



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102549104 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201080043376. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 07. 29

C09K 8/58 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 8/56 (2006. 01)

61/229, 553 2009. 07. 29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/043705 2010. 07. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02011/014653 EN 2011. 02. 03

(71) 申请人 纽约城市大学研究基金会

地址 美国纽约

(72) 发明人 乔治·约翰

斯瓦普尼尔·R·贾德哈夫

普拉韦恩·库马尔·韦穆拉

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 李丙林 张英

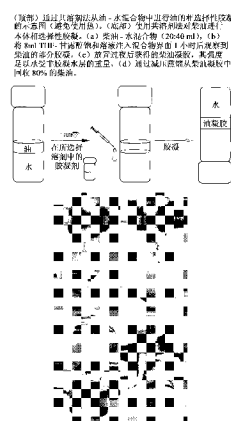
权利要求书 4 页 说明书 11 页 附图 5 页

(54) 发明名称

使用两亲性酯增稠疏水性液体的方法

(57) 摘要

本发明涉及使疏水性液体增稠的方法。当根据本发明使疏水性液体增稠时,液体显著变稠。优选地,疏水性液体变成凝胶。



1. 一种用于使疏水性液体增稠的方法, 包括将疏水性液体与有效量的分子式为 $\text{RO}[\text{C}(\text{O})\text{R}^1]_m$ 的两亲性酯接触, 其中:

$\text{RO}-$ 代表糖醇、单糖或二糖部分;

R^1 独立代表碳原子最低为 2 个, 最高为 20 个的支链或无支链的、饱和或不饱和的烃基;
和

m 为 1 或 2。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 RO 代表单糖的糖醇部分。

3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中 RO 代表 6 碳糖醇部分。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中所述糖醇为甘露醇或山梨醇。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 RO 代表二糖部分。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述烃基为饱和的无支链的。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 m 为 2。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中 R^1 具有七个碳原子。

9. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中 R^1 具有七个碳原子。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述疏水性液体为脂肪酸或甘油酯。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述疏水性液体选自由植物油, 鱼油, 昆虫信息素, 或精油组成的组。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中所述疏水性液体为植物油。

13. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中在温度为约 20°C 至约 150°C 下实施所述方法。

14. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述疏水性液体为原油。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述方法在环境温度下发生。

16. 一种用于从疏水性液相和含水相的混合物中分离疏水性液相的方法, 所述方法包括:

(a) 将疏水性液相与有效量的分子式为 $\text{RO}[\text{C}(\text{O})\text{R}^1]_m$ 的两亲性酯接触, 其中:

$\text{RO}-$ 代表糖醇、单糖或二糖部分;

R^1 独立代表碳原子最低为 2 个, 最高为 20 个的支链或无支链的、饱和或不饱和的烃基;
和

m 为 1 或 2;

其中两亲性酯选择性地胶凝疏水性液相; 和

(b) 将胶凝的疏水性液相与含水相分离。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中在疏水性液相和含水相的界面处将所述两亲性酯与疏水性液相接触。

18. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中将所述两亲性酯溶解于与水可混溶的溶剂中。

19. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中所述溶剂选自由甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 叔丁醇, 二氧六环, 二甲基甲酰胺 (DMF), 二甲基亚砜 (DMSO), 丙酮, 四氢呋喃 (THF) 和乙腈组成的组。

20. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中所述溶剂为甲乙酮。

21. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中将所述两亲性酯溶解于具有值至少为 300^{-1} 的分配系数 P 的溶剂中, 其中:

$P = \text{疏水性液相中的溶解度 (v/v)} / \text{含水相中的溶解度 (v/v)}$

22. 一种用于从第一原油相和含水相的第一混合物中分离原油和水的方法,所述方法包括:

(a) 将第一混合物与有效量的分子式为 $\text{RO}[\text{C}(\text{O})\text{R}^1]_m$ 的两亲性酯接触,其中:

RO- 代表糖醇、单糖或二糖部分;

R^1 独立代表碳原子最低为 2 个,最高为 20 个的支链或无支链的、饱和或不饱和的烃基;
和

m 为 1 或 2;

其中两亲性酯选择性地胶凝所述第一原油相;和

(b) 将胶凝的所述第一原油相与所述含水相分离。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,其中在所述第一原油相和所述含水相的界面处将所述两亲性酯加入所述第一混合物中。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中将所述两亲性酯溶解于与水可混溶的溶剂中。

25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述溶剂选自自由甲醇,乙醇,丙醇,异丙醇,叔丁醇,二氧六环,二甲基甲酰胺 (DMF),二甲基亚砜 (DMSO),丙酮,四氢呋喃 (THF) 和乙腈组成的组。

26. 根据权利要求 22 所述的方法,其中在环境温度下将所述两亲性酯加入所述第一混合物中。

27. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述溶剂中所述两亲性酯的浓度为饱和度的 50%至饱和度的 100%。

28. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述含水相为酸性或碱性;或包括盐或洗涤剂。

29. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述含水相为海水。

30. 根据权利要求 22 所述的方法,其中所述含水相为河水。

31. 根据权利要求 22 所述的方法,进一步包括通过蒸馏将所述两亲性酯和所述原油从 (b) 部分中已分离的胶凝的第一原油相中分离。

32. 根据权利要求 31 所述的方法,进一步包括从所述胶凝的第一原油相中回收所述原油。

33. 根据权利要求 31 所述的方法,进一步包括从所述胶凝的第一原油相中回收所述两亲性酯。

34. 根据权利要求 33 所述的方法,进一步包括:

(c) 将第二原油相和含水相的第二混合物与有效量的通过蒸馏从所述胶凝的第一原油相中回收的所述两亲性酯接触,其中回收的所述两亲性酯选择性地胶凝第二原油相;和

(d) 从含水相中分离胶凝的第二原油相。

35. 根据权利要求 22 所述的方法,进一步包括通过酶介导的凝胶降解从 (b) 部分中已分离的胶凝的第一原油相中回收所述原油。

36. 根据权利要求 35 所述的方法,其中在所述酶介导的凝胶降解中所使用的酶为水解酶。

37. 根据权利要求 35 所述的方法,其中在环境温度下进行酶介导的凝胶降解。

38. 一种用于使液态甘油酯成型的方法,包括将甘油酯与有效量的分子式为 $\text{RO}[\text{C}(\text{O})$

$R^1]_m$ 的两亲性酯接触, 其中:

RO- 代表糖醇、单糖或二糖部分;

R^1 独立代表碳原子最低为 2 个, 最高为 20 个的支链或无支链的、饱和或不饱和的烃基;
和

m 为 1 或 2。

39. 根据权利要求 38 所述的使液态甘油酯成型的方法, 其中液态甘油酯为植物油。

40. 根据权利要求 38 所述的使液态甘油酯成型的方法, 其中所述方法在温度为约 20°C 至约 150°C 下发生。

41. 一种包封一种或多种药物活性成分的方法, 包括将一种或多种药物活性成分和疏水性液体与有效量的分子式为 $RO[C(O)R^1]_m$ 的两亲性酯接触, 其中:

RO- 代表糖醇、单糖或二糖部分;

R^1 独立代表碳原子最低为 2 个, 最高为 20 个的支链或无支链的、饱和或不饱和的烃基;
和

m 代表 1 或 2。

42. 根据权利要求 41 所述的方法, 其中所述糖醇为甘露醇或山梨醇。

43. 根据权利要求 41 所述的方法, 其中 R^1 为具有七个碳原子的无支链的饱和烃基。

44. 根据权利要求 41 所述的方法, 其中所述疏水性液体为脂肪酸或甘油酯。

45. 根据权利要求 41 所述的方法, 其中所述疏水性液体选自植物油, 鱼油, 昆虫信息素, 或精油组成的组。

46. 根据权利要求 45 所述的方法, 其中所述疏水性液体为植物油。

47. 根据权利要求 46 所述的方法, 其中在温度为约 20°C 至约 150°C 下实施所述方法。

48. 根据权利要求 41 所述的方法, 其中 m 为 2。

49. 根据权利要求 47 所述的方法, 其中所述方法在环境温度下发生。

50. 一种制备水包油乳液的方法, 包括将含水相、油成分、和分子式为 $RO[C(O)R^1]_m$ 的两亲性酯混合直到微乳形成, 其中:

所述油成分包括疏水性液体;

RO- 代表糖醇、单糖或二糖部分;

R^1 独立代表碳原子最低为 2 个, 最高为 20 个的支链或无支链的、饱和或不饱和的烃基;
和

m 为 1 或 2。

51. 根据权利要求 50 所述的方法, 其中所述糖醇为甘露醇或山梨醇。

52. 根据权利要求 50 所述的方法, 其中 R^1 代表具有七个碳原子的饱和的无支链的烃基。

53. 根据权利要求 50 所述的方法, 其中所述疏水性液体为脂肪酸或甘油酯。

54. 根据权利要求 50 所述的方法, 其中疏水性液体选自植物油、鱼油、昆虫信息素或精油组成的组。

55. 根据权利要求 54 所述的方法, 其中所述疏水性液体为植物油。

56. 根据权利要求 55 所述的方法, 其中在温度为约 20°C 至约 150°C 下实施所述方法。

57. 根据权利要求 50 所述的方法, 其中 m 为 2。

58. 根据权利要求 56 所述的方法,其中所述方法在环境温度下发生。
59. 一种运输燃料或原油馏分的方法,包括将燃料或原油馏分与有效量的分子式为 $RO[C(O)R^1]_m$ 的两亲性酯接触以形成凝胶,其中:
- RO- 代表糖醇、单糖或二糖部分;
- R^1 独立代表碳原子最低为 2 个,最高为 20 个的支链或无支链的、饱和或不饱和的烃基;
- 和
- m 为 1 或 2;和
- 运输所胶凝的燃料或原油馏分。
60. 根据权利要求 59 所述的方法,其中所述糖醇为甘露醇或山梨醇。
61. 根据权利要求 59 所述的方法,其中 R^1 代表具有七个碳原子的饱和的无支链的烃基。
62. 根据权利要求 59 所述的方法,其中在温度为约 20℃ 至约 150℃ 下实施所述方法。
63. 根据权利要求 59 所述的方法,其中 m 为 2。
64. 根据权利要求 62 所述的方法,其中所述方法在环境温度下发生。
65. 根据权利要求 59 所述的方法,其中使用船、火车或卡车运输所胶凝的燃料或原油馏分。
66. 一种使疏水性液体增稠的方法,包括将疏水性液体与有效量的分子式为 $RO[C(O)R^1]_2$ 的两亲性酯接触,其中:
- RO- 代表糖醇、单糖或二糖部分;
- R^1 独立代表碳原子最低为 2 个,最高为 20 个的支链或无支链的、饱和或不饱和的烃基。
67. 根据权利要求 66 所述的方法,其中 RO 代表单糖的糖醇部分。
68. 根据权利要求 67 所述的方法,其中 RO 代表 6 碳糖醇部分。
69. 根据权利要求 68 所述的方法,其中所述糖醇为甘露醇或山梨醇。
70. 根据权利要求 66 所述的方法,其中 RO 代表二糖部分。
71. 根据权利要求 66 所述的方法,其中所述烃基为饱和的并且无支链的。
72. 根据权利要求 66 所述的方法,其中 m 为 2。
73. 根据权利要求 66 所述的方法,其中 R^1 具有七个碳原子。
74. 根据权利要求 69 所述的方法,其中 R^1 具有七个碳原子。
75. 根据权利要求 66 所述的方法,其中疏水性液体为脂肪酸或甘油酯。
76. 根据权利要求 66 所述的方法,其中疏水性液体选自由植物油、鱼油、昆虫信息素、或精油组成的组。
77. 根据权利要求 76 所述的方法,其中所述疏水性液体为植物油。
78. 根据权利要求 75 所述的方法,其中在温度为约 20℃ 至约 150℃ 下实施所述方法。
79. 根据权利要求 66 所述的方法,其中所述疏水性液体为原油。
80. 根据权利要求 79 所述的方法,其中所述方法在室温下发生。

使用两亲性酯增稠疏水性液体的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2009 年 7 月 29 日提交的美国临时申请第 61/229,553 号的权益。

背景技术

[0003] 需要改进的用于增稠（例如胶凝）疏水性液体的方法。需要该方法的原因有很多。

[0004] 例如，在过去的二十年中，世界已见证了数次海洋溢油将成千上万加仑的油泄漏进海中——最著名的是 1989 年发生在阿拉斯加的 ExxonValdez 事件，和最近 BP 油井爆炸而引发的墨西哥湾溢油。这些偶然的溢油对生态系统造成巨大的破坏。这些灾害的规模已引起注意：需要新型材料来容纳溢油并回收油。已设计多种类型的材料以控制和清除溢油，并且许多材料已商业化。然而，这些现有技术中仍存在着问题。

[0005] 分子胶凝剂 (MG) 是一种替代材料，可用作油的固化剂。这些通常是低分子量的有机分子，在多种液体中可自组装为细丝或纤维。尽管有潜在的优势，然而由于多种原因，MG 目前尚未用于溢油的处理。例如，许多 MG 为复杂的有机部分，可能对环境有害。此外，MG 通常为通过复杂的多步骤程序合成的专业化分子——相应地，怀疑是否可以较低的成本和较大的量提供严重溢油所需的材料。此外，MG 的作用需要其溶解在溶剂中，通常伴随着将 MG 粉末和溶剂加热至较高的温度。这对于必须能够在环境条件下诱导油胶凝的溢油处理是不实际的。

[0006] MG 能够相选择性胶凝 (PSG, phase-selective gelation) 是有利的，即，即使当与水接触时，MG 应优先胶凝油层。换言之，水不应破坏 MG 的油胶凝性质。该优势具有挑战性，因为许多 MG 为两亲分子，即它们具有亲水和憎水部分，并且这是其胶凝能力的关键。当与水接触时，这些分子分配至油水界面（从而可作为表面活性剂或乳化剂）——因此其胶凝能力受到影响。由于上述挑战，仅报导了几种在油水混合物中油相的 PSG。然而，现有的 PSG 为复杂的分子，其需要热量以溶解于溶剂中，并且对其环境适应性存在疑问——因此，PSG 在处理溢油中的实际应用是有限的。需要能够避免上述问题的新型和改进的 PSG。

[0007] 增稠疏水性液体方法的另一种应用是在结构化的植物油中。目前最常见的方法使用高胆固醇血症脂肪酸，如硬脂酸作为结构化试剂。然而对于食用油，需要更健康的方法。

[0008] 也需要基于凝胶的剂型以提高药物的传输以及增加药物在人体靶区域的生物利用度。

[0009] MG 也可用于制备水包油微乳。随后可将微乳用于溶解或包封亲水性和疏水性分子。

[0010] PSG 的另一应用可能是将燃料或原油馏分转化为固体状材料以方便燃料的运输并防止在意外或有意的燃料泄漏事件中液体的散布。

发明内容

[0011] 在一个实施方式中，本发明涉及通过将疏水性液体与有效量的分子式为 ROC(O)R^1 的两亲性酯接触而使疏水性液体增稠的方法。在每个实施方式中， RO- 代表糖醇、单糖或二

糖部分。因此, RO- 部分可具有一个以上氧原子, 通常为一个或两个, 例如 $RO[C(O)R^1]_m$ 。

[0012] 在上述分子式中, R^1 独立代表碳原子最低为 5 个, 最高为 11 个的支链或无支链的、饱和或不饱和的烃基, m 为 1 或 2。在另一个实施方式中, R^1 独立代表碳原子最低为 2 个、最高为 20 个的支链或无支链的、饱和或不饱和的烃基。

[0013] 应理解分子式 $ROC(O)R^1$ (或 $RO[C(O)R^1]_m$) 可为单酯 ($m = 1$) 或二酯 ($m = 2$)。因此, 二酯具有分子式 $RO[C(O)R^1]_2$ 。

[0014] 在另一个实施方式中, 本发明涉及从疏水性液相和含水相的混合物中分离疏水性液相的方法。所述方法包括 (a) 将疏水性液相与有效量的分子式为 $ROC(O)R^1$ 或 $RO[C(O)R^1]_m$ 的两亲性酯接触, 和 (b) 将胶凝的疏水性液相与含水相分离。

[0015] 在另一个实施方式中, 本发明涉及从第一原油相和含水相的第一混合物中分离原油和水的方法。所述方法包括 (a) 将第一混合物与有效量的分子式为 $ROC(O)R^1$ 或 $RO[C(O)R^1]_m$ 的两亲性酯接触, 和 (b) 将胶凝的第一原油相与含水相分离。

[0016] 在另一个实施方式中, 本发明涉及使液态甘油酯成形 (structuring, 结构化) 的方法, 其包括将甘油酯与有效量的分子式为 $ROC(O)R^1$ 或 $RO[C(O)R^1]_m$ 的两亲性酯接触。

[0017] 在另一个实施方式中, 本发明涉及包封一种或多种药物活性成分的方法。所述方法包括将一种或多种药物活性成分和疏水性液体与有效量的分子式为 $ROC(O)R^1$ 或 $RO[C(O)R^1]_m$ 的两亲性酯接触。

[0018] 在另一个实施方式中, 本发明涉及制备水包油乳液的方法。通过混合含水相、油成分和分子式为 $ROC(O)R^1$ 或 $RO[C(O)R^1]_m$ 的两亲性酯直到微乳形成来制备乳液。油成分包括疏水性液体。

[0019] 在又一个实施方式中, 本发明涉及运输燃料或原油馏分的方法。所述方法涉及将燃料或原油馏分与有效量的分子式为 $ROC(O)R^1$ 或 $RO[C(O)R^1]_m$ 的两亲性酯接触以形成凝胶, 并运输所胶凝的燃料或原油馏分。

附图说明

[0020] 图 1 代表性的开链糖的化学结构和糖两亲分子的合成线路图。a, 开链糖的化学结构。b, 合成开链糖两亲分子的一般合成线路图。

[0021] 图 2 在芥花油基质中开链糖两亲分子的自组装聚集体的光学显微图片。a, 正常冷却和 b, 缓慢冷却 M8- 芥花油各向同性溶液。c, 正常冷却和 d, 缓慢冷却 S8- 芥花油各向同性溶液。e, 正常冷却和 f, 缓慢冷却 X8- 芥花油各向同性溶液。

[0022] 图 3 开链糖凝胶的 SEM 图像。a, 浓度为 2.5% wt/v 的 M8- 甲苯凝胶。b, 通过常规加热方法由甲苯-水混合物形成的 2.5% wt/v 的相选择性 M8- 甲苯凝胶。c, 通过新型方法由甲苯-水混合物形成的 2.5% wt/v 的相选择性 M8- 甲苯凝胶。d, 浓度为 3.5% wt/v 的 S8 甲苯凝胶和 e, 来自环己烷的 X8 结晶性沉淀。

[0023] 图 4 开链糖可能的双层构象。a, 具有可能的堆叠 (线性双层) 的 M8 的优化结构。b, 具有可能的堆叠 (弯曲双层) 的 S8 的优化结构。

[0024] 图 5 通过传统加热方法和通过新型方法从有机液体-水混合物中相选择性胶凝有机液体的图示

[0025] 图 6 使用新方法对柴油进行本体相 (bulk phase) 选择性胶凝。a, 柴油-水混合

物 (20 : 40ml)。b, 将 8ml THF- 甘露醇 2 饱和溶液注入混合物界面 1 小时后观察到柴油的部分胶凝。c, 放置过夜后获得的柴油凝胶, 其强度足以承受非胶凝水层的重量。d, 通过减压蒸馏 (vacuum distillation, 真空蒸馏) 从柴油凝胶中回收 80% 的柴油。

具体实施方式

[0026] 本发明总体上涉及使疏水液体增稠的方法。当根据本发明使疏水性液体增稠时, 液体显著变稠。优选地, 疏水性液体变成凝胶。所述方法包括将疏水性液体与分子式为 ROC(O)R^1 的两亲性酯接触。

[0027] 在另一个实施方式中, 两亲性酯具有分子式 $\text{RO}[\text{C(O)R}^1]_m$, 其中 m 为 1 或 2。当 m 为 1 时, 分子式代表单酯。当 m 为 2 时, 分子式代表二酯。换言之, 二酯具有分子式 $\text{RO}[\text{C(O)R}^1]_2$ 。

[0028] 在一个实施方式中, RO- 代表糖醇、单糖或二糖部分 (moiety)。糖醇也称为氢化糖、多羟基化合物、多羟基醇和多元醇。部分是指羟基, 通常是伯羟基失去一个氢原子的糖醇、单糖或二糖。

[0029] 糖醇具有通式 $\text{H}(\text{CHOH})_n\text{H}$, 并可为单糖或二糖的糖醇。当 RO 代表单糖的糖醇部分时, n 为 4, 5 或优选 6。 n 为 4 的糖醇的某些实例包括赤藓醇和苏糖醇。 n 为 5 的糖醇的某些实例包括阿拉伯糖醇、木糖醇和核糖醇。 n 为 6 的糖醇的某些实例包括甘露醇、山梨醇、卫矛醇和艾杜糖醇。二糖的糖醇的某些实例包括麦芽糖醇和乳糖醇。在优选的两亲性酯中, RO- 代表甘露醇或山梨醇部分 (moiety)。

[0030] 单糖可为醛糖或酮糖, 以及四糖, 戊糖或己糖的任意组合。单糖的某些实例包括葡萄糖, 核糖和果糖。二糖是通过糖苷键连接的两个单糖。二糖的某些实例包括蔗糖, 乳糖, 麦芽糖和纤维二糖。

[0031] 在两亲性酯的分子式中, R^1 代表支链或无支链的、饱和或不饱和的烃基, 可以为任意四种可能的组合。烃基 R^1 中的碳原子总数最低为 5, 优选为 6。烃基 R^1 中的碳原子总数最高为 11, 优选为 10, 更优选为 9, 最优选为 8。烃基 R^1 中的最佳碳原子总数为 7。

[0032] 当 m 为 2 时, R^1 独立代表碳原子最低为 5 个, 最高为 11 个的支链或无支链的、饱和或不饱和的烃基。因此两亲性酯可含有两种不同的烃基。

[0033] 饱和烃基的某些实例包括正戊基, 正己基, 正庚基, 正辛基, 正壬基, 正癸基, 正十二烷基, 异戊基, 异己基, 异庚基, 异辛基, 异壬基, 异癸基, 异十二烷基, 2, 2- 二甲基丙基, 4- 甲基-2- 戊基, 2, 3- 二甲基戊基, 3- 乙基-2- 戊基, 2- 异丙基-2, 2- 二甲基戊基, 和 3- 乙基-5- 甲基辛基。饱和烃基的其它实例包括正十一烷基, 正十二烷基, 正十三烷基, 正十四烷基, 正十五烷基, 正十六烷基, 正十七烷基, 正十八烷基, 正十九烷基, 正二十烷基, 4- 甲基十二烷基, 和 3- 乙基-5- 甲基十五烷基。

[0034] 不饱和烃基的某些实例包括正戊烯基, 2- 正己烯基, 3- 正庚烯基, 4- 正辛烯基, 5- 正壬烯基, 6- 正癸烯基, 正十二-3, 6- 二烯基, 异戊烯基, 异己烯基, 异庚烯基, 异辛烯基, 异壬烯基, 异癸基, 异十二烯基, 3, 3, 3- 三甲基丙烯基, 4- 甲基-2- 戊烯基, 2, 3- 二甲基戊-2- 烯基, 3- 乙基-2- 戊烯基, 2- 异丙基-2, 2- 二甲基戊炔基, 和 3- 乙基-5- 甲基辛-2, 4- 二烯基。不饱和烃基的其它实例包括正十七-3, 6- 二烯基, 3- 异丙基-2, 4- 二甲基戊炔基, 和 3, 3, 3- 三甲基十七炔基。

[0035] 优选的两亲性酯中的烃基 R^1 为正庚基（即， $-C(O)R^1$ 基为辛酰基）。在一个优选的两亲性酯中， $RO-$ 为甘露醇或山梨醇部分，并且 $-C(O)R^1$ 基为辛酰基（即， R^1 为正庚基）。一种优选的两亲性酯为甘露醇辛酸酯。

[0036] 在另一个实施方式中，烃基 R^1 中的碳原子总数最低为 2，优选为 6。烃基 R^1 中的碳原子总数最高为 20，优选为 10，更优选为 9，最优选为 8。

[0037] 疏水性液体为任意不溶于水的液体。疏水性液体的某些实例包括脂肪酸，脂肪酸的混合物，甘油酯，甘油酯的混合物，或脂肪酸与甘油酯的混合物。脂肪酸可为饱和或不饱和的，通常具有 8 至 20 个碳原子。某些脂肪酸具有 2 至 20 个碳原子。液体甘油酯通常为饱和与不饱和脂肪酸的单甘油酯，二甘油酯和三甘油酯的混合物，通常主要为三甘油酯，并且通常主要为不饱和脂肪酸。该甘油酯可为例如植物油或鱼油。

[0038] 植物油可为可食用或不可食用的，并且可从任何含有该油的植物的任何部位提取。植物油的某些实例包括棕榈油，豆油，菜籽油，葵花籽油，花生油，棉籽油，棕榈仁油，椰子油，橄榄油，及其混合物。

[0039] 鱼油可来自含有该油的任何鱼。鱼油的某些实例包括沙丁鱼，鲱鱼，鲭鱼，鳟鱼，比目鱼，金枪鱼，和鲑鱼的油。特别优选含有 $\Omega-3$ 脂肪酸，如 (4Z, 7Z, 10Z, 13Z, 16Z, 19Z)-二十二碳-4, 7, 10, 13, 16, 19-六烯酸 (DHA) 和 (5Z, 8Z, 11Z, 14Z, 17Z)-二十碳-5, 8, 11, 14, 17-五烯酸 (EPA) 的鱼油。

[0040] 其它可根据本发明增稠的疏水性液体包括例如信息素和精油。信息素为可在同一物种的另一个成员中引发自然应答的化学信号。所述物种可为昆虫，植物或动物。可根据本发明使任何为疏水性液体的信息素增稠。信息素可为，例如警戒信息素，攻击信息素，性信息素，食物追踪信息素等。

[0041] 精油为来自植物和树的挥发性芳香化合物，可通过任何方法从任何含有该油的植物或树的任何部位获得。例如，可从花，叶，木材，树皮，根，种子或果皮中获得精油。获得精油的方法的某些实例包括蒸汽蒸馏，压榨，和溶剂提取。可通过该方法从例如薰衣草，薄荷，桉树，丁香，玫瑰和柑橘属（例如柠檬和柑橘）植物或树中获得精油。

[0042] 在一个实施方式中，本发明涉及从疏水性液相和含水相的混合物中分离疏水性液相的方法。所述方法涉及 (a) 将疏水性液相与分子式为 $ROC(O)R^1$ 的两亲性酯接触，其中两亲性酯选择性地胶凝疏水性液相，和 (b) 将所胶凝的疏水性液相与含水相分离。两亲性酯 $ROC(O)R^1$ 及其各成分 R 和 R^1 如上所述。

[0043] 在另一个实施方式中，两亲性酯具有分子式 $RO[C(O)R^1]_m$ ，其中 m 为 1 或 2。两亲性酯 $RO[C(O)R^1]_m$ 及其各成分 R， R^1 和 m 如上所述。

[0044] 如上所述，疏水性液相主要由疏水性液体组成。例如，疏水性液相可含有来自原油泄漏中的原油。原油为液态石油的任意馏分，包括低沸点、中等和高沸点馏分。原油可含有例如一种或多种选自汽油，煤油，柴油，重瓦斯油和润滑油的馏分。

[0045] 含水相是溶剂为水的溶液。含水相可为酸性、中性或碱性，并且可包括或不包括盐、洗涤剂、或两者。例如，在原油泄漏的情况下，含水相可为海水。

[0046] 可以任何已知方式将两亲性酯与疏水性液相接触。在一个优选的实施方式中，在疏水性液相和含水相的界面处将所述两亲性酯与疏水性液相接触。可通过本领域熟知的方法，在疏水性液相和含水相的界面处将所述两亲性酯与疏水性液相接触。例如，可使用注射

器或滴管将两亲性酯在界面处注入。

[0047] 将两亲性酯以可充分使疏水性液相增稠以容易地从含水相分离, 优选胶凝的量, 即有效量加入至疏水性液相中。两亲性酯的最小量为可充分使疏水性液相胶凝以容易地从含水相分离的最小量。例如, 根据疏水性液相的体积, 两亲性酯的最小量可低至约 0.01% wt/vol, 更通常为约 0.05% wt/vol, 最通常为约 0.5% wt/vol。合适的范围为约 1 至约 2.5% wt/vol。虽然如有必要可使用更多, 但通常没有必要使用高于约 5% wt/vol。例如可使用高达约 10% wt/vol。

[0048] 可在无溶剂时将两亲性酯加入混合物中。或者先将两亲性酯溶解于与水可混溶的溶剂中再加入混合物中。优选的溶剂具有的分配系数 P 的值至少约为 300^{-1} , 其中 P 代表疏水性液相中的溶解度 (v/v) / 含水相中的溶解度 (v/v)。不存在 P 的必需的最大值。例如, P 可能为 1000^{-1} 或更小。

[0049] 合适的溶剂的实例包括甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇, 叔丁醇, 二氧六环, 二甲基甲酰胺 (DMF), 二甲基亚砷 (DMSO), 丙酮, 四氢呋喃 (THF) 和乙腈。另一种合适的溶剂为甲乙酮。

[0050] 优选在环境温度下将两亲性酯加入第一混合物中。例如在溢油 (oil spill) 的情况下, 在原油所泄漏的水的温度下将两亲性酯加入第一混合物中, 例如湖, 河, 海湾, 海峡, 河口或海洋。

[0051] 两亲性酯选择性地胶凝第一原油相中的原油。胶凝的第一原油相可容易并方便地从液态含水相中分离。

[0052] 在本发明的另一个实施方式中, 所述方法涉及从第一原油相和含水相的第一混合物中分离原油和水的方法。所述方法涉及 (a) 将第一混合物与分子式为 $\text{ROC}(\text{O})\text{R}^1$ 的两亲性酯接触, 和 (b) 将胶凝的第一原油相与含水相分离。分子式为 $\text{ROC}(\text{O})\text{R}^1$ 的两亲性酯如上所述。

[0053] 在另一个实施方式中, 两亲性酯的分子式为 $\text{RO}[\text{C}(\text{O})\text{R}^1]_m$, 其中 m 为 1 或 2。两亲性酯 $\text{RO}[\text{C}(\text{O})\text{R}^1]_m$ 及其各成分 R 、 R^1 和 m 如上所述。

[0054] 同样如上所述, 将两亲性酯与第一混合物接触, 例如优选地, 在无溶剂条件下或在使溶剂中两亲性酯的浓度为饱和度的 50% 至饱和度的 100% 的溶剂中, 在环境温度下于疏水性液相和含水相界面处将两亲性酯与疏水性液相接触。

[0055] 两亲性酯选择性胶凝第一原油相中的原油。然后可容易并方便地通过本领域已知方法将胶凝的第一原油相与含水相分离。例如, 可通过已知的机械方法将胶凝的第一原油相与含水相分离。

[0056] 本发明的方法可进一步包括将两亲性酯和原油从 (b) 部分中已分离的胶凝的第一原油相中分离。例如, 可通过蒸馏, 优选通过减压蒸馏将两亲性酯和原油从胶凝的第一原油相中分离。然后可从蒸馏物中回收原油。可从残留物中单独回收两亲性酯。

[0057] 通过蒸馏回收的两亲性酯可重复使用以继续清洁同一溢油, 或清洁不同的溢油。例如, 可将另外的步骤 (c) 和 (d) 加入如上所述的方法中。因此所述方法可进一步包括 (c) 将第二原油相和含水相的第二混合物与通过蒸馏回收自胶凝的第一原油相的两亲性酯接触, 并且回收的两亲性酯选择性地胶凝第二原油相, 和 (d) 从含水相中分离第二胶凝的原油相。

[0058] 另外, 可通过酶介导的凝胶降解将原油从胶凝的第一原油相中分离。合适的酶为

可切断两亲性酯的烃基部分和糖醇 / 单糖 / 二糖部分之间的连接的酶。合适的酶包括水解酶。酶介导的凝胶降解可在环境温度下发生。

[0059] 在另一个实施方式中,本发明涉及使液态甘油酯成形的方法。所述甘油酯可为任意上述甘油酯,尤其是植物油。该实施方式的方法包括将甘油酯与任意上述两亲性酯接触。两亲性酯可在任意上述溶剂中或在无溶剂的条件下加入甘油酯中。

[0060] 在任意合适的温度下进行成形,可由本领域技术人员确定。作为一般指导,反应进行的温度最低为约 10℃,优选最低为约 20℃;最高为约 100℃,优选最高为约 80℃,更优选最高为约 70℃,最优选最高为约 60℃。环境温度尤为适合。

[0061] 通过在液体中加入合适量的两亲性酯(即,分子胶凝剂, MG) 可发生如本发明所述的疏水性液体增稠(例如,胶凝,成形等)。加入疏水性液体中的两亲性酯的具体量为任意有效量,并尤其取决于待增稠的疏水性液体的量和结构以及所使用的两亲性酯。见上文。

[0062] 在另一个实施方式中,本发明涉及包封一种或多种药物活性成分的方法。所述方法涉及将一种或多种药物活性成分和疏水性液体与有效量的分子式为 $\text{ROC}(\text{O})\text{R}^1$ 的两亲性酯接触。具有分子式 $\text{ROC}(\text{O})\text{R}^1$ 的两亲性酯,及其各成分, R 和 R^1 , 如上所述。

[0063] 在另一个实施方式中,两亲性酯的分子式为 $\text{RO}[\text{C}(\text{O})\text{R}^1]_m$, 其中 m 为 1 或 2。两亲性酯 $\text{RO}[\text{C}(\text{O})\text{R}^1]_m$ 及其各成分 R、 R^1 和 m 如上所述。

[0064] 疏水性液体也如上所述。在一个优选的实施方式中,疏水性液体为植物油。

[0065] 一种或多种药物活性成分包括任意合适的药物活性成分,例如亲水性和亲脂性药物。一种或多种药物活性成分可包括一种药物活性成分,两种药物活性成分,三种药物活性成分,四种药物活性成分等。

[0066] 亲水性药物的实例包括但不限于多糖和其它大分子药物如肽,蛋白,拟肽,细胞因子,核苷酸,核苷,遗传物质,类毒素,和血清疫苗,尼古丁,和咖啡因。多糖药物包括二糖、寡糖或适合给予人类的长链糖聚合物。多糖药物的实例包括葡萄糖胺、糖胺聚糖、葡聚糖、木聚糖、戊糖、聚半乳糖醛酸、聚甘露糖醛酸、壳多糖,其药学上可接受的盐、酯或其它衍生物、及其组合。多糖药物也可作为天然存在或合成多糖的片段。

[0067] 亲脂性药物的实例包括但不限于苯扎贝特,布洛芬(R- 和 S- 异构体),硝西泮,阿普唑仑,姜黄素和其它染料。

[0068] 一种或多种药物活性成分和疏水性液体与有效量的两亲性酯的接触可发生在任意合适的温度下,可由本领域技术人员确定。合适的温度不会干扰一种或多种药物活性成分的作用。作为一般指导,反应进行的温度最低为约 10℃,优选最低为约 20℃;最高为约 150℃或 100℃,优选最高为约 80℃,更优选最高为约 70℃,最优选最高为约 60℃。环境温度尤为适合。

[0069] 在一个方面中,通过冷却疏水性液体从而形成包围活性物的凝胶基质来包封药物活性物。包封活性成分可提高活性物的局部和经皮给药的递送,从而提高体内靶区域活性物的生物利用度。

[0070] 在另一个方面,无需冷却即可通过疏水性液体包封药物活性物。例如,如果反应温度为环境温度,包封可发生在反应温度下。

[0071] 两亲性酯的有效量为足以引起疏水性液体包封或胶凝的任意量。有效量可由本领域普通技术人员确定。两亲性酯的有效量的实例如上所述。

[0072] 在另一个实施方式中。本发明涉及制备水包油乳液的方法。所述方法涉及将含水相、油成分与任意上述两亲性酯即 ROC(O)R^1 或 $\text{R O[C(O)R}^1]_m$ 混合,直到微乳形成。

[0073] 含水相是溶剂为水的溶液。含水相可为酸性、中性或碱性,并且可包括或不包括盐、洗涤剂、或两者。

[0074] 油成分包括疏水性液体。疏水性液体如上所述。

[0075] 含水相和油成分可含有各种其它本领域普通技术人员已知的成分。例如,如果微乳为化妆品,那么含水相和油相可含有适用于化妆品的赋形剂和活性物。同样,如果微乳为药品,那么含水相和油相可含有适用于药品的赋形剂和活性物。

[0076] 可通过任何本领域普通技术人员已知的手段进行混合。例如,可使用均质器、超声波均质器、或涡旋振荡器进行混合。

[0077] 合适的反应条件包括如上所述的温度和成分的百分比。

[0078] 在另一个实施方式中,本发明涉及运输燃料或原油馏分的方法。所述方法涉及将燃料或原油馏分与有效量的任意上述两亲性酯接触,并运输胶凝的燃料或原油馏分。

[0079] 胶凝燃料或原油如上所述。可借助本领域任何手段运输胶凝的燃料或原油。例如,可通过卡车、油轮、船、汽车、火车、飞机等运输胶凝的燃料或原油。

[0080] 燃料或原油的胶凝使得燃料或原油的运输便利。当其为液态时,燃料或原油在运输过程中具有溢油的风险。燃料或原油的胶凝可防止在意外或有意的燃料泄漏事件中液体的散布。

[0081] 两亲性酯例如分子胶凝剂 (MG) 的合成和测试

[0082] 可通过本领域已知方法制备两亲性酯。例如,在合适的反应条件下可通过糖醇,单糖或二糖和酯的酶介导的酯交换反应便利地制备两亲性酯,其中所述酯为例如乙烯基酯,其具有上述的适当的酰基即 C(O)R^1 。合适的酶为 Novozyme 435。合适的反应条件包括例如在 40–60 摄氏度下的合适的溶剂,例如丙酮。见图 1。

[0083] MG 的通常合成线路图如图 1b 所示。对开链糖的一个或两个伯羟基进行区域选择性酰化。过程为使用 Novozyme 435 进行的单步的酶介导的糖与脂肪酸供体的酯交换反应。对于所有衍生物,总产率约为 70%。通过使用不同烷基链长的脂肪酸可实现疏水性的调整;对所有三种糖合成丁酸 (C_4),辛酸 (C_8) 和豆蔻酸 (C_{14}) 衍生物。通常用字母接着数字来标记所开发的两亲分子,例如, M8 为具有甘露醇头和 C_8 尾的两亲分子。

[0084] 在各种糖两亲分子中,发现甘露醇衍生物 M8 和山梨醇衍生物 S8 为有机胶凝剂,其能够胶凝多种有机液体,包括原油馏分和植物油。这些两亲分子的胶凝能力总结于表 S1 中 (见补充资料)。根据胶凝剂和溶剂,胶凝剂的最小胶凝浓度 (MGC) 为 1.5 至 5wt%。为表征凝胶的热稳定性测定了凝胶-溶胶转变温度 (T_{gel}),其取决于溶剂,对于 5wt% M8 凝胶为 82–125°C,对于 5wt% S8 凝胶为 38–69°C (见补充表 S2)。所有上述凝胶可稳定数月。MGC 和 T_{gel} 值表明基于甘露醇的胶凝剂比基于其立体异构体山梨醇的胶凝剂更加有效。甘露醇和山梨醇的区别仅在于糖部分的 C_2 位羟基的立体化学 (图 1a)。因此,分子手性的轻微变化可显著影响胶凝能力。此外,8 衍生物的 MGC 值比 4 衍生物低得多。也研究了 M8 和 S8 对原油馏分的胶凝能力。从表 1S 可看出,这些胶凝剂从较短链烃 (己烷和庚烷) 中沉淀出来,但在较长链烃中 (矿物油,硅油和泵油) 形成凝胶。胶凝剂能够胶凝高沸点原油馏分 (MGC ~ 1 至 5% wt/v),更有趣的是 M8 能够胶凝浓度低至 2.5% wt/v 的柴油,表明其能够固定至少

其重量 20 倍的柴油。

[0085] 与甘露醇和山梨醇衍生物相比,木糖醇衍生物在给定条件下无法胶凝。在 X4 和 X8 中,仅获得作为固体粉末的 X8。可在高温下将该粉末溶于有机液体中,但冷却至室温时其会从液体中沉淀出来。在结构上,木糖醇与甘露醇和山梨醇相比少了一个羟基(图 1a),显著影响了其衍生物在有机溶剂中的自组装。此外,所有三种糖的 14 衍生物(即 M14, S14 和 X14)在给定条件下无法胶凝。这些材料在高温和低温下均可以均匀地溶于有机液体中,但液体未胶凝。因此,我们的研究表明中等链长(~ 8)对于胶凝是最佳的。选择有效的 M8 和 S8 两亲分子以进一步研究。

[0086] 对 M8 和 S8 凝胶的流变学研究显示有机凝胶的通常响应。图 2 显示柴油中 5wt% M8 凝胶的动态流变数据。图 2a 为频谱,其中根据角频率 ω 对弹性模量 G' 和粘性模量 G'' 作曲线。注意到 G' 不依赖频率并且在整个频率范围内远高于 G'' 。该响应为凝胶的特征,因为其显示样品在很长的时间尺度内未松弛。凝胶的模量(G' 值)是凝胶刚度(stiffness)的量度。对于 5% M8 凝胶,凝胶模量为 $\sim 4000\text{Pa}$,表明该凝胶相当稠(stiff,或硬)。图 2b 为模量 G' 和 G'' 根据应力幅度 σ_0 的曲线图。模量在低 σ_0 处不依赖应力(该条件为线性粘弹性条件),但在较高 σ_0 处降低。 σ_0 的临界值是凝胶的屈服应力并且在该情况下其值为 $\sim 30\text{Pa}$,其中模量在所述临界值发生急剧下降。该值足够高以支持倒置的瓶中凝胶的重量。在柴油的 S8 的 5%凝胶中也观察到类似结果,在该情况下凝胶模量为 2000Pa ,屈服应力仍接近 30Pa 。

[0087] 使用光学和电子显微术对 M8 和 S8 的形态学进行表征。以上胶凝剂在植物(油菜)油基质中的凝胶的结果提供于图 3。甘露醇衍生物 M8 的凝胶显示高度支化的纤维(图 3a),而山梨醇衍生物 S8 的凝胶大多数显示小板状结构并伴随球粒状聚集(图 3b)。在所有有机溶剂中观察到类似结果(见补充图 S3)。甲苯中 M8 和 S8 凝胶的 SEM 图像与光学显微术结果一致。M8 凝胶的 SEM 图像(图 3c)显示纤维实际上为宽度为约 100nm 的扁平带状物,而凝胶可能是这些带状物缠在一起的网。相反, S8 凝胶由聚集的结晶小板组成(图 3d)。注意到 M8 的带状物形态学与 S8 的球粒状形态学相比更加有助于胶凝(溶剂的包封),这可以解释前者的较低的 MGC 和较高的 T_{gel} 。

[0088] 为详细阐明凝胶的结构,对胶凝剂粉末以及相应凝胶进行 X 射线衍射(XRD)试验。M8 和 S8 的粉末形式显示层状堆叠模式,即随后峰之间的布拉格间隔比率为 $1:2:3$ 等(见补充图 S6)。发现 M8 和 S8 的层状结构的周期性,即长 d - 间距分别为 2.96 和 2.38nm 。M8 和 S8 凝胶的 XRD 光谱也显示主峰接近上述间距;对于 M8 凝胶为 $\sim 2.98\text{nm}$,对于 S8 凝胶为 $\sim 2.46\text{nm}$ (不取决于有机液体的性质)。凝胶和固态胶凝剂的相似的 XRD 数据表明分子在两种状态下均以类似方式组装。与先前的研究一致,凝胶中的以上 d - 间距与各自双层的尺寸相关(图 4)。例如,假设羟基尾部完全伸展,从最优化的几何计算中推导出的单个 M8 分子的长度为 1.97nm 。如果尾可弯曲,那么以尾-头-头-尾方式排列的该分子的双层会具有小于该长度两倍的厚度。该结果与所观察到的 2.98nm d - 间距一致。

[0089] 双层中两亲性 M8 分子的排列如图 4 所示。单个分子的羟基尾部在外侧,即与非极性溶剂接触,而亲水性糖头部形成双层的内部。换言之,双层结构与在水中的结构相反。形成双层的较弱的非共价相互作用包括羟基尾部间的范德华相互作用以及糖头基(headgroup)之间的氢键。因此认为氢键和羟基在形成能够包封溶剂的网状物中发挥了建

设性作用。获得了 M8 和 S8 溶胶以及同一样品冷却后胶凝的 IR 光谱。观察到溶胶和凝胶状态之间与羟基对应的波数有明显的改变,表明这些基团参与了氢键(图 S5,补充资料)。也通过形成苯亚甲基复合物而阻断羟基来证实该猜测。M8 的苯亚甲基复合物不能胶凝有机液体 – 而其易溶于有机液体中。这再次表明氢键在凝胶形成中至关重要。

[0090] 对 M8 和 S8 胶凝剂的相选择性胶凝 (PSG) 的能力进行研究,特别是其在油和水的不可混合的混合物中胶凝油相的能力。在最初的实验中,将给定的胶凝剂粉末加入水和混合物的不可混合的混合物中(根据体积等量),并将混合物加热以溶解胶凝剂。随后以 1000rpm 涡旋混合混合物约 10 分钟并静置。刚开始涡旋混合时样品呈现乳白色,表明油在水中较好的分散。最后样品分离为两层,上层为胶凝的油,底层为液态(未胶凝)的水。不论油:水比例是多少,均可获得类似的 PSG 结果。可以相选择方式胶凝多种溶剂,包括原油馏分(碳原子 ≥ 7 的烷烃,柴油,泵油)和食用油。

[0091] 测试了多种不涉及热的方法。首先将胶凝剂溶解于与水可混溶的溶剂中。然后在室温下将胶凝剂-溶剂溶液注入或喷洒在油/水混合物上。当溶于水时,溶剂对胶凝剂应具有较高的溶剂化能力。测试了许多溶剂并发现其中几个有效,包括醇(甲醇,乙醇,异丙醇,叔丁醇),二氧六环(二噁烷)和 THF。选择乙醇或 THF 以进一步研究。使用溶剂法的 PSG 的示意图描绘于图 5 中。通过该方法,M8 和 S8 均可形成相选择性凝胶,但 M8 形成的凝胶在给定条件下强度更高。即在 M8 的情况下,给定油的本体凝胶(bulk gel)及 PSG 所需的 MGC 相同。相反,在相同溶剂中,S8 形成相选择性凝胶的 MGC 比形成本体凝胶所需的 MGC 高得多。

[0092] 借助多种有机溶剂对使用 M8 的相选择性胶凝和使用 THF 的溶剂法进行证明,如甲苯,柴油,烹饪油和矿物油。油相中的凝胶形成不受水性环境性质的影响:例如,不论水为酸性或碱性,NaCl 或 CaCl_2 饱和,还是水中含有少量肥皂或洗涤剂。根据在溶剂法中所提供的 M8 浓度,可获得不同强度的凝胶。对于在柴油中等于 5wt% M8 的浓度,胶凝的油具有足够的屈服应力,不仅能承受其自身重量,当将容器或瓶倒置时还可承受水层的重量。对胶凝的油层的流变学研究(未显示数据)得到与相同浓度下的本体凝胶相似的数据(图 2),并且凝胶模量 G' 和屈服应力的值相似。在环境条件下的相选择性胶凝方法对多种有机液体和在不同环境下均非常有效。

[0093] 另一个需要考虑的是从胶凝材料中回收油的能力以及对胶凝剂自身回收并重复使用的能力。进行了涉及使用 M8 对柴油进行 PSG 的实验,如图 5 所示。制备柴油-水混合物(20 : 40mL,图 6a) 并加入 8mL 分装(aliquot,等分试样)的 M8-THF 溶液(从而提供 1g M8,其根据柴油体积为 5wt%)。柴油层在 2 小时内略微固化(图 6b)。24 小时后倒置容器时,凝胶的强度足以承受 40mL 水的重量(图 6c)。接着将底部水层从容器中抽出并在真空中将凝胶逐渐加热至 125°C。凝胶缓慢转化为溶胶,然后蒸除柴油。通过该过程可回收约 80% 的柴油(图 6d)。通过薄层色谱(TLC)鉴别(表征)容器中的残留物,发现大多数为 M8 胶凝剂和少量柴油以及降解产物。该残留物能够选择性地再胶凝 10mL 柴油,表明胶凝剂的可重复利用性。

[0094] 用于回收柴油的减压蒸馏的替代方法为酶介导的凝胶降解。水解酶(Lipolase 100L,EX 型,脂肪酶单元 100KLU/g)用于裂解脂肪酸部分和 M8 中甘露醇单元之间的酯连接。因此,胶凝剂分子间的非共价键断裂,凝胶液化为柴油。当胶凝剂不能再使用时,酶介导的

降解的一个优势是可在室温下实现。

[0095] 综上所述,使用区域选择性酶的酯交换法可成功的合成短链的两亲性开链糖有机胶凝剂。鉴别使用糖胶凝剂产生的有机凝胶,并且假设(或推测)胶凝剂以层状形式在凝胶中自组装。此外,有机胶凝剂对许多有机液体显示有效的 PSG,包括原油馏分。此外,为在室温下诱导胶凝而制定了新型方法。已证实新型方法和开链糖胶凝剂的相选择性胶凝的应用可回收溢油,因此可用于环境清洁。使用 M8 衍生物在柴油-水混合物中对柴油的选择性胶凝以及柴油从凝胶中的回收可通过减压蒸馏或酶介导的凝胶降解过程证实。也证实了胶凝剂在回收溢油中的回收能力。

[0096] 以引用方式将以下文献的全部内容结合到本文中:Jadhav, Swapnil 等“Sugar-Derived Phase-Selective Molecular Gelators as Model Solidifiers for Oil Spills”Angewandte Chemie International Edition,2010, 在 <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201002095> 中在线提供。

[0097] 实施例

[0098] 实施例 1

[0099] 区域选择性酯化开链糖的酶催化方法。将 Novozyme 435(0.35g) 加入干燥丙酮(40mL) 中的甘露醇(0.546g,3mmol)、乙烯酯(9mmol;乙烯丁酯、乙烯辛酯和乙烯豆蔻酯)和活化的分子筛(10g) 的混合物中。在 45℃下在摇床中以 200rpm 振摇反应混合物 48 小时。反应完成后通过 TLC 分析反应混合物,然后过滤并浓缩。使用氯仿:甲醇(9:1) 作为洗脱剂通过硅胶快速柱色谱纯化所获得的粗产物,得到纯产物为白色固体。所有反应的产率均超过 70%。当开链糖为山梨醇时可获得相似的结果。

[0100] 实施例 2

[0101] MG 的胶凝方法。通常将胶凝剂(5mg) 加入含有 100 μ L 所需有机液体的 2mL 闪烁瓶中。加热并振摇瓶直到固体完全溶解。将所产生的均相溶液静置并冷却至室温。如果倒置闪烁瓶后未观察到重力流动,说明已达到凝胶状态。为测定胶凝剂可胶凝的有机液体的最大量,在 50 μ L 的增量内增加有机液体的量,直到观察到重力流动。胶凝剂与有机液体浓度的比例表示为%重量比体积的格式并表示为胶凝剂对特定有机液体的最小胶凝浓度(MGC)。

[0102] 实施例 3

[0103] 凝胶溶解温度(T_{gel})。通常由“翻管法”测定凝胶溶解温度。在 2mL 闪烁瓶中通过将 0.5wt%胶凝剂溶于所需有机液体中制备凝胶,并使用密闭螺帽封闭。将瓶“颠倒”后浸入油浴中并缓慢加热。将粘性凝胶熔化时的温度记录为 T_{gel} 。

[0104] 实施例 4

[0105] 光学显微研究。将含有小部分凝胶的标准载玻片固定于 Leica DMLB2 显微镜载物台,并使用 C-Span 10x PHI 相衬物镜观察相变化。

[0106] 实施例 5

[0107] 凝胶结构的形态学研究(SEM)。以不同的放大倍率在 Zeiss DSM 940 热离子电子显微镜中记录扫描电子显微镜(SEM) 图像。对在环境条件下干燥而制备的样品的凝胶形态学进行研究。在 SEM 分析前,使用溅射镀膜仪将金涂覆于凝胶样品上。

[0108] 实施例 6

[0109] 红外 (IR) 光谱术。将液体样品夹在 NaCl 板之间,使用 380FT-IR 分光光度计在 ATR 模式下进行凝胶的 IR 光谱分析。

[0110] 实施例 7

[0111] X 射线衍射研究。将小部分的凝胶样品转移至样品支架中并立即测量反射率。在具有 MPD PW 3040/60 发生器 S/N DY 2974 和单色 Cu-Co 辐射 (45kV, 40A) 的 PANalytical X' Pert PRO 上进行 XRD 测量。

[0112] 实施例 8

[0113] 通过常规方法的相选择性胶凝 (PSG)。通常将所需有机液体 (300-700 μ l) 置于 4ml 闪烁瓶中,并加入水 (700-300 μ l)。将胶凝剂 (1-1.5xMGC) 加入两相混合物中。加热 (使胶凝剂溶于有机液体) 并涡旋混合 (使两相均匀分散) 整个混合物。之后将瓶静置并冷却至室温。当将瓶倒置而未观察到重力流动时,证明有机液体为凝胶状态。

[0114] 实施例 9

[0115] 通过分装法 (aliquot method, 整分法) 的相选择性胶凝 (PSG)。通常在合适的溶剂中 (该申请中使用 THF) 制备分装的凝胶。将有机液体 (300-700 μ l) 和水 (700-300 μ l) 的两相混合物置于闪烁瓶中。将所制备的分装凝胶注入界面并静置,其可提供 1-1.5xMGC 浓度。当将瓶倒置而未观察到重力流动时,证明达到凝胶状态。

[0116] 实施例 10

[0117] 亲水性药物活性成分的包封

[0118] 90°C 下将 10mg 咖啡因与 1g 芥花籽油和 0.015g 甘露醇辛酸酯混合。冷却后溶液变稠或胶凝,因此芥花油将咖啡因包封。当两亲性酯为山梨醇辛酸酯时,可获得相似的结果。

[0119] 实施例 11

[0120] 亲酯性药物活性成分的包封

[0121] 75°C 下将 2g 姜黄素与 20g 甘油三酯和 0.5g 甘露醇辛酸酯混合。冷却后溶液变稠或胶凝,因此甘油三酯将姜黄素包封。当两亲性酯为山梨醇辛酸酯时,可获得相似的结果。

[0122] 实施例 12

[0123] 胶凝原油以方便运输

[0124] 在环境温度下将 1kg 原油与 0.03kg 甘露醇辛酸酯混合。当加入甘露醇辛酸酯时液体原油形成凝胶。用卡车运输胶凝的原油。通过胶凝原油而防止溢油。当开链糖为山梨醇时,可获得相似的结果。

[0125] 实施例 13

[0126] 微乳的形成

[0127] 将 10mg 甘露醇辛酸酯与 1mL 芥花油和 3mL 水的混合物混合 (pH = 7-8)。对混合物进行超声处理和涡旋混合足够时间来产生半透明的微乳。当开链糖为山梨醇时,可获得相似的结果。

柴油中 5 wt% M8 凝胶的动态流变学。频率扫描

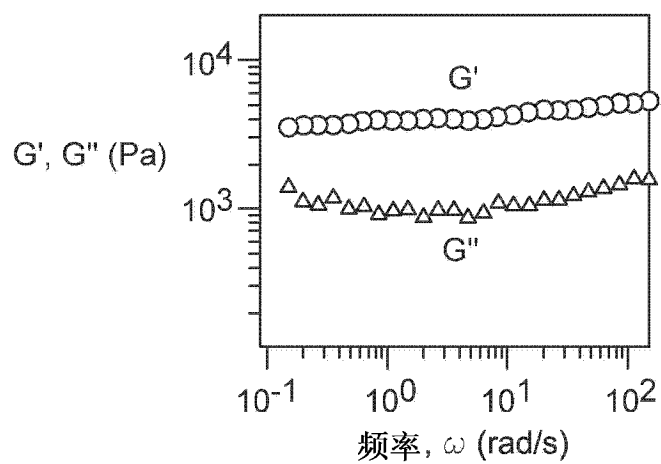


图 2a

柴油中 5 wt% M8 凝胶的动态流变学。应力扫描。

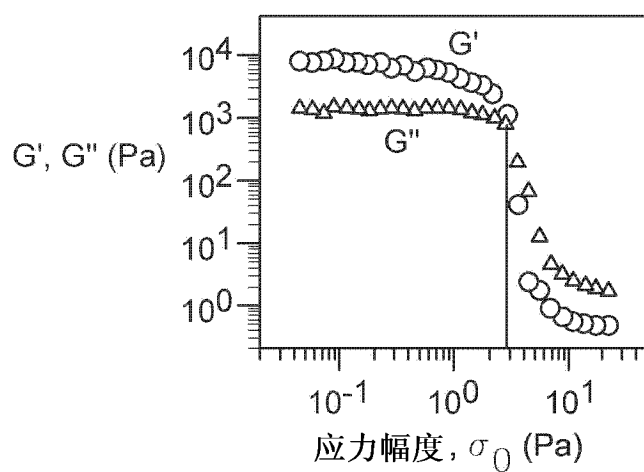


图 2b

在芥花油中开链糖
两亲分子自组装聚集体的
显微照片。
M8- 光学

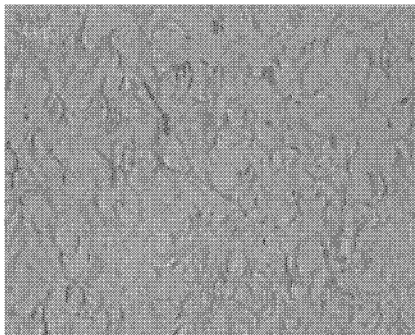


图 3a

在芥花油中开链糖
两亲分子自组装聚集体的
显微照片。
M8-SEM

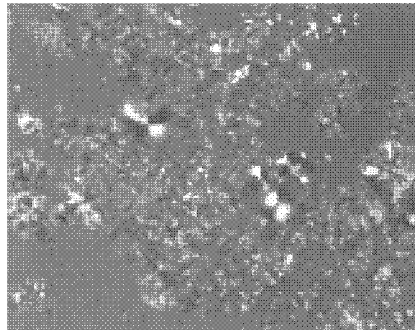
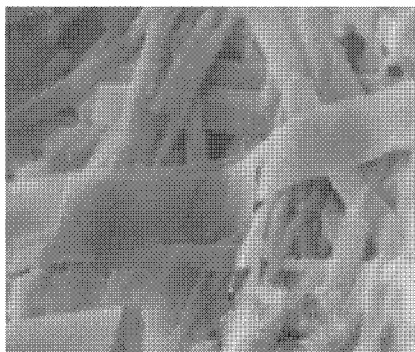


图 3b

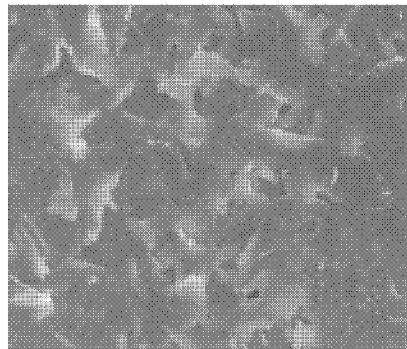
在芥花油中开链糖
两亲分子自组装聚集体的
显微照片。
S8- 光学



12.6 μm

图 3c

在芥花油中开链糖
两亲分子自组装聚集体的
显微照片。
S8-SEM



20 μm

图 3d

具有可能的堆叠（线性双层）的 M8 的优化结构。

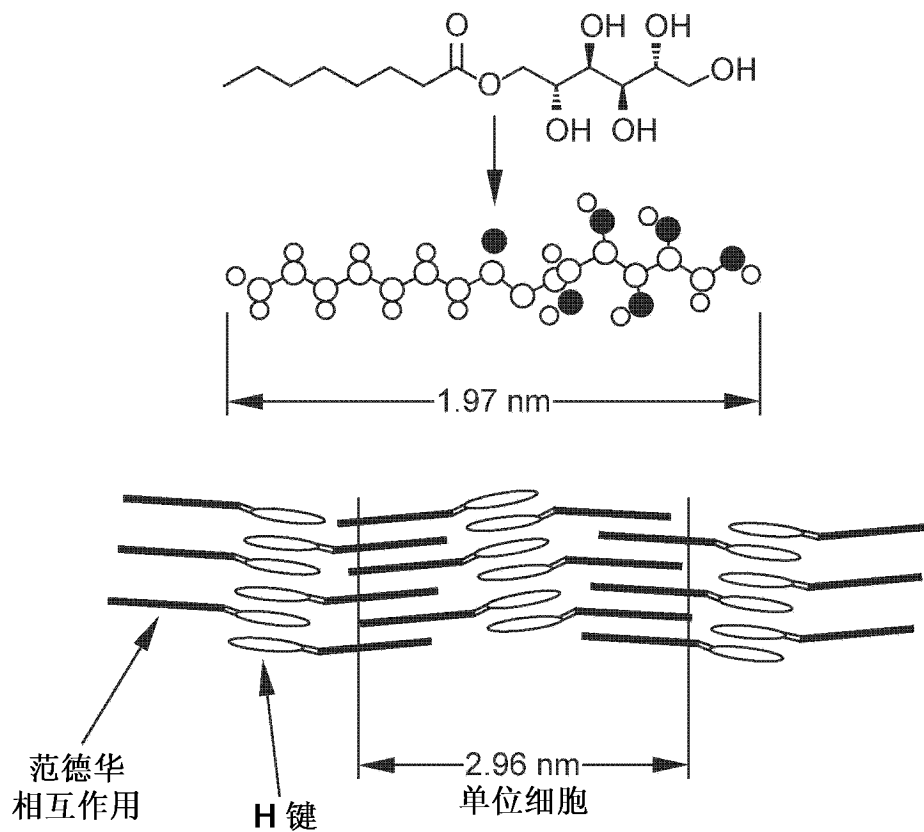


图 4

(顶部) 通过共溶剂法从油 - 水混合物中进行油的相选择性胶凝的示意图 (避免使用热)。(底部) 使用共溶剂法对柴油进行本体相选择性胶凝。(a) 柴油 - 水混合物 (20:40 ml), (b) 将 8ml THF- 甘露醇饱和溶液注入混合物界面 1 小时后观察到柴油的部分胶凝, (c) 放置过夜后获得的柴油凝胶, 其强度足以承受非胶凝水层的重量, (d) 通过减压蒸馏从柴油凝胶中回收 80% 的柴油。

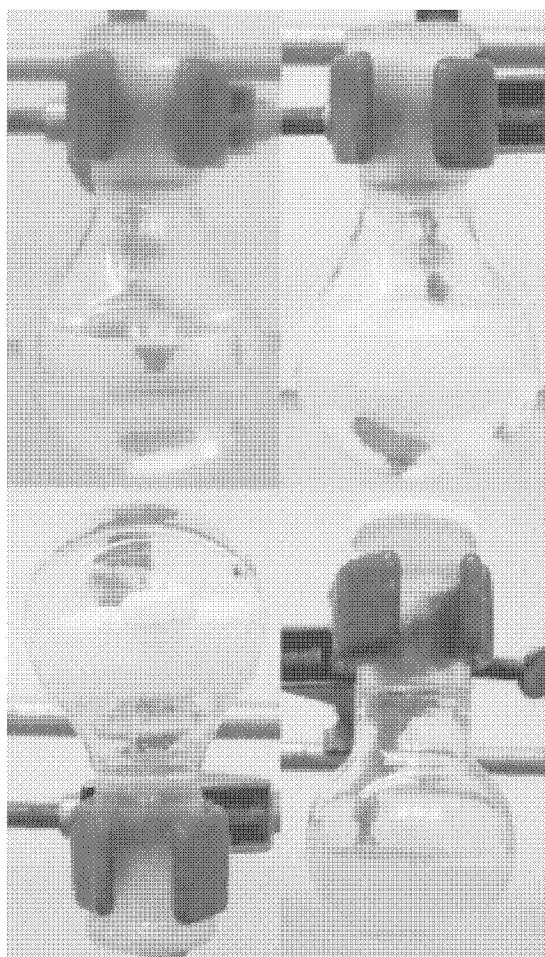
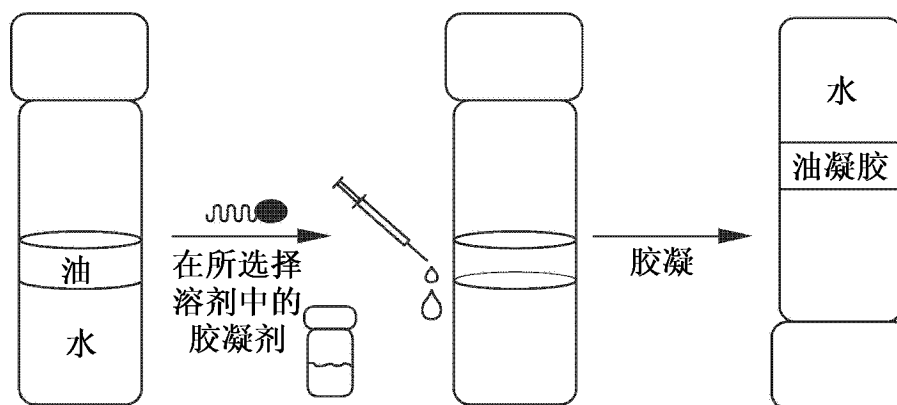


图 5