulsies (synthetische latices, o.a. van styreen-butadien-copolymeren).

Bij de *oxydatief drogende bindmiddelen* valt een uitbreiding der kennis betreffende het oxydatieproces waar te nemen, samengaande met het ontwikkelen van omzettingen van natuurlijke oliën, zoals geïsomereerde oliën.

Copolymerisatie van *styreen* met *drogende oliën* hebben de gestyreniseerde oliën en alkyden doen ontstaan.

Een geheel nieuw gebied is ontsloten door de *epoxy-* of *aethoxylineharsen*, die als polymere alcoholen veresterd kunnen worden met vetzuren van drogende of niet-drogende oliën, terwijl tevens andere brugvormende verbindingen kunnen worden gebruikt.

De chemie der *siliconen* (polyoxysilanen) is sterk ontwikkeld en heeft de siliconharsen als basis voor hittebestendige lakken doen ontstaan.

Tenslotte bieden de *di-isocyanaten* koppelingsmogelijkheden, die voor films met interessante eigenschappen in aanmerking kunnen komen.

Bij de *pigmenten* zijn nieuwe roestwerende stoffen, zoals loodcyaanamide naar voren gekomen, terwijl de titaanpigmenten werden verbeterd door het vervaardigen van niet- of zwak-krijtend titaandioxyde, kristalliserend in de rutiel-vorm.

6. De economische betekenis van de Nederlandse Verfindustrie.

Daar de ontwikkeling der chemische industrie in Nederland gedurende de laatste 50 jaren elders in dit blad zal worden besproken, zal op de ontwikkeling der verfindustrie in Nederland in economische zin slechts kort worden ingegaan.

De ontwikkeling van deze bedrijfstak sinds 1945 is duidelijk omschreven in het boekwerk: „de Nederlandse Industrie sinds 1945, een wereld van groei”, uitgegeven door A. Sijthoff, N.V. voor het Verbond van Nederlandse Werkgevers (1952), pag. 157 e.v.

Enige cijfers uit dit boek, aangevuld met recente gegevens, welwillend verstrekt door het secretariaat der Vereniging van Vernis- en Verffabrikanten mogen hier nog vermeld worden.

Jaar	Arbeiders	Omzet in milj. gld.	Aantal kg in milj.
1946	ca. 3 700	52	44
1947	„ 3 775	89	59
1948	„ 4 725	110	68
1949	„ 4 450	99	65
1950	„ 4 725	111	72
1951	„ 4 825	133	70

Hiervan werd geëxporteerd:

	in f 1 000,—	in 1 000 kg
1946	7 069	3 226
1947	19 806	9 488
1948	18 270	8 304
1949	15 509	7 318
1950	16 471	7 563
1951	23 967	9 265
1952	23 615 *)	8 653 *)

*) Voorlopige cijfers.

De Nederlandse pigmentindustrie had in 1947 een omzet van f 14 000 000 en in 1950 van f 34 000 000.

7. Slotbeschouwing.

Uit het voorafgaande zal de lezer wel hebben kunnen opmaken, dat een moderne verffabriek niet

meer gedreven kan worden zonder de voortdurende bijstand van academisch gevormde chemici. Het laboratorium is een der belangrijkste delen van het bedrijf geworden. De verfchemicus van de tegenwoordige tijd moet beschikken over een grondige kennis van de eigenschappen, zowel van een groot aantal organische bindmiddelen, als van vele anorganische en organische pigmenten.

Deze kennis alleen is echter niet voldoende. Uit de honderdtallen aangeboden grondstoffen moet hij telkens weer combinaties uitkiezen, waarvan voor een bepaald doel het beste resultaat te verwachten is. Hiervoor is nodig, wat in een artikel als dit, en eigenlijk ook in grotere boeken, niet is weer te geven, namelijk een — op grond van aanleg en ervaring — ontwikkelde chemische en fysieke intuïtie, waardoor aangevoeld wordt welke combinaties succes beloven, hoe de verschillende materialen met elkaar in betrekking staan en hoe de invloeden van buitenaf op de film zullen inwerken. Uiteraard dient deze intuïtie onafgebroken gecontroleerd te worden door proeven, zowel op laboratoriumschaal als in de praktijk.

Uiteindelijk zal er naar gestreefd dienen te worden, ervaring en intuïtie aan te vullen met weten en begrippen.

Het fundamentele onderzoek naar het wezen van de filmvorming en van de oorzaken der verschillende eigenschappen is echter nog in een beginstadium. Een groot en interessant arbeidsveld ligt hier nog open. In de regel is het echter niet mogelijk, dat de bedrijfslaboratoria, in beslag genomen door de talloze problemen van iedere dag, elk voor zich hieraan voldoende aandacht besteden.

Hier ligt een taak voor het Verfinstituut T.N.O., voortgekomen uit het Centraal Instituut voor Materiaalonderzoek. Dat dit door de Nederlandse Verfindustrie wordt begrepen, is gebleken door de oprichting van de Nederlandse Vereniging voor Verf-research in 1951. Door deze vereniging, die naast de belangrijkste verffabrieken, ook producenten van grondstoffen (pigmenten, oliën, kunstharsen, oplosmiddelen) en belangrijke verfverbruikers omvat, worden in nauwe samenwerking met en uitgevoerd door het Verfinstituut T.N.O. fundamentele en actuele problemen van het verfvak onderzocht en bestudeerd, waarvan de vruchten aan alle deelnemers ten goede komt.

Rijswijk, Verfinstituut T.N.O., Maart 1953.

- 1) Litteratuur o.a. *Fonrobert, E.*, das Holzöl, Stuttgart 1951.
- 2) *Böeseke, J.* en *Ravenswaay, H. J.*, Rec. trav. chim. 44, 241 (1925); Proc. Koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap. 34, 204 (1925).
- 3) *Berend, L.*, o.a. D.R.P. 254.411 (1910).
- 4) *Kiehle, R. H.*, o.a. Ind. Eng. Chem. 22, 590 (1930).
- 5) *Bemmelen, J. M. van, J.* prakt. Chem. 69, 84 (1856).
- 6) *Kienle, R. H.* en *Ferguson, C. S.*, Ind. Eng. Chem. 21, 349 (1929).
- 7) *Groggins, P. H.*, Unit processes in organic syntheses, New York 1952, p. 459.
- 8) *Hönel, H.*, U.S.P. 1.800.295 (1931).

- 9) *Turkington, V. H.* en *Butler, W. H.*, Brit. P. 347.737 (1929).
- 10) *Hultzsch, K.*, Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag 1950.
- 11) *Hodgins, S.* en *Hovey, A. G.*, Ind. Eng. Chem. 30, 1021 (1938).
- 12) Voor overzicht zie *Ray, S. A.*, Verfkroniek 26, 46 (1953).
- 13) Voor overzicht zie *Wachholtz, F. H. W.*, Verfkroniek 26, 52 (1953).
- 14) Voor overzicht zie *Moll, I. S.*, Paint Manufacture 21, 402 (1951).
- 15) *Talen, H. W.*, Chem. Weekblad 48, 68 (1952).