[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07D317/34
A61K 47/26 C09K 3/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97180039.1

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1101389C

[22] 申请日 1997.11.21 [21] 申请号 97180039.1

[30] 优先权

[32] 1996.11.28 [33] JP [31] 334559/1996

[32] 1997.10. 1 [33] JP [31] 286169/1997

[86] 国际申请 PCT/JP97/04280 1997.11.21

[87] 国际公布 WO98/23604 日 1998.6.4

[85] 进入国家阶段日期 1999.5.25

[71] 专利权人 新日本理化株式会社

地址 日本京都

[72] 发明人 小林稔明 安藤健司 野本春朝

[56] 参考文献

CN－A－1089610 1994.07.20 C07D493/04

JP－A－2042082 1990.02.13 C07D319/04

JP－A－3281684 1991.12.12 C07D317/30

JP－A－4337737 1992.11.25 G03G9/08

JP－A－60016909 1985.01.28 A61K7/00

审查员 姚 云

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

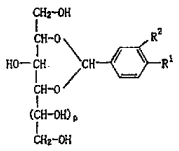
代理人 丁业平 王达佐

权利要求书 4 页 说明书 32 页

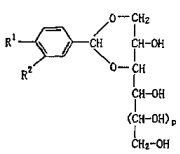
[54] 发明名称 糖化合物、胶凝剂、胶凝剂组合物、制备它们的方法和凝胶组合物

[57] 摘要

本发明涉及至少含有式(1)糖化合物和式(2)糖化合物其中之一的胶凝剂，其中，R^1和R^2相同或不同，各自代表有 1－3 个碳原子的烷基、有 1－3 个碳原子的烷氧基或卤原子，p 为 0 或 1。本发明的胶凝剂作为水介质中的胶凝剂是非常有用的。



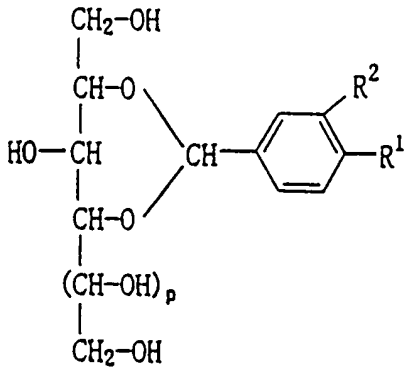
(1)



(2)

ISSN1008－4274

1. 式(1)代表的糖化合物，

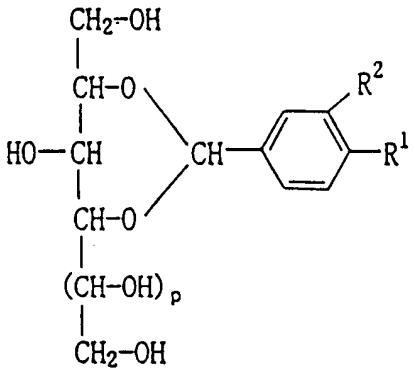


（1）

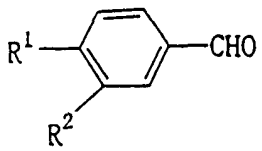
其中，R^1和R^2相同或不同，各自代表有1-3个碳原子的烷基或卤原子，p为0或1。

2. 根据权利要求1的糖化合物，其中各R^1和R^2均代表甲基。

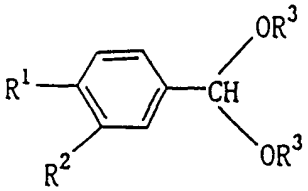
3. 式(1)所示糖化合物的制备方法，该方法包括以下步骤：将糖醇(A)和苯甲醛衍生物(B)在水或有机溶剂中脱水缩合，其中脱水缩合反应在酸性催化剂存在下在不高于 80℃的反应温度下进行，其中糖醇(A)选自山梨糖醇和木糖醇中的至少一种，而所述苯甲醛衍生物(B)是选自式(3)表示的 3,4-二取代的苯甲醛和式(4)表示的 3,4-二取代的苯甲醛的二烷基醚中的至少一种，糖醇(A)与苯甲醛衍生物(B)的摩尔比(A/B)是2/1 至 1/2，



（1）



(3)

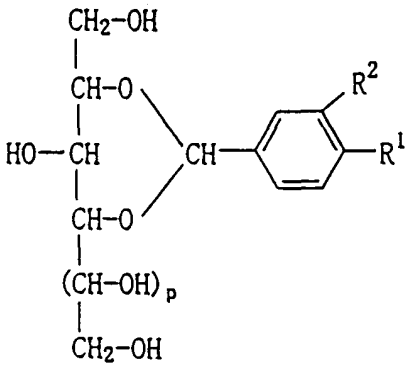


(4)

其中，R^1 和 R^2 相同或不同，各自代表有 1-3 个碳原子的烷基或卤原子，R^3 代表有 1-4 个碳原子的烷基，p 为 0 或 1。

4. 含有至少一种如权利要求 1 定义的糖化合物的有机胶凝剂组合物。

5. 根据权利要求 4 的胶凝剂组合物，含有 100 重量份的选自式(1)表示的糖化合物中的至少一种糖化合物，和 1-1000 重量份的选自下列物质的至少一种分散剂：非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂和亲水性有机溶剂；



(1)

其中，R^1 和 R^2 相同或不同，各自代表有 1-3 个碳原子的烷基或卤原子，p 为 0 或 1。

6. 根据权利要求 5 的胶凝剂组合物，其中该胶凝剂组合物每含有 100 重量份的糖化合物就含有 10-500 重量份的分散剂。

7. 根据权利要求 5 的胶凝剂组合物，其中所述糖化合物是干凝胶粉末形式的。

8. 根据权利要求 5 的胶凝剂组合物，其中分散剂是非离子表面活性剂。

9. 根据权利要求 5 的胶凝剂组合物，其中式(1)中的 R^1 和 R^2 均是甲基。

10. 根据权利要求 5 的胶凝剂组合物，其中所述非离子表面活性剂是聚亚氧烷基烷基醚、聚亚氧烷基芳基醚、烷基多糖苷、多元醇酯、脂肪酸酰胺或氧化胺。

11. 根据权利要求 5 的胶凝剂组合物，其中所述阴离子表面活性剂是烷基苯磺酸盐或脂肪酸的金属盐。

12. 根据权利要求 5 的胶凝剂组合物，其中所述阳离子表面活性剂是季铵盐。

13. 根据权利要求 5 的胶凝剂组合物，其中所述两性离子表面活性剂是基于甜菜碱的表面活性剂。

14. 根据权利要求 5 的胶凝剂组合物，其中所述的亲水性有机溶剂是多元醇或聚亚烷基二醇。

15. 一种凝胶，其中含有选自水、含无机盐或聚乙烯醇的水溶液和含乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的水乳液的水介质和如权利要求 4 定义的有机胶凝剂组合物。

16. 根据权利要求 15 的凝胶，其中水介质是含有乙烯/乙酸乙烯酯

共聚物的水乳液。

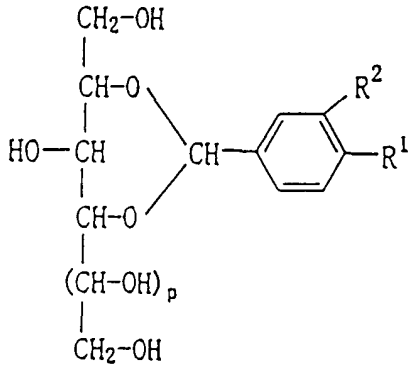
17. 根据权利要求 15 的凝胶，包含选自水、含无机盐或聚乙烯醇的水溶液和含乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的水乳液的水介质和权利要求 5 所述的胶凝剂组合物。

18. 制备凝胶的方法，包括通过加热使权利要求 4 的有机胶凝剂组合物溶解于水、含无机盐或聚乙烯醇的水溶液或含乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的水乳液以得到一种溶液，然后将所述溶液冷却的步骤。

19. 根据权利要求 15 的凝胶，其中还含有经皮给药的药物。

20. 根据权利要求 15 的凝胶，其中还含有化妆品组合物的活性成分。

21. 胶凝剂组合物的制备方法，该方法包括以下步骤：用选自式(1)所示糖化合物中的至少一种糖化合物、分散剂和选自水、含无机盐或聚乙烯醇的水溶液和含乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的水乳液的水介质制备凝胶，然后从凝胶中将所述介质除去，



（1）

其中，R^1 和 R^2 相同或不同，各自代表有 1-3 个碳原子的烷基或卤原子，p 为 0 或 1。

22. 根据权利要求 21 的方法，其中将凝胶冷冻，并将压力减到被冷冻介质的蒸汽压以下而从冷冻的凝胶中除去介质。

糖化合物，胶凝剂，胶凝剂组合物，制备它们的方法和凝胶组合物

发明领域

本发明涉及新的有用的糖化合物、这种糖化合物的制备方法、含有所述糖化合物的有机胶凝剂、用所述有机胶凝剂制成的加热可逆的凝胶、该凝胶的制备方法及其用途。

本发明还涉及新的有用的胶凝剂组合物，这种组合物可用于水介质，本发明也涉及这种胶凝剂组合物的制备方法，以及用这种胶凝剂组合物制备的凝胶组合物。

从工业意义的角度说，本文所用术语“凝胶”或者指一种物质状态，其中所说的物质是不可流动的，而且，尽管它含有大量介质，但其屈服值至少为 $60g/cm^2$，或者指处于这种状态的物质。另外，本文所用术语“胶凝剂组合物”指当被溶解于或分散于介质时能够使介质胶凝的组合物。本文所用术语“凝胶组合物”指含有至少一种胶凝剂组合物和一种作为组成成分的介质的凝胶。

发明背景

即使少量使用二亚苄基山梨糖醇衍生物或二亚苄基木糖醇衍生物也可以使许多有机溶剂或聚合物发生胶凝(Kobayashi 等人，《日本流变学会杂志(Journal of Japan Rheology Society)》，第 17 卷，第 104 页(1989)和 Kobayashi 等人，《日本流变学会杂志(Journal of Japan Rheology Society)》，第 17 卷，第 112 页(1989)。这些衍生物被用在许多种应用中，主要作为固体标记剂、固体粘合剂、废油胶凝剂、用于聚烯烃的溶胶-凝胶转变型清核剂等。但是，上述衍生物仅稍微溶解于水，因此不能独自作为水的胶凝剂。

用来形成加热可逆的含水凝胶的多种高分子量胶凝剂是已知的，而且包括非电解聚合物如天然高分子量淀粉或纤维素衍生物，电解聚合物如藻酸、琼脂和角叉菜胶，以及含蛋白质聚合物如明胶、胶原和酪蛋白。在纸尿布制造中，合成的聚合物如聚乙烯醇和聚丙烯酸钠的共聚物、半合成聚合物如淀粉-丙烯酸移植聚合物等被广泛用作吸水聚合物。但是，天然材料有分解的缺点。电解聚合物的凝胶形成能力受到盐的严重影响，而且在有盐存在时它明显受到损害。由于这些聚合物在水中的溶解速率很低而且得到的是高粘性的溶胶系统，所以就出现了操作效率问题。

丝胶蛋白是一种昂贵的特殊类型的氨基酸物质，它具有使水胶凝的能力，但其胶凝能力明显受到系统中酸性的影响。而且，丝胶蛋白在保存方面也存在问题。由于这些原因，丝胶蛋白还没得到实际应用。

在用常规低分子量胶凝剂(一般为二亚苄基山梨糖醇衍生物)来胶凝水介质时，基本上要结合使用有机溶剂。

综上所述，人们最迫切需要的是没有所说缺点，即贮存时不会分解的中性低分子量有机胶凝剂，而且它们不会给环境带来负面影响，并在由溶解时形成的溶胶成胶的过程中表现出高效率，并且不受无机盐存在的影响。

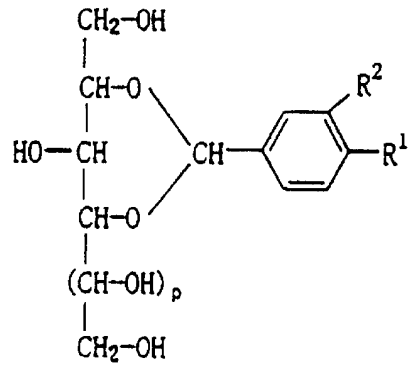
发明公开

本发明目的之一是提供新的有用的低分子量有机胶凝剂，它可被用于胶凝水介质。

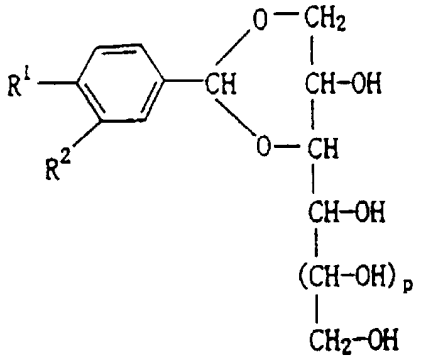
本发明另一目的是提供即使在不能使用热源的环境中也能很容易地胶凝水介质的胶凝剂组合物。

根据上述观点，发明者对多种低分子量有机化合物的水介质胶凝性进行了广泛的研究，发现具有文献中没有公开过的特殊结构的糖化合物有专门使水介质胶凝的显著能力，而且发现，含有这种糖化合物的有机胶凝剂是中性低分子量有机胶凝剂，它不仅具有不易受系统中存在的无机盐影响的胶凝能力，而且贮存时也不会分解。它不可能对环境产生负面影响，并且能够在溶胶阶段不需提高粘性的情况下达到高效率成胶的目的。本发明就是基于这些新发现完成的。

本发明糖化合物的特征由式(1)或式(2)表示：



(1)



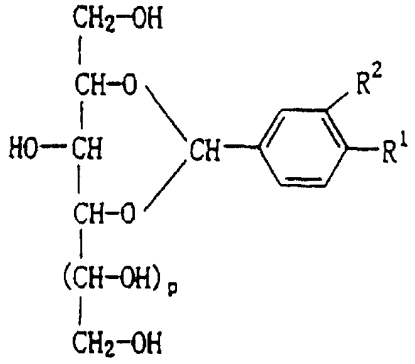
(2)

其中，R^1 和 R^2 相同或不同，各自代表有 1-3 个碳原子的烷基、有 1-3 个碳原子的烷氧基或卤原子，p 为 0 或 1。

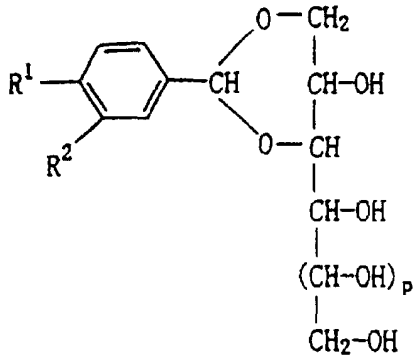
发明者对多种低分子量有机化合物的水介质胶凝性进行了广泛的研究，发现在含有特殊结构的糖化合物和分散剂的特殊配方的组合物溶解在水介质中时(同时加热，然后冷却)，可以形成凝胶，而且在接近室

温不进行加热的情况下也可以很容易地形成凝胶。基于这个新发现本发明得以完成。

本发明胶凝剂组合物含有 100 重量份选自式(1)表示的糖化合物和式(2)表示的糖化合物中的至少一种糖化合物，和 1-1000 重量份选自下列物质的至少一种分散剂：非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂和亲水性有机溶剂，



(1)



(2)

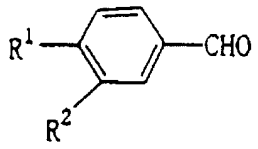
其中，R^1 和 R^2 相同或不同，各自代表有 1-3 个碳原子的烷基、有 1-3 个碳原子的烷氧基或卤原子，p 为 0 或 1。

式(1)或式(2)糖化合物的实例有：单(3-氯-4-甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，单(3,4-二甲氧基亚苄基)-D-山梨糖醇，单(3-乙基-4-甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，单(3-甲基-4-乙基亚苄基)-D-山梨糖醇，单(3-丙基-4-甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，单(3,4-二乙基亚苄基)-D-山梨糖醇，单(3,4-二氯亚苄基)-D-山梨糖醇，单(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，单(3,4-二丙基

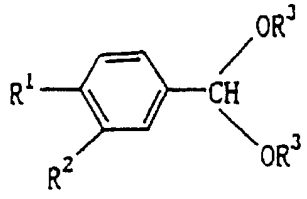
亚苄基)-D-山梨糖醇，单(3,4-二乙氧基亚苄基)-D-山梨糖醇，单(3,4-二异丙氧基亚苄基)-D-山梨糖醇等山梨糖醇衍生物；以及单(3-乙基-4-甲基亚苄基)-木糖醇，单(3-甲基-4-乙基亚苄基)-木糖醇，单(3-丙基-4-甲基亚苄基)-木糖醇，单(3,4-二乙基亚苄基)-木糖醇，单(3,4-二氯亚苄基)-木糖醇，单(3,4-二甲基亚苄基)-木糖醇，单(3,4-二丙基亚苄基)-木糖醇，单(3-氯-4-甲基亚苄基)-木糖醇，单(3,4-二甲氧基亚苄基)-D-木糖醇等木糖醇衍生物。

本发明糖化合物可用以下方法制备。

制备所要的糖化合物的方法包括以下步骤：将糖醇(A)和苯甲醛衍生物(B)在水或有机溶剂中脱水缩合，其中糖醇(A)至少是山梨糖醇或木糖醇之一，而苯甲醛衍生物(B)是选自式(3)表示的 3,4-二取代的苯甲醛和式(4)表示的 3,4-二取代的苯甲醛的二烷基醚中的至少一种，糖醇(A)与苯甲醛衍生物(B)的摩尔比(A/B)是 2/1 至 1/2，从而以高反应性和高选择性生成所要的糖化合物。



(3)



(4)

其中，R^1 和 R^2 相同或不同，各自代表有 1-3 个碳原子的烷基、有 1-3 个碳原子的烷氧基或卤原子，R^3 代表有 1-4 个碳原子的烷基。

糖醇(A)优选以浓度为 5-95wt%的水溶液形式使用，更优选以浓度

为 50-80wt%的水溶液形式使用。

苯甲醛衍生物(B)的实例有：3-氯-4-甲基苯甲醛，3,4-二甲氧基苯甲醛，3-乙基-4-甲基苯甲醛，3-甲基-4-乙基苯甲醛，3-丙基-4-甲基苯甲醛，3,4-二乙基苯甲醛，3,4-二氯苯甲醛，3,4-二甲基苯甲醛，3,4-二丙基苯甲醛，3,4-二乙氧基苯甲醛，3,4-二异丙氧基苯甲醛，其二甲醚，其乙醚，其二丙醚及其二丁醚。其中优选 3,4-二甲基苯甲醛和 3,4-二氯苯甲醛。

所用反应物质的摩尔比(A/B)为 2/1 至 1/2。反应物质的浓度优选为 5-90wt%，更优选 15-80wt%。

用于反应的分散介质可以是水或有机溶剂如环己烷、甲基环己烷、二甲苯、甲苯等。从产量、经济等角度讲用水比较适宜。在用水作分散介质的反应体系中可用山梨糖醇或木糖醇粉末作反应物。

反应优选在酸性催化剂存在下进行。所用的酸性催化剂可以是任何一种强酸催化剂。优选的强酸催化剂有：硫酸，盐酸，邻-、间-或对-甲苯磺酸，烷基(2-18 个碳原子)苯磺酸，磷酸和阳离子交换树脂。

对催化剂的用量没有特别限制，但其量优选在反应物(成分(A)＋(B))总重量的 0.05-20wt%范围内，更优选在 1-10wt%的范围内。

反应温度优选 80℃或更低，更优选 15-40℃。

需要用对用作原料的苯甲醛衍生物惰性的气体如氮气和二氧化碳气体来代替反应体系中的空气。

对反应时间没有特殊限制，但反应时间通常为 1-50 小时，优选为 3-10 小时。

反应结束后，在搅拌的同时用碱中和反应混合物。对中和过的混合物过滤、洗涤和干燥。可用的碱有，例如，氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠和硅酸钠。这些碱可以粉末、颗粒和溶液中任何一种形式使用。如果使用溶液形式的碱，则对其浓度没有特殊限制，但优选 5-10wt%。洗涤用的溶剂可以是水、水与有 1-3 个碳原子的低级醇形成的溶剂混合物或己烷、环己烷、甲苯、二甲苯等有机溶剂中的任何一种。如果需要，还可以进行重结晶。

如上制备的式(1)或式(2)糖化合物可用作胶凝水介质的非常有用的胶凝剂。本发明的有机胶凝剂的特征是含有至少一种所说的糖化合物。

本发明的糖化合物包括：作为 6 员二噁烷型缩醛环的位置异构体的 1,3-O-异构体(对应于式(2)化合物)和 2,4-O-异构体(对应于式(1)化合物)。这些位置异构体中的任何一种及其混合物可有效用作胶凝水介质的胶凝剂。其中，从胶凝水介质的能力来看 2,4-O-(3,4-二取代的亚苄基)-D-山梨糖醇和 2,4-O-(3,4-二取代的亚苄基)-D-木糖醇是优选的 2,4-O-异构体，更优选 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇和 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-木糖醇。

可通过以下步骤制备本发明凝胶：将本发明有机胶凝剂加到具体的水介质中，加热混合物使胶凝剂在介质中溶解，然后将所得溶液冷却。

对胶凝剂的用量没有特殊限制。根据所用凝胶的合适用量一般为水介质的 0.02-10wt%，优选 0.4-5wt%。一般，随着胶凝剂用量的增加凝胶的硬度将有所增加。如果胶凝剂的含量等于或少于 1.8wt%，很容易形成透明的胶凝。

对加热温度没有特殊限制，但是，在正常压力下，最好是 100℃或更低，优选 50-100℃。在升压(具体来说，高达 50kg/cm^{2}G)情况下，最好是 200℃或更低，优选 100-150℃。

在形成凝胶过程中，可以采用适合需要的任何一种冷却方式，例如，慢慢冷却或迅速冷却。更具体地说，如果对溶胶(可流动的溶液)进行冷却，经过溶胶-凝胶转换后可得到不可流动的凝胶。冷却温度为10-50℃，优选20-40℃。

可被本发明有机胶凝剂胶凝的水介质包括，例如，水、水溶液、水乳液和水分散液。这些介质包括含有水溶性聚合物和/或无机盐的任何水溶液、水乳液和水分散液，还包括含有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的水乳液。水介质还包括，例如，水与水溶性介质如低级醇，二噁烷，THF等的混合物。水介质中水溶性聚合物、无机盐或乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的浓度优选为0.05-20wt%。

如果水介质中溶解有水溶性聚合物时，则得到的凝胶有较高的硬度。可以有效提高凝胶硬度的水溶性聚合物包括，例如，羟丙基纤维素(平均分子量为 10,000-500,000)，羟乙基纤维素(平均分子量为 10,000-500,000)，聚乙烯醇(平均分子量为400-100,000)，聚甲基乙烯基醚(平均分子量为400-100,000)和聚乙烯吡咯烷酮(平均分子量为400-100,000)。

当结合使用常用的高分子量胶凝剂如淀粉、纤维素衍生物、藻酸或琼脂时可以提高凝胶的硬度。

本发明胶凝剂的特点之一是所得凝胶的稳定性及其硬度不易受到水介质中的无机盐、碱、脲和表面活性剂的负面影响。更具体地说，象用水一样，如果使用下列任何一种介质都可以很容易地形成基本上对凝胶硬度毫无影响的凝胶：含氮、磷、钾的盐(如硝酸钙，硝酸钠，磷酸钙，磷酸铵和磷酸钾)、脲或其盐等溶解于或分散于其中的水介质；1wt%的氯化钠水溶液如海水；或表面活性剂的水溶液，如烷基硫酸酯、烷基醚硫酸酯、聚氧乙烯烷基醚、季铵盐、两性表面活性剂等的水溶液。由此可见，本发明胶凝剂可被用作持水卫生餐巾纸(water-retaining sanitary

napkin)的材料，它与民用工程领域中的吸水聚合物和持水剂(water-holding)一样有效。

在本发明胶凝剂存在下，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的水乳液、聚乙烯醇的水溶液或聚乙烯吡咯烷酮的水溶液可以很容易地形成凝胶。可以将凝胶制成胶棒，也可以填充到容器中制成相应形状的胶体。该凝胶还被用作固体粘结剂或固体粘合剂。

用于医药目的凝胶如泥敷剂可以通过胶凝含经皮肤的药物如消炎止痛药的介质来制备。有用的消炎止痛药有，例如，水杨酸甲酯、水杨酸甘油酯以及水杨酸烷基酯、水杨酸羟基烷基酯、甲醇或樟脑等。这些消炎止痛药在水介质中的含量为 0.5-30wt%，优选 3-15wt%。

用于化妆品目的的凝胶可以通过凝胶含有表面活性剂、湿润剂、紫外线吸收剂等用于化妆品组合物的活性成分的水介质来制备。化妆品凝胶可用作头发定形剂、化妆清洗剂、脸部清洁组合物、脸部化妆辅剂、指甲膏、指甲膏清洗剂、唇膏、除臭剂(包括棍形产品)等。

本发明胶凝剂可在其它领域广泛应用，例如，人造雪、低温防腐剂(保持低温的材料)、培养基、固体调味剂、固体农业杀虫剂、固体肥料、将沙漠变成绿地的持水凝胶、芳香剂、除臭剂、人造凝胶饲料、凝结剂、凝胶阻燃剂、电池电解质凝胶、凝胶标记剂、墨水、包衣组合物等。

本发明新的糖化合物是非常有用的水介质胶凝剂。

本发明胶凝剂组合物含有 100 重量份所说糖化合物和 1-1000 重量份分散剂。

分散剂可以加速作为胶凝成分的糖化合物在水介质中的分散，促进凝胶形成，提高成胶速度和提高凝胶强度。

用于本发明的分散剂有，例如，非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂和亲水性有机溶剂。这些分散剂既可以单独使用也可以结合用于本发明。

用作分散剂的非离子表面活性剂有：聚亚氧烷基烷基醚、聚亚氧烷基烯基醚、聚亚氧烷基芳基醚、聚亚氧烷基多元醇醚、聚亚氧烷基脂肪酸酯、脂肪酸酰胺、多元醇酯、烷基多糖苷、氧化胺等。

在用于本发明的非离子表面活性剂中，聚亚氧烷基烷基醚、聚亚氧烷基烯基醚和聚亚氧烷基芳基醚是通过加成反应即醇与烯化氧反应制备而成的式(5)化合物，

$$R^4\text{-}O\text{-}(AO)_n\text{-}H \qquad (5)$$

其中，R^4是有 6-20 个碳原子的直链或支链烷基、有 6-20 个碳原子的链烯基、或芳基，A 是有 2-4 个碳原子的亚烷基，及 n 是添加的氧化烯基的平均摩尔数，为 0.1-40。

具有直链烷基的聚亚氧烷基烷基醚的具体实例有：聚氧乙烯己醚、聚氧丙烯己醚、聚氧丁烯己醚、聚氧乙烯庚醚、聚氧丙烯庚醚、聚氧丁烯庚醚、聚氧乙烯辛醚、聚氧丙烯辛醚、聚氧丁烯辛醚、聚氧乙烯壬醚、聚氧丙烯壬醚、聚氧丁烯壬醚、聚氧乙烯癸醚、聚氧丙烯癸醚、聚氧丁烯癸醚、聚氧乙烯十一醚、聚氧丙烯十一醚、聚氧丁烯十一醚、聚氧乙烯十二醚、聚氧丙烯十二醚、聚氧丁烯十二醚、聚氧乙烯十三醚、聚氧丙烯十三醚、聚氧丁烯十三醚、聚氧乙烯十四醚、聚氧丙烯十四醚、聚氧丁烯十四醚、聚氧乙烯十五醚、聚氧丙烯十五醚、聚氧丁烯十五醚、聚氧乙烯十六醚、聚氧丙烯十六醚、聚氧丁烯十六醚、聚氧乙烯十七醚、聚氧丙烯十七醚、聚氧丁烯十七醚、聚氧乙烯十八醚、聚氧丙烯十八醚和聚氧丁烯十八醚。

具有支链烷基的聚亚氧烷基烷基醚的具体实例有：聚氧乙烯-(2-乙基己基)醚、聚氧丙烯-(2-乙基己基)醚、聚氧丁烯-(2-乙基己基)醚、聚氧乙烯异辛基醚、聚氧丙烯异辛基醚、聚氧丁烯异辛基醚、聚氧乙烯异庚基醚、聚氧丙烯异庚基醚、聚氧丁烯异庚基醚、聚氧乙烯异壬基醚、聚氧丙烯异壬基醚、聚氧丁烯异壬基醚、聚氧乙烯异癸基醚、聚氧丙烯异癸基醚、聚氧丁烯异癸基醚、聚氧乙烯异十一烷基醚、聚氧丙烯异十一烷基醚、聚氧丁烯异十一烷基醚、聚氧乙烯异十二烷基醚、聚氧丙烯异十二烷基醚、聚氧丁烯异十二烷基醚、聚氧乙烯异十三烷基醚、聚氧丙烯异十三烷基醚、聚氧丁烯异十三烷基醚、聚氧乙烯异十四烷基醚、聚氧丙烯异十四烷基醚、聚氧丁烯异十四烷基醚、聚氧乙烯异十五烷基醚、聚氧丙烯异十五烷基醚、聚氧丁烯异十五烷基醚、聚氧乙烯异十六烷基醚、聚氧丙烯异十六烷基醚、聚氧丁烯异十六烷基醚、聚氧乙烯异十七烷基醚、聚氧丙烯异十七烷基醚、聚氧丁烯异十七烷基醚、聚氧乙烯异十八烷基醚、聚氧丙烯异十八烷基醚、聚氧丁烯异十八烷基醚、聚氧乙烯-(2-己基癸基)醚、聚氧丙烯-(2-己基癸基)醚、聚氧丁烯-(2-己基癸基)醚、聚氧乙烯-(2-辛基十二烷基)醚、聚氧丙烯-(2-辛基十二烷基)醚和聚氧丁烯-(2-辛基十二烷基)醚。

聚亚氧烷基烯基醚的具体实例有：聚氧乙烯油醚、聚氧丙烯油醚和聚氧丁烯油醚。

聚亚氧烷基芳基醚的具体实例有：聚氧乙烯对辛基苯基醚、聚氧丙烯对辛基苯基醚、聚氧丁烯对辛基苯基醚、聚氧乙烯对壬基苯基醚、聚氧丙烯对壬基苯基醚、聚氧丁烯对壬基苯基醚、聚氧乙烯对十二烷基苯基醚、聚氧丙烯对十二烷基苯基醚和聚氧丁烯对十二烷基苯基醚。

参与加成反应的烯化氧的摩尔数通常以平均值表示。此平均摩尔数是0.1-40摩尔，优选2-20摩尔。

在所说聚亚氧烷基烷基醚和聚亚氧烷基烯基醚中优选其 HLB 约为 5-20 的那些化合物。这种聚亚氧烷基烷基醚和聚亚氧烷基烯基醚中优选的是由 10-20 个碳原子的饱和或不饱和醇与平均摩尔数为 2-20 的烯化氧之加成反应的产物。

用作分散剂的聚亚氧烷基多元醇醚的实例是那些通过烯化氧如环氧乙烷、1,2-环氧丙烷或环氧丁烷与下列物质：糖类如葡萄糖、果糖或蔗糖，糖醇如山梨糖醇、木糖醇或麦芽糖醇(maltitol)，二醇如乙二醇或丙二醇，多元醇如甘油、季戊四醇或三甲基醇丙烷进行加成反应制备的化合物。其中，优选由平均摩尔数为约 1-50 的烯化氧参与的加成反应制备的化合物。

用作分散剂的聚亚氧烷基脂肪酸酯的实例包括由有 8-20 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸与平均摩尔数为 0.1-40 的有 2-4 个碳原子的烯化氧之间的加成反应制备的化合物。其中优选的化合物是由有 8-18 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸与平均摩尔数为 2-20 的烯化氧如聚氧乙烯油酯之间的加成反应制备的化合物。

可用作分散剂的脂肪酸酰胺包括，例如，有 8-20 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸的链烷醇酰胺(烷醇有 1-6 个碳原子)。优选的是有 12-18 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸的低级链烷醇酰胺(烷醇有 2-4 个碳原子)。

其它可用作分散剂的物质是通过所说脂肪酸酰胺与平均摩尔数为 1-40 的烯化氧之间的加成反应制成的衍生物。

用作分散剂的多元醇酯的实例是有 2-18 个碳原子的脂肪酸与下列物质：糖类如葡萄糖、果糖或蔗糖，糖醇如山梨糖醇、木糖醇或麦芽糖醇，二醇如乙二醇或丙二醇，多元醇如甘油、季戊四醇或三甲基醇丙烷形成的酯。优选有 12-18 个碳原子的脂肪酸的多元醇酯。

其它可用作分散剂的物质是通过所说多元醇与平均摩尔数为 1-40 的烯化氧之间的加成反应制成的多元醇的脂肪酸酯。

可用作分散剂的烷基多糖苷可用式(6)表示，

$$(G)_m\text{-}O\text{-}R^5 \qquad (6)$$

其中 G 是戊糖或己糖，m 是该糖的平均聚合度，为 1-10，R^5 是有 6-20 个碳原子的烷基和烯基。

烷基多糖苷的实例有：癸基葡聚糖苷、十二烷基葡聚糖苷、十四烷基葡聚糖苷、癸基聚半乳糖苷、十二烷基聚半乳糖苷、十四烷基聚半乳糖苷、癸基聚果糖苷、十二烷基聚果糖苷和十四烷基聚果糖苷。

烷基多糖苷的平均聚合度是 1-10 摩尔，优选 1-3.0 摩尔。优选的烷基多糖苷的 HLB 为约 10-15。

其它可用作分散剂的物质是通过所说的烷基多糖苷与平均摩尔数为 1-40 的烯化氧之间的加成反应制备的衍生物。

用作分散剂的氧化胺可用式(7)表示，

$$R^6\text{-}N(R^7)(R^8)\text{-}O \qquad (7)$$

其中 R^6 是有 6-18 个碳原子的烷基和烯基，R^7 和 R^8 分别是甲基或乙基。

从分散性能的角度讲，在氧化胺中，优选具有 10-12 个碳原子的氧化胺。

用作分散剂的阴离子表面活性剂的实例有：烷基或烯基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基苯基醚硫酸盐、烷基苯磺酸盐、磺基琥珀酸酯盐、脂肪酸的金属盐和烷基或烯基醚羧酸盐。

从分散性能的角度讲，其中优选具有约 12-20 个碳原子的烷基或烯基硫酸盐、有约 12-20 个碳原子的烷基醚硫酸盐、及含有具有约 12-20 个碳原子的烷基或烯基的脂肪酸的钠盐。

用作分散剂的阳离子表面活性剂的实例有：季铵盐，特别是四烷基铵盐，及通过烯化氧的加成反应制备的铵盐。

从分散性能的角度讲，其中优选有一个具有 12-18 个碳原子烷基的三甲基烷基氯化铵，有两个具有 12-18 个碳原子烷基的二甲基二烷基氯化铵，及具有 12-18 个碳原子烷基的 N,N-双(聚氧乙烯)烷基甲基氯化铵。

用作分散剂的两性离子表面活性剂的实例有，例如，基于氨基酸或基于甜菜碱的表面活性剂。其中优选有约 8-20 个碳原子的烷基二甲基氨基乙酸甜菜碱。

用作分散剂的亲水性有机溶剂是与水以所需比例混合时均匀的溶剂。具体实例有聚亚烷基二醇和多元醇。

用作分散剂的聚亚烷基二醇包括，例如，聚乙二醇、聚丙二醇等。优选的聚亚烷基二醇是通过由约 0.1-150 摩尔，优选约 1-100 摩尔的烯化氧的加成反应制成的化合物。

用作分散剂的多元醇有，例如，糖类如葡萄糖、果糖和蔗糖，糖醇如山梨糖醇、木糖醇和麦芽糖醇，二醇如乙二醇和丙二醇，甘油，季戊四醇及三甲基醇丙烷。

用于本发明的分散剂可以是各种形式的，如晶体、粉末、膏浆和溶液，也可以是使分散剂可以很容易地与胶凝剂组合物中的介质(尤其是水介质)混合或使之分散于其中的任何形式。所述分散剂一般应能很容易地溶解于水介质中。因此，分散剂优选是精细晶体、粉末、膏浆或溶液形式，更优选溶液形式的分散剂。

用于本发明的分散剂的用量取决于相对于至少一种糖化合物的重量比，所述糖化合物选自式(1)和式(2)糖化合物，使得相对于 100 重量份重量的这种糖化合物分散剂的用量为 1-1000 重量份重量，优选为 10-500 重量份。如果超量使用分散剂，则非加热系统中的胶凝能力将会降低。另一方面，减少分散剂的用量将会降低糖化合物的分散能力，这样就很难形成均匀的凝胶。

为了将精细的固体分散在液体中，分散剂的浓度一直以接近于临界胶束浓度(C.M.C.)来使用(例如，约 500ppm 或更低)(《表面活性剂(Surfactant)》，Kodan Sha Scientific 编辑，1979 年出版，第 69-82 页)。但是，在本发明中用于分散糖化合物的分散剂是以比 C.M.C.高一个数量级的浓度来使用，即，以约 5000ppm 至约 15wt%的高浓度使用，而且分散剂表现出很好的分散能力。

如果仅用糖化合物作胶凝剂而不用分散剂来胶凝水介质，则在胶凝过程中需要加热或延长时间，例如，室温下至少需要 48 小时。另一方面，由于本发明胶凝剂组合物含有大量分散剂(至少 5000ppm，比常规用量大得多)，因此可以控制胶凝时间，在短时情况可使介质立即胶凝或在胶凝剂组合物与水介质混合后约 20 分钟时胶凝，若在延缓时间的情况，为 120 分钟-24 小时。

另一方面，在室温得到本发明凝胶组合物比不用分散剂得到的凝胶具有高得多的凝胶硬度。而且，上述特点在拓宽用于胶凝过程的胶凝剂

的浓度范围方面产生了惊人的效果。

该优点可以假定来自以下现象：当胶凝剂在介质中形成三维网时，分散剂以错综复杂的缠结方式投放在网结构上。更详细的原因有待进一步阐明。

用于本发明的分散剂之一的亲水性有机溶剂与糖化合物混合形成组合物。这样，组合物的亲水性提高了，因此使组合物可更好地分散在水介质中。

靠分散剂分散的并很容易湿润的糖化合物由于氢键的作用使其以复杂的方式与附近的水分子结合，使三维网扩大到整个体系，使得整个水介质被胶凝。

只要将糖化合物与分散剂混合就可制成本发明胶凝剂组合物。

本发明胶凝剂组合物也可通过将糖化合物和分散剂悬浮于少量介质(基本上等于糖化合物和分散剂的总量)中，然后将悬浮液在 30-80℃，优选 40-70℃老化 10-300 小时，优选 24-200 小时，并可依需要干燥所得产物来制备。

本发明胶凝剂组合物也可以通过以下方法制得：将糖化合物和分散剂加热溶解在介质如水中，形成溶胶，再将溶胶冷却到室温至 40℃温度范围，得到凝胶，在低压或正常压力下于室温至 90℃范围内的温度下从凝胶中除去介质。可通过冷冻凝胶并在低于冷冻介质蒸汽压的低压下，例如在 10^{-2}mmHg 的低压下，从冷冻产物中消除(冻干)介质，来从凝胶中除去介质。

糖化合物和分散剂悬浮或溶解于其中的介质包括，例如，水介质如水、盐的水溶液等，有 1-4 个碳原子的低级醇如甲醇、乙醇、丙醇等，

和二噁烷等。其中优选的是水介质。

制备胶凝剂组合物的优选方法是，例如，包括以下步骤的方法：加热的同时将 100 重量份的至少一种选自式(1)和式(2)所示的糖化合物与 10-500 重量份(优选 20-400 重量份)的分散剂溶解于 5000-20000 重量份的水中，然后将溶液冷却到 25℃形成凝胶，在约-78℃冷冻该凝胶，减压除去水(冻干)。

对用作制备本发明胶凝剂组合物起始原料的糖化合物的形式没有特殊限制，例如，可以是颗粒、粉末、细粉粒、干凝胶粉末等。如果仅是将糖化合物和分散剂混合制成胶凝剂组合物，则最好使用干凝胶粉末形式的糖化合物。本文所用术语“干凝胶粉末”指通过干燥或冻干凝胶而从由糖化合物和介质组成的凝胶中除去了介质而得的粉末。

也可不加热本发明胶凝剂组合物来制备凝胶组合物，即将水介质加到本发明胶凝剂组合物中便可很容易地制成凝胶组合物。

在这种情况下，虽然通常可以在室温附近容易地制备凝胶组合物，也可以采用加热、超声波照射或以搅拌器等进行物理搅拌等手段进行制备。

用来制备凝胶组合物的水介质包括水、水溶液、水乳液和水分散液。也可以使用水与至少一种非水介质的混合物。这种非水介质的实例包括甲醇、乙醇、丙醇等有 1-4 个碳原子的低级醇，二噁烷，THF，溶纤剂等。

用于凝胶组合物的水介质的用量为相对于每重量份胶凝剂组合物为 5-200 重量份，优选 5-150 重量份。如果所用水介质少于 5 重量份，则得到的凝胶中就会可能有胶凝剂的沉淀；如果所用水介质超过 200 重量份，则得到的凝胶就可能由于强度低而不稳定。

本发明胶凝剂组合物或凝胶组合物中可以含有至少一种添加剂，如抗氧化剂、稳定剂等，条件是这些添加剂不破坏形成凝胶的能力。

抗氧化剂的实例有：苯酚化合物、亚磷酸盐、硫化合物等。抗氧化剂的用量为，例如，胶凝剂组合物重量的 0.001-3%。

所用的稳定剂可分为两类：对糖化合物的稳定剂和对凝胶结构的稳定剂。

对糖化合物可用的稳定剂的例子有：碱性化合物，包括无机碱盐，如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾或乙二胺四乙酸(EDTA)的钠盐；有机酸的碱金属盐，例如，有机酸如柠檬酸、琥珀酸、乳酸、苯甲酸或脂肪酸的钾盐或钠盐；上述有机酸的碱土金属盐，例如，所说有机酸的镁盐或钙盐。稳定剂的用量为，例如，胶凝剂组合物重量的 0.001-3%。

对凝胶结构的稳定剂包括，例如，螯合剂如 EDTA。该稳定剂的用量为，例如，胶凝剂组合物重量的 0.001-3%。

本发明胶凝剂组合物或凝胶组合物中还可以含有至少一种上述添加剂之外的添加剂，如无机盐、有机盐、调味剂、防腐剂(anticeptics)、颜料、低级醇、本发明分散剂之外的表面活性剂、聚合物等。

本发明胶凝剂组合物或凝胶组合物可以与其它常用胶凝剂结合使用，常用胶凝剂包括：低分子量胶凝剂如二亚苄基山梨糖醇、羟基-脂肪酸衍生物、烷基酰胺衍生物或胆甾醇衍生物，或高分子量胶凝剂如琼脂、明胶或角叉胶。

本发明胶凝剂组合物的特点之一是不用加热即可很容易地形成凝胶。

如果用胶凝剂(即糖化合物)和作为溶剂的水制备凝胶，则从糖化合物溶解性的角度考虑，所用糖化合物的浓度至多约为 2wt%。如果糖化合物的浓度超过 1.8wt%，则就会产生含有凝胶和结晶的混合体系。然而，如果用本发明胶凝剂组合物制备凝胶，则胶凝剂可以使用很高的浓度，而且得到的凝胶形状稳定，凝胶硬度较高。

由于本发明胶凝剂组合物可以在室温下很容易地形成凝胶，因此，它可以用于替代由吸水树脂制成的产品的应用中，如一次性尿布和卫生餐巾，以及作为产品用于水凝胶席子和凉枕领域，作为水处理中的促凝剂，作为民用工程领域的持水剂和作为栽花的载体。

本发明胶凝剂组合物可以很容易地在室温下胶凝水介质，可以在缺乏热源的环境中形成凝胶，而且可以用于各种目的。

实现本发明的最佳方式

本发明将通过下列实施例进行更详细地描述。

采用下列方法确定物理性质。

凝胶硬度测量

用测量琼脂凝结强度的仪器(Kiya Seisakusho Ltd.制造)测量。

熔点测量

用测量微量样品熔点的仪器(Yanagimoto Seisaku Sho Co., Ltd.制造)测量升温速率 1℃/min。

用气相色谱(GC)测量纯度

通过转化成三甲基甲硅烷基衍生物的反应进行预处理之后，用填充硅氧烷的柱进行气相色谱以测量纯度。

实施例 1

在一个 500mL 四颈烧瓶中装入含有 143g (0.55mol) D-山梨糖醇的 70wt%水溶液、73.7g (0.55mol) 3,4-二甲基苯甲醛和 12g 50wt%硫酸。用氮气置换出反应体系中的空气。在 21℃搅拌烧瓶中的物质 6 小时。用 GC 分析所得反应混合物，发现单(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇的产率为 70%，双(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇的产率≤0.5%。放置 24 小时后用 8.6g 氢氧化钾中和反应混合物 2 小时，过滤得到滤饼。将滤饼分散在 150mL 甲苯中并再次过滤。在 100℃常压至 5mmHg 压力范围干燥 7 小时后得到 65g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，GC 测量结果纯度为 99.5%(产率 39.7%)。产品的熔点为 199-200℃。

在 300mL 烧杯中装入 99g 水和 1g 上述 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇。将混合物加热到 96℃，同时搅拌。2 分钟后得到均匀透明的溶液(溶胶)。将该溶液(20mL)倒入 300mL 样品烧杯中，在 20℃水浴中骤冷，1 分钟后得到透明凝胶。3 小时后测量凝胶的硬度为 270g/cm^2。将凝胶再次加热到 96℃，凝胶加热可逆地变回到均匀溶液。如果以上述同样方式将该溶液骤冷，将再次得到相同的凝胶。

实施例 2

在 300mL 烧杯中装入 99g 1wt%氯化钠水溶液和 1g 实施例 1 所得 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇。将烧杯中的物质加热到 96℃，同时搅拌。2 分钟后得到均匀透明的溶液。将该溶液(20mL)倒入 300mL 样品烧杯中，在 20℃水浴中骤冷，1 分钟后得到透明凝胶。3 小时后测量凝胶的硬度为 280g/cm^2。

实施例 3

以实施例 2 同样的步骤重复进行，只是用等量的 1wt%硝酸钠水溶液、1wt%磷酸铵水溶液和 1wt%磷酸钾水溶液共 99g 替换 1wt%氯化钠水溶液，得到凝胶。3 小时后测量凝胶的硬度为 270g/cm^2。

实施例 4

以实施例 1 同样的步骤重复进行，只是用 1wt%聚乙烯醇(平均分子量(Mn)＝700)水溶液代替水，得到凝胶。3 小时后测量凝胶的硬度为 470g/cm^2。

实施例 5

以实施例 1 同样的步骤重复进行，只是用 25wt%乙烯醋酸乙烯酯共聚物的乳液代替水，得到凝胶。3 小时后测量凝胶的硬度为 300g/cm^2。

实施例 6

在一个 500mL 四颈烧瓶中装入含有 120g (0.55mol) D-木糖醇的 70wt%水溶液、73.7g (0.55mol) 3,4-二甲基苯甲醛和 12g 50wt%硫酸。用氮气置换出反应体系中的空气。在 21℃搅拌烧瓶中的物质 6 小时。用 GC 分析所得反应混合物，发现单(3,4-二甲基亚苄基)-D-木糖醇的产率为 70%，双(3,4-二甲基亚苄基)-D-木糖醇的产率≤0.5%。放置 24 小时后用 8.6g 氢氧化钾中和反应混合物 2 小时，过滤得到滤饼。将滤饼分散在 150mL 甲苯中并再次过滤。在 100℃常压至 5mmHg 压力范围干燥 7 小时后得到 44.5g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-木糖醇，GC 测量结果纯度为 99.2%(产率 30.1%)。产品的熔点为 179.5-180.0℃。

以实施例 1 同样的步骤重复进行，只是用上面所得 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-木糖醇代替 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，得到凝胶。3 小时后测量凝胶的硬度为 250g/cm^2。

实施例 7

以实施例 2 同样的步骤重复进行，只是用 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-木糖醇代替 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，得到凝胶。3 小时后测量凝胶的硬度为 240g/cm^2。

实施例 8

在一个 500mL 四颈烧瓶中装入含有 52g (0.20mol) D-山梨糖醇的 70wt%水溶液、35.0g (0.20mol) 3,4-二氯苯甲醛和 6g 50wt%硫酸。用氮气置换出反应体系中的空气。在 21℃搅拌烧瓶中的物质 6 小时。用 GC 分析所得反应混合物，发现单(3,4-二氯亚苄基)-D-山梨糖醇的产率为 70%，双(3,4-二氯亚苄基)-D-山梨醇的产率≤0.5%。放置 24 小时后用 8.6g 氢氧化钾中和反应混合物 2 小时，过滤得到滤饼。将滤饼分散在 150mL 甲苯中并再次过滤。在 100℃常压至 5mmHg 压力范围干燥 7 小时后得到 19.7g 2,4-O-(3,4-二氯亚苄基)-D-山梨醇，GC 测量结果纯度为 99.2% (产率 29.2%)。产品的熔点为 202-205℃。

以实施例 2 同样的步骤重复进行，只是用上面所得 2,4-O-(3,4-二氯亚苄基)-D-山梨糖醇代替 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇，得到凝胶。3 小时后测量凝胶的硬度为 250g/cm^2。

实施例 9

在 300mL 烧杯中装入 99.5g 水和 0.5g 实施例 1 所得 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇。将烧杯中的物质加热到 90℃，同时搅拌。1 分钟后得到均匀透明的溶液。将该溶液(20mL)倒入 300mL 样品烧杯中，在 20℃水浴中骤冷，8 小时后得到透明凝胶。24 小时后测量凝胶的硬度为 100g/cm^2。将凝胶再次加热到 90℃，凝胶加热可逆地变回到均匀溶液。以上述同样方式将该溶液骤冷，8 小时后再次得到相同的凝胶。

实施例 10

在 300mL 四颈烧瓶中加入 65g 水、20g 甘油、5g 水杨酸乙二醇酯、5g 水杨酸甲酯和 5g L-甲醇。将烧瓶中的物质在室温搅拌，得到均匀溶液。在其中加入 1.5g 实施例 1 得到的胶凝剂粉末[2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇]。将混合物加热到 90℃，同时搅拌，得到溶液。冷却到 80℃后将溶液倒入一个不锈钢大桶中，让溶液在桶中继续冷却到室温。2 分钟后形成 2mm 厚的凝胶。割下一块 5×5cm^2 的凝胶，将其盖在胳臂

的擦伤皮肤上，然后，受伤部位用绷带裹好。2 分钟后肯定有明显的消炎和止痛效果。

实施例 11

将 0.8g 实施例 1 得到的胶凝剂粉末[2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇]加到 100g 8wt%的聚乙烯醇(Mn＝10,100)的水溶液中。将混合物加热至 90℃，同时搅拌，得到溶胶。冷却到 40℃后将溶胶覆盖到人体皮肤上。5 分钟后溶胶包层变成凝胶包层。如果剥掉凝胶包层，盖在皮肤上的灰尘污渍将被除去。

比较实施例 1

用实施例 11 同样方法，只是不用胶凝剂，制备溶胶。将溶胶覆盖在人体皮肤上，但形成膜需要 30 分钟。

下述实施例和参考实施例中的性能用下述方法测定。

测量凝胶硬度

首先制备预定量的凝胶。在直径 4cm，高 6cm 的烧杯中用测量琼脂凝结强度的仪器(Kiya Seisakusho Ltd.制造)测量凝胶 1 天或 1 个月后的凝胶硬度。除非另有说明，下列实施例中凝胶组合物中的糖化合物浓度均为 1wt%。因此，得到的凝胶硬度被作为增益。增益越高，凝胶越稳定。

HLB 值

聚亚氧烷基烷基醚的 HLB 值是用 Griffin 方程(W.C. Griffin,《化学家，化妆品学会杂志(J. Soc. Cosmetic, Chemists)》，1，1180 (1949))计算。聚氧乙烯烷基醚之外的非离子表面活性剂的 HLB 值示于产品目录中。

Griffin 方程

HLB＝20×(表面活性剂中的亲水基团的分子量/表面活性剂的分子量)

如果 1 个月后凝胶仍保持其初始形状，则说明它是稳定的。

实施例 12

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、200mg CONION 275(90)(商品名，New Japan Chemical Co., Ltd.的产品，主要含有 12 个碳原子的醇与平均摩尔数为 9 的环氧乙烷加成反应的产物，HLB＝13.5)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/0.2)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。1 天后，凝胶组合物的硬度为 600g/cm^2。

实施例 13

将实施例 12 得到的凝胶组合物在干冰-丙酮浴中于-78℃冷冻 2 小时，然后将组合物用真空泵减压(压力降到 10^{-4}mmHg)干燥(此过程被称为“冻干”)24 小时，得到 1.2g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 14

将 10mL 水加到 140mg 实施例 13 得到的胶凝剂组合物(糖化合物的计算浓度为 1wt%)中，水立刻胶凝。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 350g/cm^2。1 个月之后，凝胶保持稳定，其硬度为 380g/cm^2。

实施例 15

将 10mL 水加到 400mg 实施例 13 得到的胶凝剂组合物(糖化合物的计算浓度为 3wt%)中，水立刻胶凝。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 380g/cm^2。1 个月之后，凝胶保持稳定，其硬度为 400g/cm^2。

实施例 16

将 10mL 人造尿加到 140mg 实施例 13 得到的胶凝剂组合物(糖化合

物的计算浓度为 1wt%)中，约 30 分钟后人造尿胶凝。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 260g/cm^2。(人造尿的成分：1.94wt%脲，0.8wt%氯化钠，0.06wt%氯化钙，0.11wt%硫酸镁和 97.09wt%水)。

实施例 17

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、1.0g CONION 275 (60)(商品名，New Japan Chemical Co., Ltd.的产品，主要含有 12 个碳原子的醇与平均摩尔数为 6 的环氧乙烷加成反应的产物，HLB＝11.5)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/1)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。1 天后，凝胶组合物的硬度为 550g/cm^2。将该凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻，然后用真空泵将组合物冻干 24 小时，得到 2.0g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 18

将 1.0g 沙子和 10mL 水加到 120mg 实施例 17 得到的胶凝剂组合物中，水立刻胶凝。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 350g/cm^2。在直立放置的管(由丙烯醛基制成，内径 35mm，长度 100mm)中成形同样的胶凝，从管的顶部将水滴入凝胶，但是水不能穿透凝胶，以此来说明凝胶的持水效果。

实施例 19

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、2.0g CONION 275 (60)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/2)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。1 天后，凝胶组合物的硬度为 600g/cm^2。将该凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻，然后用真空泵将组合物冻干 24 小时，得到 2.98g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 20

将 10mL 水加到 300mg 实施例 19 得到的胶凝剂组合物中，水立刻胶凝。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 300g/cm^2。1 个月之后，凝胶保持稳定，其硬度为 350g/cm^2。

实施例 21

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、600mg 十二烷基苯磺酸钠(Nacalai Tesque Co., Ltd.的产品)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/0.6)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。1 天后，凝胶组合物的硬度为 450g/cm^2。将该凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻，然后用真空泵将组合物冻干 24 小时，得到 1.6g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 22

将 10mL 水加到 120mg 实施例 21 得到的胶凝剂组合物中，水立刻胶凝。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 320g/cm^2。1 个月之后，凝胶保持稳定，其硬度为 320g/cm^2。

实施例 23

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、3.0g N-NON A 2020A5S(商品名，New Japan Chemical Co., Ltd.的产品，聚氧乙烯(20 摩尔参加反应)-2-羟基十二烷基醚，HLB＝15.2)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/3)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。1 天后，凝胶组合物的硬度为 600g/cm^2。将该凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻，然后用真空泵将组合物冻干 24 小时，得到 4.0g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 24

将 10mL 水加到 120mg 实施例 23 得到的胶凝剂组合物中，水立刻胶凝。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 280g/cm^2。1 个月之后，凝胶保持稳定，其硬度为 300g/cm^2。

实施例 25

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、200mg Riponox 100(商品名，Lion Co., Ltd.的产品，聚氧乙烯壬基苯酚，HLB(示于产品目录)＝13.3)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/0.2)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。将该凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻，然后用真空泵将组合物冻干 24 小时，得到 1.2g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 26

将 10mL 水加到 120mg 实施例 25 得到的胶凝剂组合物中，水立刻胶凝。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 320g/cm^2。1 个月之后，凝胶保持稳定，其硬度为 330g/cm^2。

实施例 27

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、700mg APG-600(商品名，Henkel Hakusui Co., Ltd.的产品，烷基链长是主要含有 12 个碳原子的烷基葡聚糖苷的链长，平均聚合度为 1.4，HLB(示于产品目录)＝13.5)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/0.7)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。将该凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻，然后用真空泵将组合物冻干 24 小时，得到 1.7g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 28

将 10mL 水加到 120mg 实施例 27 得到的胶凝剂组合物中，水立刻胶凝。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 320g/cm^2。1 个月之后，凝胶保持稳定，其硬度为 350g/cm^2。

实施例 29

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、200mg 甘油一月桂

酸酯(甘油一月桂酸酯，Nacalai Tesque Co., Ltd.的产品)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/0.2)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。将该凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻，然后用真空泵将组合物冻干 24 小时，得到 1.2g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 30

将 10mL 水加到 120mg 实施例 29 得到的胶凝剂组合物中，水立刻胶凝。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 220g/cm^2。1 个月之后，凝胶保持稳定，其硬度为 200g/cm^2。

实施例 31

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、200mg Amizol CDE(商品名，Kawaken Fine Chemical Co., Ltd.的产品，椰子油脂肪酸二乙醇酰胺)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/0.2)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。将该凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻，然后用真空泵将组合物冻干 24 小时，得到 1.2g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 32

将 10mL 水加到 120mg 实施例 31 得到的胶凝剂组合物中，水立刻胶凝。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 300g/cm^2。1 个月之后，凝胶保持稳定，其硬度为 300g/cm^2。

实施例 33

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇和 500mg 油酸钠(Nacalai Tesque Co., Ltd.的产品)加到 100mL 水中。在 98℃加热使两种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/0.5)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。将该凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻，然后用真空泵将组合物冻干 24 小时，得到 1.5g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 34

将 10mL 水加到 150mg 实施例 33 得到的胶凝剂组合物中，约 60 分钟后水胶凝。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 170g/cm^2。

实施例 35

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇和 200mg Arcard T-800(商品名，Lion Co., Ltd.的产品，硬脂酰基三甲基氯化铵)加到 100mL 水中。在 98℃加热使两种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/0.2)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。将凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻，然后用真空泵冻干该组合物 24 小时，得到 1.2g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 36

将 10mL 水加到 200mg 由实施例 35 得到的胶凝剂组合物中，水胶凝约需要 60 分钟。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 100g/cm^2。

实施例 37

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇和 200mg RIKABION A 100(商品名，New Japan Chemical Co., Ltd.的产品，月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱)加到 100mL 水中。在 98℃加热使两种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/0.2)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。将凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻，然后用真空泵冻干该组合物 24 小时，得到 1.2g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 38

将 10mL 水加到 150mg 由实施例 37 得到的胶凝剂组合物中，水胶凝约需要 60 分钟。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 100g/cm^2。

实施例 39

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、4.0g 甘油(Nacalai Tesque Co., Ltd.的产品)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/4)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物，硬度为 240g/cm^2。将凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻，然后用真空泵冻干该组合物 24 小时，得到 5.0g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 40

将 10mL 水加到 500mg 由实施例 39 得到的胶凝剂组合物中，水胶凝约需要 120 分钟。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 80g/cm^2。

实施例 41

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、200mg 聚乙二醇#6000(商品名，Nacalai Tesque Co., Ltd.的产品)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/0.2)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物，硬度为 280g/cm^2。于 90℃减压(2mmHg)干燥该凝胶组合物，得到 1.2g 胶凝剂组合物为白色粉末。

实施例 42

将 10mL 水加到 120mg 由实施例 41 得到的胶凝剂组合物中，水胶凝约需要 360 分钟。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 210g/cm^2。1 个月后凝胶保持稳定，硬度为 200g/cm^2。

实施例 43

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇砸成粉粒，然后将其与 2.0g CONION 2P (50)(商品名，New Japan Chemical Co., Ltd.的产品，主要含有 12 个碳原子的醇与平均摩尔数为 5 的环氧乙烷之加成反应的产物，HLB＝12.8)和 10mg K_2CO_3 混合。将该混合物充分与 4.0mL 水混合后将反应器开口关上。让混合物在 50℃经过 7 天老化后得到饼状胶凝

剂组合物(重量比：糖化合物/分散剂＝1/2)。

实施例 44

将 10mL 水加到 1.0g 由实施例 43 得到的胶凝剂组合物中，水胶凝约需要 60 分钟。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 100g/cm^2。

参考实施例 1

将 10mL 水加到 100mg 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇和 1mg K_2CO_3 的混合物中。将该混合物在室温搅拌。24 小时后混合物仍为悬浮液状态而没有形成凝胶。而当将其加热到 98℃，悬浮液变成了溶胶。将溶胶骤冷到 25℃，得到凝胶。1 天后凝胶的硬度为 280g/cm^2。

参考实施例 2

将参考实施例 1 得到的凝胶冷却到-78℃，冷冻凝胶。用真空泵冻干凝胶 24 小时，除去水，得到粉末晶体状胶凝剂(干凝胶粉末)。将这样得到的胶凝剂悬浮于 10mL 水，使粉粒集结成块。48 小时后结块的外缘变成软胶(溶胶-凝胶物质)，因此无法测量其硬度(小于 60g/cm^2)。

实施例 45

将 1.0g Wandamine OX-300(商品名，New Japan Chemical Co., Ltd. 的产品，月桂基二甲胺氧化物)和 10mg K_2CO_3 加到 1.0g 由参考实施例 2 得到的干凝胶粉末状的胶凝剂中。搅拌后得到 2.0g 饼状胶凝剂组合物(重量比：糖化合物/分散剂＝1/1)。

实施例 46

将 5.0mL 水加到 1.0g 由实施例 45 得到的胶凝剂组合物中，水胶凝约需要 120 分钟。1 天后所得凝胶组合物的硬度为 80g/cm^2。

参考实施例 3

将 300mg 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇和 10mg K_2CO_3 加

到 10mL 水(糖化合物的浓度为 3wt%)中。在 98℃加热使两种成分溶解于水。将溶液冷却到 25℃，结果沉淀出晶体，没有形成凝胶。

参考实施例 4

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、4mg CONION 275(90)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/0.004)。将溶液冷却到 25℃，得到凝胶组合物。将凝胶组合物在-78℃干冰-丙酮浴中冷冻 2 小时，然后用真空泵冻干该组合物 24 小时，得到 1000mg 胶凝剂组合物为白色粉末。将 10mL 水加到 100mg 所得胶凝剂组合物中，结果粉粒集结成块。48 小时后结块的外缘变成软胶(溶胶-凝胶物质)，因此无法测量其硬度(小于 60g/cm^2)。

参考实施例 5

将 1.0g 2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨糖醇、11g CONION 275(90)和 10mg K_2CO_3 加到 100mL 水中。在 98℃加热使三种成分溶解于水(重量比：糖化合物/分散剂＝1/11)。将溶液冷却到 25℃，但没有形成凝胶。