



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월05일
(11) 등록번호 10-1825607
(24) 등록일자 2018년01월30일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08J 3/075</i> (2006.01) <i>C08G 77/20</i> (2006.01)
 <i>C08J 3/12</i> (2006.01) <i>C08K 5/55</i> (2006.01)
 <i>C08L 33/02</i> (2006.01) <i>C09D 133/02</i> (2006.01)
 <i>C09D 143/04</i> (2006.01) <i>C09D 183/06</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7024297
 (22) 출원일자(국제) 2011년02월17일
 심사청구일자 2016년02월16일
 (85) 번역문제출일자 2012년09월17일
 (65) 공개번호 10-2013-0036002
 (43) 공개일자 2013년04월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/025220
 (87) 국제공개번호 WO 2011/109174
 국제공개일자 2011년09월09일
 (30) 우선권주장
 61/305,863 2010년02월18일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003034725 A
 JP2003517009 A
 JP2008527077 A
 KR1020070103032 A</p> | <p>(73) 특허권자
 다우 코닝 코포레이션
 미국 미시간주 48686 미드랜드 웨스트 살츠버그
 로드 2200</p> <p>(72) 발명자
 안, 동찬
 미국 48640 미시건 미들랜드 로즈우드 블러바드
 789
 툼슨, 제임스
 미국 48657 미시건 샌포드 노쓰 나인 마일 로드
 1555</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 남앤드남, 남상선</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자**

(57) 요약

다양한 구체예에서, 표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자, 이들을 제조하는 방법, 및 개인 관리 및 건강 관리 활성 성분 및 농예 활성 성분의 전달을 위한 이들의 용도가 제공된다. 일부 구체예에서, 그러한 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자는 용매 세척에 대해서 내성이고 물 및/또는 물-상용성 알콜 및 그에 가용성인 활성물의 이동에 대한 장벽으로 작용할 수 있는 표면 코팅을 포함한다.

명세서

청구범위

청구항 1

표면-개질된 하이드로겔 미세입자를 제조하는 방법으로서,

성분(A), 즉, 하나 이상의 물-상용성 유기 폴리머, 알콜-상용성 유기 폴리머, 또는 이들의 조합물을 포함하는 하이드로겔 미세입자를 (i) 성분(B), 즉, 물, 물-상용성 알콜, 또는 이들의 조합물과 비혼화성인 하나 이상의 자유 라디칼 중합가능한 화합물; 및 (ii) 성분(C), 즉, 하나 이상의 트리알킬보란-오르가노나이트로젠 자유 라디칼 개시제로 처리함을 포함하며, 상기 처리가 산소의 존재하에 발생하고; 하나 이상의 개질된 표면이 처리된 하이드로겔 미세입자 상에 형성되고,

성분(B)가 아크릴레이트 및 메타크릴레이트-작용성 폴리디메틸실록산, 실란, 및 아크릴옥시알킬-알콕시실란, 메타크릴옥시알킬-알콕시실란, 아크릴레이트-말단된 폴리디메틸실록산, 1,3-비스(메타크릴옥시프로필)테트라메틸디실록산, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필디메틸실록시-말단된 폴리디메틸실록산, 메타크릴옥시메틸실록시-말단된 폴리디메틸실록산, 아크릴옥시프로필디메틸실록시-말단된 폴리디메틸실록산, 아크릴옥시메틸디메틸실록시-말단된 폴리디메틸실록산, 폴리디메틸실록산-폴리메틸-메타크릴옥시프로필실록산 공중합체 및 폴리디메틸실록산-폴리메틸-아크릴옥시프로필실록산 공중합체를 포함한 수지로부터 선택된 자유-라디칼 중합 가능한 오르가노폴리실록산인 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 하이드로겔 미세입자가 성분(D), 즉, 물, 알콜, 및 이들의 조합물로부터 선택된 하나 이상의 흡수성 용매를 포함하거나, 그러한 용매로 처리되는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 성분(A)가 젤라틴, 메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸 메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오스, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산의 염, 폴리메타크릴산의 염, 폴리(2-하이드록시에틸 메타크릴레이트), 폴리락트산, 폴리글리콜산, 폴리비닐알콜, 폴리엔하이드라이드, 콜라겐, 폴리(히알루론산), 폴리펩티드, 텍스트란, 텍스트란 설페이트, 키토산, 키틴, 아가로스 겔 (agarose gel), 피브린 겔, 대두-유래된 하이드로겔 및 알기네이트-기반 하이드로겔 및 이들의 어떠한 조합물로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 성분(B)가 자유-라디칼 중합가능한 유기 단량체, 올리고머, 및 자유-라디칼 중합가능한 오르가노폴리실록산, 자유-라디칼 중합가능한 실란을 포함하는 중합체 및 이들의 조합물로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제 3항에 있어서, 폴리엔하이드라이드는 폴리(메타크릴산) 무수물, 폴리(아크릴산) 무수물 및 폴리세바스산 무수물로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 성분(C)가 트리에틸보란-프로판디아민, 트리에틸보란-부틸이미다졸, 트리에틸보란-메톡시프로필아민, 트리-n-부틸보란-메톡시프로필아민, 및 트리에틸보란-아미노실란 또는 트리에틸보란-아미노실록산 착화합물로부터 선택되는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 하이드로겔 미세입자가 성분(E), 즉, 하나 이상의 오르가노나이트로젠-반응성 화합물의 존재 하에 처리되는 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 성분(E)가 산, 무수물, 이소시아네이트, 에폭사이드 및 알데히드로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 하이드로겔 미세입자가 성분(F), 즉, 개인 관리 또는 건강 관리 활성 성분, 및 농예 활성 성분으로부터 선택된 하나 이상의 활성 성분을 포함하거나, 그에 의해서 처리되는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 하이드로겔 미세입자가 성분(F)를 포함하거나 이로 처리되고, 성분(F)가 비타민 C, 녹차 추출물, 리도카인, 니코틴, 니아신아미드, 살리실산, 케토프로펜, 케토코나졸 또는 이들의 어떠한 조합물로부터 선택된 하나 이상의 활성성분이거나, 성분(F)가 암모늄 니트레이트, 포타슘 니트레이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 포스페이트, 암모늄 포스페이트, 우레아, 및 이들의 어떠한 조합물로부터 선택된 하나 이상의 활성 성분인 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 하이드로겔 미세입자가 성분(G), 즉, 하나 이상의 계면활성제의 존재하에 처리되는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 계면활성제가 터지톨(Tergitol) 15-s-3, 터지톨 15-s-40, 소르비탄 모노올레이트, 폴리리콜-개질된 트리메틸실릴화 실리케이트, 폴리글리콜-개질된 실록산, 폴리글리콜-개질된 실리카, 에톡실화된 4차 암모늄 염 용액, 및 세틸트리메틸암모늄 클로라이드 용액으로부터 선택되는 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 하이드로겔 미세입자가 헥사메틸디실록산; 옥타메틸트리실록산; 데카메틸테트라실록산; 25℃에서 1000 cP 미만의 점도를 지닌 트리메틸실릴-말단된 폴리디메틸실록산 유체; 카프릴릴메틸 트리실록산; 옥타메틸사이클로테트라실록산; 데카메틸사이클로펜타실록산; 펜탄; 헥산; 헵탄; 옥탄; 사이클로헥산; 톨루엔; 자일렌; 에틸 아세테이트; 이소도데칸; 이소헥사데칸; 이소데실네오펜타노에이트; 이소노닐 이소노나노에이트; 이소파라핀; 이소알칸; 1-에테닐-3-에틸-이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트; 테트라프로필-암모늄 테트라시아노보레이트; 초임계 이산화탄소; 및 이들의 조합물로부터 선택된 성분(B)에 적합한 하나 이상의 용매의 존재하에 처리되는 방법.

청구항 14

제 3항에 있어서, 알기네이트-기반 하이드로겔은 폴리(소듐 알기네이트)인 방법.

청구항 15

제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항의 방법에 의해서 제조된 표면-개질된 하이드로겔 미세입자.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

발명의 내용

[0001] 배경

[0002] 하이드로겔은 일반적으로 충분히 상용성인 유체(일반적으로 물 또는 물-상용성 화합물)와 접촉하는 경우에 팽윤하는 가교된 중합체 매트릭스(엘라스토머) 성분을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다. 매트릭스 내에 트래핑(trapping)된 유체로 인해 팽윤된 중합체 미세입자는 하이드로겔 미세입자로 언급된다. 활성 성분 및 다른 화합물이 매트릭스 내에 함유될 수 있으므로, 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자(뿐만 아니라 이로부터 제조된 페이스트 및 분말)는 다양한 응용분야에서 상기 화합물의 캡슐화 및 전달에 유용한 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자는 약학적 작용제, 비타민, 방향제, 오일, 및 개인 관리 및 건강관리 응용분야에서의 다른 화합물의 캡슐화 및 전달에 특히 유용하다. 특히, 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자는 수용성 및 알콜-가용성 활성물질의 흡수 및 전달에 유용하다. 그러나, 이러한 하이드로겔 및 미세입자는 수성 및/또는 알콜 시스템에 노출되는 경우 이 안에 함유된 활성물질의 조속한 방출에 대해 제한된 내성을 가질 수 있다.

[0003] 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자의 다양한 방법이 공지되어 있으나, 다양한 응용분야에 사용하기 위해 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자를 용이하게 개질시키는 방법이 여전히 필요하다. 예를 들어, 환경으로부터의 물의 진입 또는 환경으로의 물의 방출을 조절하기 위해 수-분산성 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자를 적합화시키는 방법이 여전히 필요하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0004] 요약

[0005] 상기 요구는 다양한 구체예에서 표면-개질된 미세입자 및 하이드로겔, 이의 제조 방법, 및 개인 관리 및 건강관리 활성 성분뿐만 아니라 농예 활성 성분의 전달을 위한 이의 용도를 제공하는 본 발명에 의해 충족된다.

[0006] 일부 구체예에 따르면, 표면-개질된 하이드로겔 및 미세입자는 용매 세척에 내성이며 물 및/또는 물-상용성 화합물의 이동에 대한 장벽으로서 작용할 수 있는 표면 코팅을 지닌다. 일부 구체예에 따르면, 표면-개질된 하이드로겔은 하나 이상의 물-상용성 유기 중합체, 알콜-상용성 유기 중합체(여기서, 상기 알콜은 물과 상용성이 다), 또는 이들의 조합물을 포함하는 하이드로겔을 처리함을 포함하는 방법에 의해서 제조되며; 상기 하이드로겔은 산소의 존재하에 (i) 물, 물-상용성 알콜, 또는 이들의 조합물과 비혼화성인 하나 이상의 자유 라디칼 중합가능한 화합물; 및 (ii) 하나 이상의 오르가노보란 자유 라디칼 개시제로 처리되고; 상기 처리는 하이드로겔 상에 하나 이상의 개질된 표면을 형성시킨다.

[0007] 일부 구체예에 따르면, 표면 개질된 미세입자(중합체성 미세입자 또는 겔화된 미세입자)는 하나 이상의 물-상용성 유기 중합체, 알콜-상용성 유기 중합체 또는 이들의 조합물을 포함하는 미세입자를 처리함을 포함하는 방법에 의해서 제조되고; 상기 미세입자는 산소의 존재하에 i) 물, 물-상용성 알콜, 또는 이들의 조합물과 비혼화성인 하나 이상의 자유 라디칼 중합가능한 화합물; 및 (ii) 하나 이상의 오르가노보란 자유 라디칼 개시제로 처리되고; 상기 처리는 미세입자상에 하나 이상의 개질된 표면을 형성시킨다.

[0008] 본 발명의 이들 및 추가 특징 및 장점은 하기 상세한 설명의 과정에서 명백해질 것이다.

[0009] 상세한 설명

[0010] 본 발명의 특징 및 장점은 이제 특정 구체예의 경우에 따른 언급으로 기재될 것이다. 그러나, 본 발명은 다양한 형태로 구체화될 수 있고, 본원에 기재된 구체예로 제한되는 것으로 간주되지 않아야 한다. 오히려, 이들 구체예는 본 발명의 개시가 면밀하고 완전하게 되고, 당업자에게 본 발명의 범위를 충분히 전달하도록 제공된다.

[0011] 달리 정의되지 않는 경우, 본원에서 사용되는 모든 기술 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 분야의 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본원의 기재에서 사용되는 술어는 단지 특정 구체예를 기재하기 위한 것으로, 이로 제한되지는 않는다. 본 발명의 명세서 및 첨부된 청구항에서 사용되는 단수 형태는

문맥이 명백히 달리 표시하지 않는 한 복수 형태를 또한 포함한다.

- [0012] 달리 특별히 표시하지 않는 경우, 본 발명의 명세서 및 첨부된 청구항에서 사용되는 용어 "물-상용성"은 물에서 적어도 부분적으로 가용성인 것을 의미하나, 가교된 중합체를 기재하기 위해 사용되는 경우, 상기 용어는 중합체가 물을 흡수할 수 있는 것을 의미한다.
- [0013] 본 발명의 명세서 및 첨부된 청구항에서 사용되는 용어 "하이드로겔"은 가교된 중합체 매트릭스가 물, 하나 이상의 물-상용성 알콜, 또는 이들의 조합물로 완전히 또는 부분적으로 팽윤되는 겔을 의미한다. 따라서, 상기 용어는 또한 물-상용성 알콜로 완전히 또는 부분적으로 팽윤된 알코겔(alcogel)을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 중합체 매트릭스의 가교는 사실상 화학적 또는 물리적 가교일 수 있다. 비제한적인 예로서, 하이드로겔은 공유 결합, 이온 상호작용, 수소 결합, 사슬 뒤엉킴(chain entanglement), 또는 미세상 분리 모이어티의 자가-회합(self-association of microphase segregating moieties)을 통해 가교될 수 있다. 또한, 상기 하이드로겔은 탈수된(쪼그라든) 상태로 존재하고, 사용될 수 있음이 이해되어야 한다.
- [0014] 달리 특별히 표시하지 않는 경우, 본 발명의 명세서 및 첨부된 청구항에서 사용되는 용어 "하이드로겔 미세입자"는 중합체 미세입자 및 충분히 상용성인 유체로 팽윤되는 중합체 미세입자 둘 모두를 의미한다.
- [0015] 본 발명의 명세서 및 첨부된 청구항에서 사용되는 용어 "알콜"은 물-상용성 알콜을 의미한다. 따라서, 용어 "알콜-상용성 유기 중합체"는 물-상용성 알콜과 상용되는 유기 중합체를 의미한다.
- [0016] 본 발명의 명세서 및 첨부된 청구항에서 사용되는 용어 "소수성"은 물 및/또는 물-상용성 화합물에 대한 친화성이 결핍되고/되거나 물 및/또는 물-상용성 화합물에 대해 내성인 것을 의미한다. 따라서, 상기 용어는 또한 물-상용성 알콜에 대한 친화성이 결핍되고/되거나 물-상용성 알콜에 대해 내성인 것을 의미한다.
- [0017] 달리 표시하지 않는 경우, 본 발명의 명세서 및 청구항에서 사용되는 성분, 특성, 예를 들어, 분자량, 반응 조건 등의 양을 나타내는 모든 수는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 변형되는 것이 이해되어야 한다. 따라서, 달리 표시하지 않는 경우, 본 발명의 명세서 및 청구항에 기재된 수치적 특성은 본 발명의 구체예에서 수득되고자 하는 요망되는 특성에 따라 상이할 수 있는 근사치이다. 본 발명의 광범위한 범위에 기재된 수 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 본 발명의 특정 실시예에 기재된 숫자 값은 가능한 한 정확히 보고된다. 그러나, 임의의 숫자 값은 본질적으로 각각의 측정에서 발견되는 오차로부터 부득이 발생하는 특정 오차를 함의한다.
- [0018] 물 상용성 중합체 및 하이드로겔은 물 및/또는 알콜, 뿐만 아니라 물 및/또는 알콜과 상용성인 물질을 농화(thickening) 또는 겔화(gelling)시키기에 유용하다. 하이드로겔은 물 또는 알콜-가용성 활성 성분이 주위 환경으로 도입되는 다양한 응용분야에서 담체 또는 분산제로 사용된다. 주위 환경으로의 활성 성분의 전달 속도를 조절하는 것이 요망되는 조절 방출 응용분야의 경우에, 공지된 방법에 의해 제조된 하이드로겔은 능동 확산 속도의 유의한 조절을 제공하지 않는 한계를 갖는다. 추가로, 폴리아크릴산 유도체와 같은 가장 흔한 하이드로겔 물질 다수가 이들의 점착성으로 인해 탈수된 순수한 고체(미세 입자 크기 및 극도의 수분 민감성으로 인한) 및 부분적 또는 완전히 수화된 겔로서 취급하기에 어려운 경향이 있다. 그러므로, 주위 환경으로의 하이드로겔 매트릭스의 활성 성분의 확산을 늦추고, 취급 특성을 개선시키기 위해 소수성 장벽을 제공하는 것이 이로운 것으로 고려된다.
- [0019] 다양한 구체예에서, 물 및 물-상용성 화합물의 이동에 대한 장벽으로 작용하는 소수성 표면 코팅을 갖는 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자, 이의 제조 방법, 및 개인 관리 및 건강 관리 활성 성분 및 농예 활성 성분의 전달을 위한 이의 용도가 제공된다. 다양한 구체예에서, 하이드로겔 또는 미세입자의 표면에서 도는 그 근처에서 코팅의 중합을 유도함으로써 표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자를 생성시키는 방법이 제공된다. 일부 구체예에서, 상기 방법이 모놀리식(monolithic) 하이드로겔에서 수행되는 경우, 물 또는 알콜 비혼화성 자유 라디칼 화합물이 중합되어 하이드로겔의 노출된 표면 전체에 소수성 코팅을 형성시킨다. 일부 구체예에서, 제공된 방법이 하이드로겔 미세입자로 수행되는 경우, 결과는 소수성 껍질에 의해 둘러싸인 하이드로겔 미세입자의 정위(in situ) 형성이다. 상기 두 응용 중 한 응용에서, 형성된 코팅은 코팅을 가로지른 물 및 물-상용성 성분의 수송 속도를 조절한다.
- [0020] 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 제공된 방법은 중합의 개시 부위를 하이드로겔 또는 미세입자 표면을 둘러싸는 노출된 표면 또는 그 근처-표면 영역으로 편재시켜서, 중합체 껍질을 형성하도록 표면의 선택적 코팅을 유도하는 것으로 여겨진다. 하이드로겔과 소수성 화합물의 공중합 또는 배합과 같은 벌크 개질 방법(bulk modification method)과는 상반되게, 제공된 방법은 활성 성분의 최적의 부하에 바람직한 하이드로겔 또는 미세입자 코어의 고유한 성질을 유지시킨다. 예를 들어, 본 발명에서 제공된 방법은 소수성 표면 코팅을 지니지만

하이드로겔 또는 미세입자에 대한 활성 성분의 최적의 부하에 요망되는 소수성 성질을 보유하는 물-함유 하이드로겔 또는 미세입자의 제조를 가능하게 한다.

[0021] 일부 구체예에 따르면, 표면-개질된 하이드로겔은 성분(A), 즉, 하나 이상의 물-상용성 유기 중합체, 알콜-상용성 유기 중합체, 또는 이들의 조합물을 포함하는 하이드로겔을 처리함을 포함하는 방법에 의해서 제조되며, 상기 하이드로겔은 산소의 존재하에 (i) 성분(B), 즉, 물, 물-상용성 알콜, 또는 이들의 조합물과 비혼화성인 하나 이상의 자유 라디칼 중합가능한 화합물; 및 (ii) 성분(C), 즉, 하나 이상의 오르가노보란 자유 라디칼 개시제로 처리되며; 하나 이상의 개질된 표면이 처리된 하이드로겔상에 형성된다. 일부 구체예에서, 비처리된 하이드로겔은 성분(D), 즉, 물, 알콜, 및 이들의 조합물로부터 선택된 하나 이상의 흡수 가능한 용매를 임의로 포함하고/거나, 임의로 그러한 용매의 존재하에 처리된다. 일부 구체예에서, 비처리된 하이드로겔 또는 표면-개질된 하이드로겔은 성분(E), 즉, 하나 이상의 오르가노나이트로젠(organonitrogen)-반응성 화합물; 성분(F), 즉, 하나 이상의 개인 관리 또는 건강 관리 활성 성분 또는 하나 이상의 농예 활성 성분; 또는 성분(G), 즉, 하나 이상의 계면활성제 중 하나 이상을 임의로 포함하고/거나, 임의로 이의 존재하에 처리된다.

[0022] 일부 구체예에 따르면, 표면-개질된 하이드로겔 미세입자는 성분(A)을 포함하는 하이드로겔 미세입자를 처리함을 포함하는 방법에 의해서 제조되며, 상기 하이드로겔은 산소의 존재하에 (i) 성분(B); 및 (ii) 성분(C)로 처리되며; 하나 이상의 개질된 표면이 처리된 하이드로겔 미세입자 상에 형성된다. 일부 구체예에서, 비처리된 하이드로겔 미세입자는 성분(D)을 임의로 포함하고/거나, 임의로 그러한 용매로 처리된다. 일부 구체예에서, 비처리된 하이드로겔 미세입자 또는 표면-개질된 하이드로겔 미세입자는 성분(E); 성분(F); 또는 성분(G) 중 하나 이상을 임의로 포함하고/거나, 임의로 이로 처리된다.

[0023] 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자

[0024] 다양한 구체예에 따르면, 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자의 표면을 개질시키는 방법에 제공된다. 공지된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자가 제공된 방법에 의해 표면 개질될 수 있다. 또한, 개질되지 않은 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자를 제조하는 방법이 또한 공지되어 있고, 이의 특성 및 용도에 따라 다양하다. Carbopol® 폴리아크릴산 겔 및 미세입자를 사용하여 우수한 결과가 획득되었으나, 당업자는 본원에 기재된 방법 및 조성물이 이러한 겔 및 미세입자로 제한되지 않음을 인지할 것이다.

[0025] 일부 구체예에서, 제공된 방법에 사용되는 하이드로겔 미세입자는 임의의 형태(즉, 구형 또는 불규칙 형태) 또는 크기를 가질 수 있다. 사용되는 미세입자는 직접적으로 형성될 수 있거나, 겔 모놀리스의 전단 또는 분쇄로부터 형성될 수 있다. 적합하게 크기 조절된 미세입자의 비제한적인 예는 약 0.1 μm 내지 약 100 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 것을 포함한다.

[0026] 성분(A), 유기 중합체

[0027] 표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자 둘 모두의 제조에서, 성분(A)은 하나 이상의 물-상용성 유기 중합체, 알콜-상용성 유기 중합체, 및 이들의 조합물로부터 선택된다. 중합체는 동중중합체, 이종중합체(임의의 공-단량체 분포의 크로스-중합체 또는 공중합체를 포함하지만, 이로 제한되는 것은 아님)일 수 있고, 선형, 분지형, 과분지형, 덴드리머 또는 임의의 범위로 가교된 중합체일 수 있다. 적합한 중합체의 예는 젤라틴, 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸 셀룰로오스, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴산의 염, 폴리메타크릴산의 염, 폴리(2-히드록시에틸 메타크릴레이트), 폴리락트산, 폴리글리콜산, 폴리비닐알콜, 폴리언하이드라이드, 예컨대, 폴리(메타크릴릭) 언하이드라이드, 폴리(아크릴릭) 언하이드라이드, 폴리세바스산 언하이드라이드, 콜라겐, 폴리(히알루론산), 히알루론산-함유 중합체 및 공중합체, 폴리펩티드, 텍스트란, 텍스트란 설페이트, 키토산, 키틴, 아가로오스 겔(agarose gel), 피브린 겔, 대두-유래된 하이드로겔 및 알기네이트-기반 하이드로겔, 예컨대, 폴리(소듐 알기네이트), 및 이들의 조합물을 포함하지만, 이로 제한되는 것은 아니다.

[0028] 일부 구체예에서, 성분(A)은 폴리아크릴산, 폴리(메트)아크릴산, 폴리아크릴산의 염, 폴리(메타크릴산)의 염, 폴리(메타크릴산) 언하이드라이드, 및 폴리(아크릴산) 언하이드라이드로부터 선택될 수 있다. 우수한 결과는 폴리아크릴산, 젤라틴, 메틸 셀룰로오스, Carbopol® ETD 2020, Carbopol® Ultrez 20, 및 Carbopol® ETD 2050에 의해서 얻어졌다.

[0029] 성분(B), 자유 라디칼 중합가능한 화합물

[0030] 표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자의 제조에서, 성분(B)은 물, 물-상용성 알콜, 또는 이들의 조합물과 비혼화성인 하나 이상의 자유 라디칼 중합가능한 화합물로부터 선택된다. 일부 구체예에서, 자유 라디칼

중합가능한 화합물은 유기 단량체, 올리고머, 및 중합체; 오르가노폴리실록산; 및 이들의 조합물일 수 있다.

[0031] 일부 구체예에서, 성분(B)은 하나 이상의 자유-라디칼 중합 가능한 유기 화합물을 포함할 수 있다. 그러한 화합물의 적합한 예는 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 테트라하이드로푸릴 메타크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트, 퍼플루오로부틸 아크릴레이트, 퍼플루오로부틸 메타크릴레이트, 1H, 1H, 2H, 2H-헵타데카플루오로데실 아크릴레이트, 1H, 1H, 2H, 2H-헵타데카플루오로데실 메타크릴레이트, 테트라하이드로퍼플루오로 아크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트, 비스페놀 A 아크릴레이트, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 A 아크릴레이트, 에톡실화된 비스페놀 A 메타크릴레이트, 헥사플루오로 비스페놀 A 디아크릴레이트, 헥사플루오로 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 모노-메타크릴레이트, N-이소프로필 아크릴아미드, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 메틸-3-부테노에이트, 알릴 메틸 카르보네이트, 디알릴 피로 카르보네이트, 알릴 아세토아세테이트, 디알릴 카르보네이트, 디알릴 프탈레이트, 디메틸 이타코네이트, 디알릴 카르보네이트, 또는 이들의 조합물을 포함하지만, 이로 제한되는 것은 아니다. 다른 유용한 유기 화합물은 이소시아네이트 반응성 아크릴레이트 단량체, 올리고머 또는 중합체, 예컨대, 히드록시 아크릴레이트를, 이소시아네이트 작용성 프리폴리머, (메트)아크릴레이트 티핑된(tipped) 고무질 올리고머 및 중합체, 예컨대, 아크릴레이트- 또는 메타크릴레이트-티핑된 폴리이소부틸렌, 및 (메트)아크릴레이트 작용성화된 천연 오일 유도체, 예컨대, 아크릴레이트- 또는 메타크릴레이트-작용성화된 α -나프틸렌디올과 반응시킴으로써 제조되는 (메트)아크릴레이트 티핑된 폴리우레탄 프리폴리머를 포함한다.

[0032] 일부 구체예에서, 성분(B)은 하나 이상의 자유-라디칼 중합 가능한 오르가노폴리실록산을 포함할 수 있다. 적합한 화합물은 자유 라디칼 중합 가능한 모이어티를 포함하고, 그러한 오르가노폴리실록산은 중합체 또는 올리고머와 중합체의 혼합물일 수 있다. 중합체 오르가노폴리실록산은 동중중합체 또는 이종중합체 중 하나일 수 있다. 또한, 적합한 오르가노폴리실록산은 그 구조가 선형, 분지형, 과분지형, 또는 수지형일 수 있다. 일부 구체예에서, 성분(B)은 분자당 둘 이상의 자유 라디칼 중합 가능한 모이어티를 지니는 오르가노폴리실록산을 포함하고, 그러한 모이어티는 일작용성, 다작용성 또는 이들의 조합이다. 따라서, 성분(B)은 이들의 작용성의 정도 및/또는 자유 라디칼 중합 가능한 모이어티의 성질이 상이한 오르가노폴리실록산의 혼합물일 수 있다. 성분(B)의 오르가노폴리실록산은 또한 컨시스턴시(consistency)가 유체로부터 검(gum)까지 변할 수 있다. 예를 들어, 오르가노폴리실록산은 유체, 고체, 또는 상승된 온도에서 또는 전단의 적용에 의해서 유동 가능하게 되는 고체일 수 있다. 일부 구체예에서, 오르가노폴리실록산의 점도는 25℃에서 약 1 cP 내지 약 5,000,000 cP, 대안적으로는, 25℃에서 약 50 cP 내지 약 500,000 cP, 대안적으로는, 25℃에서 약 100 cP 내지 약 100,000 cP이다.

[0033] 성분(B)의 오르가노폴리실록산은 또한 유리전이온도를 지닐 수 있거나, 중합 또는 가교시에, 유리전이온도를 지니는 입자를 형성할 수 있고, 생성되는 실리콘 조성물은 사용 온도하에서 그 점도에서의 뚜렷한 변화를 보인다. 그러한 조성물은 열의 도입에 의해서 방출되는 활성 성분의 캡슐화(encapsulation)에 특히 유용하다.

[0034] 일부 구체예에서, 성분(B)은 하기로부터 선택된 식을 지니는 자유 라디칼 중합 가능한 오르가노폴리실록산을 포함할 수 있다:



[0036] (상기 식에서, a는 0 내지 20,000의 값을 갖고, b는 1 내지 20,000의 값을 갖고; 각각의 R^1 기는 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 1가 유기기이고, 각각의 R^2 기는 독립적으로 1가 불포화 유기기이다); 및



[0038] (상기 식에서, c는 0 내지 20,000의 값을 갖고, d는 0 내지 20,000의 값을 갖고; 각각의 R^3 은 독립적으로 수소, 할로젠, 또는 1가 유기기이고, 각각의 R^4 기는 독립적으로 1가 불포화 유기기이다).

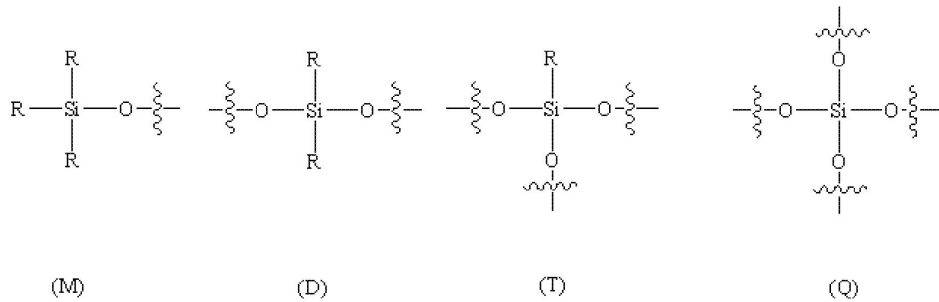
[0039] 적합한 R^1 및 R^3 기는 수소; 유기기(선형 및/또는 분지형), 예를 들어, 알킬기, 할로알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아크릴레이트 작용기, 및 메타크릴레이트 작용기; 및 다른 유기 작용기, 예를 들어, 글리시딜기, 아민기, 에테르기, 시아네이트 에스테르기, 이소시아노기, 에스테르기, 카르복실산기, 카르복실레이트 염 기, 석시네이트기, 언하이드라이드 기, 머캡토기, 설파이드기, 아지드기, 포스포네이트기, 포스핀기, 차폐된 이소시아노기, 및 히드록실기를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 그러한 기의 예는 아크릴릭 작용기, 예컨대, 아크릴로일옥시프로필 기 및 메타크릴로일옥시프로필 기; 알킬기, 예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, s-부틸, 및 t-부틸 기; 알케닐 기, 예컨대, 비닐, 알릴, 및 부테닐 기; 알킬닐 기, 예컨대, 에틸닐, 및 프로피닐 기; 방향족 기, 예컨대, 페닐, 톨릴, 및 자일릴 기; 시아노알킬 기, 예컨대, 시아노에틸 및 시아노프로필 기; 할로겐화된 탄화수소 기, 예컨대, 3,3,3-트리플루오로프로필, 3-클로로프로필, 디클로로페닐, 및 6,6,6,5,5,4,4,3,3-노나플루오로헥실 기; 알케닐옥시폴리(옥시알킬렌) 기, 예컨대, 알릴옥시(폴리옥시에틸렌), 알릴옥시폴리(옥시프로필렌), 및 알릴옥시-폴리(옥시프로필렌)-코-폴리(옥시에틸렌) 기; 알킬옥시폴리(옥시알킬렌) 기, 예컨대, 프로필옥시(폴리옥시에틸렌), 프로필옥시폴리(옥시프로필렌), 및 프로필옥시-폴리(옥시프로필렌)-코-폴리(옥시에틸렌) 기; 할로젠 치환된 알킬옥시폴리(옥시알킬렌) 기, 예컨대, 퍼플루오로프로필옥시(폴리옥시에틸렌), 퍼플루오로프로필옥시폴리(옥시프로필렌), 및 퍼플루오로프로필옥시-폴리(옥시프로필렌)-코-폴리(옥시에틸렌) 기; 알콕시 기, 예컨대, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 및 에틸헥실옥시 기; 아미노알킬 기, 예컨대, 3-아미노프로필, 6-아미노헥실, 11-아미노운데실, 3-(N-알릴아미노)프로필, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필, N-(2-아미노에틸)-3-아미노이소부틸, p-아미노페닐, 2-에틸피리딘, 및 3-프로필피롤 기; 에폭시알킬 기, 예컨대, 3-글리시독시프로필, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸, 및 5,6-에폭시헥실 기; 에스테르 작용기, 예컨대, 아세톡시에틸 및 벤조일옥시프로필 기; 히드록시 작용기, 예컨대, 히드록시 및 2-히드록시에틸 기; 이소시아네이트 및 차폐된 이소시아네이트 작용기, 예컨대, 3-이소시아네이트프로필, 트리-3-프로필이소시아누레이트, 프로필-t-부틸카르바메이트, 및 프로필에틸카르바메이트 기; 알데히드 작용기, 예컨대, 운데칸알 및 부티르알데히드 기; 언하이드라이드 작용기, 예컨대, 3-프로필 석신산 언하이드라이드 및 3-프로필 말레산 언하이드라이드 기; 카르복실산 작용기, 예컨대, 3-카르복시프로필 및 2-카르복시에틸 기; 및 and metal salts of 카르복실산의 금속염, 예컨대, 3-카르복시프로필 및 2-카르복시에틸의 아연, 소듐, 또는 포타슘 염을 포함하지만, 이로 제한되는 것은 아니다.

[0040] 적합한 R^2 및 R^4 기는 2 내지 12개의 탄소 원자를 지니는 1가 알케닐 및 알킬닐 기, 예컨대, 비닐, 알릴, 부테닐, 에틸닐, 및 프로피닐 기; 알케닐옥시폴리(옥시알킬렌) 기, 예컨대, 알릴옥시(폴리옥시에틸렌), 알릴옥시폴리(옥시프로필렌), 및 알릴옥시-폴리(옥시프로필렌)-코-폴리(옥시에틸렌) 기; 아크릴릭 작용기, 예컨대, 아크릴로일옥시프로필 및 메타크릴로일옥시프로필 기; 및 이들의 할로젠-치환된 유사체를 포함하나, 이로 제한되지는 않는다. 특정의 구체예에서, R^2 및 R^4 는 아크릴레이트 기 및 메타크릴레이트 기로부터 선택된다.

[0041] 성분(B)의 일부 대표적인 예는 메타크릴옥시프로필디메틸실록시-말단된 폴리디메틸실록산; 아크릴옥시프로필디메틸실록시-말단된 폴리디메틸실록산, 1,3-비스(메타크릴옥시프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(아크릴옥시프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(메타크릴옥시메틸)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(아크릴옥시메틸)테트라메틸디실록산, α , ω -메타크릴옥시메틸디메틸실릴 말단된 폴리디메틸실록산, 메타크릴옥시프로필-말단된 폴리디메틸실록산, α , ω -아크릴옥시메틸디메틸실릴 말단된 폴리디메틸실록산, 메타크릴옥시프로필디메틸실릴 말단된 폴리디메틸실록산, α , ω -아크릴옥시프로필디메틸실릴 말단된 폴리디메틸실록산, 펜던트 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 작용성 중합체, 예컨대, 폴리(아크릴옥시프로필-메틸실록시) 폴리디메틸실록산 및 폴리(메타크릴옥시프로필-메틸실록시) 폴리디메틸실록산 공중합체, 아민-말단된 폴리디메틸실록산으로의 멀티-아크릴레이트 또는 멀티-메타크릴레이트 단량체의 미첼 부가 반응(Michael addition reaction)을 통해서 형성된 것들을 포함하는 복수의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 작용기를 지니는 텔레킬릭(telechelic) 폴리디메틸실록산 및 이들의 조합물을 포함하나, 이로 제한되지는 않는다. 자유 라디칼 중합 가능한 오르가노실리온 화합물로서 사용하기에 적합한 것들의 예는 일작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 말단된 오르가노폴리실록산, 예컨대, 한쪽 단부가 메타크릴옥시프로필디메틸실릴 기로 말단되고, 다른 단부가 n-부틸디메틸실릴 기로 말단된 폴리디메틸실록산을 포함한다.

[0042] 일부 구체예에서, 성분(B)은 하기로부터 독립적으로 선택된 오르가노폴리실록산의 구조적 단위를 지닌 실록산

수지를 포함한다:



[0043]

[0044]

상기 식에서, M은 일작용성 단위 $R_3SiO_{1/2}$ 이고; D는 이작용성 단위 $R_2SiO_{2/2}$ 이고; T는 삼작용성 단위 $RSiO_{3/2}$ 이고; Q는 사작용성 단위 $SiO_{4/2}$ 이다.

[0045]

일부 구체예에서, 성분(B)은 $R^5_3SiO_{1/2}$ 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 갖는 MQ 수지; $R^5SiO_{3/2}$ 단위 및 $R^5_2SiO_{2/2}$ 단위를 갖는 TD 수지; $R^5_3SiO_{1/2}$ 단위 및 $R^5SiO_{3/2}$ 단위를 갖는 MT 수지; $R^5_3SiO_{1/2}$ 단위, $R^5SiO_{3/2}$ 단위, 및 $R^5_2SiO_{2/2}$ 단위를 지니는 MTD 수지, 및 이들의 조합물로부터 선택된 실록산 수지를 포함할 수 있고, 여기서, 각각의 R^5 기는 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 1가 유기기이다. 일부 구체예에서, R^5 는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 구체예에서, 적어도 하나의 R^5 기는 자유 라디칼 중합 가능한 불포화 유기기이다.

[0046]

R⁵의 적합한 예는 아크릴레이트 작용기, 예컨대, 아크릴옥시알킬 기; 메타크릴레이트 작용기, 예컨대, 메타크릴 옥시알킬 기; 시아노작용기; 1가 탄화수소 기; 및 이들의 조합물을 포함하나, 이로 제한되지는 않는다. 1가 탄 화수소 기는 알킬기, 예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, 펜틸, 네오펜틸, 옥틸, 운데실, 및 옥타데실 기; 사이클로알킬 기, 예컨대, 사이클로헥실 기; 알케닐 기, 예컨대, 비닐, 알릴, 부테닐, 및 헥세닐 기; 알키닐 기, 예컨대, 에티닐, 프로피닐, 및 부티닐 기; 아릴 기, 예컨대, 페닐, 톨릴, 자 일릴, 벤질, 및 2-페닐에틸 기; 할로젠화된 탄화수소 기, 예컨대, 3,3,3-트리플루오로프로필, 3-클로로프로필, 디클로로페닐, 및 6,6,6,5,5,4,4,3,3-나노플루오로헥실 기; 및 이들의 조합물을 포함한다. 시아노-작용기는 시 아노알킬 기, 예컨대, 시아노에틸 및 시아노프로필 기, 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다.

[0047]

R5는 또한 알킬옥시폴리(옥시알킬렌) 기, 예컨대, 프로필옥시(폴리옥시에틸렌), 프로필옥시폴리(옥시프로필렌) 및 프로필옥시-폴리(옥시프로필렌)-코-폴리(옥시에틸렌) 기, 할로젠 치환된 알킬옥시폴리(옥시알킬렌) 기, 예컨대, 퍼플루오로프로필옥시(폴리옥시에틸렌), 퍼플루오로프로필옥시폴리(옥시프로필렌) 및 퍼플루오로프로필옥시-폴리(옥시프로필렌) 코폴리(옥시에틸렌) 기, 알케닐옥시폴리(옥시알킬렌) 기, 예컨대, 알틸옥시폴리(옥시에틸렌), 알틸옥시폴리(옥시프로필렌) 및 알틸옥시-폴리(옥시프로필렌) 코폴리(옥시에틸렌) 기, 알콕시 기, 예컨대, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시 및 에틸헥실옥시 기, 아미노알킬 기, 예컨대, 3-아미노프로필, 6-아미노헥실, 11-아미노운데실, 3-(N-알틸아미노)프로필, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필, N-(2-아미노에틸)-3-아미노이소부틸, p-아미노페닐, 2-에틸피리딘, 및 3-프로필피롤 기, 차폐된 아미노알킬 기, 예컨대, 테트라메틸피페리디닐 옥시프로필 기, 에폭시알킬 기, 예컨대, 3-글리시독시프로필, 2-(3,4,-에폭시사이클로헥실)에틸, 및 5,6-에폭시헥실 기, 에스테르 작용기, 예컨대, 아세톡시메틸 및 벤조일옥시프로필 기, 하이드록실 작용기, 예컨대, 히드록시 및 2-히드록시에틸 기, 이소시아네이트 및 차폐된 이소시아네이트 작용기, 예컨대, 3-이소시아네이트프로필, 트리스-3-프로필이소시아누레이트, 프로필-t-부틸카르바메이트, 및 프로필에틸카르바메이트 기, 알데히드 작용기, 예컨대, 운데칸알 및 부티르알데히드 기, 언하이드라이드 작용기, 예컨대, 3-프로필 석신산 언하이드라이드 및 3-프로필 말레산 언하이드라이드 기, 카르복실산 작용기, 예컨대, 3-카르복시프로필, 2-카르복시에틸, 및 10-카르복시데실 기, 카르복실산의 금속 염, 예컨대, 3-카르복시프로필 및 2-카르복시에틸 기의 아연, 소듐, 및 포타슘 염, 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다.

[0048]

성분(B)로서 사용될 수 있는 적합한 실록산 수지의 일부 특정 예는 $M^{메타크릴옥시메틸} Q^{메타크릴옥시프로필} MT^{메타크릴옥시메틸} T^{메타크릴옥시프로필} MDT^{메타크릴옥시메틸T페닐} T^{페닐} T^{비닐, 페닐} TT^{메타크릴옥시메틸} TT^{메타크릴옥시프로필} T^{페닐, 메타크릴옥시메틸} T^{페닐, 메타크릴옥시프로필} TT^{페닐, 메타크릴옥시메틸}$ 수지;

TT^{메닐}T 메타크릴옥시프로필 수지; 및 이들의 조합물을 포함하나, 이로 제한되지는 않는다.

[0049] 실록산 수지는 본 기술분야에서 공지된 어떠한 방법에 의해서 제조될 수 있다. 일부 구체예에서, 그러한 수지는 실리카 하이드로졸 캡핑 공정에 의해서 생성된 수지 공중합체를 말단블록킹 시약을 포함한 알케닐로 처리함으로써 제조된다. 이는 바람직하게는 산성 조건하에 실리카 하이드로졸을 가수분해 가능한 트리오르가노실란, 예컨대, 트리메틸클로로실란, 실록산, 예컨대, 헥사메틸디실록산, 및 이들의 조합물과 반응시키고, 이어서, 2 내지 5중량%의 하이드록실 기를 포함하는 M 및 Q 그룹을 지닌 공중합체를 회수함을 포함한다. 그러한 공중합체는, 수지를 포함하는 모든 M, D, T 및 Q 단위의 합에 비해서 수지 내에 3 내지 30 몰%의 불포화된 오르가노작용성 M, D 또는 T 그룹을 제공하기에 충분한 양으로, 불포화된 유기 기를 포함한 말단블록킹제 및 지방족 불포화가 없는 말단블록킹제와 반응될 수 있다. 적합한 말단블록킹제는 실라잔, 실록산, 실란, 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0050] 일부 구체예에서, 성분(B)는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트-작용성 폴리디메틸실록산, 실란 및 수지, 아크릴옥시알킬-알콕시실란(모노-, 디- 및 트리-알콕시), 메타크릴옥시알킬-알콕시실란(모노-, 디- 및 트리-알콕시), 메타크릴옥시프로필디메틸실록시-말단된 폴리디메틸실록산, 메타크릴옥시메틸실록시-말단된 폴리디메틸실록산, 아크릴옥시프로필디메틸실록시-말단된 폴리디메틸실록산, 아크릴옥시메틸디메틸실록시-말단된 폴리디메틸실록산, 폴리디메틸실록산-폴리메틸-메타크릴옥시프로필실록산 공중합체 및 폴리디메틸실록산-폴리메틸-아크릴옥시프로필실록산 공중합체로부터 선택된다.

[0051] 우수한 결과는 성분(B)으로서 다양한 분자량의 메타크릴옥시프로필디메틸실록시-말단된 폴리디메틸실록산, 아크릴레이트-말단된 폴리디메틸실록산(Siltech Silmer Di-50), 테트라메틸, 디메타크릴옥시프로필디실록산, 및 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란에 의해서 얻어졌다.

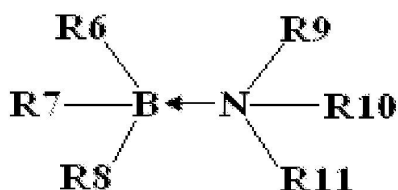
[0052] **성분(B)을 위한 임의의 용매**

[0053] 일부 구체예에서, 표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자 둘 모두의 제조는 성분(B)에 적합한 용매의 존재하에 임의로 처리함을 포함한다. 일부 구체예에서, 성분(B)에 적합한 용매는 물-비혼화성 용매, 예컨대, 실리콘, 유기 화합물, 및 "친생태학적(ecologically-friendly)" 용매, 예컨대, 이온성 액체 및 초임계 유체; 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 적합한 용매의 예는 선형, 분지형, 과분지형 및 고리형 오르가노실록산 유체, 예컨대, 25℃에서 1000 cP 미만의 점도를 지니는 헥사메틸디실록산, 옥타메틸트리실록산, 데카메틸테트라실록산, 및 트리메틸실릴-말단된 폴리디메틸실록산 유체, 또는 이들의 혼합물; 카프릴릴메틸 트리실록산; 옥타메틸사이클로테트라실록산; 데카메틸사이클로펜타실록산; 및 고급 사이클로실록산 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이로 제한되지는 않는다. 일부 구체예에서, 트리메틸실릴-말단된 폴리디메틸실록산 유체가 성분(B)을 위한 용매로서 적합하다. 일부 구체예에서, 적합한 트리메틸실릴-말단된 폴리디메틸실록산 유체는 25℃에서 약 0.5 내지 약 100 cP의 점도를 지닌다. 다른 적합한 용매는 물과 비혼화성인 유기 용매, 예컨대, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 사이클로헥산, 톨루엔, 자일렌, 에틸 아세테이트를 포함하나, 이로 제한되지는 않는다. 성분(B)에 적합한 용매의 추가의 예는 유기산, 예컨대, 이소도데칸, 이소헥사데칸, 이소데실네오펜타노에이트, 이소노닐 이소노나노에이트, 이소파라핀, 이소알칸, 및 1-에테닐-3-에틸-이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 및 테트라프로필-암모늄 테트라시아노보레이트를 포함한 이온성 액체, 및 초임계 유체, 예컨대, 초임계 이산화탄소를 포함하나, 이로 제한되지는 않는다.

[0054] **성분(C), 오르가노보란 자유 라디칼 개시제**

[0055] 표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자 둘 모두의 제조에서, 성분(C)은 자유 라디칼을 생성시키고 자유 라디칼 부가 중합반응 및/또는 가교를 개시시킬 수 있는 하나 이상의 오르가노보란 화합물이다. 주위 조건에서 오르가노보란을 비-발화성있게 하는 안정화된 오르가노보란 화합물이 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 성분(C)은 주위 온도에서 착화합물을 안정하게 하는 오르가노보란과 적합한 오르가노나이트로젠(예를 들어, 아민) 사이에 형성된 착화합물이고, 여기서, 자유 라디칼은 산소의 존재하에 오르가노나이트로젠-반응성 화합물의 도입시에 생성된다(그리고, 중합이 개시된다). 일부 구체예에서, 성분(C)은 오르가노보란 화합물이며, 여기서, 자유 라디칼은 가열시에 생성된다(그리고, 중합이 개시된다). 일부 구체예에서, 성분(C)은 용매-안정화된 오르가노보란(예를 들어, THF중의 트리알킬로란의 용액)이고, 여기서, 용매는 증발되어 보란에서 제거되고, 그리하여 라디칼을 생성시킨다.

[0056] 일부 구체예에서, 성분(C)은 하기 식을 지닌 착화합물로부터 선택될 수 있는 오르가노보란-오르가노나이트로젠 착화합물이다:



[0057]

[0058]

여기서, B는 붕소를 나타내며, N은 질소를 나타내고; R6, R7 및 R8 중 하나 이상은 붕소에 공유결합된 규소-함유 기(들)를 지닌 하나 이상의 규소 원자를 함유하고; R6, R7 및 R8은 수소, 사이클로알킬 기, 골격 상에 1 내지 12개의 탄소 원자를 지닌 선형 또는 분지형 알킬 기, 알킬아릴 기, 오르가노실란 기, 예컨대, 알킬실란 또는 아릴실란 기, 오르가노실록산 기, 또 다른 붕소 원자에 공유결합 브릿지로서 작용할 수 있는 알킬렌 기, 또 다른 붕소 원자에 공유결합 브릿지로서 작용할 수 있는 2가 오르가노실록산 기 또는 이의 할로겐 치환된 동족체로부터 독립적으로 선택될 수 있는 기이고; 여기서, R9, R10, 및 R11은 붕소와 착화될 수 있는 아민 화합물 또는 폴리아민 화합물을 생성시키는 기이며, 수소, 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 기, 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 할로겐 치환된 알킬 기, 또는 오르가노실리콘 작용기로부터 독립적으로 선택되고; R6, R7, 및 R8 기 중 둘 이상 및 R9, R10, 및 R11 기 중 둘 이상이 조합되어 헤테로사이클릭 구조를 형성시킬 수 있는데, 두 조합 기로부터의 원자들의 수의 합이 11 이하임을 단서로 한다.

[0059]

일부 구체예에서, 성분(C)은 식 BR₃을 지니는 트리알킬보란을 포함한 트리알킬보란-오르가노나이트로겐 착화합물을 포함하나, 이로 제한되지는 않는 알킬보란-오르가노나이트로겐 착화합물로부터 선택될 수 있으며, 여기서, R"는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 선형 및 분지형 지방족 또는 방향족 탄화수소 기를 나타낸다. 적합한 트리아릴보란의 예는 트리메틸보란, 트리에틸보란, 트리-n-부틸보란, 트리-n-옥틸보란, 트리-sec-부틸보란, 트리도데실보란, 및 페닐디에틸보란을 포함하나, 이로 제한되지는 않는다. 다른 구체예에서, 성분(C)은 오르가노실리콘-작용성 보란-오르가노나이트로겐 착화합물, 예컨대, WO2006073695 A1에 개시된 것들로부터 선택될 수 있다.

[0060]

성분(C)의 오르가노보란-오르가노나이트로겐 착화합물을 형성시키기에 적합한 오르가노나이트로겐의 예는 1,3-프로판 디아민; 1,6-헥산디아민; 메톡시프로필아민; 피리딘; 이소포론 디아민; 및 규소-함유 아민, 예컨대, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-(트리메톡시실틸에틸)피리딘, 아미노프로필실란트리아민, 3-(m-아미노페녹시)프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필디이소프로필메톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리스(메톡시에톡시에톡시)실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(6-아미노헥실)아미노메틸트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-h I-아미노운데실트리메톡시실란, (아미노에틸아미노메틸)-p-벤에틸트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노이소부틸메틸디메톡시실란, 및 (3-트리메톡시실틸프로필)디에틸렌-트리아민을 포함하나, 이로 제한되지는 않는다.

[0061]

일부 구체예에서, 성분(C)의 오르가노보란-오르가노나이트로겐 착화합물을 형성시키기에 유용할 수 있는 질소-함유 화합물은 하나 이상의 아민 작용기를 지닌 오르가노폴리실록산으로부터 선택될 수 있다. 적합한 아민 작용기의 예는 3-아미노프로필, 6-아미노헥실, 11-아미노운데실, 3-(N-알릴아미노)프로필, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필, N-(2-아미노에틸)-3-아미노이소부틸, p-아미노페닐, 2-에틸피리딘, 및 3-프로필피롤을 포함하나, 이로 제한되지는 않는다. 그러한 오르가노폴리실록산은 앞서 기재된 식(1) 및 (2)와 유사한 식을 지니는 것들을 포함하나, 이로 제한되지는 않는다. 성분(C)의 오르가노보란-오르가노나이트로겐 착화합물을 형성시키기에 유용할 수 있는 다른 질소-함유 화합물은 N-(3-트리에톡시실틸프로필)-4,5-디하이드로이미다졸, 우레이도프로필트리에톡시실란, 앞서 기재된 식(1) 및 (2)와 유사한 식을 지니는 실록산, 및 하나 이상의 기가 이미다졸, 아미딘 또는 우레이도 작용기인 오르가노폴리실록산 수지를 포함하나, 이로 제한되지는 않는다.

[0062]

일부 구체예에서, 자유 라디칼은 오르가노보란 화합물(바람직하게는, 오르가노보란-오르가노나이트로겐 착화합물)을 가열함으로써 또는 성분(C)의 공기 없이 함유된 알킬보란을 단순히 공기에 노출시킴으로써 생성되고, 그에 의해서 중합반응 및/또는 가교가 개시된다. 일부 구체예에서, 자유 라디칼은 성분(C)의 오르가노보란-오르가노나이트로겐 착화합물을 가열함으로써 생성되고, 그에 의해서 중합반응 및/또는 가교가 개시되며, 여기서, 가열이 착화합물의 해리를 유발시킨다. 일부 구체예에서, 자유 라디칼은 성분(E)의 오르가노나이트로겐-반응성 화합물을 산소 환경에서 성분(C)의 오르가노보란-오르가노나이트로겐 착화합물과 조합함으로써 생성되고, 그에 의해서 중합반응 및/또는 가교가 개시되며, 여기서, 조합이 착화합물의 해리를 유발시킨다. 후자의 경우와 관

련하여, 자유 라디칼은 오르가노보란-오르가노나이트로젠 착화합물의 해리 온도 미만의 온도, 예컨대, 주위 온도 또는 그 미만의 온도에서 생성될 수 있다.

[0063] 오르가노나이트로젠-안정화된 오르가노보란 화합물이 성분(C)으로서 특히 유용하지만, 당업자는 임의의 오르가노보란이 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 본 발명에 유용한 오르가노보란의 대안적인 안정화된 형태의 예는 고리 안정화된 화합물, 예컨대, 9-BBN, 또는 용매 착화된 오르가노보란, 예컨대, 트리알킬보란-THF 용액을 포함한다.

[0064] 일부 구체예에서, 성분(C)은 트리알킬보란-오르가노나이트로젠 착화합물이고, 여기서, 트리알킬보란은 트리에틸보란, 트리-n-부틸보란, 트리-n-옥틸보란, 트리-sec-부틸보란, 및 트리도데실보란으로부터 선택된다. 예를 들어, 성분(C)은 트리에틸보란-프로판디아민, 트리에틸보란-부틸이미다졸, 트리에틸보란-메톡시프로필아민, 트리-n-부틸 보란-메톡시프로필아민, 트리에틸보란-이소프로판 디아민, 트리-n-부틸 보란-이소프로판 디아민, 및 트리에틸보란-아미노실란 또는 트리에틸보란-아미노실록산 착화합물로부터 선택될 수 있다.

[0065] 우수한 결과는 3-메톡시프로필 아민 (TNBB-MOPA) 및 트리에틸보란 1,3-디아미노 프로판 착화합물(TEB-PDA)로 착화된 트리-n-부틸 보란에 의해서 얻어졌다.

[0066] 성분 (D), 흡수성 용매

[0067] 표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자 둘 모두의 제조에서, 성분(D)은 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자에 의해 흡수되는 적어도 하나의 용매이다. 일부 구체예에서, 흡수성 용매는 물, 물-상용성 알콜, 디올, 폴리올, 및 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 적합한 알콜의 예는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알콜, 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 및 이들의 조합물을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 일부 구체예에서, 흡수성 용매는 하나 이상의 물-상용성 알콜과 물의 조합물일 수 있다.

[0068] 임의 성분(E), 오르가노나이트로젠-반응성 화합물

[0069] 표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자 둘 모두의 제조에서, 임의의 성분 (E)는, 성분(C)의 오르가노보란-오르가노나이트로젠 착화합물과 조합되고 산소화된 환경에 노출되는 경우에, 오르가노보란-오르가노나이트로젠 착화합물이 해리되게 하여 자유 라디칼 중합반응 및/또는 가교를 개시시킬 수 있는 하나 이상의 오르가노나이트로젠-반응성 화합물이다. 상기 오르가노나이트로젠-반응성 화합물의 존재는 실온 및 실온 아래의 온도를 포함하는 성분 (C)의 오르가노보란-오르가노나이트로젠 착화합물의 해리 온도 아래의 온도에서 중합반응 및/또는 가교가 신속히 발생하도록 한다.

[0070] 적합한 오르가노나이트로젠-반응성 화합물의 일부 예는 광산(mineral acid), 루이스 산, 카르복실산, 카르복실산 유도체, 예를 들어, 무수물 및 석시네이트, 카르복실산 금속 염, 이소시아네이트, 알데히드, 에폭시드, 산 클로라이드, 및 술폰일 클로라이드, 아세트산, 아크릴산, 메타크릴산, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 메타크릴산 무수물, 운데실렌산, 올레산, 시트르산, 스테아르산, 레블린산, 2-카르복시에틸 아크릴레이트, 이소프로판 디이소시아네이트 단량체 또는 올리고머, 메타크릴로일이소시아네이트, 2-(메타크릴로일옥시)에틸 아세토아세테이트, 운데실렌산 알데히드, 및 도데실 석신산 무수물을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0071] 일부 구체예에서, 성분(A)가 오르가노나이트로젠-반응성 화합물인 유기산일 수 있다. 예를 들어, 폴리아크릴산은 유기 중합체 및 오르가노나이트로젠-반응성 화합물 둘 모두로서 작용할 수 있다.

[0072] 또한, 오르가노나이트로젠-반응성 기를 갖는 오르가노실란 또는 오르가노폴리실록산은 성분(E)에 적합할 수 있다. 이러한 화합물은 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란; 3-글리시독시프로필트리메톡시실란; 프로필석신산 무수물 작용화된 선형, 분지형, 수지형, 및 과분지형 오르가노폴리실록산; 시클로헥세닐 무수물 작용성 선형, 수지형, 및 과분지형 오르가노폴리실록산; 카르복실산 작용화된 선형, 분지형, 수지형, 및 과분지형 오르가노폴리실록산, 예를 들어, 카르복시데실 말단된 올리고머 또는 중합체 폴리디메틸실록산; 및 알데히드 작용화된 선형, 분지형, 수지형, 및 과분지형 오르가노폴리실록산, 예를 들어, 운데실렌산 알데히드-말단된 올리고머 또는 중합체 폴리디메틸실록산을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0073] 성분 (C)에 적합한 다른 오르가노나이트로젠-반응성 화합물은 수분에 노출되는 경우 성분 (C)의 오르가노보란-오르가노나이트로젠 복합체를 해리시키는 산을 방출하는 규소 함유 화합물이다. 이러한 화합물은 할로 실란, 산 무수물(카르복실산) 실록산, 아세톡시 실록산(예를 들어, 에틸트리아세톡시실록산 및 메틸 트리아세톡시실록산), 알킬 규산, 카르복실산의 에스테르 및 실라놀, 산 클로라이드 실록산을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

- [0074] 성분 (E)에 유용할 수 있는 화합물의 추가 예는 자외선, 예를 들어, $[SbF_6]^-$ 반대이온을 함유하는 요오드늄 염에 노출되는 경우 오르가노니트로젠-반응성 기를 발생시킬 수 있는 것이다. 이러한 화합물과 함께, 이소프로필티 옥산톤과 같은 광민감 화합물을 포함시키는 것이 또한 유용할 수 있다.
- [0075] 당업자는 성분 (E)을 위한 오르가노니트로젠-반응성 화합물의 선택이 특히 성분 (C)의 특성에 좌우될 것임을 인지할 것이다. 일부 구체예에서, 성분(E)은 산, 무수물, 이소시아네이트, 에폭시드 및 알데히드로부터 선택될 수 있다. 일부 구체예에서, 성분(E)은 아세트산, 폴리아크릴산, 아크릴릴산, 2-카르복시에틸아크릴레이트, 시트르산, 및 아스코르브산으로부터 선택된다. 우수한 결과는 성분(E)으로서 폴리아크릴산, 아세트산, 염산 및 시트르산에 의해서 얻어진다.
- [0076] 오르가노니트로젠-반응성 화합물이 사용되는 경우, 자유 라디칼 생성은 산소의 존재를 필요로 한다. 일부 구체예에서, 오르가노니트로젠-반응성 화합물 또는 오르가노니트로젠-반응성 화합물을 함유하는 조성물을 단순히 공기에 노출시키는 것이 중합반응을 유도하는데 충분하다. 일부 구체예에서, 조성물의 하나 이상의 다른 성분에 용해된 산소가 충분하다. 산소의 존재하에서 조속한 중합반응을 방지하기 위해, 성분(C) 및 성분(E)은 중합반응 및/또는 가교 반응을 개시시키기 위해 요망되는 시간 직전까지 물리적 또는 화학적으로 분리될 수 있다. 예를 들어, 조성물은 처음에 중합반응 및/또는 가교의 개시 직전에 하나로 조합되는 2개의 독립된 용액으로 제조될 수 있다. 조성물의 나머지 성분은, 성분(C)과 성분(E)가 서로 접촉되지 않는 한, 2개의 용액 사이에 임의의 방식으로 분포될 수 있다. 대안적으로, 성분(C)과 성분(E), 또는 이들 둘 모두는 캡슐화되거나 별도의 상으로 전달될 수 있다. 예를 들어, 성분(C)과 성분(E) 중 하나 또는 둘 모두는 이들의 친밀한 혼합을 방지하는 고체 형태로 조성물에 도입될 수 있다. 조성물의 중합반응은 (a) 이를 고형상 성분 또는 캡슐화물질의 연화 온도보다 높은 온도로 가열함으로써, 또는 (b) 성분(C)과 성분(E)을 혼합되게 하는 가용화제의 도입에 의해서 활성화될 수 있다. 대안적으로, 성분(C)과 성분(E)은 조합되고, 단일 용기에 무산소 방식으로 포장되고, 중합반응은 조성물에 산소를 도입함으로써 개시될 수 있다.
- [0077] 일부 구체예에서, 성분(E)은 임의 성분이다. 그러한 경우에, 자유 라디칼 중합반응은 오르가노보란 화합물을 공기에 노출시키거나, 열 활성화에 의하거나, 방사선 조사를 통해 개시될 수 있다. 열 활성화의 경우, 중합반응을 개시시키기 위해 조성물의 하나 이상의 성분이 가열되어야 하는 온도는 성분(C)으로 선택된 오르가노보란 화합물의 특성에 의해 정해진다. 예를 들어, 오르가노보란-오르가노니트로젠 복합체가 성분(C)으로 선택되는 경우, 복합체의 결합 에너지는 복합체의 해리 및 중합반응을 개시시키기 위해 조성물이 가열되어야 하는 온도를 정할 것이다. 일부 구체예에서, 성분(C)은 조성물의 다른 성분과 함께 그 도입 전에 가열될 수 있다. 다른 구체예에서, 성분(C) 및 적어도 하나의 다른 성분은 조성물의 임의의 나머지 성분의 도입 전에 가열된다.
- [0078] **임의 성분(F), 활성 성분**
- [0079] 표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자 둘 모두의 제조에서, 임의 성분(F)은 하나 이상의 개인 관리 또는 건강관리 활성 성분, 또는 하나 이상의 농예 활성 성분으로부터 선택된다. 일부 구체예에서, 성분(F)은 동일반응계내 캡슐화를 위해 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자에 첨가될 수 있으며, 여기서, 첨가는 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자를 성분(B) 및 성분(C)으로 처리하기 전에, 성분(B) 및 성분(C)으로 처리한 후에, 성분(B) 및 성분(C)으로 처리하는 동안에 또는 이들의 조합 시점에 발생할 수 있다. 일부 구체예에서, 열-민감성 활성 성분은 열적 반응 또는 분해에 대한 이들의 한계 온도 미만의 온도에서 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자에 혼입된다. 일부 구체예에서, 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자에 현탁된 활성 성분은 미립자 형태일 수 있지만, 그러한 형태인 것이 요망되지는 않는다. 활성 성분이 캡슐화 조건에서 미립자 형태인 경우에, 이의 입자 크기, 분포, 또는 모양은 제한되지 않는다. 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자의 다른 성분의 신중한 선택에 의해, 활성 성분 방출의 요망되는 메커니즘이 달성될 수 있다. 방출 메커니즘의 예는 열적, 기계적, 또는 화학적 또는 방사선-유도된 힘을 통한 추출, 분리, 팽창, 용해, 연화, 분해, 연마, 압착 또는 파쇄를 포함한다.
- [0080] 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자에 존재하는 성분(F)의 양은 다양할 수 있으나, 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자의 전체 양에 의한 양을 기초로 하여 일부 구체예에서 약 0% 내지 약 50%(중량%), 대안적으로 약 1% 내지 약 25%(중량%), 대안적으로 약 1% 내지 약 10%(중량%) 범위이다.
- [0081] 본원에서 사용되는 용어 "개인 관리 또는 건강관리 활성 성분"은 미용 및/또는 심미적 이익, 약학적 또는 의학적 이익, 질병의 진단, 치유, 완화, 치료, 또는 예방에서의 약리학적 활성 또는 다른 직접적인 효과를 제공하거나, 인간 또는 다른 동물의 신체의 구조 또는 임의의 기능에 영향을 주기 위해 통상적으로 첨가되는 개인 관리

제형에서 첨가제로 사용될 수 있는 임의의 화합물 또는 화합물의 혼합물을 의미한다. 따라서, "개인 관리 및 건강관리 활성 성분"은 미국 정부의 문헌[Health & Human Services Food and Drug Administration, contained in Title 21, Chapter I, of the Code of Federal Regulations, Parts 200-299 and Parts 300-499]에서 일반적으로 사용되고 정의되는 활성 성분 또는 활성 약물 성분을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0082] 일부 구체예에서, 성분(F)에 적합한 활성 성분은 지방 또는 오일-가용성 비타민뿐만 아니라 수용성 비타민 둘 모두를 포함한다. 성분(F)으로서 유용한 오일-가용성 비타민은 비타민 A1, 레티놀(RETINOL), 레티놀의 C2-C18 에스테르, 비타민 E, 토코페롤(TOCOPHEROL), 비타민 E의 에스테르, 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 레티놀은 트랜스-레티놀, 1,3-시스-레티놀, 11-시스-레티놀, 9-시스-레티놀, 및 3,4-디테히드로-레티놀을 포함한다. 레티놀은 비타민 A에 대해 미국화장품협회(The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, CTFA)(Washington DC)에 의해 명명된 국제화장품성분명명법(International Nomenclature Cosmetic Ingredient Name, INCI)인 것이 인지되어야 한다. 본원에 포함되는 것으로 고려되는 다른 적합한 비타민 및 이러한 비타민에 대한 INCI 명칭은 레티닐 아세테이트, 레티닐 팔미테이트, 레티닐 프로피오네이트, α-토코페롤, 토코페르솔란(TOCOPHERSOLAN), 토코페릴 아세테이트, 토코페릴 리놀레이트, 토코페릴 니코티네이트, 및 토코페릴 석시네이트이다.

[0083] 성분(F)으로서 유용한 수용성 비타민은 비타민 C, 비타민 B1, 비타민 B2, 비타민 B6, 비타민 B12, 니아신, 폴산, 비오틴, 및 판토텐산을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 본원에 포함되는 것이 고려되는 다른 적합한 수용성 비타민 및 이러한 비타민에 대한 INCI 명칭은 아스코르빌 디팔미테이트, 아스코르빌 메틸실라놀 펙티네이트, 아스코르빌 팔미테이트, 및 아스코르빌 스테아레이트이다.

[0084] 성분(F)으로서 사용하기에 적합한 시판되는 생성물의 일부 예는 Fluka Chemie AG(Buchs, Switzerland)의 제품인 비타민 A 아세테이트 및 비타민 C; Henkel Corporation(La Grange, Illinois)의 비타민 E 제품인 COVI-OX T-50; Henkel Corporation(La Grange, Illinois)의 또 다른 비타민 E 제품인 COVI-OX T-70; 및 Roche Vitamins & Fine Chemicals(Nutley, New Jersey)의 제품인 비타민 E 아세테이트이다.

[0085] 일부 구체예에서, 성분(F)으로서 사용되는 개인 관리 또는 건강관리 활성 성분은 수용성 또는 오일-가용성 활성 약물 성분일 수 있다. 사용될 수 있는 일부 적합한 수용성 활성 약물 성분의 대표적 예는 히드로코르티손(hydrocortisone), 케토프로펜(ketoprofen), 티몰올(timolol), 필로카르핀(pilocarpine), 아드리아마이신(adriamycin), 미토마이신 C(mitomycin C), 모르핀(morphine), 히드로모르폰(hydromorphone), 딜티아젠펜(diltiazem), 테오필린(theophylline), 독소루비신(doxorubicin), 다우노루비신(daunorubicin), 헤파린, 페니실린 G, 카르베니실린(carbenicillin), 세팔로틴(cephalothin), 세폭시틴(cefotaxime), 5-플루오로우라실, 시타라빈(cytarabine), 6-아자우리딘, 6-티오구아닌, 빈블라스틴(vinblastine), 빈크리스틴(vincristine), 블레오마이신 설페이트(bleomycin sulfate), 아우로티오글루코오스(aurothioglucose), 수라민(suramin), 및 메벤다졸(mebendazole)이다.

[0086] 성분(F)으로 사용될 수 있는 일부 적합한 오일-가용성 활성 약물 성분의 대표적 예는 클로니딘(clonidine), 스코폴라민(scopolamine), 프로프라놀롤(propranolol), 페닐프로판올아민 히드로클로라이드(phenylpropanolamine hydrochloride), 오우아바인(ouabain), 아트로핀(atropine), 할로페리돌(haloperidol), 이소소르비드(isosorbide), 니트로글리세린(nitroglycerin), 이부프로펜(ibuprofen), 유비퀴논(ubiquinones), 인도메타신(indomethacin), 프로스타글란딘(prostaglandins), 나프록센(naproxen), 살부타몰(salbutamol), 구아나벤즈(guanabenz), 라벤탈롤(labetalol), 페니라민(pheniramine), 메트리포네이트(metrifonate), 및 스테로이드(steroids)이다.

[0087] 본 발명의 목적상 활성 약물 성분으로 본원에 포함되는 것이 고려되는 것은 항-여드름 작용제(antiacne agent), 예를 들어, 벤조일 퍼옥사이드 및 트레티노인(tretinoin); 항균제, 예를 들어, 클로로헥사디엔 글루코네이트; 항진균제, 예를 들어, 미코나졸 니트레이트; 항염증제; 코르티코스테로이드 약물; 비-스테로이드 항염증제, 예를 들어, 디클로페낙(diclofenac); 항건선제, 예를 들어, 클로베타솔 프로피오네이트(clobetasol propionate); 마취제, 예를 들어, 리도카인; 항가려움제(antipruritic agent); 및 항-피부염 작용제(antidermatitis agent)이다.

[0088] 일부 구체예에서, 성분(F)는 또한 단백질, 예를 들어, 효소일 수 있다. 효소는 시판되는 유형, 개선된 유형, 재조합 유형, 야생형, 자연에서 발견되지 않는 변이체, 및 이의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 예를 들어, 적합한 효소는 하이드롤라제(hydrolase), 큐티나제(cutinase), 산화효소, 트랜스퍼라제(transferase), 환원효소, 헤미셀룰라제(hemicellulase), 에스테라제(esterase), 이소머라제(isomerase), 펙티

나제(pectinase), 락타제(lactase), 과옥시다제(oxidase), 라카제(laccase), 카탈라제(catalase), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 하이드롤라제는 프로테아제(박테리아, 진균, 산성, 중성 또는 알칼리성), 아밀라제(알파 또는 베타), 리파제, 만나나제(mannanase), 셀룰라제(cellulase), 콜라게나제(collagenase) 및 이들의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0089] 일부 구체예에서, 성분(F)는 일광차단제일 수 있다. 일광차단제는 일광에 대한 노출의 유해한 효과로부터 피부를 보호하는 당 분야에 공지된 임의의 일광차단제로부터 선택될 수 있다. 일광차단제는 유기 화합물, 무기 화합물, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 따라서, 일광차단제로 사용될 수 있는 대표적인 비제한적 예는 아미노벤조산, 시녹세이트(Cinoxate), 디에탄올아민 메톡시신나메이트, 디갈로일 트리올레이트(Digalloyl Trioleate), 디옥시벤존(Dioxybenzone), 에틸 4-[비스(히드록시프로필)]아미노벤조에이트, 글리세릴 아미노벤조에이트, 호모살레이트(Homosalate), 디히드록시아세톤을 갖는 로손(Lawsone), 멘틸 안트라닐레이트(Menthyl Anthranilate), 옥토크릴렌(Octocrylene), 옥틸 메톡시신나메이트, 옥틸 살리실레이트, 옥시벤존(Oxybenzone), 파디메이트 O(Padimate O), 페닐벤즈이미다졸 설펜산, 레드 페트롤라툼(Red Petrolatum), 쉐리소벤존(Sulisobenzene), 티타늄 디옥사이드(Titanium Dioxide), 및 트롤라민 살리실레이트(Trolamine Salicylate)를 포함한다.

[0090] 유기 일광차단제 화합물은 통상적으로 자외선(UV) 광선을 흡수하는 유기 화합물로부터 선택된다. UV 광 흡수 화합물의 일부 예는 아세트아미노살롤(Acetaminosalol), 알라토인 PABA(Allatoin PABA), 벤즈알프탈리드(Benzalpthalide), 벤조페논(Benzophenone), 벤조페논(Benzophenone) 1-12, 3-벤질리덴 캄포르(3-Benzylidene Camphor), 벤질리덴캄포르 가수분해된 콜라겐 설펜아미드, 벤질리덴 캄포르 설펜산, 벤질 살리실레이트, 보르넬론(Bornelone), 부메트리올(Bumetriazole), 부틸 메톡시디벤조일메탄, 부틸 PABA, 세리아/실리카(Ceria/Silica), 세리아/실리카 탭크(Talc), 시녹세이트(Cinoxate), DEA-메톡시신 나메이트(DEA-Methoxycinnamate), 디벤조사졸 나프탈렌, 디-t-부틸 히드록시벤질리덴 캄포르, 디갈로일 트리올레이트, 디이소프로필 메틸 신나메이트, 디메틸 PABA 에틸 세테아릴디모늄 토실레이트, 디옥틸 부타미도 트리아존, 디페닐 카르보메톡시아세톡시 나프토포란, 디소듐 비스에틸페닐 티아미노트리아진 스틸벤디설펜에이트(Disodium Bisethylphenyl Tiamminotriazine Stilbenedisulfonate), 디소듐 디스티릴비페닐 트리아미노트리아진 스틸벤디설펜에이트, 디소듐 디스티릴비페닐 디설펜에이트, 드로메트리졸(Drometrisole), 드로메트리졸 트리실록산, 에틸 디히드록시프로필 PABA, 에틸 디이소프로필신나메이트, 에틸 메톡시신나메이트, 에틸 PABA, 에틸 우로카네이트, 에트로크릴렌 페룰산(Etrocrylene Ferulic Acid), 글리세릴 옥타노에이트 디메톡시신나메이트, 글리세릴 PABA, 글리콜 살리실레이트, 호모살레이트, 이소아밀 p-메톡시신나메이트, 이소프로필벤질 살리실레이트, 이소프로필 디벤조일메탄, 이소프로필 메톡시신나메이트, 멘틸 안트라닐레이트, 멘틸 살리실레이트, 4-메틸벤질리덴, 캄포르, 옥토크릴렌, 옥트리졸, 옥틸 디메틸 PABA, 옥틸 메톡시신나메이트, 옥틸 살리실레이트, 옥틸 트리아존, PABA, PEG-25 PABA, 펜틸 디메틸 PABA, 페닐벤즈이미다졸 설펜산, 폴리아크릴아미도메틸 벤질리덴 캄포르, 포타슘 메톡시신나메이트, 포타슘 페닐벤즈이미다졸 설펜에이트, 레드 페트롤라툼, 소듐 페닐벤즈이미다졸 설펜에이트, 소듐 우로카네이트, TEA-페닐벤즈이미다졸 설펜에이트, TEA-살리실레이트, 테레프탈리덴 디캄포르 설펜산, 티타늄 디옥사이드, 트리PABA 판테놀, 우로칸산, 및 VA/크로토네이트(Crotonate)/메타크릴옥시벤조페논은 공중합체이다.

[0091] 대안적으로, 일광차단제는 신나메이트 기반 유기 화합물이거나, 대안적으로 일광차단제는 옥틸 메톡시신나메이트, 예를 들어, Uvinul® MC 80, 즉, 파라-메톡시신남산과 2-에틸헥사놀의 에스테르이다.

[0092] 일부 구체예에서, 성분(F)는 산업 분야에서 통상적으로 사용되는 향수 또는 방향 활성 성분일 수 있다. 이러한 조성물은 통상적으로 알콜, 알데히드, 케톤, 에스테르, 에테르, 아세테이트, 니트라이트, 터르펜 탄화수소, 헤테로사이클릭 질소 또는 황 함유 화합물뿐만 아니라 자연 또는 합성 기원의 에센셜 오일(essential oil)와 같이 가지각색의 다양한 화학적 부류에 속한다. 상기 향수 활성 성분 중 많은 활성 성분은 문헌[Perfume and Flavor Chemicals, 1969, S. Arctander, Montclair, New Jersey]와 같은 표준 교과 참고문헌에 상세히 기재되어 있다.

[0093] 방향 활성 성분은 향수 케톤 및 향수 알데히드로 예시될 수 있으나, 이로 제한되지는 않는다. 예시적인 향수 케톤은 부록심(buccoxime); 이소자스몬(isojasmone); 메틸 베타 나프틸 케톤; 머스크 인다논(musk indanone); 토날리드/머스크 플러스(tonalid/musk plus); 알파-다마스콘(Alpha-Damascone), 베타-다마스콘(Beta-Damascone), 델타-다마스콘(Delta-Damascone), 이소-다마스콘(Iso-Damascone), 다마세논(Damascenone), 다마로스(Damarose), 메틸-디히드로자스모네이트(Methy-Dihydrojasmonate), 멘톤(Menthone), 카르본(Carvone), 캄포르, 펜콘(Fenchone), 알파-로논(Alpha-Ionone), 베타-로논(Beta-Ionone), 로논으로 언급되는 감마-메틸, 플류라몬(Fleuramone), 디히드로자스몬, 시스-자스몬, 이소-E-수퍼(Iso-E-Super), 메틸-세드레닐-케톤(Methyl-Cedrenyl-ketone) 또는 메틸-세드릴론(Methyl-Cedrylone), 아세토펜(Acetophenone), 메틸-아세토펜, 파라-메톡시-아세토펜, 메틸-베타-나프틸-케톤, 벤질-아세톤, 벤조페논(Benzophenone),

파라-히드록시-페닐-부타논, 셀러리 케톤(Celery Ketone) 또는 리베스콘(Livescone), 6-이소프로필데카히드로-2-나프톤, 디메틸-옥테논(Dimethyl-Octenone), 프레스코멘테(Freskomenthe), 4-(1-에톡시비닐)-3,3,5,5-테트라메틸시클로헥사논 메틸-헵테논, 2-(2-(4-메틸-3-시클로헥센-1-일)프로필)-시클로펜타논, 1-(p-멘텐-6(2)-일)-1-프로파논, 4-(4-히드록시-3-메톡시페닐)-2-부타논, 2-아세틸-3,3-디메틸-노르보만(Norbomane), 6,7-디히드로-1,1,2,3,3-펜타메틸-4(5H)-인단논 4-다마스콜, 돌시닐(Dulciny) 또는 카시온(Cassione), 겔손(Gelsone), 헥살론(Hexalon), 이소사이클레몬 E(Isocyclemone E), 메틸 사이클로시트론(Methyl Cyclocitron), 메틸-라벤더-케톤, 오리본(Orivon), 파라-3차-부틸-사이클로헥사논, 베르돈(Verdone), 델폰(Delphone), 무스콘(Muscone), 네오부테논(Neobutenone), 플리카톤(Plicatone), 벨로우톤(Veloutone), 2,4,4,7-테트라메틸-옥트-6-엔-3-온, 및 테트라메란(Tetrameran)이다.

[0094] 향수 케톤은 알파 다마스콘, 텔타 다마스콘, 이소 다마스콘, 카르본, 감마-메틸-로논, 이소-E-수퍼, 2,4,4,7-테트라메틸-옥트-6-엔-3-온, 벤질 아세톤, 베타 다마스콘, 다마세논, 메틸 디히드로자스모네이트, 메틸 세드릴론, 및 이들의 혼합물로부터의 향기 특성에 대해 선택될 수 있으나, 이를 필요로 하는 것은 아니다.

[0095] 향수 알데히드는 아독살(adoxal); 아니식산 알데히드(anisic aldehyde); 사이말(cymal); 에틸 바닐린(ethyl vanillin); 플로르하이드랄(floryhdral); 헬리오날(helional); 헬리오트로핀(heliotropin); 히드록시시트로넬랄(hydroxycitronellal); 코아본(koavone); 라우르산 알데히드(lauric aldehyde); 라이랄(lyral); 메틸 노닐 아세트알데히드; P.T. 부시날(P.T. bucinat); 페닐 아세트알데히드; 운데실렌산 알데히드(undecylenic aldehyde); 바닐린; 2,6,10-트리메틸-9-운데세날, 3-도데센-1-알(3-dodecen-1-al), 알파-n-아밀 신남산 알데히드, 4-메톡시벤즈알데히드, 벤즈알데히드, 3-(4-3차-부틸페닐)-프로파날, 2-메틸-3-(파라-메톡시페닐 프로파날, 2-메틸-4-(2,6,6-트리메틸-2(1)-시클로헥센-1-일)부타날, 3-페닐-2-프로페날, 시스-/트랜스-3,7-디메틸-2,6-옥타디엔-1-알, 3,7-디메틸-6-옥텐-1-알, [(3,7-디메틸-6-옥테닐)옥시]아세트알데히드, 4-이소프로필벤즈알데히드, 1,2,3,4,5,6,7,8-옥타히드로-8,8-디메틸-2-나프탈알데히드, 2,4-디메틸-3-시클로헥센-1-카르복시알데히드, 2-메틸-3-(이소프로필페닐)프로파날, 1-데카날; 데실 알데히드, 2,6-디메틸-5-헵테날, 4-(트리사이클로[5.2.1.0(2,6)]-디실리텐-8)-부타날, 옥타히드로-4,7-메타노-1H-인덴카르복시알데히드, 3-에톡시-4-히드록시 벤즈알데히드, 파라-에틸-알파, 알파-디메틸 히드로신남알데히드, 알파-메틸-3,4-(메틸렌디옥시)-히드로신남알데히드, 3,4-메틸렌디옥시벤즈알데히드, 알파-n-헥실 신남산 알데히드, m-사이멘-7-카르복시알데히드, 알파-메틸 페닐 아세트알데히드, 7-히드록시-3,7-디메틸 옥타날, 운데세날(Undecenal), 2,4,6-트리메틸-3-시클로헥센-1-카르복시알데히드, 4-(3)-(4-메틸-3-펜테닐)-3-시클로헥센-카르복시알데히드, 1-도데카날, 2,4-디메틸 시클로헥센-3-카르복시알데히드, 4-(4-히드록시-4-메틸 펜틸)-3-시클로헥센-1-카르복시알데히드, 7-메톡시-3,7-디메틸옥탄-1-알, 2-메틸 운데카날, 2-메틸 데카날, 1-노나날, 1-옥타날, 2,6,10-트리메틸-5,9-운데카디에날, 2-메틸-3-(4-3차-부틸)프로파날, 디히드로신남산 알데히드, 1-메틸-4-(4-메틸-3-펜테닐)-3-시클로헥센-1-카르복시알데히드, 3,7-디메틸옥탄-1-알, 1-운데카날, 10-운데센-1-알, 4-히드록시-3-메톡시 벤즈알데히드, 1-메틸-3-(4-메틸펜틸)-3-시클헥센카르복시알데히드(cyclhexenecarboxaldehyde), 7-히드록시-3,7-디메틸-옥타날, 트랜스-4-데세날, 2,6-노나디에날, 파라톨릴아세트알데히드; 4-메틸페닐아세트알데히드, 2-메틸-4-(2,6,6-트리메틸-1-시클로헥센-1-일)-2-부테날, 오르토-메톡시신남산 알데히드, 3,5,6-트리메틸-3-시클로헥센 카르복시알데히드, 3,7-디메틸-2-메틸렌-6-옥테날, 페녹시아세트알데히드, 5,9-디메틸-4,8-데카디에날, 페오니 알데히드(6,10-디메틸-3-옥사-5,9-운데카디엔-1-알)(peony aldehyde (6,10-dimethyl-3-oxa-5,9-undecadien-1-al)), 헥사히드로-4,7-메타노인단-1-카르복시알데히드, 2-메틸 옥타날, 알파-메틸-4-(1-메틸 에틸) 벤젠 아세트알데히드, 6,6-디메틸-2-노르피넨-2-프로피온알데히드, 파라 메틸 페녹시 아세트알데히드, 2-메틸-3-페닐-2-프로펜-1-알, 3,5,5-트리메틸 헥사날, 헥사히드로-8,8-디메틸-2-나프탈알데히드, 3-프로필-바이시클로[2.2.1]-헵트-5-엔-2-카르브알데히드, 9-데세날, 3-메틸-5-페닐-1-펜타날, 메틸노닐 아세트알데히드, 헥사날, 트랜스-2-헥세날, 1-p-멘텐-q-카르복시알데히드 및 이들의 혼합물로부터의 향기 특성에 대해 선택될 수 있으나, 이를 필요로 하는 것은 아니다.

[0096] 알데히드는 또한 1-데카날, 벤즈알데히드, 플로르하이드랄, 2,4-디메틸-3-시클로헥센-1-카르복시알데히드; 시스-/트랜스-3,7-디메틸-2,6-옥타디엔-1-알; 헬리오트로핀; 2,4,6-트리메틸-3-시클로헥센-1-카르복시알데히드; 2,6-노나디에날; 알파-n-아밀 신남산 알데히드, 알파-n-헥실 신남산 알데히드, P.T. 부시날, 라이랄, 사이말, 메틸 노닐 아세트알데히드, 헥사날, 트랜스-2-헥세날, 및 이들의 혼합물로부터의 향기 특성에 대해 선택될 수 있다.

[0097] 향수 활성 성분의 상기 목록에서, 일부는 당업자에게 통상적으로 공지된 시판명이며, 또한 이성질체를 포함한다. 이러한 이성질체는 또한 본 발명에서 사용하기에 적합하다.

[0098] 일부 구체예에서, 성분(F)는 하나 이상의 식물 추출물일 수 있다. 이러한 성분의 예는 다음과 같다: 아시타바

(Ashitaba) 추출물, 아보카도 추출물, 수국(hydrangea) 추출물, 무궁화(Althea) 추출물, 아르니카(Arnica) 추출물, 알로에 추출물, 살구(apricot) 추출물, 살구씨 추출물, 은행(Ginkgo Biloba) 추출물, 회향풀(fennel) 추출물, 심황[강황](turmeric[Curcuma]) 추출물, 우롱차(oolong tea) 추출물, 장미 열매(rose fruit) 추출물, 에키나시아(Echinacea) 추출물, 황금(Scutellaria root) 추출물, 황백(Phellodendro bark) 추출물, 일본 황련(Japanese Coptis) 추출물, 보리 추출물, 하이페리움(Hypericum) 추출물, 화이트 네틀(White Nettle) 추출물, 양장냉이(Watercress) 추출물, 오렌지 추출물, 탈수 해수(Dehydrated saltwater), 해초 추출물, 가수분해된 엘라스틴(hydrolyzed elastin), 가수분해된 밀 분말, 가수분해된 비단, 카모밀레(Chamomile) 추출물, 당근 추출물, 아르테미시아(Artemisia) 추출물, 감초(Glycyrrhiza) 추출물, 하이비스커스차(hibiscus tea) 추출물, 피라칸타 포르투네아나 열매(Pyracantha Fortuneana Fruit) 추출물, 키위 추출물, 기나나무(Cinchona) 추출물, 오이(cucumber) 추출물, 구아노신(guanocine), 치자나무(Gardenia) 추출물, 산죽(Sasa Albo-marginata) 추출물, 고삼(Sophora root) 추출물, 호두(Walnut) 추출물, 자몽(Grapefruit) 추출물, 클레마티스(Clematis) 추출물, 클로렐라 추출물, 오디(mulberry) 추출물, 구슬봉이(Gentiana) 추출물, 홍차 추출물, 효모 추출물, 우영 추출물, 쌀겨 효소(rice bran ferment) 추출물, 쌀배아유(rice germ oil), 캄프리(comfrey) 추출물, 콜라겐, 월굴나무(cowberry) 추출물, 치자나무(Gardenia) 추출물, 세신(Asiasarum Root) 추출물, 시호(Bupleurum)과의 추출물, 쉐비어(Salvia) 추출물, 사포나리아(Saponaria) 추출물, 대나무(Bamboo) 추출물, 산사나무 열매(Crataegus fruit) 추출물, 산초나무 열매(Zanthoxylum fruit) 추출물, 표고버섯(shiitake) 추출물, 지황(Rehmannia root) 추출물, 지치(gromwell) 추출물, 들깨(Perilla) 추출물, 린덴(linden) 추출물, 터리풀(Filipendula) 추출물, 모란(peony) 추출물, 창포 뿌리(Calamus Root) 추출물, 자작나무(white birch) 추출물, 속새(Horsetail) 추출물, 헤데라 헬릭스(아이비)(Hedera Helix(Ivy)) 추출물, 산사나무(hawthorn) 추출물, 접골목(Sambucus nigra) 추출물, 서양톱풀(Achillea millefolium) 추출물, 페퍼민트(Mentha piperita) 추출물, 세이지(sage) 추출물, 아욱속(mallow) 추출물, 천궁(Cnidium officinale Root) 추출물, 일본 녹색 용담속(Japanese green gentian) 추출물, 대두(soybean) 추출물, 대추(jujube) 추출물, 타임(thyme) 추출물, 차(tea) 추출물, 소인경(clove) 추출물, 벼과 피속(Gramineae imperata cyrillo) 추출물, 귤껍질(Citrus unshiu peel) 추출물, 일당귀(Japanese Angellica Root) 추출물, 금송화(Calendula) 추출물, 복숭아씨(Peach Kernel) 추출물, 비터 오렌지 껍질(Bitter orange peel) 추출물, 약모밀(Houttuynia cordata) 추출물, 토마토 추출물, 나토(natto) 추출물, 인삼(Ginseng) 추출물, 녹차 추출물(차나무(camellia sinesis)), 마늘 추출물, 야생 장미 추출물, 히비스커스(hibiscus) 추출물, 맥문동(Ophiopogon tuber) 추출물, 연(Nelumbo nucifera) 추출물, 파슬리(parsley) 추출물, 벌꿀, 풍년화속(hamamelis) 추출물, 개물통이속(Parietaria) 추출물, 연명초(Isodonis herba) 추출물, 비사볼롤(bisabolol) 추출물, 비파나무(Loquat) 추출물, 머위(coltsfoot) 추출물, 머위(butterbur) 추출물, 재배 복령(Porid cocos wolf) 추출물, 루스쿠스아쿨레아투스의 추출물, 포도 추출물, 밀랍(propolis) 추출물, 수세미외(luffa) 추출물, 잇꽃(safflower) 추출물, 박하(peppermint) 추출물, 보리수(linden tree) 추출물, 작약속(Paeonia) 추출물, 홉(hop) 추출물, 소나무 추출물, 칠엽수(horse chestnut) 추출물, 미즈-바쇼(Mizu-bashou) 추출물, 무환자나무 껍질(Mukurossi peel) 추출물, 멜리사(Melissa) 추출물, 복숭아 추출물, 수레국화(cornflower) 추출물, 유칼립투스(eucalyptus) 추출물, 범의귀(saxifrage) 추출물, 시트론(citron) 추출물, 율무(coix) 추출물, 머그wort(mugwort) 추출물, 라벤더 추출물, 사과 추출물, 상추 추출물, 레몬 추출물, 자운영(Chinese milk vetch) 추출물, 장미 추출물, 로즈마리 추출물, 로마 카모마일(Roman Chamomile) 추출물, 및 로열 젤리(royal jelly) 추출물.

[0099] 일부 구체예에서, 화합물(F)는 적어도 하나의 농예 활성 성분을 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "농예 활성 성분"은 식물을 치료하기 위한 목적으로 통상적으로 첨가되는 제형 내의 첨가물일 수 있는 임의의 화합물 또는 화합물의 혼합물을 의미한다.

[0100] 적합한 농예 활성 성분의 예는 2-페닐페놀; 8-히드록시퀴놀린 설페이트; AC 382042; 암펠로마이세스 퀴스칼리스(*Ampelomyces quisqualis*); 아자코나졸(Azaconazole); 아зок시스트로빈(Azoxystrobin); 바실러스 섭틸리스(*Bacillus subtilis*); 베날락실(Benalexyl); 베노밀(Benomyl); 비페닐; 베테르타놀(Bitertanol); 블라스티시딘-S(Blasticidin-S); 보르도(Bordeaux) 혼합물; 보락스(Borax); 브로무코나졸(Bromuconazole); 부피리메이트(Bupirimate); 칼복신(Calboxin); 칼슘 폴리설파이드; 캡타폴(Captafol); 캡탄(Captan); 카르벤다짐(Carbendazim); 카르프로판미드(Carpropanmid)(KTU 3616); CGA 279202; 키노메티오나트(Chinomethionat); 클로로탈로닐(Chlorothalonil); 클로졸리네이트(Chlozolinate); 구리 히드록시드; 구리 나프테네이트; 구리 옥시클로라이드; 구리 설페이트; 산화제일구리; 사이목사닐(Cymoxanil); 사이프로코나졸(Cyproconazole); 사이프로디닐(Cyprodinil); 다조메트(Dazomet); 데바카르브(Debacarb); 디클로플루아니드(Dichlofluanid); 디클로메진(Dichlomezine); 디클로로펜(Dichlorophen); 디클로사이메트(Diclocymet); 디클로란(Dicloran); 디에토펜카르

브(Diethofencarb); 디페노코나졸(Difenoconazole); 디펜조콕트(Difenzoquat); 디펜조콕트 메틸설페이트(Difenzoquat metilsulfate); 디플루메토림(Diflumetorim); 디메티리몰(Dimethirimol); 디메토모르프(Dimethomorph); 디니코나졸(Diniconazole); 디니코나졸-M(Diniconazole-M); 디노부톤(Dinobuton); 디노캡(Dinocap); 디페닐아민(diphenylamine); 디티아논(Dithianon); 도데모르프(Dodemorph); 도데모르프 아세테이트; 도딘(Dodine); 도딘 비함유 베이스(base); 에디펜포스(Edifenphos); 에폭시코나졸(Epoxiconazole)(BAS 480F); 에타설펜카르브(Ethasulfocarb); 에티리몰(Ethirimol); 에트리디아졸(Etridiazole); 파목사돈(Famoxadone); 페나미돈(Fenamidone); 페나리몰(Fenarimol); 펜부코나졸(Fenbuconazole); 펜핀(Fenfin); 펜푸람(Fenfuram); 펜헥사미드(Fenhexamid); 펜피클로닐(Fenpiclonil); 펜프로피딘(Fenpropidin); 펜프로피모르프(Fenpropimorph); 펜틴 아세테이트(Fentin acetate); 펜틴 히드록시드(Fentin hydroxide); 페르밤(Ferbam); 페림존(Ferimzone); 플루아지남(Fluazinam); 플루디옥소닐(Fludioxonil); 플루오로이미드(Fluoroimide); 플루퀸코나졸(Fluquinconazole); 플루실라졸(Flusilazole); 플루설파미드(Flusulfamide); 플루톨라닐(Flutolanil); 플루트리아폴(Flutriafol); 폴펫(Folpet); 포름알데히드; 포세틸(Fosetyl); 포세틸-알루미늄; 푸베리다졸(Fuberidazole); 푸랄락실(Furalaxyl); 푸사리움 옥시스포름(*Fusarium oxysporum*); 글리오클라디움 비렌스(*Gliocladium virens*); 과자틴(Guazatine); 과자틴 아세테이트; GY-81; 헥사클로로벤젠; 헥사코나졸; 히멕사졸(Hymexazol); ICIA0858; IKF-916; 이마잘릴(Imazalil); 이마잘릴 설페이트; 이미벤코나졸(Imibenconazole); 이미녹타딘(Iminoctadine); 이미녹타딘 트리아세테이트; 이미녹타딘 트리스[알베실레이트(Albesilate)]; 이프로코나졸(Iproconazole); 이프로벤포스(Iprobenfos); 이프로디온(Iprodione); 이프로발리카르브(Iprovalicarb); 카수가마이신(Kasugamycin); 카수가마이신 히드로클로라이드 히드레이트; 크레스옥심-메틸(Kresoxim-methyl); 만코퍼(Mancopper); 만코제브(Mancozeb); 마네브(Maneb); 메파니피림(Mepanipyrim); 메프로닐(Mepronil); 염화제이수은; 산화제이수은; 염화제일수은; 메탈락실(Metalaxyl); 메탈락실-M; 메탐(Metam); 메탐-소듐; 메트코나졸(Metconazole); 메타설펜카르브(Methasulfocarb); 메틸 이소티오시아네이트; 메티람(Metiram); 메토미노스트로빈(Metominostrobin)(SSF-126); MON65500; 마이클로트부타닐(Myclotbutanil); 나밤(Nabam); 나프텐산(naphthenic acid); 나타마이신(Natamycin); 니켈 비스(디메틸디티오카르바메이트); 니트로탈(Nitrothal)-이소프로필; 누아리몰(Nuarimol); 옥틸리논(Octhilinone); 오프레이스(Ofurace); 올레산(지방산); 옥사딕실(Oxadixyl); 옥신-구리(Oxine-copper); 옥시카르복신(Oxycarboxin); 펜코나졸(Penconazole); 펜시큐론(Pencycuron); 펜타클로로페놀(Pentachlorophenol); 펜타클로로페닐 라우레이트; 퍼푸라조에이트(Perfurazoate); 페닐머큐리 아세테이트; 플레바이옵시스 기간테아(*Phlebiopsis gigantea*); 프탈리드(Phthalide); 피페랄린(Piperalin); 폴리옥신 B(polyoxin B); 폴리옥신; 폴리옥소림(Polyoxorim); 포타슘 히드록시퀴놀린 설페이트; 프로베나졸(Probenazole); 프로클로라즈(Prochloraz); 프로사이미돈(Procymidone); 프로파모카르브(Propamocarb); 프로파모카르브 히드로클로라이드; 프로피코나졸(Propiconazole); 프로피네브(Propineb); 피라조포스(Pyrazophos); 피리부티카르브(Pyributicarb); 피리페녹스(Pyrifenox); 피리메타닐(Pyrimethanil); 피로퀼론(Pyroquilon); 퀴녹시펜(Quinoxifen); 퀸토젠(Quintozene); RH-7281; 세크-부틸아민; 소듐 2-페닐페녹시드; 소듐 펜타클로로페녹시드; 스피록사민(Spiroxamine)(KWG 4168); 스트렙토마이세스 그리세오비리디스(*Streptomyces griseoviridis*); 황; 타르 오일; 테부코나졸(Tebuconazole); 테크나젠(Tecnazene); 테트라코나졸(Tetraconazole); 티아벤다졸(Thiabendazole); 티플루자미드(Thifluzamide); 티오파네이트-메틸(Thiophanate-methyl); 티람(Thiram); 톨클로포스-메틸(Tolclofos-methyl); 톨릴플루아니드(Tolylfluanid); 트리아디메폰(Triadimefon); 트리아디메놀(Triadimenol); 트리아족시드(Triazoxide); 트리코더마 하르지아눔(*Trichoderma harzianum*); 트리스클라졸(Tricyclazole); 트리데모르프(Tridemorph); 트리플루미졸(Triflumizole); 트리포린(Triforine); 트리티콘졸(Triticonazole); 발리다마이신(Validamycin); 빈클로졸린(vinclozolin); 아연 나프테네이트; 지네브(Zineb); 지람(Ziram); 화합물명 메틸 (E,E)-2-(2-(1-(1-(2-피리딜)프로필옥시이미노)-1-시클로프로필메틸옥시메틸)페닐)-3-에톡시프로페노에이트 및 3-(3,5-디클로로페닐)-4-클로로피라졸을 갖는 화합물; 2-아닐리노-4-메틸-6-시클로프로필피리미딘; 2',6'-디브로모-2-메틸-4'-트리플루오로메톡시-4'-트리플루오로메틸-1,3-티아졸-5-카르복시아닐리드; 2,6-디클로로-N-(4-트리플루오로메틸벤질)벤즈아미드; (E)-2-메톡시이미노-N-메틸-2-(2-페녹시페닐)-아세트아미드; 8-히드록시퀴놀린 설페이트; 메틸 (E)-2-{2-[6-(2-시아노페녹시)-피리미딘-4-일옥시]페닐}-3-메톡시아크릴레이트; 메틸 (E)-메톡시이미노[알파-(o-톨릴옥시)-o-톨릴]아세테이트; 2-페닐페놀(OPP), 암프로필포스, 아닐라진, 베노다닐(benodanil), 비나파크릴(binapacryl), 부티오베이트(buthiobate), 카르복신(carboxin), 퀴노메티오네이트, 클로로네브(chloroneb), 클로로피크린(chloropicrin), 큐프라네브(cufraneb), 사이프로푸람(cyprofuram), 디클로부트라졸(diclobutrazole), 디클로플루아니드(dichlofluanid), 디피리티온(dipyrithione), 디탈림포스(ditalimfos), 드라족솔론(drazoxolone), 페니트로판(fenitropan), 프탈리드(fthalide), 푸르메시클록스(furmecyclox), 이소프로티올란(isoprothiolane), 메트푸록삼(methfuroxam), 메트설펜박스(metsulfovax), 옥사모카르브(oxamocarb),

페푸라조에이트(pefurazoate), 펜코나졸(penconazole), 포스디펜(phosdiphen), 피마리신(pimaricin), 테클로프탈람(tecloftalam), 티시오펜(thicyofen), 트리클라미드(trichlamide), 트리플록시스트로빈(trifloxystrobin), 2-[2-(1-클로로시클로프로필)-3-(2-클로로페닐)-2-히드록시프로필]-2,4-디히드로-[1,2,4]-트리아졸-3-티온 3-(1-[2-(4-[2-클로로페녹시]-5-플루오로피리미드-6-일옥시)-페닐]-1-(메톡시이미노)-메틸]-5,6-디히드로-1,4,2-디옥사진 및 N-메틸-2-(2-[6-(3-클로로-2-메틸페녹시)-5-플루오로피리미드-4-일옥시]페닐)-2-메톡시이미노아세트아미드를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0101]

적합한 농에 활성 성분의 예는 또한 아바멕틴(Abamectin); 아세페이트(Acephate); 아세트아미프리드(Acetamiprid); 올레산; 아크리나트린(Acrinathrin); 알디카르브(Aldicarb); 알라니카르브(Alanycarb); 알레트린(Allethrin) [(1R) 이성질체]; α -사이퍼메트린(α -Cypermethrin); 아미트라즈(Amitraz); 아버멕틴 B1(Avermectin B1) 및 이의 유도체, 아자디라크틴(Azadirachtin); 아자메티포스(Azamethiphos); 아진포스-에틸(Azinphos-ethyl); 아진포스메틸; 바실러스 투리기엔시(*Bacillus thuringiensis*); 벤디오카르브(Bendiocarb); 벤푸라카르브(Benfuracarb); 벤솔탭(Bensultap); β -사이플루트린(β -cyfluthrin); β -사이퍼메트린(β -cypermethrin); 비페나제이트(Bifenazate); 비펜트린(Bifenthrin); 비오알라트린(Bioallathrin); 비오알레트린(Bioallethrin) (S-시클로펜틸 이성질체); 비오레스메트린(Bioresmethrin); 보락스(Borax); 부프로페진(Buprofezin); 부토카르복심(Butocarboxim); 부톡시카르복심(Butoxycarboxim); 피페로닐 부톡시드; 카두사포스(Cadusafos); 카르바릴(Carbaryl); 카르보푸란(Carbofuran); 카르보술판(Carbosulfan); 카르탭(Cartap); 카르탭 히드로클로라이드(Cartap hydrochloride); 코르단(Chordane); 클로르에톡시포스(Chlorethoxyfos); 클로르페나피르(Chlorfenapyr); 클로르펜비르포스(Chlorfenvirphos); 클로르플루아주론(Chlorfluazuron); 클로르메포스(Chlormephos); 클로로피크린(Chloropicrin); 클로로피리포스(Chlorpyrifos); 클로로피리포스-메틸; 염화제일수은; 쿠마포스(Coumaphos); 크리올라이트(Cryolite); 크리오마진(Cryomazine); 시아노포스(Cyanophos); 칼슘 시아니드; 소듐 시아니드; 시클로프로트린(Cycloprothrin); 사이플루트린(Cyfluthrin); 사이할로트린(Cyhalothrin); 사이퍼메트린(cypermethrin); 사이페노트린(cyphenothrin) [(1R) 트랜스-이성질체]; 다조메트(Dazomet); DDT; 델타메트린(Deltamethrin); 데메톤-S-메틸(Demeton-S-methyl); 디아펜티우론(Diafenthion); 디아지논(Diazinon); 에틸렌 디브로마이드; 에틸렌 디클로라이드; 디클로르보스(Dichlorvos); 디코폴(Dicofol); 디크로토포스(Dicrotophos); 디플루벤주론(Diflubenzuron); 디메토에이트(Dimethoate); 디메틸빈포스(Dimethylvinphos); 디오페놀란(Diofenolan); 디술포톤(Disulfoton); DNOC; DPX-JW062 및 DP; 엠펜트린(Empenthrin) [(EZ)-(1R) 이성질체]; 엔도술판(Endosulfan); ENT 8184; EPN; 에스펜발러레이트(Esfenvalerate); 에티오펜카르브(Ethiofencarb); 에티온(Ethion); 화합물명 5-아미노-3-시아노-1-(2,6-디클로로-4-트리플루오로메틸페닐)-4-에틸술폰피라졸을 갖는 에티프롤(Ethiprole); 에토프로포스(Ethoprophos); 에토펜프록스(Etofenprox); 에톡사졸(Etoxazole); 에트림포스(Etrimfos); 팜푸르(Famphur); 페나미포스(Fenamiphos); 페니트로티온(Fenitrothion); 페노부카르브(Fenobucarb); 페녹시카르브(Fenoxycarb); 펜프로파트린(Fenpropathrin); 펜티온(Fenthion); 펜발러레이트(Fenvalerate); 피프로닐(Fipronil) 및 아틸피라졸과의 화합물; 플루시클록수론((Flucycloxuron); 플루시트리네이트(Flucythrinate); 플루페녹수론(Flufenoxuron); 플루펜프록스(Flufenprox); 플루메트린(Flumethrin); 플루오펜프록스(Fluofenprox); 소듐 플루오라이드; 술폰릴 플루오라이드; 폰노포스(Fonofos); 포르메타네이트(Formetanate); 포르메타네이트 히드로클로라이드; 포르모티온(Formothion); 푸라티오카르브(Furathiocarb); 감마-HCH; GY-81; 할로페노지드(Halofenozide); 헵타클로르(Heptachlor); 헵테노포스(Heptenophos); 헥사플루무론(Hexaflumuron); 소듐 헥사플루오로실리케이트; 타르 오일; 석유 오일; 히드라메틸논(Hydramethylnon); 수소 시아니드; 히드로프렌(Hydroprene); 이미다클로프리드(Imidacloprid); 이미프로트린(Imiprothrin); 인독사카르브(Indoxacarb); 이사조포스(Isazofos); 이소펜포스(Isafenphos); 이소프로카르브(Isoprocarb); 메틸 이소티오시아날; 이속사티온(Isoxathion); 람다-사이할로트린(λ -Cyhalothrin); 펜타클로로페닐 라우레이트; 루페누론(Lufenuron); 말라티온(Malathion); MB-599; 메카르밤(Mecarbam); 메타크리포스(Methacrifos); 메타미도포스(Methamidophos); 메티다티온(Methidathion); 메티오카르브(Methiocarb); 메토밀(Methomyl); 메토프렌(Methoprene); 메톡시클로르(Methoxychlor); 메톨카르브(Metolcarb); 메빈포스(Mevinphos); 밀베멕틴(Milbemectin) 및 이의 유도체; 모노크로토포스(Monocrotophos); 날레드(Naled); 니코틴; 니텐피람(Nitenpyram); 니티아진(Nithiazine); 노발루론(Novaluron); 오메토에이트(Omethoate); 옥사밀(Oxamyl); 옥시데메톤-메틸(Oxydemeton-methyl); 파에실로마이세스 푸모소로세우스(*Paecilomyces fumosoroseus*); 파라티온(Parathion); 파라티온-메틸(Parathion-methyl); 펜타클로로페놀; 소듐 펜타클로로페녹시드; 페메트린(Permethrin); 페노트린(Penothrin) [(1R)-트랜스-이성질체]; 펜토에이트(Phenthoate); 포레이트(Phorate); 포살론(Phosalone); 포스메트(Phosmet); 포스파미돈(Phosphamidon); 포스핀; 알루미늄 포스피드; 마그네슘 포스피드; 아연 포스피드; 폭심(Phoxim); 피리미카르브(Pirimicarb); 피

리미포스-에틸(Pirimiphos-ethyl); 피리미포스-메틸(Pirimiphos-methyl); 칼슘 폴리솔파이드; 프랄레트린(Prallethrin); 프로펜포스(Profenfos); 프로파포스(Propaphos); 프로페탐포스(Propetamphos); 프로폭수르(Propoxur); 프로티오포스(Prothiofos); 피라클로포스(Pyraclufos); 피레트린(pyrethrin)(크리산테메이트(chrysanthemate), 피레트레이트(pyrethrates)), 피레트럼(pyrethrum); 피레트로진(Pyrethrozin); 피리다벤(Pyridaben); 피리다펜티온(Pyridaphenthion); 피리미디펜(Pyrimidifen); 피리프로시펜(Pyriproxyfen); 퀴날포스(Quinalphos); 레스메트린(Resmethrin); RH-2485; 로테논(Rotenone); RU 15525; 실라플루오펜(Silafluofen); 숄코푸론-소듐(Sulcofuron-sodium); 숄포텡(Sulfotep); 숄포르아미드(sulfuramide); 숄프로포스(Sulprofos); Ta-플루발리네이트(Ta-fluvalinate); 테부페노지드(Tebufenozide); 테부피림포스(Tebupirifos); 테플루벤주론(Teflubenzuron); 테플루트린(Tefluthrin); 테메포스(Temephos); 테르부포스(Terbufos); 테트라클로르빈포스(Tetrachlorvinphos); 테트라메트린(Tetramethrin); 테트라메트린[(1R) 이성질체]; θ -사이퍼메트린(θ -cypermethrin); 티아메톡삼(Thiametoxam); 티오시클람(Thiocyclam); 티오시클람 수소 옥살레이트; 티오디카르브(Thiodicarb); 티오파녹스(Thiofanox); 티오메톤(Thiometon); 트랄로메트린(Tralomethrin); 트랜스플루트린(Transfluthrin); 트리아자메이트(Triazamate); 트리아조포스(Triazophos); 트리클로르폰(Trichlorfon); 트리플루무론(Triflumuron); 트리메타카르브(Trimethacarb); 바미도티온(Vamidothion); XDE-105; XMC; 크실릴카르브(Xylilcarb); 제타-사이퍼메트린(Zeta-cypermethrin); ZXI 8901; 화합물명이 3-아세틸-5-아미노-1-[2,6-디클로로-4-(트리플루오로메틸)페닐]-2-메틸술피닐피라졸인 화합물; 알파메트린(alphamethrin), AZ 60541, 아진포스 A(aziphos A), 아진포스 M, 아조시클로틴(azocyclotin), 4-브로모-2-(4-클로로페닐)-1-(에톡시메틸)-5-(트리플루오로메틸)-1H-피롤-3-카르보니트릴, BPMC, 브로펜프로크스(brofenprox), 브로모포스 A(bromophos A), 부펜카르브(bufencarb), 부틸피리다벤(butylpyridaben), 카르보페노티온(carbophenothione), 클로에토카르브(chloethocarb), N-[(6-클로로-3-피리디닐)-메틸]-N'-시아노-N-메틸에탄이미다미드, 클로사이트린(clocythrins), 클로펜테진(clofentezin), 사이헥사틴(cyhexatin), 사이로마진(cyromazin), 클로티아니딘(clothianidin), 데메톤-M(demeton-M), 데메톤-S, 디클로펜티온(dichlofenthion), 디클리포스(dicliphos), 디에티온(diethion), 디옥사티온(dioxathion), 에마멕틴(emamectin), 에스펜발러레이트(esfenvalerate), 페나자퀸(fenazaquin), 펜부타틴 옥시드(fenbutatin oxide), 페노티오키아르브(fenothiocarb), 펜피라드(fenpyrad), 펜피록시메이트(fenpyroximate), 플루아주론(fluzuron), 플루발리네이트(flualinate), 포스티아제이트(fosthiate), 푸브펜프로크스(fubfenprox), 헥시티아조스(hexythiazox), 이프로벤포스(iprobenfos), 이베르멕틴(ivermectin), 메숄펜포스(mesulfenfos), 메탈데하이드(metaldehyde), 모시덱틴(moxidectin), NC 184, 옥시데프로포스(oxydeprofos), 프로메카르브(promecarb), 프로토에이트(prothoate), 피메트로진(pymetrozin), 피레스메트린(pyresmethrin), 살리티온(salithion), 세부포스(sebufos), 테부펜피라드(tebufenpyrad), 테부피리미포스(tebupirifos), 테르밤(terbam), 티아클로프리드(thiacloprid), 티아페녹스(thiafenox), 티아메톡삼(thiametoxam), 티오메톤(thiomethon), 투링기엔신(thuringiensin), 트리아라텐(triarathen), 트리아주론(triazuron), 트리클로르폰(trichlorfon), 제타메트린(zetamethrin)을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0102] 적합한 농예 활성 성분의 예는 메트알데히드 및 메티오키아르브를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0103] 또한, 농예 활성 성분의 적합한 예는 2,3,6-TBA; 2,4-D; 2,4-D-2-에틸헥실; 2,4-DB; 2,4-DB-부틸; 2,4-DB-디메틸암모늄; 2,4-DB-이소옥틸; 2,4-DB-포타슘; 2,4-DB-소듐; 2, 4-D-부토틸(butetyl)(2,4-D-부토틸 (2,4-D 부톡시에틸 에스테르)); 2,4-D-부틸; 2,4-D-디메틸암모늄; 2,4-D-디올아민; 2,4-D-이소옥틸; 2,4-D-이소프로필; 2,4-D-소듐; 2,4-D-트올라민; 아세토클로르(Aceto chlor); 아시플루오르펜(Acifluorfen); 아시플루오르펜-소듐; 아클로니펜(Aclonifen); 아크롤레인(Acrolein); AKH-7088; 알라클로르(Alachlor); 알록시딤(Alloxydim); 알록시딤-소듐; 아메트린(Ametryn); 아미도숄푸론(Amidosulfuron); 아미트롤(Amitrole); 암모늄 숄파메이트; 아닐로포스(Anilofos); 아술람(Asulam); 아술람-소듐; 아트라진(Atrazine); 아자페니딘(Azafenidin); 아짐설퍼론(Azimsulfuron); 베나졸린(Benazolin); 베나졸린-에틸; 벤플루랄린(Benfluralin); 벤푸레세이트(Benfuresate); 베녹사코르(Benoxacor); 벤설퍼론(Bensulfuron); 벤설퍼론-메틸; 벤설킬리드(Bensulide); 베타존(Bentazone); 베타존-소듐; 베노페나프(Benofenap); 비페녹스(Bifenox); 빌라노포스(Bilanofos); 빌라노포스-소듐; 비스피리박-소듐(Bispyribac-sodium); 보락스(Borax); 브로마실(Bromacil); 브로모부티드(Bromobutide); 브로모페녹심(Bromofenoxim); 브로록시닐(Bromoxynil); 브로록시닐-헵타노에이트; 브로록시닐-옥타노에이트; 브로록시닐-포타슘, 부타클로르(Butachlor); 부타미포스(Butamifos); 부트랄린(Butralin); 부트록시딤(Butroxydim); 부틸레이트(butylate); 카펜스트롤(Cafenstrole); 카르베타미드(Carbetamide); 카르펜트라존-에틸(Carfentrazone-ethyl); 클로메톡시펜(Chlomeoxyfen); 클로람벤(Chloramben); 클로르브로뮤론(Chlorbromuron); 클로리다존(Chloridazon); 클로리뮤론(Chlorimuron); 클로리뮤론-에틸; 클로로아세트산; 클로로톨루론(Chlorotoluron); 클로르프로팜(Chlorpropham); 클로르숄푸론(Chlorsulfuron); 클로르탈(Chlorthal); 클로르탈-디메틸; 클로르티

아미드(Chlorthiamid); 신메틸린((Cinmethylin); 시노술푸론(Cinosulfuron); 클레토딤(Clethodim); 클로디나포프(Clodinafop); 클로디나포프-프로파르길; 클로마존(Clomazone); 클로메프로프(Clomeprop); 클로피랄리드(Clopyralid); 클로피랄리드-올라민(Clopyralid-Olamine); 클로퀸토세트(Cloquintocet); 클로퀸토세트-멕실(Cloquintocet-Mexyl); 클로란술람-메틸(Chloransulam-methyl); CPA; CPA-디메틸암모늄; CPA-이속틸; CPA-티오에틸; 시아나미드(Cyanamide); 시아나진(Cyanazine); 시클로에이트(Cycloate); 시클로술파무론(Cyclosulfamuron); 시클록시딤(Cycloxydim); 사이할로포프-부틸(Cyhalofop-butyl); 다이뮤론(Daimuron); 달라폰(Dalapon); 달라폰-소듐; 다조메트(Dazomet); 데스메두이팜(Desmeduipham); 데스메트린(Desmetryn); 디캄바(Dicamba); 디캄바-디메틸암모늄; 디캄바-포타슘; 디캄바-소듐; 디캄바-트롤라민; 디클로베닐(Dichlobenil); 디클로르미드(Dichlormid); 디클로르프로프(Dichlorprop); 디클로르프로프-부토틸(Dichlorprop-butotyl)(디클로르프로프-부토틸(디클로르프로프부톡시에틸 에스테르)); 디클로르프로프-디메틸암모늄; 디클로르프로프-이속틸; 디클로르프로프-P; 디클로르프로프-포타슘; 디클로포프(Diclofop); 디클로포프-메틸(Diclofop-methyl); 디펜조콰트(Difenzoquat); 디펜조콰트 메틸설페이트(Difenzoquat metilsulfate); 디플루페니칸(Diflufenican); 디플루펜조피르(Diflufenzopyr)(BAS 654 00 H); 디메퓨론(Dimefuron); 디메피페레이트(Dimepiperate); 디메타클로르(Dimethachlor); 디메타메트린(Dimethametryn); 디메테나미드(Dimethenamid); 디메티핀(Dimethipin); 디메틸아르신산; 디니트라민(Dinitramine); 디노터브(Dinoterb); 디노터브 아세테이트; 디노터브-암모늄; 디노터브-디올라민; 디펜아미드(Diphenamid); 디콰트(Diquat); 디콰트 디브로마이드; 디티오피르(Dithiopyr); 디우론(Diuron); DNOC; DSMA; 엔도탈(Endothal); EPTC; 에스프로카르브(Esprocarb); 에탈플루랄린(Ethalfuralin); 에타메트술푸론-메틸(Ethametsulfuron-methyl); 에토포메세이트(Ethofumesate); 에톡시술푸론(Ethoxysulfuron); 에토펴자나이드(Etobenzanid); 펜클로라졸-에틸(Fenchlorazole-ethyl); 펜클로림(Fencloirim); 페녹사프로프-P(Fenoxaprop-P); 페녹사프로프-P-에틸; 페누론(Fenuron); 페누론-TCA; 황산제일철; 플람프로프-M(Flamprop-M); 플람프로프-M-이소프로필; 플람프로프-M-메틸; 플라자술푸론(Flazasulfuron); 플루아지포프(Fluazifop); 플루아지포프-부틸; 플루아지포프-P; 플루아지포프-P-부틸; 플루아졸레이트(Fluazolate); 플루클로랄린; 플루페나세트(Flufenacet)(BAS FOE 5043); 플루메트술람(Flumetsulam); 플루미클로락(Flumiclorac); 플루미클로락-펜틸; 플루미옥사진(Flumioxazin); 플루오메투론(Fluometuron); 플루오로글리코펜(Fluoroglycofen); 플루로글리코펜-에틸(Fluoroglycofen-ethyl); 플루팍삼(Flupaxam); 플루폭삼(Flupoxam); 플루프로파네이트(Flupropanate); 플루프로파네이트-소듐; 플루피르술푸론-메틸-소듐(Flupyr-sulfuron-methyl-sodium); 플루라졸(Flurazole); 플루레놀(Flurenol); 플루레놀-부틸; 플루리돈(Fluridone); 플루로클로리돈(Flurochloridone); 플루록시피르(Fluroxypyr); 플루록시피르-2-부톡시-1-메틸에틸; 플루록시피르-메틸; 플루르타몬(Flurtamone); 플루티오아세트-메틸(Fluthioacet-methyl); 플루소페님(Fluxofenim); 포메사펜(Fomesafen); 포메사펜-소듐(Fomesafen-sodium); 포사민(Fosamine); 포사민-암모늄; 플루릴라졸(Furilazole); 글리포세이트(Glyphosate); 글루포시네이트(Glufosinate); 글루포시네이트-암모늄; 글리포세이트-암모늄; 글리포세이트-이소프로필암모늄; 글리포세이트-소듐; 글리포세이트-트리메슘; 할로술푸론(Halosulfuron); 할로술푸론-메틸; 할록시포프(Haloxypof); 할록시포프-P-메틸; 할록시포프-에토틸; 할록시포프-메틸; 헥사지논(Hexazinone); 힐라나포스(Hilanafos); 이마자클루인(Imazacluin); 이마자메타벤즈(Imazamethabenz); 이마자목스(Imazamox); 이마자피르(Imazapyr); 이마자피르-이소프로필암모늄; 이마자퀸(Imazaquin); 이마자퀸-암모늄; 이마제메타벤즈-메틸(Imazemethabenz-methyl); 이마제타피르(Imazethapyr); 이마제타피르-암모늄; 이마조술푸론(Imazosulfuron); 이미자픽(Imizapic)(AC 263,222); 인다노판(Indanofan); 이옥시닐(Ioxynil); 이옥시닐 옥타노에이트; 이옥시닐-소듐; 이소프로투론(Isoproturon); 이소우론(Isouron); 이속사벤(Isoxaben); 이속사플루톨(Isoxaflutole); 락토펜(Lactofen); 락시넬 옥타노에이트(Laxynel octanoate); 락시닐-소듐(Laxynil-sodium); 레나실(Lenacil); 리누론(Linuron); MCPA; MCPA-부토틸; MCPA-디메틸암모늄; MCPA-이속틸; MCPA-포타슘; MCPA-소듐; MCPA-티오에틸; MCPB; MCPB-에틸; MCPB-소듐; 메코프로프(Mecoprop); 메코프로프-P; 메페나세트(Mefenacet); 메펜피르-디에틸(Mefenpyr-diethyl); 메플루이디드(Mefluidide); 메술푸론-메틸; 메탐(Metam); 메타미트론(Metamitron); 메탐-소듐; 메테자클로르(Metezachlor); 메타벤즈티아주론(Methabenzthiazuron); 메틸 이소티오시아네이트; 메틸아르손산; 메틸딤론(Methyldymron); 메토벤주론(Metobenzuron); 메토브로뮤론(Metobromuron); 메톨라클로르(Metolachlor); 메토술람(Metosulam); 메톡수론(Metoxuron); 메트리부진(Metribuzin); 메트술푸론(Metsulfuron); 몰리네이트(Molinate); 모놀리누론(Monolinuron); MPB-소듐; MSMA; 나프로파미드(Napropamide); 나프탈람(Naptalam); 나프탈람-소듐; 네부론(Neburon); 니코술푸론(Nicosulfuron); 노나논산(nonanoic acid); 노르플루라존(Norflurazon); 올레산(지방산); 오르벤카르브(Orbencarb); 오리잘린(Oryzalin); 옥사베트리닐(Oxabetrinil); 옥사디아르길(Oxadiargyl); 옥사술푸론(Oxasulfuron); 옥소디아존(Oxodiazon); 옥시플루오르펜(Oxyfluorfen); 파라콰트(Paraquat); 파라콰트 디클로라이드; 페블레이트(Pebulate); 펜디메탈린(Pendimethalin); 펜타클로로페놀; 펜타클로로페닐 라우레이트; 펜타노클로르

(Pentanochlor); 펜톡사존(Pentoxazone); 석유 오일; 펜메디팜(Phenmedipham); 피클로람(Picloram); 피클로람-포타슘; 피페로포스(Piperophos); 프레틸라클로르(Pretilachlor); 프리미술폰(Primisulfuron); 프리미술폰-메틸; 프로디아민(Prodiamine); 프로메톤(Prometon); 프로메트린(Prometryn); 프로파클로르(Propachlor); 프로파닐(Propanil); 프로파퀴자포프(Propaquizafop); 프로파진(Propazine); 프로팜(Propham); 프로피소클로르(Propisochlor); 프로피자미드(Propyzamide); 프로술포카르브(Prosulfocarb); 프로술폰(Prosulfuron); 피라플루펜-에틸(Pyraflufen-ethyl); 피라자술폰(Pyrazasulfuron); 피라졸리네이트(Pyrazolynate); 피라조술폰-에틸; 피라조시펜(Pyrazoxyfen); 피리벤조심(Pyribenzoxim); 피리부티카르브(Pyributicarb); 피리데이트(Pyridate); 피리미노박-메틸(Pyriminobac-methyl); 피리티오박-소듐(Pyriithiobac-sodium); 퀴클로락(Quinclorac); 퀴메락(Quinmerac); 퀴노폴라민(Quinofolamine); 퀴잘로포프(Quizalofop); 퀴잘로포프-에틸; 퀴잘로포프-P; 퀴잘로포프-P-에틸; 퀴잘로포프-P-테퓨릴(Quizalofop-P-Tefuryl); 림술폰(Rimsulfuron); 세톡시딤(Sethoxydim); 시두론(Siduron); 실티오팜(Silthiopham); 시마진(Simazine); 시메트린(Simetryn); 소듐 클로레이트; 소듐 클로로아세테이트; 소듐 펜타클로로페녹시드; 소듐-디메틸아르시네이트; 술포트리온(Sulcotrione); 술포트라존(Sulfentrazone); 술포메투론(Sulfometuron); 술포메투론-메틸; 술포술폰; 황산; 타르; TCA-소듐; 테부탐(Tebutam); 테부티우론(Tebuthiuron); 테프랄록시딤(Tepraluxydim)(BAS 620H); 터바실(Terbacil); 터부메톤(Terbumeton); 터부틸라진(Terbuthylazine); 터부트린(Terbutryn); 테닐클로르(Thenylchlor); 티아조피르(Thiazopyr); 티펜술폰(Thifensulfuron); 티펜술폰-메틸; 티오벤카르브(Thiobencarb); 티오카르바질(Tiocarbazil); 트랄록시딤(Tralkoxydim); 트리알레이트(triallate); 트리아술폰(Trisulfuron); 트리아지플람(Triaziflam); 트리베누론(Tribenuron); 트리베누론-메틸; 트리베누론-메틸; 트리클로로아세트산; 트리클로피르(Triclopyr); 트리클로피르-부토틸; 트리플로피르-트리에틸암모늄; 트리에타진(Trietazine); 트리플루랄린(Trifluralin); 트리플루술폰(Triflusulfuron); 트리플루술폰-메틸; 버놀레이트(Vernolate); YRC 2388; 디클로로피콜린산, 아릴옥시알칸산, 플루록시피르(fluroxypyr); MCPP; 플루오로글리코펜(fluoroglycofen); 할로사펜(halosafen); 디-알레이트(di-allate); 테르부트린(terbutryne); 아미노프리아졸(aminotriazole); 술포세이트(sulphosate); 트리디판(tridiphane); 프로폭시카르바존-소듐; 4-아미노-n-(1,1-디메틸에틸)-4,5-디히드로-3-(1-메틸에틸)-5-옥소-1H-1,2,4-트리아졸-1-카르복사미드; 및 벤조산 2-(((4,5-디히드로-4-메틸-5-옥소-3-프로폭시-1H-1,2,4-트리아졸-1-일)카르보닐)아미노)술포닐) 메틸 에스테르를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0104] 적합한 농예 활성 성분의 예는 또한 브로노폴(bronopol), 디클로로펜(dichlorophen), 니트라피린(nitrapyrin), 옥틸리논(octhilinone), 푸란카르복실산, 옥시테트라사이클린(oxytetracyclin), 프로베나졸(probenazole), 및 테클로프탈람(tecloftalam)을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0105] 또한, 농예 활성 성분의 적합한 예는 암모늄 설페이트; 암모늄 염(예를 들어, 암모늄 클로라이드, 또는 암모늄 포스페이트); 니트레이트(예를 들어, 암모늄 니트레이트, 칼슘 니트레이트, 소듐 니트레이트, 또는 포타슘 니트레이트); 우레아; 치환된 우레아(예를 들어, 우레아-알데히드 축합물 또는 메틸렌 우레아); 무기 포스페이트(예를 들어, 암모늄 포스페이트 또는 포타슘 포스페이트); 포타슘 염(예를 들어, 포타슘 니트레이트, 포타슘 포스페이트, 포타슘 설페이트, 또는 포타슘 클로라이드); 및 만족스러운 농작물 성장에 필요한 미량 원소(예를 들어, 아연, 철, 구리, 코발트, 몰리브덴, 및 망간)를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 미량 원소는 이의 염 또는 이의 음이온, 예를 들어, 몰리브데이트 또는 복합체로 존재할 수 있다. 예를 들어, 철은 에틸렌디아민 테트라아세트산과의 복합체로 존재할 수 있다.

[0106] 또한, 농예 활성 성분의 적합한 예는 클로르콜린 클로라이드 및 에테폰(ethephon)을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0107] 선택된 농예 활성 성분(들)은 통상적으로 특정 응용분야 요구사항에 적합한 것이 필요할 것이다. 따라서, 선택된 농예 활성 성분(들)은 다양한 양, 뿐만 아니라 다양한 물리적 형태, 예를 들어, 고체 입자, 액체, 또는 반액체 형태로 존재할 수 있다. 일부 구체예에서, 선택된 농예 활성 성분(들)은 본원에 기재된 조성물의 0 내지 50%(중량%)로 존재할 수 있다.

[0108] 일부 구체예에서, 성분(F)는 비타민 C, 녹차 추출물, 리도카인, 니코틴, 니아신아미드, 살리실산, 케토프로펜, 및 케토코나졸로부터 선택될 수 있다.

[0109] 일부 구체예에서, 성분(F)는 우레아, 암모늄 니트레이트, 포타슘 니트레이트, 소듐 니트레이트, 포타슘 포스페이트, 및 암모늄 포스페이트로부터 선택될 수 있다.

[0110] 임의의 성분(G), 계면활성제

- [0111] 일부 구체예에서, 하나 이상의 계면활성제가 본원에 기재된 방법에 따라서 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자의 처리에 임의로 첨가될 수 있다. 일반적으로, 사용된 계면활성제는 어떠한 공지된 계면활성제이며, 양이온, 음이온, 비이온 및/또는 양쪽성 계면활성제일 수 있다. 추가로, 계면활성제는 수성, 비수성, 및/또는 희석 또는 비희석 형태일 수 있다.
- [0112] 양이온 계면활성제의 예는 4차 암모늄 히드록시드, 예를 들어, 옥틸 트리메틸 암모늄 히드록시드, 도데실 트리메틸 암모늄 히드록시드, 헥사데실 트리메틸 암모늄 히드록시드, 옥틸 디메틸 벤질 암모늄 히드록시드, 데실 디메틸 벤질 암모늄 히드록시드, 디도데실 디메틸 암모늄 히드록시드, 디옥타데실 디메틸 암모늄 히드록시드, 수지(tallow) 트리메틸 암모늄 히드록시드 및 코코 트리메틸 암모늄 히드록시드 뿐만 아니라 상기 물질의 상응하는 염, 지방 아민 및 지방산 아마이드 및 이의 유도체, 염기성 피리딘류 화합물, 및 벤즈이미다졸린 및 폴리(에톡실화/프로폭실화) 아민의 4차 암모늄 염기를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0113] 음이온 계면활성제의 예는 알킬 설페이트, 예를 들어, 라우릴 설페이트, 중합체, 예를 들어, 아크릴레이트/C₁₀₋₃₀ 알킬 아크릴레이트 크로스폴리머(crosspolymer) 알킬벤젠설포산 및 염, 예를 들어, 헥실벤젠설포산, 옥틸벤젠설포산, 데실벤젠설포산, 도데실벤젠설포산, 세틸벤젠설포산 및 미리스틸벤젠설포산; 모노알킬 폴리옥시에틸렌 에테르의 설페이트 에스테르; 알킬나프틸설포산; 알칼리 금속 설포시네이트, 지방산의 설포화된 글리세릴 에스테르, 예를 들어, 코코넛 오일 산의 설포화된 모노글리세라이드, 설포화된 1가 알콜 에스테르의 염, 아미노 설포산의 아마이드, 지방산 니트릴의 설포화된 생성물, 설포화된 방향족 탄화수소, 나프탈렌 설포산과 포름알데히드의 축합 생성물, 소듐 옥타히드로안트라센 설포네이트, 알칼리 금속 알킬 설페이트, 에스테르 설페이트, 및 알코아릴설포네이트를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 음이온 계면활성제는 고급 지방산의 알칼리 금속 비누(soap), 알킬아릴 설포네이트, 예를 들어, 소듐 도데실 벤젠 설포네이트, 장쇄 지방 알콜 설페이트, 올레핀 설페이트 및 올레핀 설포네이트, 황산화 모노글리세라이드, 황산화 에스테르, 황산화 에톡실화 알콜, 설포석시네이트, 알칸 설포네이트, 포스페이트 에스테르, 알킬 이세티오네이트, 알킬 타우레이트, 및 알킬 사르코시네이트를 포함한다.
- [0114] 비이온 계면활성제의 예는 에틸렌 옥시드와 장쇄 지방 알콜 또는 지방산, 예를 들어, C12-C16 알콜의 축합물, 에틸렌 옥시드와 아민 또는 아마이드의 축합물, 에틸렌 및 프로필렌 옥시드의 축합 생성물, 글리세롤의 에스테르, 수크로오스, 소르비톨, 지방산 알킬올 아마이드, 수크로오스 에스테르, 플루오로-계면활성제, 지방 아민 옥시드, 폴리옥시알킬렌 알킬 에테르, 예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜 장쇄 알킬 에테르, 폴리옥시알킬렌 소르비탄 에테르, 폴리옥시알킬렌 알콕실레이트 에스테르, 폴리옥시알킬렌 알킬페놀 에테르, 에틸렌 글리콜 프로필렌 글리콜 공중합체 및 알킬다당류, 중합체 계면활성제, 예를 들어, 폴리비닐 알콜(PVA) 및 폴리비닐메틸에테르를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 특정 구체예에서, 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 지방 알콜 또는 폴리옥시에틸렌 지방 알콜의 혼합물이다. 다른 구체예에서, 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 지방 알콜의 수성 분산액 또는 폴리옥시에틸렌 지방 알콜의 혼합물이다.
- [0115] 양쪽성 계면활성제의 예는 코카미도프로필 베타인, 코카미도프로필 히드록시설페이트, 코코베타인, 소듐 코코아미도아세테이트, 코코디메틸 베타인, N-코코-3-아미노부티르산 및 이미다졸리늄 카르복실 화합물을 포함한다.
- [0116] 일부 구체예에서, 계면활성제는 터지톨™(Tergitol™) 15-s-3, 터지톨™ 15-s-40, 소르비탄 모노올레이트, 폴리리콜-개질된 트리메틸실릴화 실리케이트, 폴리글리콜-개질된 실록산, 폴리글리콜-개질된 실리카, 에톡실화된 4차 암모늄 염 용액, 및 세틸트리메틸암모늄 클로라이드 용액으로부터 선택될 수 있다.
- [0117] **추가적 임의 성분**
- [0118] 제공된 조성물은 임의로 추가 성분을 포함할 수 있다. 비제한적으로, 상기 임의적 추가 성분의 예는 계면활성제; 유화제; 분산제; 레올로지(rheology) 개질제, 예를 들어, 증점제(thickener); 밀도 개질제; 아지리딘 안정화제; 중합체; 희석제; 산 수용체; 황산화제; 열 안정화제; 난연제; 제거제(scavenging agent); 실릴화제; 포말 안정화제; 용매; 희석제; 가소제; 충전제 및 무기 입자, 안료, 염료 및 건조제를 포함한다.
- [0119] 제공된 조성물은 개인 및 건강관리 제형 내의 성분인 당 분야에 공지된 것으로부터 선택된 다수의 임의의 성분을 함유할 수 있다. 예시적인 비제한적 예는 계면활성제, 용매, 분말, 착색제, 증점제, 왁스, 안정화제, pH 조절제, 및 실리콘을 포함한다.
- [0120] 증점제는 임의로 편리한 점도를 제공하기 위해 조성물의 수성상에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 25℃ 이상에서 500 내지 25,000 mm²/s 범위, 대안적으로 25℃에서 3,000 내지 7,000 mm²/s 범위 내의 점도가 보통 적합하다.

적합한 증점제는 소듐 알기네이트; 아라비아 검(gum arabic); 폴리옥시에틸렌; 구아 검(guar gum); 히드록시프로필 구아 검; 에톡실화된 알콜, 예를 들어, 라우레스-4(laureth-4) 또는 폴리에틸렌 글리콜 400; 메틸셀룰로오스, 메틸히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리프로필히드록시에틸셀룰로오스로 예시되는 셀룰로오스; 전분 및 히드록시에틸아밀로오스 및 전분 아밀로오스로 예시되는 전분 유도체; 로커스트 빈 검(locust bean gum); 소듐 클로라이드 및 암모늄 클로라이드로 예시되는 전해질; 당류, 예를 들어, 프락토오스 및 글루코오스; 및 당류의 유도체, 예를 들어, PEG- 120, 메틸 글루코오스 다올레이트; 또는 상기 중 2개 이상의 혼합물이 예시된다. 대안적으로, 증점제는 셀룰로오스 유도체, 당류 유도체, 및 전해질, 또는 셀룰로오스 유도체 및 임의의 전해질의 조합물, 및 전분 유도체 및 임의의 전해질의 조합물로 예시되는 상기 증점제 중 2개 이상의 조합물로부터 선택된다. 증점제는 500 내지 25,000 mm²/s의 최종 샴푸 조성물 중의 점도를 제공하기에 충분한 양으로 본 발명의 샴푸 조성물에 존재할 수 있다. 증점제는 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 0.05 내지 10 wt%; 대안적으로, 약 0.05 내지 5 wt%의 양으로 존재할 수 있다. 아크릴레이트 유도체를 기초로 한 증점제, 예를 들어, 폴리아크릴레이트 크로스폴리머, 아크릴레이트/C1030 알킬 아크릴레이트 크로스폴리머, 폴리아크릴아미드 유도체, 소듐 폴리아크릴레이트가 또한 첨가될 수 있다.

[0121] 안정화제가 임의로 제공된 조성물의 수성상에서 사용될 수 있다. 적합한 수성상 안정화제는 단독으로 또는 하나 이상의 전해질, 폴리올, 알콜, 예를 들어, 에틸 알콜, 및 히드로콜로이드와 조합하여 포함할 수 있다. 통상적인 전해질은 알칼리 금속 염 및 알칼리성 토금속 염, 특히 클로라이드, 보레이트, 시트레이트, 및 소듐, 포타슘, 칼슘 및 마그네슘의 설페이트 염, 뿐만 아니라 알루미늄 클로로히드레이트 및 중합전해질, 특히 히알루론산 및 소듐 히알루로네이트이다. 안정화제가 전해질이거나, 이를 포함하는 경우, 이의 양은 전체 조성물의 약 0.1 내지 5 wt% 및 더욱 대안적으로 0.5 내지 3 wt%의 양이다. 히드로콜로이드는 검, 예를 들어, 잔탐 검(Xanthan gum) 또는 비검(Veegum) 및 증점제, 예를 들어, 카르복시메틸 셀룰로오스를 포함한다. 폴리올, 예를 들어, 글리세린, 글리콜, 및 소르비톨이 또한 사용될 수 있다. 대안적인 폴리올은 글리세린, 프로필렌 글리콜, 소르비톨 및 부틸렌 글리콜이다. 많은 양의 폴리올이 사용되는 경우, 전해질을 첨가하는 것이 필요하지 않다. 그러나, 수성상을 안정화시키기 위해 전해질, 폴리올 및 히드로콜로이드의 조합물, 예를 들어, 마그네슘 설페이트, 부틸렌 글리콜 및 잔탐 검을 이용하는 것이 통상적이다.

[0122] 다른 임의의 성분은 분말 및 염료를 포함할 수 있다. 분말 조성물은 일반적으로 0.02-50 마이크론의 입자 크기를 갖는 건조된 미립자 물질로 정의될 수 있다. 미립자 물질은 착색되거나 착색되지 않을 수 있다(예를 들어, 백색). 적합한 분말은 비스무트 옥시클로라이드, 티탄화된 운모, 흙드 실리카(fumed silica), 구체 실리카 비드, 폴리메틸메타크릴레이트 비드, 붕소 니트라이드, 알루미늄 실리케이트, 알루미늄 전분 옥테닐석시네이트, 벤토나이트, 카올린, 마그네슘 알루미늄 실리케이트, 실리카, 실리카 실릴레이트, 텔크, 운모, 티타늄 디옥사이드, 나일론, 실크 파우더(silk powder)를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 상기 언급된 분말은 입자가 자연 상태에서 소수성이 되도록 하기 위해 표면 처리될 수 있다. 분말 성분은 또한 다양한 유기 및 무기 안료를 포함한다. 유기 안료는 일반적으로 D&C 및 FD&C 블루, 브라운, 그린, 오렌지, 레드, 옐로우 등으로 명명되는 아조, 인디고이드, 트리페닐메탄, 안트라퀴논, 및 잔틴 염료를 포함하는 다양한 방향족 유형이다. 무기 안료는 일반적으로 레이크(Lake) 또는 철 옥사이드로 언급되는 보정된 색 첨가제의 불용성 금속 염으로 구성된다. 분말화된 착색제, 예를 들어, 카본 블랙(carbon black), 크롬 또는 철 옥사이드, 울트라마린(ultramarine), 망간 피로포스페이트, 아이언 블루(iron blue), 및 티탄 디옥사이드, 착색된 안료와의 혼합물로 일반적으로 사용되는 펄화 작용제(pearlescent agent), 또는 착색된 안료와의 혼합물로 일반적으로 사용되고, 미용 산업에서 통상적으로 사용되는 일부 유기 염료가 조성물에 첨가될 수 있다. 일반적으로, 이러한 착색제는 최종 조성물의 중량과 관련하여 0 내지 20 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0123] 분말화된 무기 또는 유기 충전제는 또한 일반적으로 최종 조성물의 중량과 관련하여 0 내지 40 중량%의 양으로 첨가될 수 있다. 이러한 분말 충전제는 텔크, 운모, 카올린, 아연 또는 티탄 옥사이드, 칼슘 또는 마그네슘 카르보네이트, 실리카, 구체 티탄 디옥사이드, 유리 또는 세라믹 비드, 8 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산으로부터 유래된 금속염, 팽창되지 않은 합성 중합체 분말, 자연 유기 화합물로부터의 팽창된 분말 및 분말들, 예를 들어, 가교되거나 가교되지 않을 수 있는 곡물 전분, 공중합체 미세구, 예를 들어, EXPANCEL(Nobel Industrie), 폴리트랩(polytrap) 및 실리콘 수지 마이크로비드(예를 들어, Toshiba로부터의 TOSPEARL)로부터 선택될 수 있다.

[0124] 왁스 또는 왁스-유사 물질이 제공된 조성물의 임의의 성분일 수 있으며, 상기 성분은 일반적으로 대기압에서 35 내지 120℃의 용점 범위를 갖는다. 이러한 부류의 왁스는 합성 왁스, 세레신, 파라핀, 오조케라이트(ozokerite), 밀랍, 카나우바(carnauba), 미정질 왁스, 라놀린, 라놀린 유도체, 칸데릴라(candelilla), 코코아

버터, 셀락(shellac) 왁스, 경랍, 브란(bran) 왁스, 카폭(capok) 왁스, 사탕수수 왁스, 몬탄(montan) 왁스, 고래(whale) 왁스, 베이베리(bayberry) 왁스, 대두 왁스 또는 이의 혼합물을 포함한다. 비-실리콘 지방 물질로 사용될 수 있는 왁스 중에서, 동물 왁스, 예를 들어, 밀랍; 식물성 왁스, 예를 들어, 카나우바, 칸데틸라 왁스, 광랍(mineral wax), 예를 들어, 파라핀 또는 갈탄(lignite) 왁스 또는 미정질 왁스 또는 오조케라이트; 합성 왁스, 예를 들어, 폴리에틸렌 왁스, 및 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 합성에 의해 수득되는 왁스가 언급될 수 있다. 실리콘 왁스 중에서, 폴리메틸실록산 알킬, 알콕시 및/또는 에스테르가 언급될 수 있다.

[0125] 수용성 또는 수 분산성 실리콘 폴리에테르 조성물이 또한 임의의 성분일 수 있다. 이들은 폴리알킬렌 옥사이드 실리콘 공중합체, 실리콘 폴리(옥시알킬렌) 공중합체, 실리콘 글리콜 공중합체, 또는 실리콘 계면활성제로도 공지되어 있다. 이들은 선형 갈퀴(rake) 또는 이식편(graft) 유형 물질, B가 실록산 중합체 블록이고, A가 폴리(옥시알킬렌)기인 ABA 또는 ABn 유형일 수 있다. 폴리(옥시알킬렌)기는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 또는 혼합된 폴리에틸렌 옥사이드/폴리프로필렌 옥사이드기로 구성될 수 있다. 다른 옥사이드, 예를 들어, 부틸렌 옥사이드 또는 페닐렌 옥사이드가 또한 가능하다.

[0126] 본 발명의 구체예에 따른 조성물은 o/w, s/w, w/o, w/s, 및 비-수성 o/o, o/s, 및 s/o 에멀전 또는 실리콘 유화제를 이용한 다중상 에멀전으로 사용될 수 있다. 통상적으로, 상기 제형에서의 실리콘 유화제 중 물은 비-이온성이고, 폴리옥시알킬렌-치환된 실리콘(레이크 또는 ABn 유형), 실리콘 알칸올아미드, 실리콘 에스테르 및 실리콘 글리코시드로부터 선택된다. 적합한 실리콘-기반 계면활성제는 당 분야에 널리 공지되어 있고, 이는, 예를 들어, US 4,122,029호(Gee et al), US 5,387,417호(Rentsch), 및 US 5,811,487호(Schulz et al), JP 2001-294512호에 기재되어 있다.

[0127] 수용성 용매가 또한 하이드로겔에서 임의의 성분일 수 있다. 예로 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 아세톤, 1,4-디옥산, 디메틸설폭시드를 포함한다.

[0128] 제공된 조성물이 수중유 에멀전인 경우, 이는 에멀전을 제조하는데 일반적으로 사용되는 통상적인 성분, 비제한적인 예로, o/w 에멀전을 제조하기 위한 당 분야에 널리 공지된 비이온성 계면활성제를 포함할 것이다. 비이온성 계면활성제의 예는 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬페놀 에테르, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노올레이트, 폴리옥시에틸렌 알킬 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 알킬 에스테르, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 에톡실화된 트리메틸노나놀, 및 폴리옥시알킬렌 글리콜 개질된 폴리실록산 계면활성제를 포함한다.

[0129] 본 발명의 구체예에 따른 조성물은 또한 분사제 가스, 예를 들어, 이산화탄소, 질소, 아산화질소, 휘발성 탄화수소, 예를 들어, 부탄, 이소부탄, 또는 프로판 및 염소화 또는 플루오르화된 탄화수소, 예를 들어, 디클로로디플루오로메탄 및 디클로로테트라플루오로에탄 또는 디메틸에테르와 조합된 에어로졸의 형태로 존재할 수 있다.

[0130] 표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자

[0131] 다양한 구체예에서, 표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자가 제공된다. 그러한 하이드로겔 및 미세입자는 성분(A)를 포함하는 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자를 (i) 성분(B); 및 성분(C)로 처리함을 포함하는 방법에 의해서 제조되고, 상기 처리는 산소의 존재하에 수행되고; 하나 이상의 개질된 표면이 처리된 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자 상에 형성된다.

[0132] 일부 구체예에서, 사용된 성분(B)의 양은, 부분적으로는, 하이드로겔 또는 미세입자에 존재하는 성분(A)의 성질 및 양뿐만 아니라, 하이드로겔 또는 미세입자의 표면적, 및 요망되는 코팅의 두께에 좌우된다. 우수한 결과는 약 0.1/1 내지 약 3/1의 성분(B)/성분(A)의 비에 의해서 얻어지지만, 당업자는 본원에 기재된 비가 제한되지 않음을 인지할 것이다.

[0133] 일부 구체예에서, 사용된 성분(C)의 양은 다양한 인자에 좌우된다. 예를 들어, 성분(B)의 성질, 겔 또는 미세입자의 수분 함량, 존재하는 용매의 성질, 계면활성제의 존재, 및 이들의 조합이 제공된 방법에 사용된 성분(C)의 양에 영향을 주는 변수일 수 있다. 우수한 결과는 약 0.1 내지 약 2의 성분(C)/성분(B)의 비에 의해서 얻어지지만, 당업자는 본원에 기재된 비가 제한되지 않음을 인지할 것이다.

[0134] 일부 구체예에서, 비처리된 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자는 성분(D)를 포함하거나 그에 의해서 처리된다. 일부 구체예에서, 성분(D)는 성분(B), 성분(C) 또는 이들 둘 모두에 의한 처리 전에 하이드로겔 또는 미세입자에 도입(예를 들어, 첨가, 노출, 접촉, 혼합, 또는 이의 조합에 의함)될 수 있다. 일부 구체예에서, 성분(D)는 성분(B), 성분(C) 또는 이들 둘 모두에 의한 처리 후에 하이드로겔에 도입될 수 있다. 일부 구체예에서, 성분(D)는 다른 성분들의 처리/도입 후에 또는 그와 함께 도입될 수 있다. 예를 들어, 성분(D)는 성분(E); 성

분(F); 또는 성분(G) 중 하나 이상에 의한 처리 후에 도입될 수 있다.

- [0135] 일부 구체예에서, 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자(미처리이거나, 표면-개질되거나, 또는 둘 모두이건 간에)는 성분(E)를 임의로 포함하거나, 이의 존재하에서 임의로 처리된다. 일부 구체예에서, 사용되는 성분(E)의 양은 부분적으로는 존재하는 성분(C)의 특성 및 양에 좌우된다. 우수한 결과는 적어도 1/1의 성분(E)/성분(C)의 몰비에 의해서 얻어지지만, 당업자는 본원에 기재된 비가 제한되지 않음을 인지할 것이다.
- [0136] 일부 구체예에서, 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자(미처리이거나, 표면-개질되거나, 또는 둘 모두이건 간에)는 성분(F)를 임의로 포함하거나, 이의 존재하에서 임의로 처리된다. 일부 구체예에서, 사용되는 성분(F)의 양은 부분적으로는 이의 특성, 소기의 응용분야, 및 이롭게 되는데 필요한 양에 좌우된다. 예를 들어, 개인 또는 건강관리 응용분야에서, 사용되는 성분(F)의 양은 부분적으로는 사용자로의 이로운 전달에 필요한 양에 좌우될 것이다.
- [0137] 일부 구체예에서, 이러한 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자는 약 5℃ 내지 약 95℃의 온도에서 제조된다. 따라서, 온도는 약 5℃ 내지 약 10℃, 약 10℃ 내지 약 15℃, 약 15℃ 내지 약 20℃, 약 20℃ 내지 약 25℃, 약 25℃ 내지 약 30℃, 약 30℃ 내지 약 35℃, 약 35℃ 내지 약 40℃, 약 40℃ 내지 약 45℃, 약 45℃ 내지 약 50℃, 약 50℃ 내지 약 55℃, 약 55℃ 내지 약 60℃, 약 60℃ 내지 약 65℃, 약 65℃ 내지 약 70℃, 약 70℃ 내지 약 75℃, 약 75℃ 내지 약 80℃, 약 80℃ 내지 약 85℃, 약 85℃ 내지 약 90℃, 및 약 90℃ 내지 약 95℃일 수 있다. 일부 구체예에서, 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자는 약 10℃ 내지 약 35℃의 온도에서 제조될 수 있다. 따라서, 온도는 10℃, 11℃, 12℃, 13℃, 14℃, 15℃, 16℃, 17℃, 18℃, 19℃, 20℃, 21℃, 22℃, 23℃, 24℃, 25℃, 26℃, 27℃, 28℃, 29℃, 30℃, 31℃, 32℃, 33℃, 34℃, 및 35℃일 수 있다.
- [0138] 일부 구체예에서, 표면-개질된 하이드로겔 및 하이드로겔 미세입자는 산성 조건하에 제조된다. 예를 들어, 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자의 처리는 pH가 7 미만인 조건하에서 수행될 수 있다. 따라서, pH는 1 내지 2, 2 내지 3, 3 내지 4, 4 내지 5, 5 내지 6 또는 6 내지 7일 수 있다.
- [0139] 일부 구체예에서, 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자의 처리는 하나 이상의 물-비혼화성 용매 또는 성분(B)에 적합한 다른 용매의 존재하에 수행될 수 있다. 예를 들어, 처리는 N-헵탄의 존재하에 수행될 수 있다.
- [0140] 일부 구체예에서, 하이드로겔 또는 하이드로겔 미세입자의 처리는 어떠한 과량의 성분(B)를 제거함을 포함한다. 이는 어떠한 다양한 통상의 분리 기술, 예컨대, 본원에 기재된 바와 같은 성분(B)에 적합한 용매에서의 세정 또는 세척, 여과, 증발, 선택적 흡착 또는 흡수, 원심분리, 및 초원심분리, 이들의 조합에 의해서 수행될 수 있다.
- [0141] 일부 구체예에서, 용매 세척에 내성인 중합체 코팅이 본원에 제공된 방법에 의해 하이드로겔(예를 들어, 겔 슬래브(slab) 또는 겔 모놀리스)의 표면 상에 형성된다. 코팅은 적어도 하나의 표면 상에 형성되고, 하이드로겔로의 물 및/또는 알콜의 이동에 대한 장벽으로 작용할 수 있다. 코팅은 또한 시간-방출 또는 지연-방출 특성을 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 적어도 하나의 소수성 표면을 갖는 하이드로겔이 본원에 제공된 방법에 따라 제조된다.
- [0142] 일부 구체예에서, 용매(물 및/또는 알콜) 세척에 내성인 중합체 코팅이 본원에 제공된 방법에 의해 팽윤된 하이드로겔 미세입자 상에 형성된다. 코팅은 미세입자의 표면 상에 형성되고, 하이드로겔 미세입자의 또는 그로부터의 물, 알콜 및/또는 물-상용성 화합물의 이동에 대한 장벽으로 작용할 수 있다. 코팅은 또한 시간-방출 또는 지연-방출 특성을 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 소수성 표면을 갖는 하이드로겔 미세입자가 본원에 제공된 방법에 따라 제조된다.
- [0143] 일부 구체예에서, 생성된 하이드로겔 또는 미세입자가 용매-상용성(분산성) 또는 용매-내성(즉, 영구 불변함)인지의 여부는 형성되는 코팅의 정도 및 특성에 좌우된다. 예를 들어, 코팅 두께 및 가교 밀도가 코팅 특징을 결정하는 요인일 것이다. 일부 구체예에서, 하이드로겔 또는 미세입자의 표면 상에 형성되는 코팅은 물 및 물-상용성 화합물의 이동에 대한 일시적 장벽으로 작용할 수 있다. 일부 구체예에서, 하이드로겔 또는 미세입자의 표면 상에 형성된 코팅은 물 및 물-상용성 화합물의 이동에 대한 영구적 장벽으로 작용할 수 있다.
- [0144] 일부 구체예에서, 제공된 방법에 의해서 제조된 미세입자는 어떠한 모양(즉, 구형 또는 불규칙한 형태) 또는 크기를 지닌다. 제조된 미세입자는 직접적으로 형성될 수 있거나 겔 모놀리스의 전단 또는 분쇄로부터 형성될 수 있다. 적합하게 크기 조절된 미세입자의 비-제한예는 약 0.1μm 내지 약 100μm의 평균 입자 크기를 지니는 것들을 포함한다.

- [0145] **실시예**
- [0146] 본 발명은 예시를 위해 제공되고, 이로 제한되는 것이 아님을 당업자가 인지하는 하기 실시예를 참조로 하여 보다 잘 이해될 것이다.
- [0147] **실시예 1**
- [0148] **폴리아크릴산 하이드로겔을 제조하는 방법**
- [0149] 폴리아크릴산 하이드로겔은 주변 실험실 조건하에 하기 방법에 의해서 제조되었다:
- [0150] 1. 30 부의 DI 물 및 10 부의 아크릴산을 균일해질 때까지 유리 바이알에서 수동으로 교반하였다.
- [0151] 2. 교반 후에, 1 부의 TNBB-MOPA (1.3 몰 당량의 3-메톡시프로필 아민과 착화된 트리-n-부틸 보란)을 첨가하고, 샘플이 겔화될 때까지 바이알을 손으로 흔들어서 샘플을 추가로 혼합하였다. 조성물이 2 분 이내에 비-유동성 겔로 중합되는 지를 관찰하였다.
- [0152] **실시예 2**
- [0153] **실리콘 표면-개질된 폴리아크릴산 하이드로겔 모놀리스**
- [0154] 실리콘의 표면 코팅을 지니는 하이드로겔 모놀리스는 주변 실험실 조건하에 하기 방법에 의해서 제조되었다:
- [0155] 1. 실시예 1로부터의 하이드로겔 형성 조성물을 완전히 겔화되기 전에 폴리스티렌 청량 접시에 부었다. 이어서, 물질을 완전히 겔화될 때까지 정치시켰다.
- [0156] 2. 72 부의 헥사메틸디실록산(휘발성 용매로서 사용됨), 24 부의 MA-PDMS (대체로 8,000g/mol의 수평균 분자량을 지니는 메타크릴옥시프로필디메틸실록시 말단된 폴리디메틸실록산), 및 4 부의 TEB-PDA (트리에틸 보란-1,3-디아미노 프로판 착화합물)의 혼합물을 제조하였다.
- [0157] 3. 하이드로겔 모놀리스의 표면을 실리콘 혼합물로 피복하고, 10 분 동안 정치시켰다.
- [0158] 4. 10 분 후에, 과량의 혼합물을 따라내고, 모놀리스를 추가의 헥사메틸디실록산으로 세정한 다음, 이소프로필 알콜 (IPA) (Fisher 조직학적 등급)로 세정하여 어떠한 비반응된 성분을 제거하였다.
- [0159] 샘플을 공기 중에서 2 내지 3 시간 동안 건조시킨 후에, 뚜렷한 표면층의 가시적 증거가 있었다. 감쇄된 전체 반사 적외선 분광분석(attenuated total reflectance infrared spectroscopy: ATR-IR)의 표면 시험은 하이드로겔의 표면이 실리콘을 포함함을 나타냈다. 샘플을, ZnSe 결정이 구비된 Smart Miracle 단일 바운스 감쇄된 전체 내부 반사 적외선 결합(Smart Miracle single bounce attenuated total internal reflectance infrared attachment: ATR-IR)을 구비한 Nicolet 6700 FTIR로 분석하였다. 데이터는 Omnic 7.2 소프트웨어로 분석되었다.
- [0160] 실시예 2의 실리콘 표면-개질된 하이드로겔은 PDMS와 관련된 2962.2 cm^{-1} 및 1258.4 cm^{-1} 에서의 예리한 피크를 지닌다. 이들 파수에서의 예리한 피크는 비코팅된 샘플에서는 관찰되지 않는다. 추가로, 비코팅된 샘플은 입자의 표면 근처에서 물에 기인하는 $3700\text{ 내지 }3000\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 실리콘-코팅된 하이드로겔 샘플에서 관찰되는 것보다도 훨씬 더 큰 광역 피크를 나타낸다.
- [0161] **실시예 3**
- [0162] **실리콘 표면-개질된 폴리아크릴산 하이드로겔 모놀리스**
- [0163] 실시예 2에서 이용된 과정을 반복하지만, 헥사메틸실록산중의 50% 및 75% MA-PDMS 용액을 대체하면서 반복하였다. 실시예 2에 기재된 ATR-IR에 의한 분석은 MA-PDMS의 농도가 증가함에 비례하여 2962 cm^{-1} 및 1258 cm^{-1} 에서 더 강한 PDMS 피크 및 더 약한 물 피크를 나타낸다.
- [0164] **실시예 4**
- [0165] **실리콘 표면-개질된 부분 팽윤된 하이드로겔 입자**
- [0166] 실리콘 표면을 지닌 하이드로겔 입자가 하기 방법에 의해서 주변 실험실 조건에서 제조되었다:
- [0167] 1. 4.2 부의 미세미립자 가교된 폴리아크릴산 (?PAA-1) [Carbopol® ETD 2020 (아크릴레이트 / C10-30 알킬 아

크릴레이트 크고스-폴리머 입자], 12.7 부의 MA-PDMS, 및 0.6 부의 소르비탄 모노올레이트 대 77.9 부의 헥사메틸디실록산을 8 온스(oz.)의 일체형 통(straight sided jar)에서 조합시키고 자기적으로 교반하여 균질성을 달성하였다.

2. 4.0 부의 물을 적가하면서 혼합 및 교반을 최소 10 분 동안 계속하였다.

3. 0.7 부의 TNBB-MOPA를 혼합물에 첨가하고, 최소 15 분 동안 교반시켰다.

4. 생성된 물질을 0.22 마이크로미터 테플론 필터를 통해서 진공 여과하고, 헥사메틸디실록산 및 n-헵탄으로 세정하였다.

5. 생성된 물질을 완전한 진공(<5 mmHg)하에 실온에서 2 시간 동안 건조시켰다.

6. 생성된 물질을 탈이온수에 첨가하여 1중량%의 분산액을 형성시켰는데, 이는 주변 실험실 온도에서 1 시간 이내에 겔을 형성하였다.

샘플을 JEOL JSM 6100 SEM상의 JEOL JSM-6335 장 방출 주사 SEM 및 Noran Vantage Microanalysis System을 사용하는 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 산란 x-레이 분광분석(energy dispersive x-ray spectroscopy: EDS)에 의해서 분석하였다. 비처리된 입자에 대한 에너지 산란 x-레이 스펙트럼(EDS)은 단지 미량의 원소성 Si 존재(베이스라인 위에는 거의 없고 0 피크보다 훨씬 더 낮음)를 나타내는 반면, 실리콘 표면-개질된 하이드로겔 입자에 대한 EDS는, 용매 세척에 내성인 비-휘발성 PDMS 표면 개질에 기인되는 0 피크에 대한 크기에 비견되는, Si와 관련된 현저한 피크를 나타냈다.

본 방법에 의해서 제조된 샘플을 또한 D₂O 중의 1% 고형물로 재수화시키고 ¹H NMR에 의해서 시험하였다. 5mm 전환 가능한 프로브를 지닌 Varian Mercury 300MHz, FT-NMR 분광계를 사용하여 샘플의 ¹H NMR 분석을 수행하였다. 표면 고팅된 샘플의 경우에, 대체로 0ppm에서의 신호가 ¹H NMR 스펙트럼에서 관찰되어서, 그러한 영역에서 신호가 없는 비처리된 샘플과는 반대로, 규소에 결합된 메틸 기의 존재를 나타냈다. 이는 추가로 하이드로겔 입자상의 용매-내성(용매 세척에 내성), 비-휘발성 PDMS의 존재를 확인시킨다.

실시예 5

실리콘 표면-개질된 하이드로겔 입자를 사용한 겔화된 물 조성물

연속 겔화된 물 조성물을 주변 실험실 조건에서 하기 방법에 의해서 제조하였다:

1. 실시예 4로부터의 실리콘-개질된 하이드로겔 입자를 30℃ 및 완전한 진공하에 2 시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다.

2. 1 부의 건조된 실리콘-개질된 입자를 99 부의 탈이온수와 함께 적합한 유리 바이알에 넣고, 바이알을 팔 달린 진탕기에 넣고, 주기적으로 제거하여 관찰할 수 있게 하였다.

혼합물은 약 15분 후에 유동 가능한 겔이 되고 약 25분에 완전히 겔화됨이 밝혀졌다. 25 분 마크에서 존재하는 입자의 증거가 여전해 존재하였다. 이들 입자는 16 시간 후에 완전히 분산되었다.

실시예 6

모놀리스 하이드로겔에 대한 물-내성 실리콘 코팅

건조된 하이드로겔 모놀리스가 하기와 같이 제조되었다:

1. 73 부의 탈이온수에, 몇 방울의 황색 식품 착색제 및 24 부의 아크릴산을 유리 바이알에 첨가하였다. 바이알을 캡핑하고, 교반하여 균일한 황색 용액을 제조하였다.

2. 3 부의 TNBB-MOPA를 혼합물에 첨가하였다. 용액을 캡핑하고, 3 내지 4 초 동안 격렬하게 교반하였다.

3. 바이알의 내용물을 두 폴리스티렌 칭량 접시에 붓고, 그러한 접시에서 완전히 증합되게 하여 건조된 하이드로겔 모놀리스를 형성시켰다.

4. 건조된 하이드로겔 모놀리스를 헥사메틸디실록산으로 3회 세정하고, IPA로 3회 세척하고, 이어서, 압축된 공기기로 블로운 건조시켰다.

- [0188] 실리콘-코팅된 건조된 하이드로겔 모놀리스를 다음과 같이 형성시켰다:
- [0189] 1. 47 부의 MA-PDMS, 47 부의 헥사메틸디실록산, 및 6 부의 TEB-PDA를 유리 바이알에서 혼합하였다. 바이알을 캡핑하고 균일해질 때까지 손으로 흔들었다.
- [0190] 2. 혼합물을 경화된 황색 건조된 하이드로겔 모놀리스 중 하나의 표면에 붓고, 접촉시에 신속하게 경화하는 실리콘 코팅을 형성시켰다.
- [0191] 3. 15 분 후에, 과량의 실리콘 혼합물을 하이드로겔 표면으로부터 따라내고, 이어서, 겔을 헥사메틸실록산으로 3회 및 IPA로 3회 더 세척하고, 이어서, 압축된 공기로 불로운 건조시켰다.
- [0192] 표면-개질된 및 비치리된 겔 모놀리스의 비교를 다음과 같이 수행하였다:
- [0193] 1. 파란색 식품 착색제로 착색된 물 세 방울을 실리콘 처리된 하이드로겔 모놀리스 및 비치리된 겔 모놀리스 둘 모두의 표면의 중심에 첨가하였다.
- [0194] 2. 95 분 후에, 티슈를 사용하여 하이드로겔의 표면으로부터 파란색 염색된 물을 블로팅하였다.
- [0195] 비치리된 하이드로겔 모놀리스의 경우에, 많은 파란색의 착색이 하이드로겔의 표면 아래에서 샘플내로 이동하여 두 염료의 혼합을 나타내는 녹색 영역을 형성시켰음이 관찰되었다. 이는 비개질된 하이드로겔이 흡습성 및 물 투과성인 것을 확인시켜 준다.
- [0196] 실리콘 처리된 하이드로겔 모놀리스의 경우에, 파란색 물 점적이 높은 접촉 각도로 표면에 유지됨이 관찰되었다. 점적을 Kimwipe로 블로팅시키면 파란색 염료 또는 녹색 상호혼합된 영역의 흔적 없이 파란색 염료가 하이드로겔의 표면으로부터 제거되었다. 이는 하이드로겔이 실리콘에 의해서 효과적으로 표면 개질되고 물의 투과를 현저하게 억제하는 소수성 표면을 유도함을 확인시킨다. 이는 또한 용매 세척에 내성인 경화된 실리콘 표면이 폴리아크릴산 하이드로겔 모놀리스상에 주변 조건에서 단순한 코팅 과정에 의해서 신속하게 형성될 수 있음을 입증한다. 추가로, 이는 그러한 조건하에 형성된 코팅이 장벽으로서 작용하여 추가의 물의 하이드로겔 모놀리스내로의 이동을 효과적으로 차단함을 입증한다.
- [0197] **실시예 7**
- [0198] **실리콘 표면-개질된 하이드로겔 입자**
- [0199] 실리콘 표면-개질된 하이드로겔 입자를 실시예 4에 기재된 바와 같이 제조하는데, 소수성으로 개질된 미세미립자 가교된 폴리아크릴산 공중합체(μ PAA-cp) [Carbopol® Ultrez 20 (아크릴레이트/C10-30 알킬 아크릴레이트 크로스-폴리머 입자)]를 μ PAA-1에 대해서 대체하여, 제조하였다. 표면-개질된 하이드로겔 입자는 실시예 5에 기재된 방식과 유사한 방식으로 물에 겔화되었다.
- [0200] **실시예 8**
- [0201] **실리콘 표면-개질된 하이드로겔 입자**
- [0202] 실리콘 표면-개질된 하이드로겔 입자를 실시예 4에 기재된 바와 같이 제조하는데, 상이한 등급의 미세미립자 가교된 폴리아크릴산 공중합체(μ PAA-2) [Carbopol® ETD 2050 (Carbomer)]를 μ PAA-1에 대해서 대체하여, 제조하였다. 표면-개질된 하이드로겔 입자는 실시예 5에 기재된 방식과 유사한 방식으로 물에 겔화되었다.
- [0203] **실시예 9**
- [0204] **팽윤된 실리콘 표면-개질된 하이드로겔 입자**
- [0205] 더 높은 팽윤도를 지닌 실리콘 표면-개질된 하이드로겔 입자를 실시예 4에 기재된 바와 같이 제조하는데, 물 대 μ PAA-1의 비를 1:1 내지 2:1 및 3:1로 증가시켜서, 제조하였다.
- [0206] **실시예 10**
- [0207] **실리콘 표면-개질된 하이드로겔 입자**
- [0208] 실시예 4의 방법을 반복하는데, 동일한 구조를 지니지만 수평균 분자량이 13,000 g/mol인 더 높은 분자량의 MA-PDMS로 대체하여 반복하였다. 이어서, 샘플을 실시예 5의 방법을 이용하여 수화시켰으며, 물에 겔화됨이 밝혀졌다.
- [0209] **실시예 11**

[0210] 실리콘 표면-개질된 하이드로겔 입자

[0211] 실시예 4의 방법을 반복하는데, 동일한 구조를 지니지만 수평균 분자량이 36,000 g/mol인 더 높은 분자량의 MA-PDMS로 대체하여 반복하였다. 이어서, 샘플을 실시예 5의 방법을 이용하여 수화시켰으며, 물에 겔화됨이 밝혀졌다.

[0212] 실시예 12

[0213] 레올로지 탄성률 시험

[0214] 상이한 수화 수준에서의 다양한 하이드로겔 샘플의 탄성 측정치를 레오미터 역학 분석기 RDA II 레오미터(Rheometrics Dynamic Analyzer RDA II rheometer)를 사용하여 주파수 스위프 방식(frequency sweep mode)으로 얻었다. 보고된 탄성은 1% 스트레인 및 10rad/s의 주파수에서 측정된 역학적 저장 탄성률(G')로부터의 플레토 두 탄성률(plateau modulus)의 값이다. 이러한 값은 엘라스토머 물질과 관련되는 G' 에서의 플레토우의 가장 대표적인 값으로부터 선택되었다. 더 높은 컨시스턴시 겔을 세척하고 8mm 또는 25mm 직경 플레이트 중 하나와 매칭되는 다이에 의해서 스탬핑된 후에 필터로부터 회수하였다. 샘플 두께는 전형적으로는 1 내지 3mm 범위였다. 가장 낮은 컨시스턴시 샘플($G' < 103$ Pa)을 먼저 탈이온 수로 상응하는 희석 수준으로 희석시키고, 이어서, 40mm 직경의 평행 플레이트상에서의 스탬핑 없이 예비-전단에 가하고, 이어서, 테플론 스파툴라(Teflon spatula)로 크기를 조정하였다. 분석 동안 모든 데이터를 TA Orchestrator Version V7.1.2.3을 이용하여 처리하였다. 모든 시험은 실온에서 수행되었다.

[0215] 결과는 본원에서 기재된 방법에 따라 제조된 샘플에 대해서 표 1에 나타내고 있으며, 어떠한 조정이 주지된다. 시험된 최종 물:폴리아크릴산의 비는, 시험 전에, 요구되는 어떠한 추가의 물을 첨가함으로써 달성되었다. 탄성률 측정의 반복으로부터 실험적 산포율은 그러한 연성 물질의 경우에 30%에 이르는 것으로 밝혀졌다.

[0216] 이들 측정값은 본 발명의 조성물이 G' 값에 의해서 정량화되는 바와 같이 부분적으로 수화된 겔로서의 탄성률 범위를 나타내는 물질을 생성시킴을 입증하고 있다. 비개질된 μ PAA-1에 의해서, 샘플은 겔화되지 않고, 그에 따라서, G' 에서의 플레토우를 나타내지 않는다. 단지 중화시에 샘플이 물에 겔화되어 유사한 범위의 탄성률을 생성시킨다. 샘플 조성물 중의 실리콘의 분광분석 증거와 함께, 실리콘-표면 개질된 샘플과 처리된 대조군 사이의 비견되는 물 수준에 대한 G' 에서의 유사성은, 실리콘 표면 개질이 벌크 성질의 상당한 열화 없이 발생함을 나타낸다.

[0217] 표 1

샘플	설명	% TNBB-MOPA	% 실리콘	TNBB-MOPA: 카르보폴 (w/w)	H ₂ O: 카르보폴 (w/w)	플레토우(Plateau) G' (Pa)
A	받은대로의 μ PAA-1; pH 3.85	0.0	0.0	0.0	99.0	n/a (겔 없음)
B	5 부의 0.1M KOH 로 중화된 95 부의 H ₂ O 중 1% μ PAA-1; pH 3.90	0.0	0.0	0.0	99.0	5.6E+01
C	5 부의 0.1M KOH 로 중화된 95 부의 H ₂ O 중 1% μ PAA-1; pH 3.95	0.0	0.0	0.0	99.0	4.2E+02
D	수화되고 처리된 μ PAA-1; 실리콘 코팅 없음*	0.7	0.0	0.15	1.0	5.3E+04
E	수화되고 처리된 μ PAA-1; 실리콘 코팅 없음*	0.7	0.0	0.16	1.0	6.2E+04
F	실시예 4 에 따라서 제조된 실리콘-개질된 μ PAA-1 입자	0.6	11.5	0.17	1.0	1.2E+05
G	실시예 4 에 따라서 제조된 실리콘-개질된 μ PAA-1 입자	0.6	12.5	0.16	1.0	6.4E+04

[0218]

H	실시예 9에 따라서 제조된 실리콘-개질된 μ PAA-1 입자 (초기 1:2의 $H_2O:ETD$)	0.7	12.8	0.16	0.5	8.3E+04
I	실시예 9에 따라서 제조된 실리콘-개질된 μ PAA-1 입자 (초기 2:1의 $H_2O:ETD$)	0.6	12.2	0.14	1.9	2.1E+04
J	실시예 9에 따라서 제조된 실리콘-개질된 μ PAA-1 입자 (초기 3:1의 $H_2O:ETD$)	0.6	12.0	0.17	3.0	1.1E+04
K	실시예 10에 따라서 제조된 실리콘-개질된 μ PAA-1 입자	0.7	12.5	0.17	1.0	2.0E+04
L	실시예 11에 따라서 제조된 실리콘-개질된 μ PAA-1 입자	0.7	12.7	0.16	0.9	4.9E+04
M	실시예 11에 따라서 제조된 실리콘-개질된 μ PAA-1 입자 (1%로 희석됨)	5.4	11.7	1.69	99.0	1.7E+02
N	실시예 11에 따라서 제조된 실리콘-개질된 μ PAA-1 입자 (3%로 희석됨)	5.4	11.7	1.69	97.0	5.7E+02
O	실시예 11에 따라서 제조된 실리콘-개질된 μ PAA-1 입자 (5%로 희석됨)	5.4	11.7	1.69	95.0	8.1E+02

[0219]

[0220]

*처리하는 실시예 4에서의 처리와 유사하다: 5 부의 μ PAA-1, 1 부의 소르비탄 모노올레이트, 89 부의 헥사메틸실록산을 조합하고, 자성 교반기로 혼합하였다. 혼합하면서 5부의 물을 적가하고, 이어서, 최소 10분 동안 교반하였다. 1 부의 TNBB-MOPA를 혼합물에 첨가하고, 이어서, 최소 15분 동안 계속 혼합하였다. 생성 물질을 0.22 마이크론 테플론 필터를 통해서 진공 여과하고, 헥사메틸디실록산 및 n-헵탄으로 세정하였다. 물질을 완전한 진공(<5mm Hg)하에 실온에서 2 시간 동안 건조시켰다

[0221]

실시예 13

[0222]

실리콘 표면-개질된 부분 팽윤 하이드로겔 입자

[0223]

실리콘 표면을 지닌 하이드로겔 입자는 주변 실험실 조건에서 하기 방법에 의해서 제조되었다:

[0224]

1. 3.6 부의 비이온성 고분자량 폴리에틸렌 옥사이드 물 가용성 중합체 (PEO) (Polyox™ WSR301 NF Grade), 11.5 부의 MA-PDMS, 및 1.8 부의 소르비탄 모노올레이트 대 77.0 부의 헥사메틸디실록산을 8 온스(oz.)의 일체형 통(straight sided jar)에서 조합하고, 소형 균질화기(handheld homogenizer)로 혼합하여 충분히 혼합시켰다.

[0225]

2. 5.6 부의 물 중의 3.7% 염산을 적가하면서 혼합하였다.

[0226]

3. 0.5 부의 TNBB-MOPA를 혼합물에 첨가하면서 혼합하였다. 혼합을 추가의 1분 동안 계속하였다.

[0227]

4. 생성되는 물질을 0.8 마이크론 나일론 필터를 통해서 진공 여과하고, 헥사메틸디실록산 및 n-헵탄으로 세정하였다.

[0228]

5. 생성되는 물질을 주변 실험실 조건하에 밤새 건조시켰다.

[0229]

실시예 2에 기재된 바와 같이 ATR-IR에 의한 분석은 MA-PDMS의 농도가 증가함에 따라서 2922 cm^{-1} 및 1251 cm^{-1} 에서 비례적으로 더 강한 PDMS 피크 및 더 약한 물 피크를 나타낸다.

[0230]

실시예 14

[0231]

실리콘 표면-개질된 부분 팽화 하이드로겔 입자

[0232]

실리콘 표면을 지닌 하이드로겔 입자는 주변 실험실 조건에서 하기 방법에 의해서 제조되었다:

[0233]

1. 5.7 부의 MA-PDMS 및 90.1 부의 헥사메틸디실록산, 및 3.2 부의 4 부의 소르비탄 모노올레이트, 36.3 부의 탈이온수, 18.7 부의 에탄올, 3.8 부의 빙초산, 및 37.1 부의 부분적으로 히드록시프로필-치환된 메틸 셀룰로오스(Methocel E50)로 이루어진 혼합물을 8 온스의 일체형 통에서 조합하고, 소형 실험실 균질화기(hand-held lab

homogenizer)로 진탕시켰다

2. 1.1 부의 TNBB-MOPA를 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 추가의 1분 동안 균질화시켰다.

3. 생성되는 물질을 5 마이크론 나이론 필터를 통해서 진공 여과하고, 헥사메틸디실록산 및 n-헵탄으로 세정하였다.

4. 생성되는 물질을 완전한 진공(< 5 mm Hg)하에 40℃에서 2 시간 동안 건조시켰다.

EDS (LIMS 47689) 및 ESCA (LIMS 47684)에 의한 분석은 입자의 표면상에 Si의 존재를 나타낸다.

실시예 15

실리콘-표면 개질된 부분 팽윤 하이드로겔 입자

실리콘 표면을 지닌 하이드로겔 입자는 주변 실험실 조건에서 하기 방법에 의해서 제조되었다:

1. 3.8 부의 젤라틴(Knox® Original Gelatine), 10.8 부의 MA-PDMS, 및 1.8 부의 소르비탄 모노올레이트 대 79.9 부의 헥사메틸디실록산을 8 온스의 일체형 통에서 조합하고, 기계적으로 교반하여 균일하게 하였다.

2. 3.3 부의 물 중 5% 빙초산을 적가하면서 혼합하고, 교반을 최소 10분 동안 계속하였다.

3. 0.5 부의 TNBB-MOPA를 혼합물에 첨가하고 최소 15분 동안 교반하였다.

4. 생성되는 물질을 0.8 마이크론 나이론 필터를 통해서 진공 여과하고, 헥사메틸디실록산 및 n-헵탄으로 세정하였다.

5. 생성되는 물질을 완전한 진공(< 5 mm Hg)하에 40℃에서 2 시간 동안 건조시켰다.

캡슐화된 입자는 순수한 젤라틴의 아주 미세한 입자와는 달리 응집체를 형성하는 것으로 관찰되었다. 실시예 2에 기재된 바와 같이 ATR-IR에 의한 분석은 순수한 젤라틴의 분석에 비해서 2921 cm⁻¹에서 비례적으로 더 강한 PDMS 피크를 나타낸다.

실시예 16

실리콘 표면-개질된 부분 팽윤 하이드로겔 입자의 캡슐화된 활성

실리콘 표면을 지닌 하이드로겔 입자는 주변 실험실 조건에서 하기 방법에 의해서 제조되었다:

1. 6.5 부의 μPAA-cp, 12.7 부의 MA-PDMS, 및 3.1 부의 소르비탄 모노올레이트 대 70.0 부의 헥사메틸디실록산을 8 온스의 일체형 통에서 조합하고, 자성 교반 플레이트를 사용하여 계속 혼합하였다.

2. 82 부의 물 중 3.7% 염산중의 18 부의 리도카인으로 이루어진 혼합물 6.6 부를 적가하면서 혼합하였다.

3. 1.1 부의 TNBB-MOPA를 혼합물에 첨가하고, 최소 추가의 2분 동안 혼합하였다.

4. 생성되는 물질을 0.8 마이크론 나이론 필터를 통해서 진공 여과하고, 헥사메틸디실록산 및 n-헵탄으로 세정하였다.

5. 생성되는 물질을 완전한 진공(< 5 mm Hg)하에 40℃에서 2 시간 동안 건조시켰다.

FE-SEM의 관찰하에, 캡슐화된 μPAA-cp 입자는 순수한 카르보폴 입자보다 더 둥글납작한 듯하였다. 추가로, 리도카인은, 하기 개질된 바와 같은 다양한 고성능 액체 크로마토그래피(ultra performance liquid chromatography: UPLC) 방법을 이용한 분석에 의해서 나타난 바와 같이, 상당한 농도(5 내지 12중량%)로 건조된 실리콘 표면-개질된 카르보폴 입자로부터 추출될 수 있는 것으로 밝혀졌다:

1. 단계 5로부터의 0.26 g의 건조된 생성물질을 팔 달린 교반기상에서 50℃에서 1 시간 동안 교반함으로써 15mL의 1N HCl에 추출하였다.

2. 용액을 1500rpm에서 10분 동안 원심분리하였다.

3. 1 mL의 상청액을 HPLC 등급 메탄올 중에 10mL로 희석시키고, 샘플을 여과(0.45 마이크론 주사기 필터)하고, Waters Acquity UPLC (2.1 x 100 mm BEH C18 1.7 μm 컬럼, 30:70 아세트니트릴: 5% HOAc, pH 3.4 (1N NaOH로 조정됨), 30℃의 컬럼 온도에서 0.4 mL/min의 유속으로 작동하는 이동상(검출: PDA 254nm))를 통해서 분석하였다.

[0259] 본 발명은 본원에 기재된 특정예로 제한되는 것으로 간주되지 않아야 하며, 본 발명의 모든 구체예를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명에 적용가능한 다양한 변형 및 동등한 방법, 뿐만 아니라 다수의 구조 및 장치는 당업자에게 용이하게 명백할 것이다. 당업자는 다양한 변화가 본 명세서에 기재된 것으로 제한되는 것으로 간주되지 않는 본 발명의 범위로부터 벗어남이 없이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.