

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
B01J 19/00  
G01N 21/33

(45) 공고일자 1999년01월 15일  
(11) 등록번호 특0166584  
(24) 등록일자 1998년09월 24일

(21) 출원번호	특 1990-005963	(65) 공개번호	특 1990-016392
(22) 출원일자	1990년04월 27일	(43) 공개일자	1990년 11월 13일
(30) 우선권주장	P 39 14 185.3 1989년04월28일 독일(DE)		
(73) 특허권자	시바 가이키 에이지 베르너 발데그		
(72) 발명자	스위스연방 4002 바슬 클리벡스트라세 141 호르스트 랑펠트		
	독일연방공화국 7889 그렌자흐-비흘렌 1 임프롤리 30 롤란트 밍게스		
	독일연방공화국 7889 그렌자흐-비흘렌 2 엔겔탈스트라세 1 클라우디오 푸에블라		
	미합중국 루이지애나 70810 베이톤 루즈 센터커트 11321 빌헬름 슈미트		
	독일연방공화국 7850 뢰라흐 살페르트스트라세 3		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

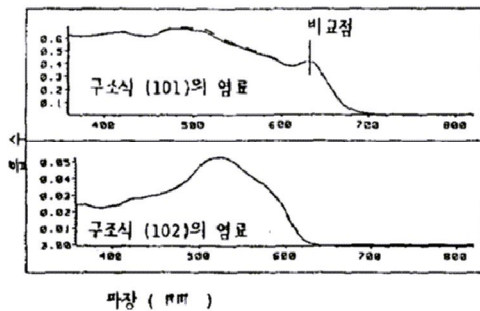
심사관 : 이태영

(54) 염료, 형광증백제 및 이들의 중간체를 제조하기 위한 공업공정을 조절하고 최적화하는 방법

요약

내용 없음.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

염료, 형광 증백제 및 이들의 중간체를 제조하기 위한 공업공정을 조절하고 최적화하는 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도 내지 제3도는 화합물의 참조 스펙트럼, 반응 혼합물의 편향 순간 스펙트럼, 및 편차를 교정하기 위해 혼합물 균형을 바로잡는 소스(source)의 개략도이다.

제4도 내지 제8도는 화합물의 참조 스펙트럼, 60, 120, 180 및 210분 후의 반응혼합물의 편향 순간 스펙트럼, 및 각 스펙트럼 사이의 차이를 나타내는 축합 반응 과정의 개략도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 염료, 형광증백제 및 이들의 중간체를 제조하기 위한 공업공정에 UV/VIS 흡수 분광법을 적용하여 상기 공정을 조절하고 최적화하는 방법에 관한 것이다.

최근 몇 년간, 염료, 형광증백제 및 이들의 중간체를 제조하기 위한 공정(제조공정 자체 및 후처리)을 자동화하고 최적화하기 위한 노력이 가중되어 왔다. 만족스럽고 재현성있는 결과를 수득하기 위해서는 다음과 같은 요건을 특징으로 하는 분석방법에 의존하는 것이 필요하다 : 짧은 분석시간, 높은 분석 빈도 및 단위시간당 많은 정보량, 가능한 적은 비용, 단순성, 신뢰성, 용이한 자동화 및 최소 필요공간. 이들 요건을 만족시키는 장치는 특히 물리적 파라미터(예:pH, 온도, 압력 및 출발물질의 소모량)를 측정하기 위한 센서를 포함한다.

그러나, 이들 파라미터는 어떤 주어진 시간에서의 공정의 현 상태 및 조건(목적 생성물의 수율, 부산물 농도, 생성물 품질) 및 반응 진행 과정에 대한 정보를 제공하지 않는다.

그러므로, 최적 수율에 관련한 일정한 생성물 품질의 조절 및 유지가 보장되지 않는다. 또한, 반응의 종말점, 생성물 품질 및 수율에 관해서는 상기 물리적 파라미터로부터 예측할 수 없다.

지금까지는 공정 단계 또는 전체공정의 마지막에 반응 혼합물(reaction mass)을 분석하는 것이 통상적이었으며 때문에, 반응 진행중에 즉석 교정을 할 수 없었다.

출발물질의 품질에 관계없이, 최적 수율과 함께 공정 생성물의 균일한 품질이 염료, 형광 증백제 및 이들의 중간체를 제조하기 위한 연속 및 불연속 공정의 주어진 시간에 요구된다.

특히, 불연속(즉, 배치)공정에서는 출발물질의 다양한 품질, 조절방법의 결여에 의해서 배치간에 생성물의 품질이 쉽게 변동되고 수율이 상이해진다.

따라서, 본 발명의 목적은 전술한 요건을 충족시키는 분석방법을 제공하고 이 방법을 사용하여 전술한 공정을 조절하고 최적화하기 위한 방법을 개발하는 것인데, 조절 및 최적화는 온-라인(on-line)으로 수행할 수도 있다.

UV/VIS 흡수 분광법이 이 목적에 매우 적합하다는 것이 밝혀졌다.

UV/VIS 흡수 분광은 약 200 내지 약 750nm의 파장범위에서 일어난다. 이 방법은 오랜동안 공지된 방법이며, 많은 화합물에 대해, 특히 염료의 합성용으로 사용된 화합물에 대해, 화합물의  $\pi$ -전자 배열의 표현으로서 특징적인 이미지를 제공한다.

크로마토그래피 분리방법과 같은 다른 분석방법과 비하여, UV/VIS 흡수 분광법은 짧은 응답 시간, 높은 측정 빈도 용이한 자동화, 저렴한 비용, 용이한 취급 및 쉬운 정보로 인한 잇점을 제공한다.

지금까지는, UV/VIS 흡수 분광법의 일차적 사용 분야는 반응 생성물 순도를 조절하기 위한 반응 생성물의 분석이었으며, 따라서, 이 방법은 제조공정의 마지막에서 적용되었다.

구체적으로, 본 발명은 염료, 형광증백제 및 이들의 중간체를 제조하기 위한 화학 공업 공정을 조절하고 최적화하기 위한 방법에 관한 것이며, 이 방법은 하나 이상의 출발화합물 및 하나 이상의 반응생성물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼의 미분 분석(differential analysis)에 의해 상기 공정을 조절하고 최적화함을 특징으로 한다.

UV/VIS 흡수 분광은 직접적으로 접근할 수 있는 화학적 파라미터에 따라 변화하므로, 중요한 특징을 제공한다. 조사하는 물질 또는 반응 혼합물의  $\pi$ -전자 배열의 표현으로서, UV/VIS 흡수 스펙트럼은 분석이 행해지는 순간에 사용되는 화합물과 수득되는 화합물의 품질 및 순도, 즉 실제 반응 상태 및 공정 상태에 직접 접근할 방도를 제공한다.

UV/VIS 흡수 스펙트럼의 추이, 또는 제조공정의 과정에 있어서 흡수도의 변화는 본 발명의 실시예에 있어서, 공정을 조절하고 최적화하는데 있어서 필요한 직접적인 정보를 제공한다.

본 발명의 실시예에 있어 UV/VIS 흡수 분광법의 사용을 빠르고, 유연하고, 비용면에서 효율적이고 용이하게 취급할 수 있는 방법으로 만드는 적합한 기술적 필수조건들은 대표적으로 컴퓨터 기술, 다이오드-배열 분광광도계 및 광학도파관이다.

본 발명의 방법의 바람직한 양태는 하나 이상의 출발화합물 및 하나 이상의 반응생성물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 기록하고 제조공정의 진행 과정에 있어서 반응 혼합물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼과 하나 이상의 반응생성물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 미분 분석(넓은 파장에 걸쳐서 미분 분석을 할 수도 있다)하여 공정을 조절하고 최적화함을 특징으로 한다.

모든 출발물질의 UV/VIS 스펙트럼을 컴퓨터 기억장치 기록 저장해 두면 스펙트럼의 비교 및 스펙트럼의 차이 계산으로 개별적 성분의 배치 분석이 비교적 용이해질 수 있기 때문에 일반적으로 유용하다. 또한, 사용되는 출발화합물의 품질 조절 뿐만 아니라 출발 화합물들의 혼합물을 사용하는 경우 혼합 비율의 분석도 행할 수 있다. 새로운 각 배치의 순도를 조절하고 각 성분의 정확한 양을 결정하기 위해, 바람직하게는, 공정에서 사용될 각 출발 화합물의 UV/VIS 참조 흡수 스펙트럼을 저장하여 둔다.

혼합물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼은 덧셈 성질을 가진다.

다시 말해, 2개 이상의 생성물의 혼합물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼은 혼합물 성분들의 개개의 스펙트럼을 각 비율로서 합한 값에 해당하는 '엔벨로프 곡선(envelope curve)'이라 불리는 이미지를 나타낸다. 상이한 반응물질과 적합한 엔벨로프 곡선을 저장해 두면 단순히 수학적으로 계산(입력된 참조 스펙트럼과 실제 스펙트럼과의 미분 분석)하고 나서 하나 이상의 성분들을 적절하게 총전시킴으로서 반응물질을 정확한 비율로 혼합시킬 수 있다.

표준화된 스펙트럼의 비교가 항상 하나의 선택된 파장에서 하나의 흡수에 대해서 행해지므로, UV/VIS 흡수 스펙트럼의 미분 분석은 순수하게 수학적으로 수득할 수 있고 농도와 무관한 스펙트럼의 정성적 비교이다. 표준화는, 예를 들면, 반응생성물에 대한 흡수만을 나타내는 파장에서 수행된다.

반응물질의 혼합 분석에 있어서, 처리 절차는 전형적으로 성분들을 목적하는 비율로 혼합한 다음, UV/VIS 흡수 스펙트럼을 기록하고 컴퓨터 기억장치에 저장된 적당한 스펙트럼과 비교하는 것이다. 각 성분들의 참조 스펙트럼을 사전에 컴퓨터 기억장치에 저장시켜 놓은 경우에는 편차가 있는 파장의 위치 및 편차의 크기로부터 부족한 성분과 부족한 양을 결정할 수 있다. 오직 한계 내의 차이만을 보이는 미분 분석을 끝내면, UV/VIS 흡수 스펙트럼의 미분 분석에 의한 실제 반응, 조절 및 적정화를 시작할 수 있다.

본 발명의 실시에 있어서, UV/VIS 흡수 분광법에 의해 적절히 조절되고 최적화될 수 있는 공업공정은 다음과 같다.

a)염료, 형광증백제 및 이들의 중간체의 제조공정; 및 b)바람직하게는 모노아조 또는 폴리아조 염료, 금속 착화합물 아조 염료, 안트라퀴논, 프탈로시아닌, 포르마잔, 아조메틴, 니트로아릴, 디옥사진, 펜아진 또는 스틸벤의 제조 공정.

본 발명의 실시에 의해 적절히 조절하고 최적화할 수 있는 화학반응은 특히, 상기 a) 및 b)에서 거명된 공정, 바람직하게는 염료 제조 반응, 예를들면 디아조화, 커플링, 착화합물화, 축합, 산화 및 환원 반응이다.

염료, 형광증백제 및 이들의 중간체를 제조하기 위한 공업공정에서는 특정화하기가 어렵고 품질 요건을 충족시키기 위하여 조성에 있어서 최소의 편차로 재현되어야 하는 복잡한 반응 혼합물이 흔히 생성된다. 편차가 일어나면 즉각 교정하기 위한 반응 과정에 계속적인 모니터링은 공정의 조절에 관한 엄격한 조건들을 요한다.

또한, 반응 과정이 너무 짧거나 느린 경우, 반응 혼합물의 조성에 차이가 나타날 수 있으므로, 반응의 종말점을 신속하고 정확하게 결정할 필요가 있다.

예를들어, 아민의 디아조화에 있어서는 디아조화 반응은 반응의 종말점에서는 너무나 느리게 진행하여서 더 이상 니트라이트가 소모되지 않으므로, 니트라이트 함량을 조절함으로써 아민의 디아조화 반응의 종말점을 결정하는 것이 항상 가능한 것은 아니다. 디아조화 반응을 너무 일찍 종결하고, 커플링 반응을 위해 pH를 조절하면, 디아조화 아민이 비-디아조화 아민과 커플링되어서, 수율이 저하되고 목적하는 색조를 획득할 수 없다.

상기 디아조 커플링을 UV/VIS 흡수 분광법으로 조절하고 최적화하면, 커플링이 일어날 수 있는 값으로 시료를 조절하고 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 기록하고 이 스펙트럼을 완전히 디아조화된 시료의 스펙트럼과 비교하여 실제 상태를 확인할 수 있다. 아민의 불완전한 디아조화 후에 커플링이 일어나면 스펙트럼에서 부분적으로 아조 화합물의 흡수가 나타난다.

커플링 반응에 있어서는 과량의 디아조 성분이나 커플링 성분을 피하는 것이 필요할 수 있다. 이 경우에도 역시, 반응의 종말점을 UV/VIS 흡수 분광법을 사용하여 정확히 측정할 수 있다. 따라서, 예를들어, 과량의 커플링 성분은 반응혼합물의 시료를 채취한 후, 디아조화 아민을 가하여 측정할 수 있다.

몇몇 축합 반응, 예를들어 디니트로스틸벤과 여러 가지 아미노아조 화합물의 축합반응에 있어서는 화학양론적 법칙이 관찰되지 않는다. 아족시 및 아조 화합물의 잘 정의할 수 없는 혼합물이 수득되므로, 혼합물의 조성이 비교적 좁은 범위내에서 재현되어야 한다. 축합이 완결될 경우에만 목적하는 색조가 수득되기 때문에 축합 반응의 종말점은 정확히 도달되어야만 한다.

산화반응, 예를들어 스티릴 디스아조 화합물의 구리-촉매 내부 고리화 반응에 있어서는 완전한 고리화 반응 및 빠른 반응의 종결을 완결후에만 바람직한 색조가 수득된다.

반응 혼합물중 전구체가 존재하면 색조의 이동 및 산화 종말점의 초과가 일어나게 한다. 즉, 분해 생성물의 존재는 탁한 색조가 나타나게 한다.

환원반응에 있어서의 상황도 유사하다.

UV/VIS 분광법은 연속 및 특히, 불연속 제조 공정을 조절하고 최적화하기 위해 사용할 수 있다.

본 발명의 방법의 특히 바람직한 양태는 온-라인으로 조절하고 최적화하기 위해 UV/VIS 흡수 분광법을 사용함을 특징으로 한다. 즉, UV/VIS 측정 시스템에서 얻은 데이터를 컴퓨터에서 표준화시키고, 컴퓨터 기억장치에 저장시킨 다음, 미분 분석에서 데이터를 뺄셈하고 이미 저장된 데이터와 비교하여 차이의 원인을 찾아내고 그 차이를 교정하는데 필요한 적절한 조치를 취함을 특징으로 한다.

본 발명의 방법의 특히 바람직한 양태는 하나 이상의 출발 화합물과 하나 이상의 반응생성물의 농도비의 미분 분석에 의해서 제조공정을 조절하고 최적화시킴을 특징으로 한다.

특정한 빈도로 미분 분석을 반복하는 것이 유용하다고 밝혀졌다. 빈도는 제조 공정에 따라 다르고 예를들어, 2 내지 20회, 바람직하게는 2 내지 5회의 반복이면 충분하다고 밝혀졌다.

미분 분석의 조건은 각 반응단계의 공정의 시작부터 결말로 갈수록 스펙트럼들간의 차이가 점점 작아지는 것이다.

반응공정을 조절하고 최적화하기 위해 적합한 파라미터는 온도, 압력, 출발물질의 양, 반응시간 및/또는 pH이다.

본 발명 방법의 중요한 양태는 하나 이상의 출발 화합물과 하나 이상의 반응생성물의 UV/VIS 스펙트럼을 컴퓨터 기억장치에 저장시키고, 제조공정 과정에서 특정한 빈도(예:매30분 마다)로 반응의 순간 상태를 분광학적으로 측정하고, 실제 상태의 반응 혼합물과 목적 반응생성물의 농도비를 미분 분석하고, 그 차이를 보아, 필요한 경우, 온도, 압력, 출발물질의 양, 반응시간 및/또는 pH의 파라미터중에서 하나 이상

을 변화시켜, 스펙트럼 사이의 차이가 0이 되도록 조절함을 특징으로 한다.

염료, 형광증백제 및 이들의 중간체를 제조하기 위한 공업공정을 조절하고 최적화하기 위한 본 발명 방법의 특히 중요한 양태는 디아조화, 커플링, 착화합물화, 축합, 산화 및 환원 반응중의 하나 이상의 출발화합물 및 하나 이상의 반응 생성물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 컴퓨터 기억장치에 저장시키고, 제조공정의 과정에서 특정한 빈도(예:30분 마다)로 반응의 순간 상태를 분광학적으로 측정하고 실제 상태의 반응혼합물과 목적 반응생성물의 농도비를 미분 분석하고, 그 차이를 보아, 필요한 경우, 온도, 압력, 출발물질의 양, 반응시간 및/또는 pH 값의 파라미터 중에서 하나 이상을 변화시켜 스펙트럼간의 차이가 0이 되도록 조절함을 특징으로 한다.

본 발명의 실시예에 있어서, 일반적으로 조절 및 최적화는 단계적으로 이루어진다. 즉, 디아조화, 커플링 또는 축합과 각 공정 단계는 개별적으로 조절되고 최적화된다.

처리절차로서, UV/VIS 흡수 분광법으로 성분의 양을 계산하고 성분 비를 조절한 수, 공정의 첫단계의 출발점에서 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 먼저 기록한 다음, 표준화시킨 후, 이 스펙트럼을 목적 반응생성물의 저장되어 있는 UV/VIS 흡수 스펙트럼과 비교 할 수 있다. 반응성분의 합으로서의 엔벌로프 곡선과 반응결과를 나타내는 저장되어 있는 엔벌로프 곡선과의 미분 분석에서 최대 차이가 나타난다. 반응을, 예를 들어 공정 단계에 필요한 온도 또는 pH 값을 조절하여 개시시킨 후, 추가로 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 기록하고, 표준화시킨 다음, 상기 언급한 미분 분석을 수행한다. 미분 분석은 공정진행 과정에서 꾸준히 작은 편차를 나타내야만 한다. 미분 데이터의 위치와 크기를 알면, 정상적 반응(즉, 각 측정치가 보다 작은 편차를 나타내고 반응의 종결시 반응혼합물의 엔벌로프 곡선과 저장되어 있는 엔벌로프 곡선이 동일해지는 반응)에 대해 최적의 반응 완결 시간을 결정할 수 있다. 또한, 특정한 위치에서 미분 데이터의 크기가 증가할 수 있는데 이는 부산물들의 형성의 증가등을 나타낸다. 이런 경우에, 온도, pH 및/또는 출발물질의 첨가량과 같은 공정 파라미터를 변화시켜 부산물의 형성을 방해하는 것이 본 발명의 공정 조절 및 최적화의 목적이다.

더우기, 올바른 조치가 취해진 경우에만 매회 UV/VIS 스펙트럼의 측정 및 기록 후 미분 분석에 차이가 점점 더 작아지기 때문에 어떤 조치를 취하는 것인가는 그다지 중요하지 않다.

공업적 공정에서는 흔히 특정한 시간 간격으로 공정 단계를 반복하게 된다. 그러므로, 정상 반응 과정으로부터 벗어나는 각 차이와 이에 대한 조치를 컴퓨터에 저장해두면, 공정의 수차 반복 후 공정을 조절하고 최적화하기 위한 정확한 조치를 구체적인 차이의 위치, 크기 및 시간에 근거한 컴퓨터 조절에 의해 즉시 취할 수 있으므로 가치가 있다.

본 발명의 방법에 의해, UV/VIS 흡수 스펙트럼이, 예를들면 반응의 시작과 끝에서 서로 다르고, 가용성 생성물을 수득하는 반응 뿐만 아니라, 적합한 유도체의 형성에 의해서만 조절이 가능한, 예를들면 황 또는 배트 염료의 가용성 류코(leuco) 형태로의 전환과 같은 반응도 수행할 수 있다. 매우 유사한 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 가지는 화합물들의 경우, 예를 들어, 섬유 반응성 클로로-s-트리아진라디칼 및 가수분해된 더 이상 섬유 반응성이 아닌 하이드록시-s-트리아진 라디칼을 함유하는 반응성 염료의 경우에는, 가수분해된 성분과 상이한 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 제공하는 여전히 활성인 성분을 아민, 예를들면 아릴아민으로 반응시켜 동정할 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법의 추가의 양태는 비특이적인 UV/VIS 흡수 스펙트럼 또는 분석하기에 불충분한 차이를 가지는 화합물을 유도체화한 후, 유도체를 사용하여 조절 및 최적화를 수행함을 특징으로 한다. 유도체화는 FIA[(flow injection analysis)유동주사분석] 기술을 사용하여 수행할 수 있다.

본 발명의 방법에 있어서, 반응매질로부터 특정한 빈도로 분광측정 분석용 시료를 채취할 필요가 있다. 그러나, ATR[(Attenuated total reflection)[약화된 총 반사] 기술에 의해 광학 센서를 사용하여 반응매질 중에서 직접 측정을 수행할 수 있다. 이 기술의 잇점은 샘플의 후처리가 필요없다는 점이다.

또한, 측정 위치와 적당한 측정 시스템을 광학 도파관으로 서로 연결하면, 투과가 전기 또는 자기장에 의해 방해받지 않고, 넓은 영역(예를 들어, 1000m까지)에 걸쳐, 단일 투과가 가능하므로 편리하다. 광학 도파관의 추가의 잇점은 폭발 방지에 관한 특별한 조치가 필요없다는 것이다.

놀랍게도, 본 발명의 방법에 의해서, 순간 상태(예:그때까지 수득된 최종 생성물의 수율과 부산물의 농도)를 측정하고 모니터할 수 있을 뿐만 아니라, UV/VIS 흡수 분광법 및 미분 분석에 의해 수득되는 단위 시간당 상당한 양의 관련 데이터에 근거하여, 조절[역방향 조절(feed-back) 또는 바람직하게는 정방향 조절(feed forward)]을 위해 검출기에서 수득된 자료를 사용하여 목적한 품질(공정 생성물들의 조성물)로 공정을 이끌어 갈 수 있다. 또한, 각 새로운 분석에 의해서, 추가의 반응 과정 및 반응의 종말점에 대해 예측할 수 있다.

예를 들어, 반응중 스펙트럼 데이터를 측정하여 공정조절에 사용되는 다음과 같은 정보를 수득한다 : - 최적의 반응 종결시간, -수율 조절, -정상으로부터 편차가, 예를 들어, 부산물의 형성의 증가에 의해 나타날 경우, 반응조건의 조절, -부산물을 측정하고 동정함에 의한 품질 조절.

본 발명에 기술되어 있는 방법으로 그 합성 및 공정이 모니터되고 조절되는 염료는 모든 종류의 기질에 대한 염료일 수 있으며, 특히 종이, 피혁 및 직물 염료이다. 주로 이들은 가장 광범위할 수 있는 범위의 화학적 부류에 속하는 직물 염료이다.

이들은 예를 들면, 음이온성 염료(예:니트로, 아미노케론, 케톤이민, 메틴, 니트로디페닐아민, 퀴놀린, 아미노나프로퀴논 또는 쿠마린 염료) 또는 퍼스틱 추출물에 기본을 둔 산 염료, 특히 산 안트라퀴논 및 아조염료(예:모노아조, 디아조 및 폴리아조 염료)이다. 또한 적합한 염료는 염기성 즉, 양이온 염료이다. 이들 염료는 대표적으로 할라이드, 설페이트, 메토설페이트 또는 금속 할라이드 염, 예를들면 모노아조, 디스아조 및 폴리아조와 같은 아조염료, 안트라퀴논 염료 및 프탈로시아닌 염료의 테트라클로로진케이이트; 디페닐메탄 및 트리알릴메탄 염료; 메틴, 폴리메틴 및 아조메틴 염료; 티아졸, 케톤이민, 아크리딘, 시아닌, 니트로, 퀴놀린, 벤즈이미다졸, 크산텐, 아진, 옥사진 및 티아진 염료이다. 바람직한 염

료는 상기 언급한 것들이다.

본 명세서에 있어서, 염료란 용어는 형광 증백제, 예를들면, 스티벤 증백제, 특히 비스트리아지닐 아미노스티벤 디선포산 형), 비스(스티릴비페닐) 및 비스(트리아졸릴스티벤) 디선포산 형의 형광증백제도 의미한다.

본 발명의 방법에서는 염료 합성에서 일어나는 상황에 따라, 염료 및 형광증백제외에 전구체 및 부산물도 포괄된다는 것을 쉽게 알 수 있을 것이다. 반응 과정에서 형성되는 부산물은 수율에 관해서 뿐만 아니라, 특히 각 염료 및/또는 형광증백제의 색조 또는 고유 색상에 관해서도 매우 중요하다.

원칙적으로, 본 방법은 매우 광범하게 적용할 수 있고 염료 합성을 모니터하고 조절하기 위해, 분석 및 품질 조절을 위해 및 생성물 스트림을 모니터하고 조절하기 위해, 염료 제조에 사용될 수 있다.

미분 분석과 함께 UV/VIS 흡수 분광의 기술을 사용함에 의해서, 공정을 거의 실제시간으로 모니터하거나 또는 직접적으로 조절할 수 있다. 특히 적합한 측정 시스템은 다이오드-배열 분광 측정기인 것으로 밝혀졌다.

염료 및 이들의 중간체의 제조에 있어서, 가능한한 고수율로 수득하는 것외에, 특정한 유형을 제조하거나, 재현성 있게 표준화된 생성물을 수득하는 방법으로 공정을 실시하는 것이 목적이다.

특정한 유형의 염료를 조정하기 위해, 여러 가지 양의 웨이딩 염료와 혼합된 조정해야 할 시료 및 하나의 배취종의 염료 유형으로 기질, 바람직하게는 직물 재료를 염색시킨다.

어려운 경우에는, 여러 가지 웨이딩 염료를 시험해보거나 처음에는 대충의 색상 변화를 만들고 그 다음에 더 섬세하게 색상 변화를 시킨다. 색상 조화에 대한 검사 뿐만 아니라 좀 신뢰성이 떨어지는 내삽법을 하여서 평가를 육안으로 하는데, 이 방법을 매우 노동강도가 높고 고도의 숙련 기술을 요한다.

이러한 이유로, 리미션 측정(emission measurement)에 의해서 염색물을 평가를 하게 되었는데 이 방법에서는 예를 들어 직물을 한필로 염색하여 수득된 염색물과 같이 균질한 염색물이 필요하므로 안(yarn)에 대해서는 부적합하다.

그러나, 조정의 실질적인 합리화는 복잡하고 오류가 발생하기 쉬운 염색 기술을 제거해야지만 가능하다. 이를 위해서는, 염료액을 색상학적으로 기술할 수 있어야 하고 염료액의 색상점과 염색물의 색상점 사이에 상호 관계가 존재해야 할 필요가 있다.

시료의 조정은 다음과 같이 행한다. 제조할 유형, 시료, 및 웨이딩 염료들 또는 혼합될 시료들의 적합한 용액들을 광도 측정법으로 측정을 한다. 제2단계로, 이 측정값으로부터 색상점을 계산한다. 그 다음 이 색상점들로부터 색상 차이를 확인하고 마침내 이 색상 차이로부터 제조할 형과 혼합물 사이의 색상 차이가 가능한 한 작게, 혼합 비율을 결정할 수 있다.

여러 색상 스페이스들이 계산될 색상 코오디네이트용으로 공지되어 있다.

모든 계산 방법에 있어서 공통점은 작은 색채 차이에 대해서만 확실한 결과가 수득되고, 하나의 표준 광원에만 관련되며, 이성 염색물들(metameric dyeings)을 허용한다는 사실이다.

이성 염색물이란 상이한 스펙트럼을 가지지만 표준 광원에 대하여는 동일한 색상점을 가지는 염색물들을 말한다. 이들은 광원이 다르면 성질이 달라지므로 취급하기 어렵고 염료액의 색상점과 염색물의 색상점 사이의 관계에 관한 정보에 신뢰성이 없다.

색상점에 의한 생산 조절은 그다지 적합하지 않다. 왜냐하면, 녹색으로 색조가 이동한 경우 그 원인으로는 녹색성분이 과량 있을수도 있지만 청색 성분과 적색 성분이 과량이 있다든지, 청색만(황색만) 과량 있는 것일 수도 있기 때문이다.

UV/VIS 흡수 분광법 및 미분 분석을 사용하여 염료를 제조하기 위한 공정을 조절하고 최적화하기 위한 본 발명의 방법에 의해서는, 실제공정 즉, 화학반응을 조절하고 최적화할 수 있을 뿐만 아니라 생성물의 표준화된 조정을 할 수 있다.

미분 분석 데이터로부터 편차의 위치와 정도를 안다. 반응을 모니터하고 있을 때 예를 들어 부산물의 형성이 증가된 경우, 적합한 웨이딩 염료를 사용하여 합성후에 바로 표준화된 제품을 수득할 수 있다.

UV/VIS 흡수 분광법의 특별한 잇점은 정방향(feed forward)조절을 할 수 있게 하는 높은 측정 빈도이다.

본 발명의 공정의 또다른 바람직한 양태는 염료, 형광증백제 및 이들의 중간체를 제조하기 위한 공정을 조절하고 최적화하기 위해, UV/VIS 흡수 분광법, 특히 UV/VIS 흡수 스펙트럼의 미분 분석법을 적용함을 특징으로 하는데, 분석기(공정 분석기)는 다음과 같은 요소들로 이루어진다 : -시료 채취 시스템 및 임의로 시료 처리 시스템, -측정 셀, -광학 도파관 시스템 및 -검출기.

상기 시료 채취 시스템은, 바람직하게는, 완전히 용해시킨 샘플용 밸브나, 용매 또는 막으로 시료를 연속 여과, 균질화 및/또는 희석하기 위한 유니트에 연결된 밸브로 이루어져서, 분석용으로 적절한 샘플 일부분, 또는 용해된 양의 시료만이 분석기 시스템으로 공급되도록 한다.

적합한 측정 셀은, 예를 들면, 시판용 UV 큐베트이고; 투과는 반응매질중에서 광학센서를 사용하여 직접 수행한다.

적합한 광학 도파관 시스템은 예를들면 평행 광학 도파관의 배열을 특징으로 한다. 측정 빔은 하나의 도파관을 통해 발사되고 배출 빔은 다른 도파관을 통해 배출되게 된다.

적합한 검출기는 특히 다이오드 배열 분광광도계이다.

바람직한 절차는 하기를 조절하고 최적화 하기 위해 UV/VIS 흡수 분광법을 사용함을 특징으로 한다 : -

아실화 반응(아실화는 섬유 반응성 또는 섬유 비반응성 아실 라디칼과 아민, 하이드록실 그룹 또는 티올 그룹과의 축합을 의미하는 것으로 이해해야 한다), -디아조화, -커플링 반응, -금속화 반응, 또는 -축합 반응.

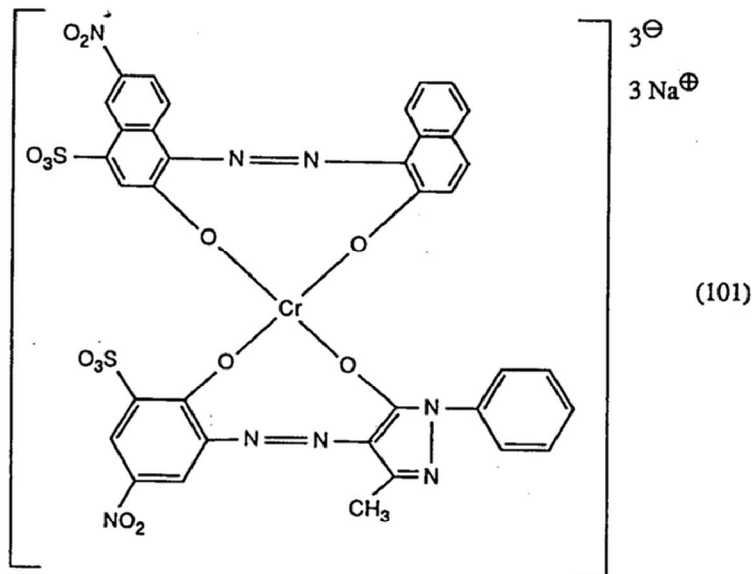
본 발명의 방법은 예를들면 -상기 언급한 공정중에서 출발물질 및/또는 생성물의 농도를 측정하기 위해; -출발물질/생성물 농도비를 분석하고 연료, 형광증백제 및 이들의 중간체의 합성에 있어서 부산물의 농도를 측정하기 위해; -컴퓨터 집적되고, 자동화된 제조공정을 온-라인으로 조절하기 위해; -염료, 형광증백제 및 이들의중간체를 제조하기 위한 컴퓨터 집적되고, 자동화된 공정을 온라인으로 조절하기 위해; -염료의 제조에서 미리 선택된 색조를 셰이딩하기 위해 사용된다.

본 발명은 하기 실시예로 예시된다. 부 및 퍼센테이지(%)는 중량에 의한다. 중량부와 용적부의 관계는 g 과 cm<sup>3</sup>의 관계와 같다.

[실시예 1]

하기 구조식(101) 염료의 제조

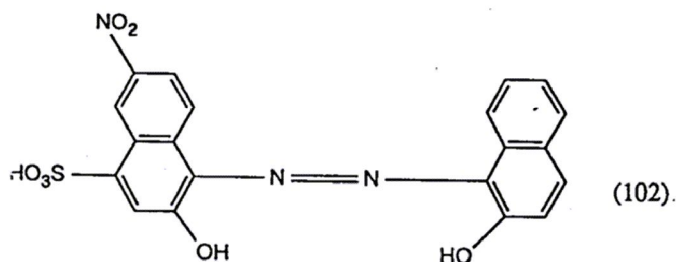
### 화학식 1



상기 구조식(101) 염료의 순수 표준화 샘플의 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 기록하고 스펙트럼 데이터를 컴퓨터에 저장시킨다.

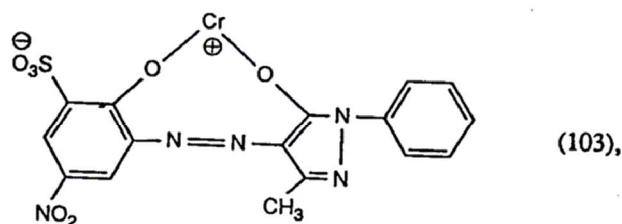
하기 구조식(102)의 모노아조 염료의 커플링 혼합물(1-디아조-2-하이드록시-6-니트로나프탈렌-4-설폰산 60.7부를 2-나프톨 30.9부에 커플링시켜 제조한다) 약 180부의 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 기록하고, 이 스펙트럼 데이터를 컴퓨터에 저장시킨다.

### 화학식 2



또한, 잘 교반하면서, 역시 그 흡수 스펙트럼 데이터가 컴퓨터에 저장된 하기 구조식(103)의 염료 80부를 pH 6 및 80℃에서 상기 커플링 혼합물에 가한다.

### 화학식 3



그 사이, pH는 3 내지 3.5로 떨어진다. 50% NaOH 용액을 사용하여 pH를 한번 더 6으로 조절한 다음, pH가 일정해질 때까지 배치를 교반한다.

반응하는 동안, 반응혼합물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 기록하고 구조식(101)의 염료의 참조 스펙트럼과 비교한다.

3가지 가능한 편차를 하기와 같이 도시한다.

제1도는 상부에 구조식(101)의 염료의 참조 스펙트럼에 해당하는 실선 및 이 참조 스펙트럼으로부터 반응혼합물의 스펙트럼 편차를 나타내는 파선을 도시한다. 두 스펙트럼은 표시된 618nm의 비교점에서 표준화시킨다. 450 내지 575nm 범위의 편차는 구조식(102)의 염료가 강하게 흡수하는 파장 범위에 정확히 존재한다. 제1도의 하부에 구조식(102)의 염료의 스펙트럼이 도시되어 있다.

제조공정을 조절하기 위한 조치로서, 더 이상 편차가 검출되지 않을 때까지 구조식(103)의 염료를 소량의 증가분(2회 2부)으로 첨가한다.

제2도는 상부에 구조식(101)의 염료의 참조 스펙트럼에 해당하는 실선 및 참조 스펙트럼으로부터 반응혼합물의 스펙트럼 편차를 나타내는 파선을 도시한다. 두 스펙트럼을 표시한 618nm의 비교점에서 표준화시킨다. 450 내지 520nm 범위의 편차는 구조식(103)의 염료가 강하게 흡수하는 파장범위에 정확히 존재한다. 제2도의 하부에, 구조식(103)의 염료 스펙트럼이 도시되어 있다.

제조공정을 조절하기 위한 조치로서, 구조식(102)의 염료를 더 이상 편차가 검출되지 않을 때까지 소량의 증가분(2회 2중량부)으로 첨가한다.

제3도는 상부에 구조식(101)의 염료의 참조 스펙트럼에 해당하는 실선 및 참조 스펙트럼으로부터 반응혼합물의 스펙트럼 편차를 나타내는 파선을 도시한다. 모든 스펙트럼을 지시한 618nm의 비교점에서 표준화시킨다. 450 내지 757nm 편차는 구조식(102) 및 (103)의 염료의 혼합물이 강하게 흡수하는 파장범위에 정확히 존재한다. 제3도의 하부에, 구조식(102) 및 (103)의 염료의 혼합물의 스펙트럼이 도시되어 있다.

400 내지 575nm의 파장범위에서의 편차는 비교적 높은 비율의 반응되지 않은 출발물질을 나타낸다.

제조공정을 조절하기 위한 조치로서, 80℃의 온도가 유지되고 있는지 먼저 입증해야만 한다. 온도가 떨어졌을 경우, 온도를 바로잡고 더 이상 편차가 검출되지 않을 때까지 추가의 반응과정을 분광학적으로 모니터링한다. 그러나, 온도 조절에 오류가 없는 경우, pH를 조절한다. pH가 편차를 나타내는 경우, 이를 6으로 조절하고 더 이상 편차가 검출되지 않을 때까지 추가의 반응과정을 분광학적으로 모니터링한다.

그러나, pH의 조절이 오류가 없는 경우, 반응시간은 연장하고 참조 스펙트럼으로부터 더 이상 편차가 검출되지 않을 때까지 반응을 분광학적으로 모니터링한다.

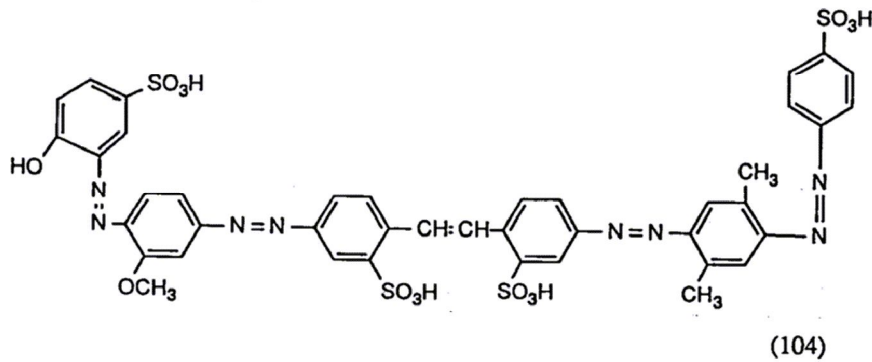
반응 혼합물의 스펙트럼이 참조 스펙트럼으로부터 편차를 나타내지 않을 경우, 반응을 완결하고 중지한다.

본 발명에 예시되지 않은 반응의 추가로 가능한 편차는 대칭적인 1:2 크롬 착화합물의 형성이다.

### [실시예 2]

문헌[참조:DE-C 제746,455호의 제5면 페이지 50행의 표의 실시예의 항목]에 따른 구조식(104)의 유리산 형태인 염료의 제조

## 화학식 4



염기를 첨가한 후 성분들의 축합은 예를들면 상기 특허 명세서의 실시예 5에 기술되어 있으며, 축합은 18시간 후에 완결된다.

제4a도의 실선은 축합후의 구조식(104)의 염료의 참조 스펙트럼이며, 점선은 축합전의 성분들 혼합물의 스펙트럼이다.

제4b도는 제4a도의 두 스펙트럼간의 차이를 나타낸다.

제5a도의 실선은 축합후의 구조식(104)의 염료 참조 스펙트럼이며, 점선은 100℃에서 60분간 축합한 후의 반응 혼합물의 스펙트럼이다. 제5b도는 제5a도의 두 스펙트럼간의 차이를 나타낸다.

제6a도의 실선은 축합후의 구조식(104)의 염료의 참조 스펙트럼이며, 점선은 100℃에서 120분 동안 축합한 후의 반응 혼합물의 스펙트럼이다. 제6b도는 제6a도의 두 스펙트럼간의 차이를 나타낸다.

제7a도의 실선은 축합후의 구조식(104)의 염료의 참조 스펙트럼이며, 점선은 100℃에서 210분 동안 축합한 후의 반응 혼합물의 스펙트럼이다. 제7b도는 제7a도의 두 스펙트럼간의 차이를 나타낸다.

제8a도의 실선은 축합후의 구조식(104)의 염료의 참조 스펙트럼이며, 점선은 100℃에서 210분 동안 축합한 후의 반응 혼합물의 스펙트럼이다. 제8b도는 제8a도의 두 스펙트럼간의 차이를 나타낸다.

제4b도, 제5b도, 제6b도 및 제7b도에 도시되어 있는 제4a도, 제5a도, 제6a도 및 제7a도의 스펙트럼들 사이의 점점 감소하는 차이를 보여준다. 제7b도 및 제8b도에 도시되어 있는 제7a도 및 제8a도의 스펙트럼 사이의 차이는 거의 동일하여, 축합이 완결되고 중지되었음을 보여준다. 구조식(104)의 염료는 계속해서 구리염화될 수 있다.

DE-C 제746,455호에서는 축합이 18시간 후에만 중지되는데 비해, 본 발명에 의한 UV/VIS 흡수 분광법 및 미분 분석에 의해 조절되는 방법에서는 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>시간 후에 종결된다.

DE-C 제746,455호에 따르면 디니트로스틸벤 설펜산에 대한 아미노아조화합물의 비를 변화시키고 축합 조건(예를 들면, 축합용적, 알칼리도 또는 축합온도)를 변화시켜, 구리염화 후, 올리브계 녹색에서 녹색을 띤 회색 색조로 목면을 염색시킬 수 있는 반응 생성물을 수득할 수 있다. 재현성 있는 반응 결과를 수득하기 위해, 축합의 현 상태를 모니터하고 예를들면 온도 또는 pH를 변화시켜 조절해야만 한다.

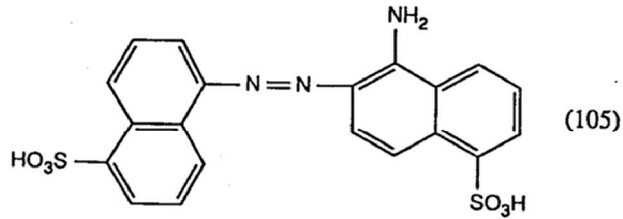
## [실시예 3]

1-아미노나프탈렌-5-설펜산을 pH 1 및 0 내지 5℃의 온도에서 통상적 방법으로 질화나트륨을 사용하여 디아조화시킨다.

니트라이트 소모는 초기에 매우 빠르며 디아조화의 마지막에는 매우 느리다. 디아조화의 종말점은 과량의 니트라이트의 조절로 측정하기는 어려우며 그 결과는 반응의 조기 종결이다. 완전히 디아조화된 것으로 보이는 화합물은 커플링 성분에 커플링시키기 전에 pH 약 3.5로 조절된다. 이때, 비-디아조화된 1-아미노나프탈렌-5-설펜산과 디아조화된 성분이 반응해서 구조식(105)의 적색 염료를 생성시킨다.



## 화학식 5

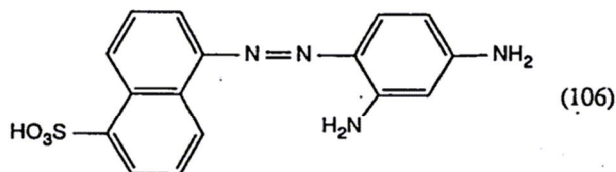


충분히 디아조화된 아민은 더 이상 후속 커플링에 이용할 수 없으므로, 반응이 불완전하며 목적한 색조가 구조식(105)의 염료에 의해 손상된다. 이 디아조화를 UV/VIS 흡수 분광법으로 조절하기 위해, 완전히 디아조화된 샘플의 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 참조 스펙트럼으로 기록하고 저장한다.

디아조화의 과정에서, 시료를 30분 간격으로 반응혼합물로부터 채취하여, 아세트산 나트륨을 사용하여 pH를 4.0으로 조절한 다음, 흡수 스펙트럼을 매시간 기록하여서 불완전한 디아조화는 약 500nm에서 상응하는 흡수를 나타내는 구조식(105)의 염료의 형성에 의해 표시된다. 반응혼합물의 스펙트럼이 참조 스펙트럼과 편차를 나타내지 않을 경우, 디아조화를 완결하고 반응을 중지한다.

[실시예 4]

## 화학식 6

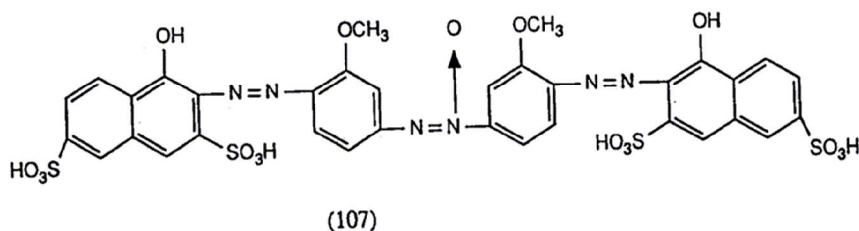


구조식(106)의 염료는 pH 7.5 내지 8.0 및 15 내지 20℃에서 30분간에 걸쳐 실시예3에 따른 디아조화된 1-아미노나프탈렌-5-설폰산을 1,3-페닐렌디아민 수용액에 첨가하여 수득한다. 이 첨가동안 pH는 4.0 내지 4.5로 떨어진다.

반응은 매우 빠르다. 상기 공급원료는 의도된 커플링 성분 95%를 함유한다. 나머지 5%는 과량의 커플링 성분에 대해서 일정하게 검사하면서 동안 단계적으로 가한다. 또한, 반응 혼합물의 시료를 매번 희석하고 소량의 디아조화된 4-니트로아닐린의 완충 수용액으로 처리한 다음, 흡수 스펙트럼을 기록한다. 과량의 1,3-페닐렌디아민 및 디아조화된 4-니트로아닐린에 의해 짙은 오렌지색 염료가 형성되어 참조 스펙트럼을 단파조색적으로(hypsochromically)바꾸어 놓는다.

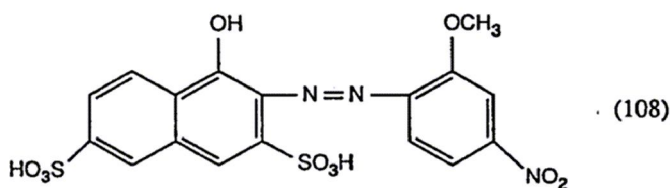
[실시예 5]

## 화학식 7



구조식(107)의 염료 중간체의 제조는 글루코스의 존재하에, pH 12 이상 및 53 내지 55℃에서 수성매질 중의 하기 구조식(108)의 모노아조 화합물을 환원적 축합시켜 수행한다.

### 화학식 8



생성된 반응 혼합물은 주성분으로서 구조식(107)의 화합물을 함유한다. 반응은 선택적이지 않다. 반응조건하에, 환원적 축합은 구조식(107)의 화합물의 단계에 남아있지 않지만, 반응생성물은 오랜 반응시간 동안 분해된다. 환원적 축합의 종말점은 정확히 측정해야 하며 반응을 즉시 종결한다.

이 공정을 UV/VIS 흡수 분광법으로 조절하기 위해 구조식(108)의 모노아조 화합물의 스펙트럼 및 목적한 최종 생성물의 스펙트럼을 컴퓨터에 저장시키고 분광학적으로 반응을 모니터링하는 것이 필요하다. 구조식(108)의 모노아조 화합물의 흡수 최대치는 약 500 내지 540nm의 영역에 있으며, 바람직한 최종 생성물의 흡수 최대치는 약 570 내지 610nm 영역에 있다.

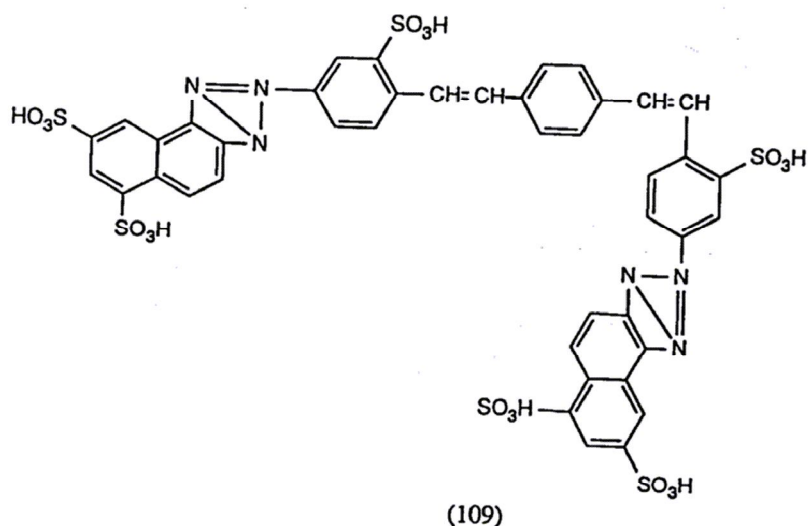
반응혼합물의 흡수 스펙트럼과 저장된 스펙트럼 사이의 차이가 오차 한계 내가 되지마자, 환원제의 첨가를 중지한다.

구조식(107) 화합물을 탈메틸화 구리염화 후, 종이를 청색 색조로 염색시키는 염료를 수득한다.

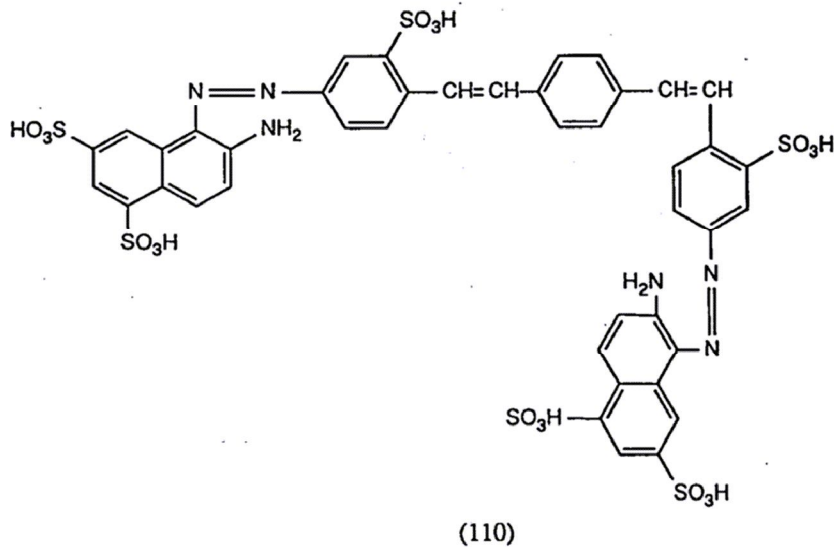
[실시예 6]

구조식(109)의 염료는 구조식(110)의 화합물을 구리 촉매화된 내부 고리화 반응시켜 제조한다.

### 화학식 9



## 화학식 10



산화 축합은 8시간 내지 10시간에 걸쳐  $CuSO_4$ 의 존재하에, pH 12.5 내지 12.8 및 95 내지 97°C의 온도에서 수성매질중에서 수행한다. 담황색조로 목면을 염색하는 목적하는 염료는 고리화 반응을 완결한 후 반응혼합물을 산성화시켜 반응을 즉각 중지시킨 후에만 수득된다. 구조식(110)의 반응되지 않은 염료의 존재는 색상을 적색쪽으로 이동시킨다.

반응의 종말점을 넘어서면 그 결과로서 반응혼합물은 분해 생성물을 함유하며 목면상에 탁한 황색 색조를 제공한다.

이 공정을 UV/VIS 흡수 분광법으로 조절하기 위해, 구조식(110)의 화합물의 스펙트럼 및 바람직한 최종 생성물의 스펙트럼을 저장시키고 반응과정을 분광학적으로 모니터하는 것이 필요하다. 구조식(110)의 화합물의 흡수 최대치는 약 500 내지 520nm의 영역에 있고 바람직한 최종 생성물의 흡수 최대치는 약 400nm의 영역에 있다. 반응혼합물의 흡수 최대치와 저장된 스펙트럼의 흡수 최대치 사이의 차이가 오차 한계 내가 되자마자 산성화시켜 반응을 중지시킨다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

하나 이상의 출발화합물 및 하나 이상의 반응 생성물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 미분 분석(differential analysis)하여 화학공업공정을 조절하고 최적화함을 특징으로 하여, 염료, 형광증백제 및 이들의 중간체를 제조하기 위한 화학공업공정을 조절하고 최적화하는 방법.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 출발화합물 및 하나 이상의 반응생성물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 기록하고, 제조과정 과정에서 반응혼합물의 순간적인 UV/VIS 흡수 스펙트럼과 하나 이상의 반응 생성물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 미분 분석하여 공정을 조절하고 최적화함을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 3

제1항에 있어서, 모노아조 또는 폴리아조 염료, 금속 착화합물 아조 염료, 안트라퀴논, 프탈로시아닌, 포르 마잔, 아조메틴, 니트로아릴, 디옥사진, 페나진 또는 스틸벤 염료를 제조하기 위한 공정을 조절하고 최적화함을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 4

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 디아조화, 커플링, 착화합물화, 축합, 환원 및 산화반응을 조절하고 최적화함을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 연속 또는 불연속 제조공정을 조절하고 최적화하기 위한 UV/VIS 분광법을 사용함을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 6

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 온-라인(on-line) 조절 및 최적화를 위해 UV/VIS 분광법을 사용함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제2항에 있어서, 하나 이상의 출발화합물과 하나 이상의 반응생성물의 농도 비를 미분 분석하여 제조 공정을 조절하고 최적화함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 미분 분석이 특정한 빈도로 반복되도록 하여 제조공정을 조절하고 최적화함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 스펙트럼간의 차이가 작아 지도록 제조 공정을 조절하고 최적화함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 조절 및 최적화를 위해 온도, 압력, 출발물질의 양, 반응시간 및 pH 값의 파라미터중 하나 이상을 사용함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제2항에 있어서, 하나 이상의 출발화합물과 하나 이상의 반응생성물의 UV/VIS 스펙트럼을 컴퓨터 기억 장치에 저장하고, 제조공정의 과정에서 특정한 빈도로 반응의 순간적인 상태를 분광학적으로 측정하고 실제 상태의 반응 혼합물과 목적 반응 생성물의 농도 비를 미분 분석하고 그 차이를 보아 온도, 압력, 출발물질의 양, 반응시간 및 pH 값의 파라미터중 하나 이상을 변화시켜, 스펙트럼의 차이를 0으로 조절함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 디아조화, 커플링, 착화합물화, 축합, 산화 및 환원반응에 있어서 하나 이상의 출발화합물 및 하나 이상의 반응생성물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼을 컴퓨터에 저장 하고, 제조공정의 과정에서 특정한 빈도로 반응의 순간적인 상태를 분광학적으로 측정하고 실제 상태의 반응혼합물과 목적 반응 생성물의 농도 비를 미분 분석하고 그 차이를 보아 온도, 압력, 출발물질의 양, 반응시간 및 pH 값의 파라미터중 하나 이상을 변화시켜, 스펙트럼의 차이를 0으로 조절함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 비특이적 UV/VIS 스펙트럼 또는 분석하기에 불충분한 차이를 가지는 화합물의 유도체를 제조한 다음, 유도체를 사용하여 조절 및 최적화를 수행함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응매질로부터 분광분석용 시료를 채취하거나, 광학 센서를 사용하여 반응매질중에서 측정함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 분석용 시료 및 UV/VIS 측정 시스템을 광학 도파관으로 서로 연결시키는 방법.

#### 청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, UV/VIS 측정 시스템으로서 다이오드-배열 분광광도계를 사용함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17

제14항에 있어서, 분석용 시료를 바이패스(by-pass) 또는 밸브에 의해 반응매질로부터 채취하는 방법.

#### 청구항 18

염료, 형광증백제 및 이들의 중간체를 제조하기 위한 화학공업공정에서, 제1항에서 청구된 방법을 사용하여, 출발물질의 농도, 생성물/부산물 비 또는 출발물질들의 농도 및 생성물/부산물 비를 측정하는 방법.

#### 청구항 19

염료, 형광증백제 및 이들의 중간체를 제조하기 위한 화학공업공정에서, 제1항에서 청구된 방법을 사용하여, 출발물질/생성물 비를 분석하고 부산물의 농도를 측정하는 방법.

#### 청구항 20

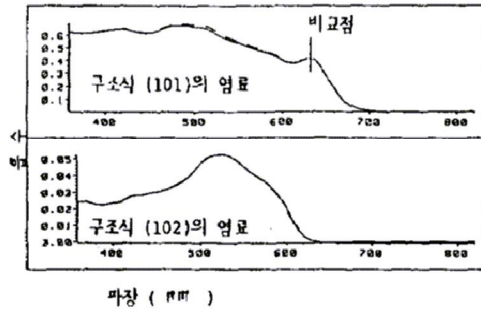
제1항에서 청구된 방법을 사용하여, 컴퓨터-집적, 자동화 제조공정을 온-라인(on-line) 조절하는 방법.

## 청구항 21

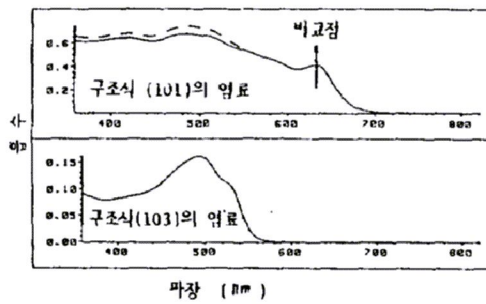
제1항에서 청구된 방법을 사용하여, 염료의 합성에 있어, 사전선택된 색상을 셰이딩(Shading)하는 방법.

### 도면

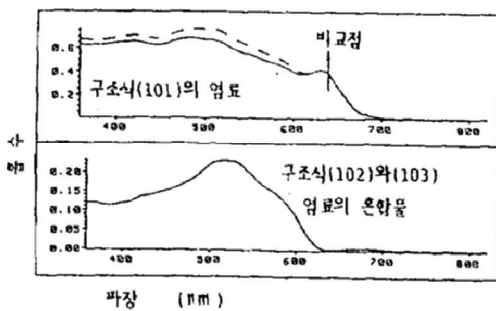
도면1



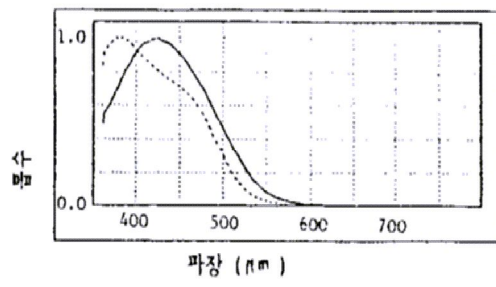
도면2



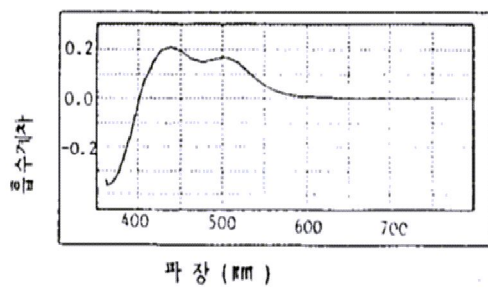
도면3



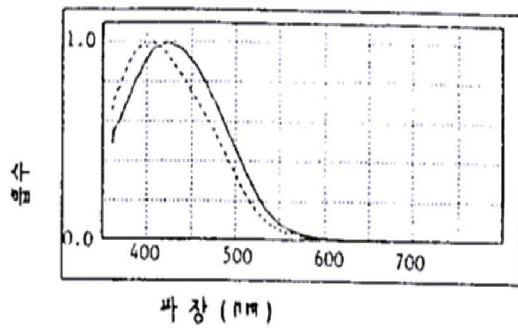
도면4a



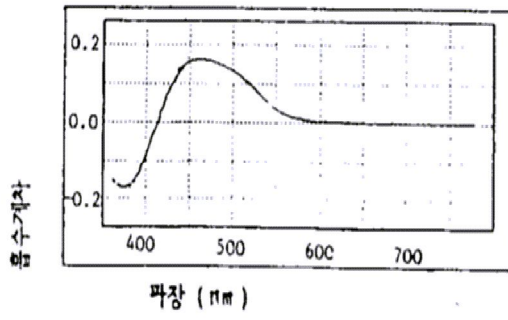
도면4b



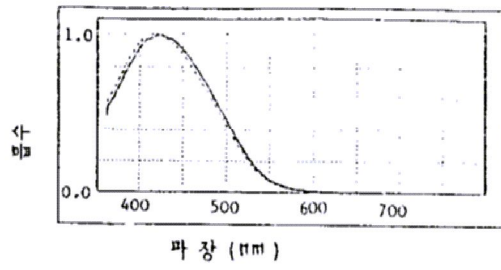
도면5a



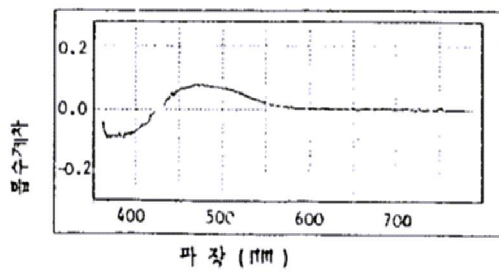
도면5b



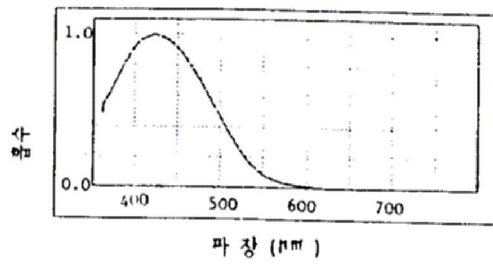
도면6a



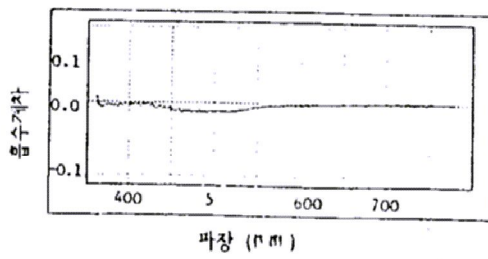
도면6b



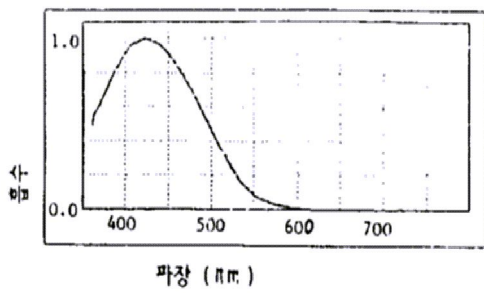
도면7a



도면7b



도면8a





도면8b

