



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월09일

(11) 등록번호 10-2430651

(24) 등록일자 2022년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 30/88 (2006.01) *C07D 207/26* (2006.01)
G01N 30/02 (2006.01) *G01N 33/28* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 30/88 (2020.05)
C07D 207/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7008467
(22) 출원일자(국제) 2017년08월24일
심사청구일자 2020년08월21일
(85) 번역문제출일자 2019년03월22일
(65) 공개번호 10-2019-0057299
(43) 공개일자 2019년05월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/048320
(87) 국제공개번호 WO 2018/039405
국제공개일자 2018년03월01일
(30) 우선권주장
62/379,005 2016년08월24일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090126541 A
KR1020130132369 A
Analytical Chemistry, 1984, Vol. 56, pp
1608-1610.

(73) 특허권자
유나이티드 컬러 매뉴팩처링, 인코퍼레이티드
미국 펜실베이니아주 18940 뉴타운 뉴타운-야들리
로드 660 스위트 205
(72) 발명자
힌튼 마이클 피.
미국 18954 펜실베이니아주 리치보로 오소독스 درا
이브 197
프레데리코 저스틴 제이.
미국 19067 펜실베이니아주 야들리 파우날 드라이브
1522
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

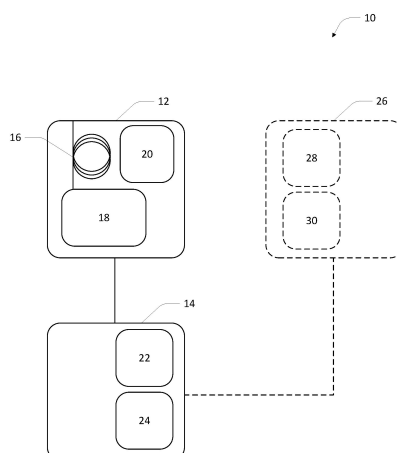
심사관 : 차명훈

(54) 발명의 명칭 마커 조성물, 및 이의 제조방법 및 사용 방법

(57) 요약

본 발명은 마킹된 탄화수소 유체를 확인하기 위한 조성물, 방법, 및 시스템을 제공한다. 이러한 조성물, 방법, 및 시스템은 피롤리디논을 포함하는 가스 크로마토그래피 마커를 사용한다. 상기 방법 및 시스템은 상기 가스 크로마토그래피 마커 및/또는 상기 피롤리디논의 존재 또는 부재를 확인할 수 있다. 상기 조성물, 방법, 및 시스템은 임의로 분광 마커를 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 33/28 (2013.01)

G01N 2030/025 (2013.01)

G01N 2030/8854 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

세탁된(laundered) 마킹된 탄화수소 유체를 확인하는 방법으로서, 세탁되지 않은 마킹된 탄화수소 유체는, 피롤리디논 그룹을 포함하는 화합물을 포함하는 가스 크로마토그래피 마커, 및 분광 마커를 함유하며, 상기 방법이,

- 세탁된 것으로 의심되는 마킹된 탄화수소 유체 샘플의 제1 분획을 가스 크로마토그래피 시스템에 도입하여, 상기 마킹된 탄화수소 유체 샘플의 가스 크로마토그래피 리포트를 생성시키는 단계;
- 상기 마킹된 탄화수소 유체 샘플의 제2 분획을 분광 분석하여, 상기 마킹된 탄화수소 유체 샘플의 분광 리포트를 생성시키는 단계;
- 상기 가스 크로마토그래피 리포트를 사용하여 상기 가스 크로마토그래피 마커의 존재 또는 부재를 확인하고, 상기 분광 리포트를 사용하여 상기 분광 마커의 존재 또는 부재를 확인하는 단계; 및
- 단계 c)의 상기 확인에 기초하여,

상기 가스 크로마토그래피 마커 및 상기 분광 마커가 존재하는 것으로 확인되면, 상기 탄화수소 유체 샘플이 마킹되고 세탁되지 않은 것으로 표시하는 단계; 및

상기 가스 크로마토그래피 마커가 존재하는 것으로 확인되고 상기 분광 마커는 부재하는 것으로 확인되면, 상기 탄화수소 유체 샘플이 마킹되고 세탁된 것으로 표시하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 피롤리디논 그룹을 포함하는 화합물이 1-알킬-2-피롤리디논 또는 1-알케닐-2-피롤리디논인, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 피롤리디논 그룹을 포함하는 화합물이 상기 1-알킬-2-피롤리디논인, 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 피롤리디논 그룹을 포함하는 화합물이, 1-메틸-2-피롤리디논, 1-에틸-2-피롤리디논, 1-사이클로헥실-2-피롤리디논, 1-옥틸-2-피롤리디논, 1-도데실-2-피롤리디논, 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 피롤리디논 그룹을 포함하는 화합물이 상기 1-알케닐-2-피롤리디논인, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 피롤리디논 그룹을 포함하는 화합물이 1-비닐-2-피롤리디논인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 분광 마커가 적색 염료 또는 황색 염료인, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 분광 마커가 Solvent Red 164 또는 Solvent Yellow 124인, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 분광 마커가 프탈레인인, 방법.

청구항 10

지리적 시장 내에서 순환되는 탄화수소 유체들의 서브세트(subset)를 마킹하고, 상기 마킹의 존재를 검출하는 방법으로서,

- a) 피롤리딘은 그룹을 포함하는 화합물을 포함하는 가스 크로마토그래피 마커를 상기 지리적 시장 내에서 순환되는 상기 탄화수소 유체들의 서브세트에 첨가하는 단계;
- b) 상기 지리적 시장 내에서 순환되는 상기 탄화수소 유체들 중 하나의 샘플을 선택하는 단계;
- c) 상기 지리적 시장 내에서 순환되는 상기 탄화수소 유체들 중 하나의 샘플의 적어도 일부를 가스 크로마토그래피 시스템에 도입하여, 상기 샘플의 가스 크로마토그래피 리포트를 생성시키는 단계; 및
- d) 상기 가스 크로마토그래피 리포트를 사용하여 상기 샘플 중의 상기 피롤리딘은 그룹을 포함하는 화합물의 존재 또는 부재를 확인하여, 상기 샘플이 상기 탄화수소 유체들의 서브세트 내부에서 기인하는 것인지 또는 상기 서브세트 외부에서 기인하는 것인지의 여부를 확인하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 피롤리딘은 그룹을 포함하는 화합물이 1-알킬-2-피롤리딘 또는 1-알케닐-2-피롤리딘인, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 피롤리딘은 그룹을 포함하는 화합물이 상기 1-알킬-2-피롤리딘인, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 피롤리딘은 그룹을 포함하는 화합물이, 1-메틸-2-피롤리딘, 1-에틸-2-피롤리딘, 1-사이클로헥실-2-피롤리딘, 1-옥틸-2-피롤리딘, 1-도데실-2-피롤리딘, 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는, 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 피롤리딘은 그룹을 포함하는 화합물이 상기 1-알케닐-2-피롤리딘인, 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 피롤리딘은 그룹을 포함하는 화합물이 1-비닐-2-피롤리딘인, 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

청구항 123

삭제

청구항 124

삭제

청구항 125

삭제

청구항 126

삭제

청구항 127

삭제

청구항 128

삭제

청구항 129

삭제

청구항 130

삭제

청구항 131

삭제

청구항 132

삭제

청구항 133

삭제

청구항 134

삭제

청구항 135

삭제

청구항 136

삭제

청구항 137

삭제

청구항 138

삭제

청구항 139

삭제

청구항 140

삭제

청구항 141

삭제

청구항 142

삭제

청구항 143

삭제

청구항 144

삭제

청구항 145

삭제

청구항 146

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 특허출원은, 2016년 8월 24일 출원된, "마커 조성물, 및 이의 제조방법 및 사용 방법"이라는 명칭의 미국 가 특허출원 제62/379,005호에 대해 우선권을 주장하며, 이의 전문은 인용에 의해 본원에 포함된다.

[0003] 연방 지원 연구에 대한 진술

[0004] 해당 사항 없음.

배경 기술

[0005] 본 발명의 분야는 유체용 마커 조성물이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 다층 마커 조성물에 관한 것이다.

[0006] 마커는 차후의 검출(subsequent detection)을 위해 제품, 통상적으로 석유 제품, 및 알콜 및 다수의 다른 적합한 유체에 태깅(tag)하는데 사용될 수 있는 물질이다. 마커는 일반적으로 식별할 유체에 용해되고, 차후에, 태깅된 유체에 대해 물리적 또는 화학적 시험을 실시하여 검출된다. 예를 들어, 특정 등급의 연료에 대해 적절한 세금이 납부되었는지 확인하기 위해 정부 당국에서 종종 마커를 사용한다. 석유 회사는 이들의 제품을 회식하거나 변경한 사람들을 확인하는 것을 돕도록 제품을 마킹(mark)한다. 이들 회사는 종종 이들의 상표화된 석유 제품이 예를 들어 휘발성 및 옥탄가에 대한 특정 규격을 충족시킴을 보장하기 위해, 그리고 세제 및 기타 성분을 함유하는 효과적인 첨가제 패키지를 포함하는 석유 제품을 제공하기 위해 많은 비용을 지출한다. 소비자는 구입한 제품이 원하는 품질인지를 확인하기 위해 제품 이름 및 품질 지정에 의존한다.

[0007] 부도덕한 사람들은 소비자가 고품질의 브랜드화되거나 지정된 제품에 대해 지불하고자 하는 가격으로 하급의 제품을 판매함으로써 이익을 증가시킬 수 있다. 간단하게는 브랜드화된 제품을 하급의 제품으로 회식하여 더 높은 이윤을 남길 수도 있다. 예를 들어 하나의 제품을 또 다른 제품으로 대체하거나 브랜드화된 제품을 하급의 제품과 블렌딩하는 소매업자/딜러는, 블렌딩된 제품이 브랜드화된 제품의 각 성분들의 존재를 정성적으로 표시할 것이기 때문에 가솔린의 경우에는 어렵다. 브랜드화된 제품의 핵심 성분들은 일반적으로, 하급의 제품에 대해 회식을 검출하기 위한 정량 분석이 매우 어렵고, 시간 소모적이고, 비용이 많이 들게 할 정도로 낮은 수준으로 존재한다.

[0008] 연료, 윤활유, 그리스 등을 포함하지만 이들로 제한되지 않는 석유 제품을 위한 마커 시스템들이 제안되어 왔지만 이들의 효과를 방해하는 여러 가지 단점들이 존재해 왔다. 현재 구입 가능한 다수의 마커는, 가스 크로마토그래피(GC)에 의한 분석으로 제한되지는 않는 분석에 의해 검출되는 포렌식(forensic) 마커, 및 마커의 전개(development) 또는 추출로 제한되지는 않는 방법에 의해 검출되는 간단한 현장 시험 마커, 둘 다로서 사용할 수 없다. 많은 공지된 마커는 상기 마커가 첨가된 유체로부터 손쉽게 제거되어 마커 시스템의 무결성(integrity)을 파괴한다. 현재 구입 가능한 많은 마커들은, 마커 제품을 검출하기 위해, 상기 연료로부터 세탁될(laundered) 수 없는 성분들과 쉽게 조합될 수 없다. 그리고 이러한 마커들의 현재의 실험실 분석 방법은 매우 값비싸다.

[0009] 상기의 관점에서, 마커로서 유용하고 현장에서뿐만 아니라 실험실에서도 검출될 수 있는 조성물을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 현장 시험 기술을 기존의 크로마토그래피 기술과 조합하여, 현장 시험 결과뿐만 아니라 일반적인 실험실 기술, 예를 들어 GC에 의한 분석을 사용하여 마커 존재 여부에 대한 실험실 확인도 제공하는 것이 바람직할 것이다. 또한, 마커는 상기 사항을 성취할 수 있어야 하며, 부도덕한 사람에 의한 바람직하지 않은 추출 또는 제거(세탁)에 견딜 수 있어야 한다. 또한, 석유 제품, 알콜 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는 폭넓은 다양한 유체에 사용될 수 있는 마커 조성물을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 석유 제품은 연료, 윤활유, 그리스 등을 포함할 수 있지만, 이로 제한되지는 않는다. 작업자의 고급 훈련을 필요로 하지 않는 경제적인 검출 방법을 제공하는 것도 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0010] 일 양태에서, 본 발명은 세탁된 마킹된 탄화수소 유체의 확인 방법을 제공하며, 세탁되지 않은 마킹된 탄화수소 유체는, 가스 크로마토그래피 마커, 및 분광 마커를 함유한다. 가스 크로마토그래피 마커는 피롤리디논을 포함한다. 상기 방법은, a) 세탁된 것으로 의심되는 탄화수소 유체 샘플의 제1 분획을 가스 크로마토그래피 시스템에 도입하여, 상기 탄화수소 유체 샘플의 가스 크로마토그래피 리포트를 생성시키는 단계; b) 상기 탄화수소 유체 샘플의 제2 분획을 분광 분석하여, 상기 탄화수소 유체 샘플의 분광 리포트를 생성시키는 단계; c) 상기 가스 크로마토그래피 리포트를 사용하여 상기 가스 크로마토그래피 마커의 존재 또는 부재를 확인하고, 상기 분광 리포트를 사용하여 상기 분광 마커의 존재 또는 부재를 확인하는 단계; 및 d) 단계 c)의 확인에 기초하여, 상기 가스 크로마토그래피 마커 및 상기 분광 마커가 존재하는 것으로 확인되면, 상기 탄화수소 유체 샘플이 마킹되고 세탁되지 않은 것으로 표시하는 단계; 상기 가스 크로마토그래피 마커가 존재하는 것으로 확인되고 상기 분광 마커는 부재하는 것으로 확인되면, 상기 탄화수소 유체 샘플이 마킹되고 세탁된 것으로 표시하는 단계; 및 상기 가스 크로마토그래피 마커 및 상기 분광 마커가 부재하는 것으로 확인되면, 상기 탄화수소 유체가 마킹되

지 않은 것으로 표시하는 단계를 포함한다.

- [0011] 또 다른 측면에서, 본 발명은 시장 내에서 순환되는 탄화수소 유체들의 서브세트(subset)를 마킹하고, 상기 마킹의 존재를 검출하는 방법을 제공한다. 상기 방법은, a) 피롤리디논을 포함하는 가스 크로마토그래피 마커를 상기 시장 내에서 순환되는 상기 탄화수소 유체들의 서브세트에 첨가하는 단계; b) 상기 시장 내에서 순환되는 상기 탄화수소 유체들 중 하나의 샘플을 선택하는 단계; c) 상기 시장 내에서 순환되는 상기 탄화수소 유체들 중 하나의 샘플의 적어도 일부를 가스 크로마토그래피 시스템에 도입하여, 상기 샘플의 가스 크로마토그래피 리포트를 생성시키는 단계; 및 d) 상기 가스 크로마토그래피 리포트를 사용하여 상기 샘플 중의 상기 피롤리디논의 존재 또는 부재를 확인하여, 상기 샘플이 상기 탄화수소 유체들의 서브세트 내부에서 기인하는 것인지 또는 상기 서브세트 외부에서 기인하는 것인지를 여부를 확인하는 단계를 포함한다.
- [0012] 또 다른 측면에서, 본 발명은 피롤리디논을 포함하는 가스 크로마토그래피 마커를 함유하는 탄화수소 유체를 확인하는 방법을 제공한다. 상기 방법은, a) 탄화수소 유체의 샘플을 가스 크로마토그래피 시스템에 도입하여, 상기 샘플의 가스 크로마토그래피 리포트를 생성시키는 단계; 및 b) 상기 가스 크로마토그래피 리포트를 사용하여 탄화수소 유체 중의 피롤리디논의 존재를 확인하는 단계를 포함한다.
- [0013] 또 다른 측면에서, 본 발명은 마커 조성물을 제공한다. 상기 마커 조성물은, 피롤리디논을 포함하는 가스 크로마토그래피 마커; 및 용매를 포함한다. 상기 피롤리디논은 1-알킬-2-피롤리디논 또는 1-알케닐-2-피롤리디논을 포함하며, 상기 1-알킬-2-피롤리디논은 탄소수 3 내지 7, 9 내지 11, 또는 13 내지 24의 비사이클릭(non-cyclic) 알킬 그룹, 또는 탄소수 4 내지 24의 사이클로알킬 그룹을 포함하고, 상기 1-알케닐-2-피롤리디논은 탄소수 2 내지 24의 알케닐 그룹을 포함한다.
- [0014] 추가의 양태에서, 본 발명은 마커 조성물을 제공한다. 상기 마커 조성물은, 피롤리디논을 포함하는 가스 크로마토그래피 마커; 및 분광 마커를 포함한다. 상기 피롤리디논은 1-알킬-2-피롤리디논 또는 1-알케닐-2-피롤리디논이며, 상기 1-알킬-2-피롤리디논은, 탄소수 3 내지 7, 9 내지 11, 또는 13 내지 24의 비사이클릭 알킬, 또는 탄소수 4 내지 24의 사이클로알킬 그룹을 포함하고, 상기 1-알케닐-2-피롤리디논은 탄소수 2 내지 24의 알케닐 그룹을 포함한다.
- [0015] 추가의 양태에서, 본 발명은 마킹된 탄화수소 유체를 제공한다. 상기 마킹된 탄화수소 유체는 탄화수소 유체 및 본원에 개시된 마커 조성물을 포함한다. 상기 마커 조성물은, 상기 마커 탄화수소 유체 중의 상기 피롤리디논의 농도를 0.1 내지 500ppm으로 제공하기에 충분한 양으로, 상기 마커 탄화수소 유체 중의 상기 분광 마커의 농도를 0.1 내지 500ppm으로 제공하기에 충분한 양으로, 또는 이들의 조합으로 존재한다.
- [0016] 또 다른 양태에서, 본 발명은 키트를 제공한다. 상기 키트는 본 발명에 개시된 마커 조성물 및 상기 마커 조성물의 상기 피롤리디논에 대한 참조 가스 크로마토그래피 리포트를 포함한다.
- [0017] 또 다른 측면에서, 본 발명은 피롤리디논을 포함하는 가스 크로마토그래피 마커로 마킹된 탄화수소 유체를 확인하기 위한 시스템을 제공한다. 상기 시스템은 질소 인 검출기를 갖는 가스 크로마토그래피(GC-NPD) 시스템; 및 컴퓨터를 포함한다. 상기 컴퓨터는 프로세서 및 메모리를 갖는다. 상기 메모리는 상기 피롤리디논에 대한 참조 가스 크로마토그래피 리포트를 저장하고 있고, 또한, 상기 메모리는, 상기 프로세서에 의한 실행시, 상기 프로세서가 상기 GC-NPD 시스템으로부터 가스 크로마토그래피 리포트를 수신하여, 상기 참조 가스 크로마토그래피 리포트와의 비교에 기초해서, 상기 가스 크로마토그래피 마커의 존재 또는 부재를 확인하게 하는 명령을 저장하고 있다.
- [0018] 본 발명의 상기 및 다른 양태들 및 이점들은 다음의 설명으로부터 명백해질 것이다. 이러한 설명에서, 본 발명의 일부를 형성하고 본 발명의 바람직한 양태를 예시의 방식으로 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 그러나, 이러한 양태는 반드시 본 발명의 전체 범위를 나타내는 것은 아니며, 따라서 본 발명의 범위를 해석하기 위한 언급이 청구범위 및 본 명세서에 대하여 이루어진다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 본 발명의 이해를 돕기 위해, 지금부터 첨부된 도면을 참조할 것이며, 동일한 참조 부호는 동일한 요소를 나타낸다. 도면은 단지 예시적인 것이며, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

도 1은 본 발명의 다양한 양태에 따른 시스템이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명의 재료 및 방법이 개시되기 전에, 본 명세서는 개시되는 특정 방법, 프로토콜, 재료 및 시약이 다양할 수 있기 때문에 이들로 제한되지 않는 것으로 이해된다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 특정 양태를 설명하기 위한 것일 뿐이며, 첨부된 청구범위에 의해서만 제한될 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아님을 이해해야 한다.
- [0021] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용되는 단수 형태 "a", "an" 및 "the"는 문맥에 달리 명시되지 않는 한 복수의 언급을 포함한다. 또한, 용어 "a" (또는 "an"), "하나 이상의" 및 "적어도 하나의"은 본원 명세서에서 상호교환적으로 사용될 수 있다. 용어 "포함하는(comprising)" 및 "포함하는(including)" 및 "갖는"은 상호교환적으로 사용될 수 있음에 유의해야 한다.
- [0022] 본 발명의 개념을 벗어나지 않고, 이미 개시된 것 이외의 다수의 추가의 개질이 가능한 것이 당업자에게 명백할 것이다. 본 명세서를 해석함에 있어서, 모든 용어는 문맥에 따라 가능한 한 가장 넓은 방식으로 해석되어야 한다. 용어 "포함하는", "포함하는" 또는 "갖는"의 변형은, 요소, 성분 또는 단계를 비배타적인 방식으로 참조하는 것으로 해석되어야 하므로, 인용된 요소, 성분 또는 단계가 명시적으로 언급되지 않은 다른 요소, 성분 또는 방법과 조합될 수 있다. 특정 요소를 "포함하는", "포함하는" 또는 "갖는" 것으로 나타낸 양태는 문맥이 달리 명시하지 않는 한, 이들 요소로 "필수적으로 구성되는" 그리고 "구성되는" 것으로도 고려된다. 문맥이 달리 명백하게 나타내지 않는 한, 시스템과 관련하여 설명되는 본 발명의 양태들은 상기 방법들에 적용가능하며, 그 반대도 가능한 것을 이해해야 한다.
- [0023] 본원에 개시된 수치 범위는 이의 말단 값들을 포함한다. 예를 들어, 1 내지 10의 수치 범위는 값 1 및 10을 포함한다. 주어진 값에 대해 일련의 수치 범위가 개시되면, 본 명세서는 이들 범위의 상한 및 하한의 모든 조합을 포함하는 범위를 명시적으로 고려한다. 예를 들어, 1 내지 10 또는 2 내지 9의 수치 범위는 1 내지 9 및 2 내지 10의 수치 범위를 포함한다.
- [0024] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어 및 약어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본원에 기재된 것들과 유사하거나 동등한 모든 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 바람직한 방법 및 재료가 여기에 설명된다. 미국 특허 제5,498,808호, 제5,676,708호, 제5,672,182호, 제5,858,930호, 제6,002,056호, 제6,482,651호, 제7,157,563호, 제7,163,827호 및 제7,825,159호를 포함하지만 이들로 제한되지 않는 본 명세서에 구체적으로 언급되는 모든 간행물 및 특허는, 본 발명과 관련하여 사용될 수 있는 간행물에 보고된 화학물질(chemicals), 도구, 통계 분석 및 방법론의 기술 및 개시를 포함하여 모든 목적을 위해 인용에 의해 포함된다. 본 명세서에 인용된 모든 참고문헌은 당해 기술 분야의 기술 수준의 지표로서 인용되는 것이다. 본 발명이 선행 발명에 의해 이의 개시보다 선행하는 자격이 없다는 것을 인정하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0025] 본원에서 사용되는 "알킬 그룹"은 1개의 수소가 부족한 알칸을 나타내며, 직쇄, 분지형 및 사이클릭 알킬 그룹을 포함한다. 명확하게 하기 위해, 본원에서 사용되는 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹은 문맥상 달리 명확하게 지시하지 않는 한 이소프로필 그룹을 포함하고, 다른 알킬 그룹에 대해서도 동일하다. 유사하게는, 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹은 문맥상 달리 명확하게 지시하지 않는 한, 사이클로헥실 그룹을 포함한다. 알킬 그룹의 탄소 원자 수를 정의할 때 모든 분지가 고려된다. 따라서, 이소프로필 그룹은 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹이다.
- [0026] 본원에서 사용되는 "알케닐 그룹"은 1개의 수소가 부족한 알켄을 나타내며, 직쇄, 분지형 및 사이클릭 알케닐 그룹을 포함한다.
- [0027] 본원에 사용되는 "포함하는"은 포괄적인 용어이며, 언급되는 성분 또는 방법 단계 및 다른 인용되지 않은 성분 또는 방법 단계를 포함한다.
- [0028] 본원에서 사용되는 "필수적으로 구성되는"은 본 특허출원의 출원일 현재 미국 특허청에 대한 특허출원 절차에서 사용되는 정의를 갖는다. 특정 성분 또는 방법 단계로 필수적으로 구성되는 것으로 개시되는 설명 또는 청구범위는, 언급되는 성분 또는 방법 단계 및 개시되거나 청구되는 발명의 기본적인 신규한 특징(들)에 실질적으로 영향을 미치지 않는 범위로 제한되어야 한다.
- [0029] 본원에서 사용되는 "구성되는"은 배타적인 용어이며, 언급되지 않은 다른 성분 또는 방법 단계를 제외하고 언급되는 성분 또는 방법 단계만을 포함한다.
- [0030] 본원에서 사용되는 "사이클로알킬 그룹"은 1개의 수소가 부족한 사이클로알칸을 나타내며, 치환되지 않은 사이

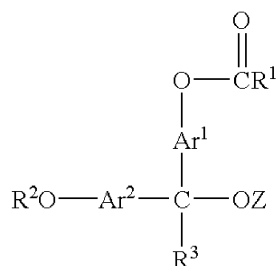
클로알킬 그룹 및 하나 이상의 알킬 그룹 치환을 갖는 사이클로알킬 그룹을 포함한다. 다수의 환이 1개의 사이클로알킬 그룹에 존재할 수 있으며, 융합된 환을 포함한다.

- [0031] 본원에서 사용되는 "가스 크로마토그래피 마커"는, 질소 인 검출기를 갖는 가스 크로마토그래피, 가스 크로마토그래피-질량 분석, 및 당업자에게 공지된 기타 유사한 가스 크로마토그래피 방법을 포함하지만 이로 제한되지 않는 가스 크로마토그래피 수단에 의해 검출할 수 있는 화학적 개체를 나타낸다.
- [0032] 본원에서 사용되는 "질소 인 검출기를 갖는 가스 크로마토그래피 마커"는 질소 인 검출기를 갖는 가스 크로마토그래피에 의해 검출할 수 있는 화학적 개체를 나타낸다.
- [0033] 본원에서 사용되는 "비사이클릭 알킬 그룹"은 사이클릭 환을 포함하지 않는 알킬 그룹을 나타낸다.
- [0034] 본원에서 사용되는 "비피롤리디논"은 피롤리디논 그룹(종종 피롤리디논 그룹으로도 나타냄)을 배제하는 화합물을 나타낸다.
- [0035] 본원에서 사용되는 "프탈레인"은 프탈산 무수물과 페놀의 반응에 의해 형성되는 화합물을 나타낸다.
- [0036] 본원에서 사용되는 "피롤리디논"은 피롤리디논 그룹(종종 피롤리디논 그룹으로도 나타냄)을 포함하는 화합물을 나타낸다.
- [0037] 본원에서 사용되는 "비수성" 조성물은 물이 1wt% 이하의 양으로 존재하는 조성물을 나타낸다.
- [0038] 본원에서 사용되는 용어 "적색 염료"는 500 내지 580nm의 최대 가시광 전자기 방사선 흡수를 갖는 염료를 나타낸다.
- [0039] 본원에서 사용되는 "분광 마커"는, 형광 분광법, 흡광 분광법, 라만 분광법, 근적외선 분광법, 및 분광학 분야의 당업자에게 공지된 다른 분광학 방법을 포함하지만 이들로 제한되지 않는 분광 수단에 의해 검출될 수 있는 화학적 개체를 나타낸다. 분광 마커가 분광 수단에 의해 검출될 수 있는 화학적 개체를 나타내지만, 본 발명은 이러한 수단에 의해 실제로 분광 마커를 검출하는 것으로 제한되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 예를 들어, 분광 마커는 분석 화학 분야의 당업자에게 이해되는 방식으로 크로마토그래피 수단에 의해 검출될 수 있다.
- [0040] 본원에서 사용되는 용어 "황색 염료"는 400 내지 475nm의 최대 가시광 전자기 방사선 흡수를 갖는 염료를 나타낸다.
- [0041] 약어:
- [0042] AFID - 알칼리 불꽃 이온화 검출기
- [0043] ECD - 전자 포획 검출기
- [0044] FID - 불꽃 이온화 검출기
- [0045] GC - 가스 크로마토그래피
- [0046] GC-MS - 가스 크로마토그래피-질량 분석
- [0047] GC-NPD - 질소 인 검출기를 갖는 가스 크로마토그래피
- [0048] GLP - 겔 액체 투과
- [0049] HECD - 홀(Hall) 전해질 전도도 검출기
- [0050] LC - 액체 크로마토그래피
- [0051] LC-MS - 액체 크로마토그래피-질량 분석
- [0052] MS - 질량 분석
- [0053] NIR - 근적외선
- [0054] PID - 광이온화 검출기
- [0055] UV-Vis - 자외선-가시광선
- [0056] 본 발명은, 석유 제품, 윤활제 또는 임의의 다른 탄화수소 유체를 포함하지만 이들로 제한되지 않는 유기 용매로부터의, 분광 마커의 세탁성 또는 제거 문제를 실질적으로 해결하는 다층 마커 조성물에 관한 것으로, 상기

문제의 해결은, 마킹된 유체로부터 상기 조성물을 실질적으로 제거 또는 세탁하는 능력을 용이하게 또는 경제적인 방식으로 감소시키는 다층 마커 조성물을 도입함으로써 이루어진다. 본원에 개시된 신규하고 자명하지 않은(nonobvious) 다층 마커 조성물은, 마킹된 유체 중의 상기 조성물의 존재를 측정하기 위한 단순한 현장 시험을 실시할 뿐만 아니라, 마킹된 유체 중의 상기 조성물을 검출하기 위한 보다 정교한 실험실 분석을 가능하게 하는 능력을 겸비한다.

- [0057] 본 발명은 탄화수소 유체를 제조하기 위한 마커 조성물을 제공한다. 상기 마커 조성물은 당업자들에 의해 이해되는 바와 같이 조합될 수 있는 다양한 형태를 취할 수 있다.
- [0058] 일부 경우에서, 마커 조성물은 가스 크로마토그래피(GC) 마커를 포함할 수 있다. 일부 경우에서, 마커 조성물은 상기 GC 마커로 필수적으로 구성될 수 있다. 일부 경우에서, 마커 조성물은 상기 GC 마커로 구성될 수 있다.
- [0059] 일부 경우에서, 마커 조성물은 GC 마커 및 용매를 포함할 수 있다. 일부 경우에서, 마커 조성물은 상기 GC 마커 및 상기 용매로 필수적으로 구성될 수 있다. 일부 경우에서, 마커 조성물은 상기 GC 마커 및 상기 용매로 구성될 수 있다. 이러한 조성물 각각에서, 상기 GC 마커는 1 내지 99wt%, 25 내지 75wt%, 또는 40 내지 60wt%의 양으로 존재할 수 있다. 이러한 조성물 각각에서, 상기 용매는 1 내지 99wt%, 25 내지 75wt%, 또는 40 내지 60wt%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0060] 일부 경우에서, 마커 조성물은 GC 마커 및 분광 마커를 포함할 수 있다. 일부 경우에서, 마커 조성물은 상기 GC 마커 및 상기 분광 마커로 필수적으로 구성될 수 있다. 일부 경우에서, 마커 조성물은 상기 GC 마커 및 상기 분광 마커로 구성될 수 있다. 이러한 조성물 각각에서, 상기 GC 마커는 1 내지 99wt%, 25 내지 75wt%, 또는 40 내지 60wt%의 양으로 존재할 수 있다. 이러한 조성물 각각에서, 상기 분광 마커는 1 내지 99wt%, 25 내지 75wt%, 또는 40 내지 60wt%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0061] 일부 경우에서, 마커 조성물은 GC 마커, 분광 마커, 및 용매를 포함할 수 있다. 일부 경우에서, 마커 조성물은 상기 GC 마커, 상기 분광 마커, 및 상기 용매로 필수적으로 구성될 수 있다. 일부 경우에서, 마커 조성물은 상기 GC 마커, 상기 분광 마커, 및 상기 용매로 구성될 수 있다. 이러한 조성물 각각에서, 상기 GC 마커는 10 내지 85wt%, 20 내지 70wt%, 또는 25 내지 60wt%의 양으로 존재할 수 있다. 이러한 조성물 각각에서, 상기 분광 마커는 5 내지 80wt%, 10 내지 50wt%, 또는 15 내지 25wt%의 양으로 존재할 수 있다. 이러한 조성물 각각에서, 상기 용매는 10 내지 85wt%, 20 내지 70wt%, 또는 25 내지 60wt%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0062] 임의의 상기 언급된 마커 조성물은 비수성일 수 있다.
- [0063] 임의의 상기 언급된 마커 조성물들 중의 어느 것에서, GC 마커는 질소 인 검출기를 갖는 가스 크로마토그래피(GC-NPD) 마커일 수 있다.
- [0064] 임의의 상기 언급된 마커 조성물 중의 가스 크로마토그래피 마커는 피롤리디논을 포함할 수 있다. 임의의 상기 언급된 마커 조성물 중의 가스 크로마토그래피 마커는 피롤리디논으로 필수적으로 구성될 수 있다. 임의의 상기 언급된 마커 조성물 중의 가스 크로마토그래피 마커는 피롤리디논으로 구성될 수 있다.
- [0065] 일부 경우에서, 상기 피롤리디논은 탄화수소 유체 중에서 0.01 내지 500ppm 수준으로 가용성인 임의의 피롤리디논일 수 있다.
- [0066] 특정 분야에서, 하기 알킬 그룹이 임의의 길이인 1-알킬-2-피롤리디논이, GC-NPD 마커를 포함하는 가스 크로마토그래피 마커로서 유용할 수 있다.
- [0067] 특정 분야에서, 보다 높은 분자량을 갖고/갖거나 보다 큰 알킬 치환을 갖는 피롤리디논을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 분야에서, 상기 피롤리디논은 1-알킬-2-피롤리디논일 수 있으며, 상기 알킬 그룹은 탄소수 3 이상의 알킬 그룹이며, 탄소수 3 내지 40의 알킬 그룹, 탄소수 4 내지 30의 알킬 그룹, 탄소수 5 내지 20의 알킬 그룹, 탄소수 6 내지 18의 알킬 그룹, 탄소수 8 내지 16의 알킬 그룹, 또는 탄소수 6 내지 12의 알킬 그룹을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다.
- [0068] 특정 분야에서, 상기 피롤리디논이, 하기 알킬 그룹이 탄소수 3, 4, 5, 6, 또는 7의 알킬 그룹인 1-알킬-2-피롤리디논인 것이 유리할 수 있다.
- [0069] 특정 분야에서, 상기 피롤리디논이, 하기 알킬 그룹이 탄소수 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 또는 24인 알킬 그룹인 1-알킬-2-피롤리디논인 것이 유리할 수 있다.

- [0070] 특정 분야에서, 하기 사이클로알킬 그룹이 임의의 길이인 1-사이클로알킬-2-피롤리디논이, GC-NPD 마커를 포함하는 가스 크로마토그래피 마커로서 유용할 수 있다.
- [0071] 특정 분야에서, 하기 알케닐 그룹이 임의의 길이인 1-알케닐-2-피롤리디논이, GC-NPD 마커를 포함하는 GC 마커로서 유용할 수 있다.
- [0072] 특정 분야에서, 1-메틸-2-피롤리디논, 1-에틸-2-피롤리디논, 1-사이클로헥실-2-피롤리디논, 1-옥틸-2-피롤리디논, 1-도데실-2-피롤리디논, 1-옥타데실-2-피롤리디논, 및 1-비닐-2-피롤리디논으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 피롤리디논을 사용하는 것이 유리할 수 있다.
- [0073] 특정 분야에서, 1-사이클로헥실-2-피롤리디논, 1-옥타데실-2-피롤리디논, 및 1-비닐-2-피롤리디논으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 피롤리디논을 사용하는 것이 유리할 수 있다.
- [0074] 일부 경우에서, 상기 가스 크로마토그래피 마커 또는 상기 GC-NPD 마커가 비피롤리디논 화합물, 예를 들어 피롤린, 피페리돈, 피피리진, 피라진, 피리다존, 이미다졸리돈, 옥사졸, 옥사졸린, 및 옥사졸리딘일 수 있다.
- [0075] 상기 언급된 조성물들 중의 어느 것에서 분광 마커는, 마킹되는 탄화수소 유체와 관련된 고유한 분광 신호와는 구별되는 재현가능한 분광 신호를 갖는 것으로 알려진 임의의 분광 마커를 포함한다. 예를 들어, 상기 분광 마커는 마킹되는 탄화수소 유체와 구별되는 흡수 스펙트럼을 갖는 염료일 수 있다. 또 다른 예로서, 상기 분광 마커는 마킹되는 탄화수소 유체와 구별되는 형광 스펙트럼을 갖는 형광 염료일 수 있다.
- [0076] 일부 경우에서, 상기 분광 마커는 탄화수소 유체 중에서 0.01 내지 500ppm 수준으로 가용성인 임의의 분광 마커일 수 있다.
- [0077] 특정 분야에서, 상기 분광 마커는 적색 염료 또는 황색 염료일 수 있다. 상기 분광 마커는 Solvent Red 164 또는 Solvent Yellow 124일 수 있다.
- [0078] 특정 분야에서, 상기 분광 마커는 하기 화학식의 화합물이다:



- [0079]
- [0080] 상기 화학식에서,
- [0081] Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로, 치환되거나 치환되지 않은 페닐렌 그룹 또는 치환되거나 치환되지 않은 나프틸렌 그룹을 나타내고;
- [0082] R^1 은 탄소수 1 내지 22의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹을 나타내고;
- [0083] R^2 는 수소 원자 또는 화학식 $\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ 의 그룹(여기서, R^4 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 22의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹이다)을 나타내고;
- [0084] R^3 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹, 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄 알콕시 그룹, 하이드록실 그룹, 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹 또는 치환되거나 치환되지 않은 나프틸 그룹을 나타내고;
- [0085] Z는 수소 원자를 나타내거나, Ar^2 또는 R^3 과 조합되어 락톤 환을 형성하는 원자들의 그룹을 나타낸다.
- [0086] 특정 분야에서, 상기 분광 마커는 프탈레인일 수 있다. 상기 분광 마커는 프탈레인 디부티레이트일 수 있다. 상기 분광 마커는 프탈레인 에스테르일 수 있다. 상기 분광 마커는, 플루오로세인 디부티레이트, 크레졸프탈레인, o-크레졸프탈레인 디부티레이트, 및 티몰프탈레인으로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 상기 분광 마커는, 크레졸프탈레인 디부티레이트 에스테르, 크레졸프탈레인 모노부티레이트 에스테르, 크레졸프탈레인

다이소프로필레이트 에스테르, 크레졸프탈레인 디-n-프로필레이트 에스테르, 크레졸프탈레인 디헥사노에이트 에스테르, 크레졸프탈레인 디펜타노에이트 에스테르, 및 크레졸프탈레인 디라우레이트 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 상기 분광 마커는, 나프톨프탈레인 디부티레이트 에스테르, 티몰프탈레인 디부티레이트 에스테르, 및 티몰프탈레인 디프로파노에이트 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 상기 분광 마커는, sec-부틸페놀프탈레인 디부티레이트 에스테르 및 di-sec-부틸페놀프탈레인 디부티레이트 에스테르로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0087] 일부 경우에서, 상기 용매는 극성 용매일 수 있다. 일부 경우에서, 상기 용매는 비양상자성 용매일 수 있다. 일부 경우에서, 상기 용매는, 석유 나프타(비점 100 내지 250°F); 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등을 포함하는 알콜; 에틸렌 글리콜 페닐에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디페닐 에테르 등을 포함하는 글리콜 에테르; 디메틸 포름아미드; 디메틸 설펝사이드; 자일렌; 톨루엔; 아세톤; 에틸 아세테이트; 가솔린, 케로센, 디젤 연료, 제트 연료 등을 포함하는 석유 제품; 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

[0088] 본 발명은 마킹된 탄화수소 유체도 제공한다. 일부 경우에서, 상기 마킹된 탄화수소 유체는, 본원의 다른 부분에서 개시되는 탄화수소 유체 및 하나 이상의 마커 조성물을 포함한다. 일부 경우에서, 상기 마킹된 탄화수소 유체는, 본원의 다른 부분에서 개시되는 탄화수소 유체 및 하나 이상의 마커 조성물로 필수적으로 구성된다. 일부 경우에서, 상기 마킹된 탄화수소 유체는 본원의 다른 부분에서 개시되는 탄화수소 유체 및 하나 이상의 마커 조성물로 구성된다.

[0089] 각각의 상기 마킹된 탄화수소 유체에서, 상기 마커 조성물은, 상기 마킹된 탄화수소 유체 중의 피롤리디논의 농도를, 0.5 내지 100ppm, 1 내지 50ppm, 또는 5 내지 25ppm을 포함하지만 이들로 제한되지 않는, 0.1 내지 500ppm으로 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 분광 마커가 존재하는 일부 경우에서, 상기 마커 조성물은, 상기 마킹된 탄화수소 유체 중의 분광 마커의 농도를, 0.5 내지 100ppm, 1 내지 50ppm, 또는 5 내지 25ppm을 포함하지만 이들로 제한되지 않는, 0.1 내지 500ppm으로 제공하기에 충분한 양으로 존재할 수 있다.

[0090] 본 발명은 키트도 제공한다. 상기 키트는 본원에 개시되는 임의의 상기 마커 조성물 및 상기 마커 조성물의 상기 GC 성질 및/또는 상기 분광 성질에 관한 정보를 포함할 수 있다. 상기 정보는 상기 피롤리디논에 대한 참조 GC 리포트를 포함할 수 있다. 분광 마커가 존재하는 경우, 상기 정보는 상기 분광 마커에 대한 참조 분광 리포트를 포함할 수 있다.

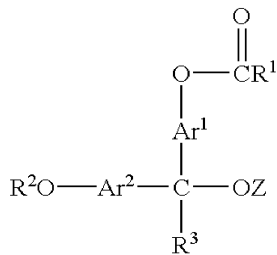
[0091] 마커는 변조된 제품을 검출하는 수단을 제공함으로써, 석유 제품, 예를 들어 액상 탄화수소, 가솔린, 디젤 연료, 용매, 윤활제, 브레이크 유체, 유압 유체, 가스홀, 케로센, 제트 연료, 난방유, 병커 연료, 및 기타 유체에서 제품 및 브랜드의 무결성을 보장하는 수단으로서 사용된다. 일반적인 변조 시나리오(scenario)는, 프리미엄 제품의 낮은 품질의 제품으로의 대체 또는 프리미엄 제품과 낮은 등급과의 조합을 포함한다. 다른 시나리오는 보조금을 지급받는 연료 또는 낮은 과세 연료의 오용을 포함한다.

[0092] 프탈레인은, 연료 및 윤활제에 대한 마커로서 기능하는 것으로 개시된다. 이러한 마커는 0.5 내지 50ppm 수준으로 첨가되어 만족스러운 정량적 시험을 가능하게 한다. 프탈레인을 함유하는 제품은 제한된 용해도로 인해 농축된 용액으로서 제조하기가 어려우며, 이들은 석유 제품에 용해되기 어렵다. 이러한 문제는 강력한 공용매를 사용하여 해결된다. 단지 예시의 방식으로, n-옥틸피롤리디논(NOP)으로도 알려진 1-옥틸피롤리디논과 같은 극성-비양상자성 용매가 이에 매우 적합하며, 그 이유는 프탈레인이 NOP에 매우 가용성이고, 다시 NOP는 석유 제품에 가용성이기 때문이다. 최종 사용자에게 마케팅되는 상업적인 제품은 상기 실제 프탈레인, NOP와 용매의 혼합물로서 제형화된다. 피롤리디논은, 프탈레인에 대한 개선된 용해성을 제공하여 두 성분들의 안정한 제형을 생성할 뿐만 아니라, 프탈레인의 상기 연료 또는 기타 유체 내에서의 개선된 분산성도 제공한다.

[0093] 따라서, 예를 들어 이러한 프탈레인 조성물은 NOP, 프탈레인과 용매의 혼합물로서 제조된다. 상기 본 발명의 양태에 따라 생성되는 조성물은, 상기 개별 분광 마커에 비해 놀랍고 예상치 못한 결과를 나타낸다는 것을 발견했다. 본원에 개시되는 신규하고 자명하지 않은 조성물은, 세탁이 어려울 뿐만 아니라, 현장 및 실험실에서 시험되어 상기 연료/유체가 변조되었는지를 측정할 수 있는 조성물을 생성시킨다.

[0094] 프탈레인계 분광 마커의 사용 이외에, 다수의 다른 유형의 마커가 개시되는 조성물의 양태에서 사용될 수 있다. 프탈레인계(다른 화학계 마커를 포함함)는, 플루오로세인 디부티레이트, 크레졸프탈레인, o-크레졸 프탈레인 디부티레이트, 티몰프탈레인, 및 임의의 다른 적합한 마커를 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. 분광 마커는, 나프톨프탈레인 디부티레이트 에스테르, 티몰프탈레인 디부티레이트 에스테르, 티몰프탈레인 디프로파노에

이트 에스테르, 크레졸프탈레인 디부티레이트 에스테르, 크레졸프탈레인 모노부티레이트 에스테르, 크레졸프탈레인 디이소프로필레이트 에스테르, 크레졸프탈레인 디-n-프로필레이트 에스테르, 크레졸프탈레인 디헥사노에이트 에스테르, 크레졸프탈레인 디펜타노에이트 에스테르, 크레졸프탈레인 디라우레이트 에스테르, sec-부틸페놀프탈레인 디부티레이트 에스테르 및 디-sec-부틸페놀프탈레인 디부티레이트 에스테르를 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. 예를 들어, 상기 분광 마커는 다음 화학식에 따른 화합물로 구성될 수 있다:



[0095]

[0096]

상기 화학식에서,

[0097]

Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로, 치환되거나 치환되지 않은 페닐렌 그룹 또는 치환되거나 치환되지 않은 나프틸렌 그룹을 나타내고;

[0098]

R^1 은 탄소수 1 내지 22의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹을 나타내고;

[0099]

R^2 는 수소 원자 또는 화학식 $\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ 의 그룹(여기서, R^4 는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 22의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹이다)을 나타내고;

[0100]

R^3 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 그룹, 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지쇄 알콕시 그룹, 하이드록실 그룹, 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹 또는 치환되거나 치환되지 않은 나프틸 그룹을 나타내고;

[0101]

Z는 수소 원자를 나타내거나, Ar^2 또는 R^3 과 조합되어 락톤 환을 형성하는 원자들의 그룹을 나타낸다.

[0102]

다수의 비프탈레인 분광 마커가 개시된 조성물의 양태에서 사용될 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 미국 특허 제5,498,808호, 제5,676,708호, 제5,672,182호, 제5,858,930호, 제6,002,056호, 제6,482,651호, 제7,157,563호, 제7,163,827호 및 제7,825,159호에 개시된 분광 마커는 모든 목적을 위해 인용에 의해 본원에 포함된다.

[0103]

분광 마커를 함유하는 연료 및 다른 유체를 변조하기 위해서는, 통상적으로는 제1 단계는 마커를 제거하는 시도이다. 이 과정은 일반적으로 세탁으로 알려져 있다. 세탁은, 마킹된 연료의 산 또는 염기; 표백제; 및/또는 클레이 또는 활성탄과 같은 물질을 통한 여과로의 처리를 포함하는 다양한 기술을 사용하여 완료된다. 여과는 특히, 연료 또는 다른 유체의 성능을 파괴하고/파괴하거나 연료 또는 다른 유체의 특성을 변경시키는 유해 화학 물질을 사용하지 않기 때문에, 일반적이다. 쉽게 세탁되는 마커는 연료/유체를 보호하지 못하여, 의도하지 않은 방식으로 사용될 수 있다.

[0104]

피롤리디논은 가장 정교한 기술에 의해서도 완전히 제거될 수 없다는 것이 입증되었다. 따라서, 분광 마커 및 피롤리디논 둘 다는, 본 발명의 양태에 따라 연료, 연료 첨가제 또는 다른 유체 중의 기지의 농도를 제공하도록 정량적으로 제형화되며, 따라서 이들이 첨가된 유체는, 사람이 마커의 프탈레인 성분을 제거한 경우라도 전부는 아닐지라도 충분한 양의 피롤리디논이 잔존하여, GC 시험 방법을 사용하여 검출될 수 있다. 이러한 GC 방법은 질소 검출기를 사용하여 낮은 ppm의 NOP 농도를 확인하는데 필요한 감도 및 분해능을 제공한다. 정상적인 FID 및 MS 검출은 비용 효과적인 시험 절차에서 연료/유체 성분들로부터 NOP를 검출하는데 필요한 결과를 얻기에 충분하지 않다.

[0105]

따라서, 이러한 프탈레인 마커에 대한 전개 및 추출제 시험 결과를 제공하는 표준 알칼리 시약을 사용하는 정량적 화학 시험과, 유체 중의 마커의 포렌식 컨포메이션(forensic conformation)으로서 그리고 세탁이 일어난 증거로서 수행될 수 있는 GC에 의한 피롤리디논의 정량적 측정 둘 다를 실시할 수 있는 본 발명에 따른 조성물을 제조할 수 있다.

[0106]

본 발명은 가스 크로마토그래피 마커를 포함하는 탄화수소 유체를 확인하는 방법을 제공한다. 상기 방법은, a)

상기 탄화수소 유체의 샘플을 가스 크로마토그래피 시스템에 도입하여, 상기 샘플의 가스 크로마토그래피 리포트를 생성시키는 단계; 및 b) 상기 가스 크로마토그래피 리포트를 사용하여 상기 탄화수소 유체 중의 피롤리디논의 존재를 확인하는 단계를 포함한다. 일부 경우에서, 상기 탄화수소 유체는 분광 마커를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 경우, 상기 방법은, c) 상기 탄화수소 유체의 제2 샘플을 분광 분석하여, 상기 제2 샘플의 분광 리포트를 생성시키는 단계; 및 d) 상기 분광 리포트를 사용하여 상기 탄화수소 유체 중의 상기 분광 마커의 존재를 확인하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0107] 본 발명은 시장 내에서 순환되는 탄화수소 유체들의 서브세트를 마킹하고, 상기 마킹의 존재를 검출하는 방법을 제공한다. 상기 방법은, a) 피롤리디논을 포함하는 가스 크로마토그래피 마커를 상기 시장 내에서 순환되는 상기 탄화수소 유체들의 서브세트에 첨가하는 단계; b) 상기 시장 내에서 순환되는 상기 탄화수소 유체들 중 하나의 샘플을 선택하는 단계; c) 상기 시장 내에서 순환되는 상기 탄화수소 유체들 중 하나의 샘플의 적어도 일부를 가스 크로마토그래피 시스템에 도입하여, 상기 샘플의 가스 크로마토그래피 리포트를 생성시키는 단계; 및 d) 상기 가스 크로마토그래피 리포트를 사용하여 상기 샘플 중의 상기 피롤리디논의 존재 또는 부재를 확인하여, 상기 샘플이 상기 탄화수소 유체들의 서브세트 내부에서 기인하는 것인지 또는 상기 서브세트 외부에서 기인하는 것인지를 여부를 확인하는 단계를 포함한다. 단계 a)의 상기 첨가는, 상기 GC 마커를, 상기 탄화수소 유체들의 서브세트에 상기 피롤리디논을, 본원에 개시되는 임의의 다른 GC 마커 또는 피롤리디논의 농도 범위들을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는, 0.1 내지 500ppm의 양으로 제공하기 위해 필요한 양으로 첨가함을 포함할 수 있다. 이러한 방법은, 가스 크로마토그래피 마커를 함유하는 탄화수소 유체를 확인하는 방법과 관련하여 상기 개시한 특징들 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 상기 방법은, e) 분광 마커를 상기 시장 내에서 순환되는 상기 탄화수소 유체들의 서브세트에 첨가하는 단계; f) 상기 시장 내에서 순환되는 상기 탄화수소 유체들 중 하나의 샘플의 적어도 제2 분획을 분광 분석하여, 상기 샘플의 분광 리포트를 생성시키는 단계; 및 g) 상기 분광 리포트를 사용하여 상기 샘플 중의 상기 분광 마커의 존재 또는 부재를 확인하여, 상기 샘플이 상기 탄화수소 유체들의 서브세트 내부에서 기인하는 것인지 또는 상기 서브세트 외부에서 기인하는 것인지를 여부를 확인하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 단계 e)의 상기 첨가는, 상기 분광 마커를, 상기 탄화수소 유체들의 서브세트에 상기 분광 마커를, 본원에 개시되는 임의의 분광 마커의 농도 범위들을 포함하지만 이들로 제한되지는 않는, 0.1 내지 500ppm의 양으로 제공하기 위해 필요한 양으로 첨가함을 포함할 수 있다.

[0108] 본 발명은, 세탁된 마킹된 탄화수소 유체를 확인하는 방법으로서, 세탁되지 않은 마킹된 탄화수소 유체는, 피롤리디논을 포함하는 가스 크로마토그래피 마커, 및 분광 마커를 함유하는 방법도 제공한다. 상기 방법은, a) 세탁된 것으로 의심되는 탄화수소 유체 샘플의 제1 분획을 가스 크로마토그래피 시스템에 도입하여, 상기 탄화수소 유체 샘플의 가스 크로마토그래피 리포트를 생성시키는 단계; b) 상기 탄화수소 유체 샘플의 제2 분획을 분광 분석하여, 상기 탄화수소 유체 샘플의 분광 리포트를 생성시키는 단계; c) 상기 가스 크로마토그래피 리포트를 사용하여 상기 가스 크로마토그래피 마커의 존재 또는 부재를 확인하고, 상기 분광 리포트를 사용하여 상기 분광 마커의 존재 또는 부재를 확인하는 단계; 및 d) 단계 c)의 상기 확인에 기초하여, 상기 가스 크로마토그래피 마커 및 상기 분광 마커가 존재하는 것으로 확인되면, 상기 탄화수소 유체 샘플이 마킹되고 세탁되지 않은 것으로 표시하는 단계; 상기 가스 크로마토그래피 마커가 존재하는 것으로 확인되고 상기 분광 마커는 부재하는 것으로 확인되면, 상기 탄화수소 유체 샘플이 마킹되고 세탁된 것으로 표시하는 단계; 및 상기 가스 크로마토그래피 마커 및 상기 분광 마커가 부재하는 것으로 확인되면, 상기 탄화수소 유체가 마킹되지 않은 것으로 표시하는 단계를 포함한다.

[0109] 이러한 방법들 각각에서, 샘플 또는 유체의 일부의 GC 시스템 단계로의 도입은, 상기 샘플 또는 유체의 일부의 GC-NPD 시스템으로 도입하여 GC-NPD 리포트를 생성시킴을 포함할 수 있다. 상기 GC-NPD 시스템은, 불꽃 열이온 검출기 또는 알칼리 불꽃-이온화 검출기를 포함할 수 있다. 이러한 경우, 상기 도입 단계로부터 얻어지는 상기 GC 리포트는, 상기 샘플 또는 유체 중의 질소 또는 인의 양에 비례하는 강도 값을 포함할 수 있다. 상기 강도는 상기 샘플 또는 유체의 다양한 성분들의 용리 시간의 함수로서 시간-가변성일 수 있다.

[0110] 각각의 경우에서, 일부 경우, 샘플 또는 유체의 일부의 GC 시스템 단계로의 도입은, 상기 샘플 또는 유체의 일부의, GC-MS 시스템, 불꽃 열이온 검출기(FTD) 또는 알칼리-불꽃 이온화 검출기(AFID)를 갖는 GC-NPD 시스템을 갖는 GC-NPD 시스템, GC-홀 전해질 전도도 검출기(HECD) 시스템, GC-불꽃 이온화 검출기(FID) 시스템, GC-전자 포획 검출기(ECD) 시스템, GC-광이온화 검출기(PID) 시스템, 또는 이들의 조합으로의 도입을 포함할 수 있다.

[0111] 샘플 또는 유체의 일부의 상기 GC 시스템으로의 도입 단계는, 흡드 실리카 컬럼, 폴리메틸렌 글리콜 컬럼, 시아노 프로필 컬럼, 트리플루오르프로필 컬럼, 치환된 폴리실록산 컬럼 등의 사용을 포함할 수도 있다. 샘플 또는 유체의 일부의 상기 GC 시스템으로의 도입 단계는, 질소, 헬륨, 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터

선택되는 캐리어 가스의 사용을 포함할 수 있다. 상기 가스 크로마토그래피 시스템의 다른 작업 파라미터는, 상기 GC 마커와 상기 마킹된 탄화수소 유체의 다양한 성분들 사이의 개선된 분리를 목적으로 하여 당업자에게 이해되는 방식으로 최적화될 수 있다.

- [0112] 이러한 방법들 각각에서, GC 리포트를 포함하는 상기 확인 단계는, 하나 이상의 소정의 용리 시간에서의 상기 강도 값을 모니터링함을 포함할 수 있다.
- [0113] 이러한 방법들 각각에서, 상기 분광 분석 단계는 형광 분광법, UV-Vis 분광법, 라만 분광법, 근적외선 분광법, 크로마토그래피 기술, 예를 들어 액체 크로마토그래피-질량 분석(LC/MS), GLP(겔 액체 투과), 또는 이들의 조합을 실행함을 포함할 수 있다.
- [0114] 이러한 방법들 각각에서, 분광 리포트를 포함하는 상기 확인 단계는, 상기 분광 리포트를 상기 분광 마커에 대한 참조 스펙트럼과 비교함을 포함할 수 있다.
- [0115] 가장 엄격한 조건 하에서도, 비도덕적인 사람에 의해 프탈레인이 제거될 수 있다더라도, 피롤리디논은 부분적으로만 제거되어 연료/유체 샘플에서의 마커의 존재를 절대적으로 증명할 수 있다.
- [0116] 실질적으로 모든 1-알킬 피롤리디논은, 최종 사용자를 위해 선택되는 조성물들의 보다 큰 융통성(flexibility)을 허용하는 프탈레인과 피롤리디논의 복수의 조합을 제공하는 이러한 방법들에서 양호하게 작용할 것이다. 예를 들어, 상기 피롤리디논은, 1-메틸-2-피롤리디논, 1-에틸-2-피롤리디논, 1-사이클로헥실-2-피롤리디논, 1-옥틸-2-피롤리디논, 1-도데실-2-피롤리디논, 옥틸데실-2-피롤리디논, 및 1-비닐-2-피롤리디논, 또는 예를 들어 모든 C₁ 내지 C₁₆ 알킬 피롤리디논을 포함하는 임의의 다른 적합한 피롤리디논을 포함할 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다.
- [0117] 본 발명의 양태들에 따른 조성물은, 약 1 내지 약 99%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 60%, 보다 더 바람직하게는 약 15 내지 약 50%의 분광 마커; 약 1 내지 약 99%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 80%, 보다 더 바람직하게는 약 20 내지 약 70%의 피롤리디논; 약 1 내지 약 99%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 60%, 보다 더 바람직하게는 약 20 내지 약 50%의 용매를 포함할 수 있다. 본 발명의 일부 양태에서, 상기 조성물은 하나 이상의 분광 마커 및 피롤리디논을 포함할 것으로 예상된다. 용매는 임의의 적합한 유형일 수 있으며, 용매 나프타의 사용으로 제한되지 않는다.
- [0118] 도 1을 참조하면, 본 발명은 시스템(10)을 제공한다. 상기 시스템은 GC 시스템(12) 및 컴퓨터(14)를 포함할 수 있다. GC-NPD 시스템(12)은 GC 컬럼(16) 및 GC 검출기(18)를 포함할 수 있다. GC 시스템(12)은 캐리어 가스 공급원(20)을 포함할 수 있다.
- [0119] 일부 경우에서, GC 시스템(12)은 GC-NPD 시스템일 수 있다. 일부 경우에서, GC 시스템(12)은 GC-MS 시스템일 수 있다.
- [0120] GC 컬럼(16)은 흡드 실리카 컬럼, 폴리에틸렌 글리콜 컬럼, 시아노 프로필 컬럼, 트리플루오르프로필 컬럼, 치환된 폴리실록산 컬럼, 또는 크로마토그래피 분야의 당업자에게 본원에 개시된 GC 마커를 탄화수소 유체로부터 분리하기에 적합한 것으로 공지된 다른 컬럼일 수 있다. 일부 경우에서, GC 검출기(18)는 NPD일 수 있다. 일부 경우에서, GC 검출기(18)는 MS일 수 있다. 일부 경우에서, GC 검출기(18)는 FTD 또는 AFID, MS, HECD, FID, ECD, PID, 또는 이들의 조합을 포함하는 NPD일 수 있다. 질소 인 검출기는, 불꽃 열이온 검출기, 알칼리 불꽃-이온화 검출기, 또는 크로마토그래피 분야의 당업자에게 공지된 다른 질소 인 검출기일 수 있다. 캐리어 가스 공급원(20)은 헬륨 공급원, 질소 공급원 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0121] 컴퓨터(14)는 프로세서(22) 및 메모리(24)를 포함할 수 있다. 상기 컴퓨터는 컴퓨터 분야의 당업자에게 공지된 바와 같이 다양한 디스플레이, 입력부 등을 포함할 수도 있다. 상기 메모리는, 상기 프로세서에 의한 실행시, 상기 프로세서가 GC 리포트 및/또는 분광법 리포트를 수신하여, 본원에 개시된 임의의 방법의 단계 또는 단계들을 확인하도록 실행되게 하는 명령을 저장할 수 있다.
- [0122] 메모리(24)는, 시스템(10)에 의해 분석될 것이 의도되는 GC 마커 또는 피롤리디논에 상응하는 하나 이상의 참조 GC 리포트를 저장할 수 있다.
- [0123] 시스템(10)은 분광법 시스템(26)을 추가로 포함할 수 있다. 분광법 시스템(26)은 광 공급원(28) 및 광 검출기(30)를 포함할 수 있다.
- [0124] 메모리(24)는 상기 시스템에 의해 분석될 것이 의도되는 분광 마커에 상응하는 하나 이상의 참조 분광 리포트를

저장할 수 있다.

[0125] GC 시스템(12) 및 임의의 분광법 시스템(26)은 당업자에 의해 이해되는 바와 같이 온-보드(on-board) 프로세서 및 메모리를 가질 수 있다. 상기 컴퓨터와 상기 GC 시스템(12) 및 임의의 분광법 시스템(26) 사이의 통신은, 통신 분야에서 당업자에게 공지된 임의의 통신 프로토콜을 사용하는 유선 또는 무선일 수 있다.

[0126] 실시예 1. 실험 1 내지 24.

[0127] 실험 1 내지 24에서, 3가지 상이한 프탈레인, 4가지 상이한 1-알킬피롤리딘은 및 2가지 상이한 농도로 제형을 제조했다. 표 1은 제조된 제형들을 나타낸다. 모든 제형들은 1개월, 3개월 및 6개월에 걸쳐 분리 또는 침전이 없는 것으로 정의되는 안정한 용액을 나타냈다.

[0128] [표 1]

실험(제형) 번호	프탈레인	알킬-피롤리딘은	피롤리딘은 %	안정성		
				1 개월	3 개월	6 개월
1	크레졸프탈레인	메틸	30%	안정함	안정함	안정함
2	크레졸프탈레인 디부티레이트	메틸	30%	안정함	안정함	안정함
3	티올프탈레인	메틸	30%	안정함	안정함	안정함
4	크레졸프탈레인	옥틸	30%	안정함	안정함	안정함
5	크레졸프탈레인 디부티레이트	옥틸	30%	안정함	안정함	안정함
6	티올프탈레인	옥틸	30%	안정함	안정함	안정함
7	크레졸프탈레인	도데실	30%	안정함	안정함	안정함
8	크레졸프탈레인 디부티레이트	도데실	30%	안정함	안정함	안정함
9	티올프탈레인	도데실	30%	안정함	안정함	안정함
10	크레졸프탈레인	사이클로헥실	30%	안정함	안정함	안정함
11	크레졸프탈레인 디부티레이트	사이클로헥실	30%	안정함	안정함	안정함
12	티올프탈레인	사이클로헥실	30%	안정함	안정함	안정함
13	크레졸프탈레인	메틸	60%	안정함	안정함	안정함
14	크레졸프탈레인 디부티레이트	메틸	60%	안정함	안정함	안정함
15	티올프탈레인	메틸	60%	안정함	안정함	안정함
16	크레졸프탈레인	옥틸	60%	안정함	안정함	안정함
17	크레졸프탈레인 디부티레이트	옥틸	60%	안정함	안정함	안정함
18	티올프탈레인	옥틸	60%	안정함	안정함	안정함
19	크레졸프탈레인	도데실	60%	안정함	안정함	안정함
20	크레졸프탈레인 디부티레이트	도데실	60%	안정함	안정함	안정함
21	티올프탈레인	도데실	60%	안정함	안정함	안정함
22	크레졸프탈레인	사이클로헥실	60%	안정함	안정함	안정함
23	크레졸프탈레인 디부티레이트	사이클로헥실	60%	안정함	안정함	안정함
24	티올프탈레인	사이클로헥실	60%	안정함	안정함	안정함

[0129]

[0130] 실시예 2. 실험 25 내지 27.

[0131] 3가지 피롤리딘에 대한 보정 곡선을 준비했다. 피롤리딘의 표준 농도가 1ppm, 5ppm 및 10ppm인 실험 25, 26 및 27을 실시했다. 1-옥틸-2-피롤리딘에 대해서 0.5ppm 포인트 용액도 제조했다. 직선 보정 곡선을 얻었다. 표 2는, 각각의 측정된 농도에서의 세 번의 실험에 대해 결정된 면적 계수, 및 각각의 보정 곡선에 대한 "R²" 또는 "R 제곱 값"을 제공한다. 3가지의 알킬피롤리딘에 대한 제형성 보유 시간은, 1-사이클로헥실 피롤리딘, 1-옥틸 피롤리딘 및 1-도데실 피롤리딘에 대해 각각 9.1분, 10.0분 및 15.1분인 것으로 밝혀졌다.

[0132] [표 2]

실험 번호	확인 대상(identity)	PPM				최적 피트 직선에 대한 R 제곱 값
		0.5	1	5	10	
25	1-옥틸피롤리디논에 대한 보정	38000	81000	432000	934000	0.9988
26	1-사이클로헥실피롤리디논에 대한 보정		126571	459429	843727	0.9995
27	1-도데실피롤리디논에 대한 보정		109000	223000	393000	0.9976

[0133]

[0134] GC 조건은 이하와 같이 개시된다(HP 6890 Series GC 시스템)

[0135] 컬럼: 모세관 컬럼, Restek Rxi-1ms, 30mx0.5 μ m $\times$ 250 μ l

[0136] 검출기: Agilent 6890 질소 인 검출기

[0137] 컬럼 모드: 일정한 유동, 비분할(splitless)

[0138] 초기 온도: 120 $^{\circ}$ C

[0139] 초기 보유 온도: 0분

[0140] 최종 온도: 250 $^{\circ}$ C

[0141] 램프 속도: 10 $^{\circ}$ C/min

[0142] 보유 시간: 12분

[0143] 주입 용적: 1 μ l

[0144] 실시예 3. 실험 28 내지 37.

[0145] 실험 28 내지 37에서, 표 1에 나타난 바와 같은 다양한 배합물을 디젤 연료 중의 20ppm의 농도로 제조했다. 상기 실험의 결과를 표 3에 요약했다. 알킬피롤리디논에 대해 필수적으로 동일한 체류 시간을 확인했다. 샘플들에 대한 우수한 농도를 얻었다. 제조된 20ppm 샘플은 제형 중에 30% 피롤리디논을 포함하는 제형에 대해 6ppm의 피롤리디논을 함유하고, 60% 피롤리디논을 갖는 제형에 대해서는 12ppm을 함유한다.

[0146] [표 3]

실험 번호	표 1로부터의 제형	주 피크의 체류 시간	피롤리디논 농도
28	4	10.0	6
29	5	10.0	6
30	6	10.0	6
31	7	15.9	6
32	8	15.9	6
33	10	9.2	6
34	12	9.1	6
35	18	10.1	12
36	23	9.1	12
37	24	9.1	12

[0147]

[0148] 실시예 4. 실험 38 내지 53.

[0149] 세탁 연구를 디젤 연료 및 가솔린에 제조된 샘플에 대해 실시했다. 실험 38 내지 47에 대해, 표 1에 기재된 바와 같은 제형을 가솔린 및/또는 디젤 연료 중 10ppm 및 20ppm으로 제조하고, 활성탄을 포함하는 컬럼 크로마토그래피 처리했다. 사용된 기술은 연료 마커의 제거가 문제가 되는 것으로 알려진 Asian Marketplace에서 사용된 것과 유사했다. 이 실험에서, 300ml의 마킹된 연료를 7.5g의 활성탄(Darco®, 20 내지 40mesh, Aldrich로

부터 구입, Cat # 242268)을 함유하는 컬럼(패킹된, 내부 직경 11mm)에 적용한다. 약 300ml의 연료가 상기 컬럼으로부터 회수될 때까지 연료를 분당 약 1.5ml로 상기 컬럼을 통해 통과시켰다. 생성된 용액을 상기 개시한 것과 동일한 GC 조건으로 처리했다. 표 4는 GC 시험의 결과인 실험 38 내지 45의 결과를 나타낸다. 여기에는 상기 언급한 활성탄으로의 처리 후 연료에 잔존하는 피롤리디논의 퍼센티지가 포함된다. 두 경우 모두 가솔린이 디젤 연료보다 우수한 체류를 보였으며, 두 경우 모두에서 20ppm 용액이 10ppm 용액보다 우수한 체류를 나타내는 주목할만한 가치가 있었다.

[0150] 실험 48 내지 55는, 다양한 제형의 20ppm의 용액에 대한 고전적인 부식제(4부의 디젤 연료 용액과 1부의 5% NaOH, 격렬하게 진탕) 및 산(5부의 디젤 연료와 1부의 10% 염산, 격렬히 진탕) 세척의 실시에 의해 완료됐다. 표 5(부식제) 및 6(산)은 세탁 절차 후에 잔존하는 피롤리디논의 양을 나타낸다. 마지막 열에서, 세척된 샘플에서 검출된 프탈레인의 양도 나타낸다. 모든 경우에, 활성탄 및 부식제 세척은 프탈레인을 대부분 또는 전부 제거했다. HCl 세척의 경우, 필수적으로 모든 프탈레인은 예상대로 잔존했다. HCl은 연료로부터 프탈레인을 제거하기 위한 빈약한 방법으로 알려져 있다.

[0151] [표 4]

표 4 - 활성탄 세탁

실험 번호	연료 유형	ppm으로 나타낸 농도	제형 번호	피롤리디논	% 잔존하는 GC 마커	잔존하는 프탈레인
38	가솔린	10	5	NOP	52	0
39	가솔린	20	5	NOP	41	0
40	디젤	10	5	NOP	33	0
41	디젤	20	5	NOP	67	0
42	디젤	20	23	NCP	66	0
43	디젤	20	20	NDP	79	0
44	디젤	20	12	NCP	61%	0
45	디젤	20	6	NOP	57%	0

[0152]

[0153] [표 5]

표 5 - 부식제 세탁

실험 번호	연료 유형	ppm으로 나타낸 농도	제형 번호	피롤리디논	% 잔존하는 GC 마커	잔존하는 프탈레인
46	디젤	20	20	NDP	85%	52
47	디젤	20	12	NCP	not run	0
48	디젤	20	6	NOP	not run	0
49	디젤	20	8	NDP	not run	53

[0154]

[0155] [표 6]

표 6 - 산 세탁

실험 번호	연료 유형	ppm으로 나타낸 농도	제형 번호	피롤리디논	% 잔존하는 GC 마커	잔존하는 프탈레인
50	디젤	20	8	NDP	100%	100
51	디젤	20	20	NDP	100%	99.5
52	디젤	20	6	NOP	not run	87
53	디젤	20	12	NCP	not run	86

[0156]

[0157] **실시예 5. 실험 54**

[0158] 제형 1 내지 24에서 사용된 3가지 피롤리디논에 대한 체류 시간의 할당을 검증하기 위해, Quadropole GC/MS를 사용했다. 실험 25 내지 27에 대해 개시된 것과 동일한 컬럼 및 온도 조건을 사용하여, 보정 표준을 MS/GC 검

출기[HP 5973 Mass Selective Detector]에 적용했다. 1-사이클로헥실피롤리디논의 경우, M⁺ 이온이 167mu(질량 단위: Mass Unit)에서 측정되었다. 1-옥틸피롤리디논의 경우, M⁺ 이온이 197mu에서 측정되었다. 1-도데실피롤리디논의 경우, M⁺ 이온이 253mu에서 측정되었다. 이들 M⁺ 이온들은 피롤리디논의 분자량을 고려할 때 예상되는 것이다.

[0159] 본 발명은 하나 이상의 바람직한 양태에 의해 설명되었지만, 명시적으로 언급된 것 이외의 많은 등가물, 대안, 변형 및 개질이 가능하고 이들은 본 발명의 범위 내에 있음을 이해해야 한다.

도면

도면1

