

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 9 日 (09.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/140326 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 291/04 (2006.01) *A61K 9/06* (2006.01)
C09K 17/14 (2006.01) *A61Q 19/00* (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/077616
- (22) 国际申请日: 2019 年 3 月 11 日 (11.03.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910007376.8 2019 年 1 月 4 日 (04.01.2019) CN
201910063397.1 2019 年 1 月 23 日 (23.01.2019) CN
- (71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。
- (72) 发明人: 宋冰蕾(SONG, Binglei); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。闫婷婷(YAN, Tingting); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。王丹萍(WANG, Danping); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。崔正刚(CUI, Zhenggang); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。
- (74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司(HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL

PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省哈尔滨市松北区科技一街 99 号 18 栋 E501 张勇, Heilongjiang 150028 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: ROSIN-BASED SMALL MOLECULE HYDROGEL AGENT AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种松香基小分子水凝胶剂及其应用

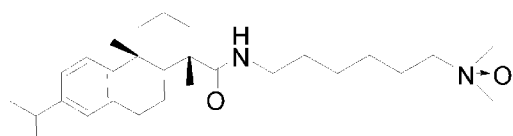


图 1

(57) Abstract: A rosin-based small molecule hydrogel agent and an application thereof, which relate to the fields of supramolecular chemistry, surfactant science and rosin chemical utilization. The rosin-based small molecule hydrogel agent may cause water to gel at a very low concentration, the critical gelling concentration thereof being only 0.176 wt%, wherein each gel agent molecule can immobilize 13,889 water molecules on average, thus exhibiting extremely high gelling capabilities, while a formed small molecule hydrogel also shows extremely strong stability. The described small molecule hydrogel agent is derived from the natural product rosin and has mild properties; the described small molecule hydrogel agent may be used in the fields of sustained drug release, tissue engineering, daily chemicals, medicine, and so on. At the same time, a rosin-based small molecule hydrogel agent 6-dehydroabietyl amine oxide may cause most oils to form a stable gel emulsion, which may be applied in the fields of food, medicine, daily chemical products, tissue engineering, environmental protection, water pollution treatment, and so on.

(57) 摘要：一种松香基小分子水凝胶剂及其应用，属于超分子化学、表面活性剂科学和松脂化学利用领域。松香基小分子水凝胶剂可以在极低的浓度下使水胶凝，其临界胶凝浓度仅为0.176wt%，平均每个凝胶剂分子能够固定住13889个水分子，表现出极高的胶凝能力，形成的小分子水凝胶还表现出极强的稳定性。这种小分子水凝胶剂是由天然产物松香衍生得到，性质温和，可应用在药物缓释、组织工程、日用化学品和医药等领域。同时松香基小分子水凝胶剂6-脱氢枞酰胺基氧化胺可使大部分的油形成稳定的凝胶乳液，可应用于食品、药品、日化用品、组织工程、环境保护、水污染治理等多个领域中。

一种松香基小分子水凝胶剂及其应用

技术领域

本发明涉及一种松香基小分子水凝胶剂及其应用，属于超分子化学、表面活性剂科学和松脂化学利用领域。

背景技术

分子自组装在自然界中普遍存在，在生命的起源及演化过程中起着重要的作用。水凝胶是胶体粒子在一定条件下形成的空间网络结构包裹大量水而构成。作为一类重要的软物质材料，水凝胶广泛存在于自然界和人们的日常生活中，在药物缓释、组织工程和生物模拟等领域有重要应用。随着超分子化学的发展，由小分子通过分子间作用力（疏水作用、离子相互作用、氢键、主客体作用或 π - π 作用等）形成的超分子水凝胶引起了人们的广泛关注。构筑超分子水凝胶的核心是小分子水凝胶剂的结构。由于分子自组装是一个极其复杂的过程，目前尚不能通过有目的地设计分子结构来获得特定功能的超分子水凝胶，因此超分子水凝胶体系的构建是巨大的挑战。而从现有的超分子水凝胶体系来看，其中分子间通过恰当的排列而产生的疏水基团之间的弱相互作用是分子自组装形成水凝胶的重要驱动力。

超分子水凝胶在生命科学领域有广泛用途，因此以天然产物为主要原料进行小分子水凝胶剂的设计合成有助于构筑满足需要的环境友好型及生物相容型超分子水凝胶体系。松香是一种产量丰富的可再生林产资源。以松香为原料的产品或深加工产品已广泛应用于橡胶、油墨、涂料、农药、医药、食品、电子等工业和生活的各个领域。尽管如此，到目前为止，尚无一例关于松香基超分子水凝胶体系的报道。若能获得松香基超分子水凝胶体系，将可大大拓展天然产物松香的应用范围，以及超分子水凝胶的研究范围。

此外，凝胶乳液是指在某种稳定剂存在下由分散相(内相)和连续相(外相)构成的外观呈胶冻状的乳状液体系。由于其特殊的结构及性质，凝胶乳液被广泛应用于食品、化妆品、材料、药物传输等领域。稳定剂的种类和浓度对凝胶乳液的稳定性有着重要影响。表面活性剂是最常用的稳定剂。在油水体系中，表面活性剂分子在油水界面定向排列，降低了界面能，促进了凝胶乳液的形成。然而，为了达到凝胶的效果，在凝胶乳液的制备过程中，表面活性剂的用量极大，通常要达到连续相的 5-30%。同时只有在分散相体积分数大于 74%以后才可以形成。这些因素严重制约着凝胶乳液的实际应用。

小分子水凝胶剂通过分子间的弱相互作用如氢键、 π - π 堆积、范德华力、静电、以及主客体作用等自组装形成纤维网络结构，可以使溶剂失去流动性。若将小分子胶凝剂作为一类新

型稳定剂，形成的凝胶乳液体系将不同于传统凝胶乳液体系。基于小分子凝胶剂为稳定剂的凝胶乳液，其连续相表现为凝胶态，分散相物理包裹于凝胶网络中，该类凝胶乳液体系不受连续相必须大于 74% 的界限，可以极大地拓宽分散相在乳液中的体积分数的范围。然而，并不是所有的小分子水凝胶剂均可以稳定凝胶乳液。小分子水凝胶剂形成的聚集结构要能够抵抗有机油相的侵蚀，并同时具有降低界面张力的效果。因此，如何设计合成符合要求的新型小分子水凝胶剂，来制备新型的凝胶乳液体系，是目前胶体化学领域关注的重点与难点。

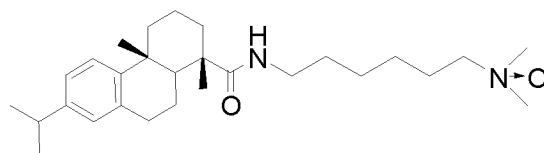
发明内容

为了解决上述问题，本发明将松香酸引入小分子水凝胶剂结构中，获得了生物相容性好、降解性好并符合绿色化学要求的松香基超分子水凝胶体系，大大拓展了天然产物松香的应用范围，以及超分子水凝胶的研究范围。由于松香酸的主体部分为三环二萜型的刚性疏水基团，具有稳定空间构型，将其引入小分子水凝胶剂的分子结构中，获得了具有极高凝胶效率的水凝胶体系。

本发明以歧化松香中的主要成分脱氢枞酸为原料，经过系列反应，获得一种满足绿色化学要求的小分子水凝胶剂 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺 (R-6-OA)。进一步地，本发明以这种分子为构筑基元，来制备超分子水凝胶体系，为松香在超分子水凝胶的应用研究奠定基础。

此外，利用本发明的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺，可作为稳定剂制备一类 O/W 型凝胶乳液。6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺在降低油水界面张力的同时，在连续相中形成的三维网络结构阻止了液滴的聚集。在这类凝胶乳液中，分散相体积分数的范围极宽，可在 1%-98%(v/v) 之间任意调节，打破了传统凝胶乳液分散相体积必须大于 74% 的定论。同时，可以使大部分的油相均形成稳定的凝胶乳液，极大拓宽了凝胶乳液的应用范围。

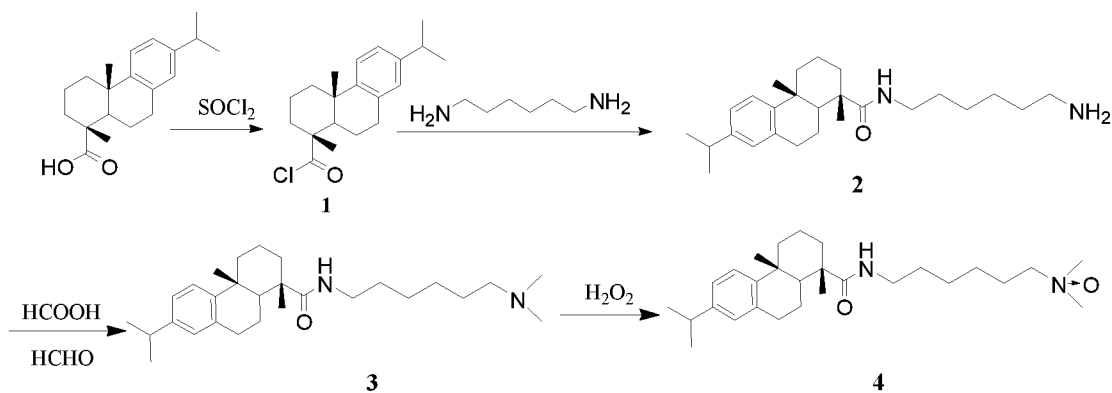
本发明的第一个目的是提供一种化合物，其结构式为式 (1)：



式 (1)

本发明的第二个目的是提供所述化合物的制备方法，包括：以歧化松香中的主要成分脱氢枞酸为原料，合成 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺。

在一种实施方式中，所述化合物 (6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺) 的合成路线如下：



在一种实施方式中，所述化合物的合成步骤，包括：

- (1) 使脱氢枞酸和氯化亚砷在 4-二甲氨基吡啶的催化下发生反应；得到脱氢枞酰氯粗产品；
- (2) 脱氢枞酰氯与 1, 6-己二胺反应；
- (3) 上一步反应得到的产物经溶解后再与滴加的甲酸和甲醛反应；
- (4) 上一步反应得到的化合物在催化剂柠檬酸、乙二胺四乙酸二钠的催化下，与 H_2O_2 反应得到 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺。

在一种实施方式中，所述化合物具体的合成步骤如下：

化合物 **1** 的合成：将脱氢枞酸固体加入到带有回流冷凝管的三口瓶中，再加入催化量的 4-二甲氨基吡啶，反应过程中的尾气用碱液吸收。当温度升到 50°C 时，缓慢滴加氯化亚砷，有大量气体生成。氯化亚砷滴加结束后，在 72°C 下反应 3 h。反应结束后，将冷却的反应产物通过减压蒸馏除去过量氯化亚砷，得化合物 **1** 粗产品。

化合物 **2** 的合成：在三口烧瓶中加入一定量的 1, 6-己二胺和二氯甲烷。充分搅拌下，当温度降到 -20°C 时，缓慢滴加化合物 **1** 的二氯甲烷溶液，滴加完成后继续反应 3h。反应结束后，向混合物中加入水，用二氯甲烷萃取，有机层用水洗 5-6 次，然后将有机层用无水硫酸钠干燥，通过减压蒸馏除去提取物中剩余的溶剂。得到含化合物 **2** 的黄色粘稠液体。

化合物 **3** 的合成：将含化合物 **2** 的混合物溶于乙醇中，室温下依次缓慢滴加甲酸、甲醛溶液。滴加完成后于 80°C 反应 8h。反应完成后，用 15% 的 NaOH 溶液调节产物 $\text{pH}=11$ ，用乙醚萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，减压下除去溶剂后，得到含化合物 **3** 的黄色粘稠液体。

化合物 **4** 的合成：将化合物 **3** 溶于乙醇中，再加入催化量的柠檬酸、乙二胺四乙酸二钠。当温度升到 55°C 时，缓慢滴加 30% H_2O_2 。滴加完成后于 80°C 反应 5h。反应完成后，通过减压蒸馏除去乙醇。用硅胶柱层析纯化产物（洗脱剂为乙酸乙酯:甲醇=4:1），得到化合物 **4**，经真空干燥后为白色粉末状固体。

本发明的第三个目的是提供一种超分子水凝胶,包括利用本发明的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺作为凝胶因子。

在一种实施方式中,所述超分子水凝胶,是 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺与水接触后形成的。

在一种实施方式中,所述超分子水凝胶,是在温度低于 40℃下形成的。

在一种实施方式中,所述超分子水凝胶中 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的浓度范围为 $3\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ - $1000\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

本发明的第三个目的是提供一种缓释材料,包含本发明的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺及需要缓释的物质。

在一种实施方式中,所述需要缓释的物质为功能因子,包括:药物、营养因子等。

在一种实施方式中,所述缓释材料,是将需要缓释的物质分散在水中,然后利用 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺作为凝胶骨架形成水凝胶。

本发明的第四个目的是提供一种医药伤口敷料,以本发明的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺作为凝胶骨架形成水凝胶,水凝胶中含有抗炎或者抗菌成分。

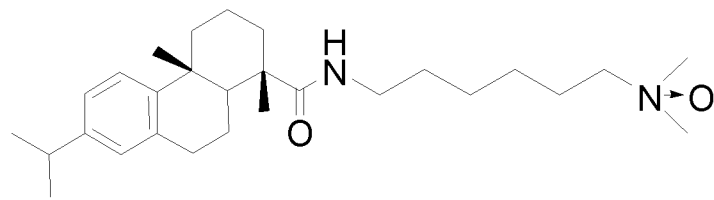
本发明的第五个目的是提供一种水土保湿剂,包括利用本发明的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺。水土保湿剂能够吸收大量的水并缓慢地释放出来,具有保湿抗旱的效果。

本发明的第六个目的是提供一种水凝胶面膜,以本发明的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺作为主要凝胶骨架形成水凝胶。可选地,面膜内还注入胶原蛋白、透明质酸、熊果苷、烟酰胺等物质中的一种或者多种。

本发明的第七个目的是提供一种细胞培养的方法,包括利用本发明的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺作为凝胶骨架形成水凝胶,为细胞的生长提供三维的环境。

本发明还提供所述 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺在药物缓释、组织工程、细胞培养、污水处理和日用化学品等领域的应用。

本发明的第八个目的是提供一种 O/W 型凝胶乳液,所述 O/W 型凝胶乳液的稳定剂包括 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺 (R-6-OA), 其分子结构如下:



在一种实施方式中,所述凝胶乳液中 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的浓度范围为连续相质量的 0.22%-80%,分散相体积分数在 1%-98%。可选地,所述 O/W 型凝胶乳液

体系由水相、油相、松香基氧化胺表面活性剂所组成。可选地，所述 O/W 型凝胶乳液的制备通过均质机或手摇均可以形成；具体地，可以是将 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺溶于水中，然后加入油相，经均质法或手摇法制备得到。可选地，所述油相可以是脂肪烃类矿物油、三甘油酯或食用油；具体地，所述 O/W 型凝胶乳液的制备方法是将 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺溶于水中，加热使其完全溶解后，加入相应比例的油相，均质后使油水两相充分混合形成乳液，降温后即获得凝胶乳液。

本发明的第九个目的是提供所述凝胶乳液的应用。可选地，所述应用包括用于食品、化妆品、材料、药物传输等领域。

可选地，所述食品领域的应用，可以仿制饱和脂肪酸的质构特性，设计低脂食品；作为功能因子的递送体系，包埋益生菌、风味物质等。凝胶乳液可作为脂肪替代物，能够有效的降低饱和脂肪酸的含量，提高多不饱和脂肪酸、人体必需氨基酸、矿物质等含量。以 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺形成的凝胶为连续相、葵花籽油作为分散相制备凝胶乳液，可作为猪脂的替代物，降低新鲜肉制品中的饱和脂肪酸含量。

可选地，所述化妆品领域的应用，具体包括：凝胶乳液中加入保湿成分，制备可涂抹式面膜，提高锁水功能的同时不会有油腻的感觉；在内相中添加活性物，通过两相界面释放，延缓有效成分的释放速度，延长有效成分的作用时间，达到控制释放和延时释放的作用。

可选地，所述材料领域的应用，是用于多孔材料的合成。

可选地，所述药物传输领域的应用，具体包括：将药物分子包埋在凝胶乳液体系中，提高药物分子稳定性的同时，达到对药物分子缓慢释放的目的。

本发明的第十个目的是提供一种油品运输方法，所述方法是：在油中加入 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺作为稳定剂，得到固态或半固态油品以便于运输。

可选地，所述油品运输方法，还包括在运输后进行外界刺激以破乳。可选地，所述外界刺激包括加入外界刺激响应物，比如甲醇、乙醇等醇类物质，破坏连续相中 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的凝胶结构，同时醇类的加入降低了 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺分子在油水界面形成的吸附膜的稳定性，从而使乳液破乳。可选地，所述外界刺激还可以是加热，比如加热至 40℃ 以上。加热后首先破坏连续相的凝胶态，使凝胶乳液成为具有流动性的乳液，继续加热使得液珠的布朗运动加剧，引起液珠的絮凝和聚结，从而使凝胶乳液破乳。

本发明的第十一个目的是提供一种多孔材料合成方法，所述方法是：在水相中加入交联剂、引发剂后在热的状态下制备含 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的乳液，在已制备好的乳液中加入还原剂。搅拌均匀后，将乳液转移到模具中降温形成凝胶乳液后固化。将

固化好的整料洗去凝胶乳液后真空干燥。由于 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺稳定的凝胶乳液油水体积比可以任意调控, 因此以 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺稳定的凝胶乳液为模板制备的多孔材料可以任意调节孔径的大小。

本发明的第十二个目的提供一种功能因子传递系统, 包括利用 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺制备 O/W 型凝胶乳液, 所述功能因子包埋在凝胶乳液中。可选地, 所述功能因子包括但不限于: 益生菌、风味物质、营养物质、药物等。

本发明的有益效果

将松香衍生物脱氢枞酸通过简单的合成步骤就可得到满足“绿色化学”要求的松香基小分子 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺。6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺通过分子自组装可以形成截面直径约为 10nm 的左手螺旋纤维结构, 在常温下即可使水胶凝, 其临界胶凝浓度仅为 0.176%, 平均每个凝胶剂分子能够固定住 13889 个水分子, 具有极高的凝胶效率。这种小分子水凝胶剂来源于天然产物松香, 性能温和无毒, 在药物缓释、组织工程、细胞培养、污水处理和日用化学品等领域有着重要应用。

本发明 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺, 可用于制备 O/W 型凝胶乳液产品, 具有工艺简单、乳液稳定性良好、环境友好和经济性等优点。相比于传统的表面活性剂稳定的凝胶乳液体系, 该类 O/W 型凝胶乳液所需的表面活性剂 6-脱氢枞酰胺基氧化胺的用量远低于传统表面活性剂的用量, 最低仅为连续相质量的 0.22%。同时分散相的体积分数可在 1%-98%(v/v)之间任意调节, 打破了传统凝胶乳液中连续相体积比必须大于 74%的定论, 大大扩展了凝胶乳液的类型和应用范围。利用本发明中的松香基表面活性剂 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺作为稳定剂, 大部分的油均可以形成稳定的凝胶乳液。可见本发明具有广泛的应用前景和重要的应用价值。

附图说明

图 1 为 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的分子结构。

图 2 为 2-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-乙基氧化胺的分子结构。

图 3 为 3-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-丙基氧化胺的分子结构。

图 4 为 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的氢核磁共振谱图。

图 5 为 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺形成凝胶的外观照片 (浓度从左到右分别为 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

图 6 为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺形成凝胶的动态剪切图 (G' 为储能模量, 实心符号; G'' 为损耗模量, 空心符号)。

图 7 为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-乙基氧化胺水溶液 (实心符号) 和 3-

脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-丙基氧化胺水溶液（空心符号）的稳态剪切图。

图 8 为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺凝胶的原位冷冻透射电镜图。

图 9 为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺凝胶的圆二色光谱图。

图 10 为 37°C 下 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R-6-OA 包埋罗丹明 B 的释放曲线。

图 11 为经培养后的 L929 细胞的激光共聚焦显微照片。

图 12 为 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的表面张力 γ 随浓度 C 的变化关系图。

图 13 为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 6-脱氢枞酰胺基氧化胺稳定的不同油水比例下十二烷/水凝胶乳液外观照片（从左到右边十二烷/水体积比例为 9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9）。

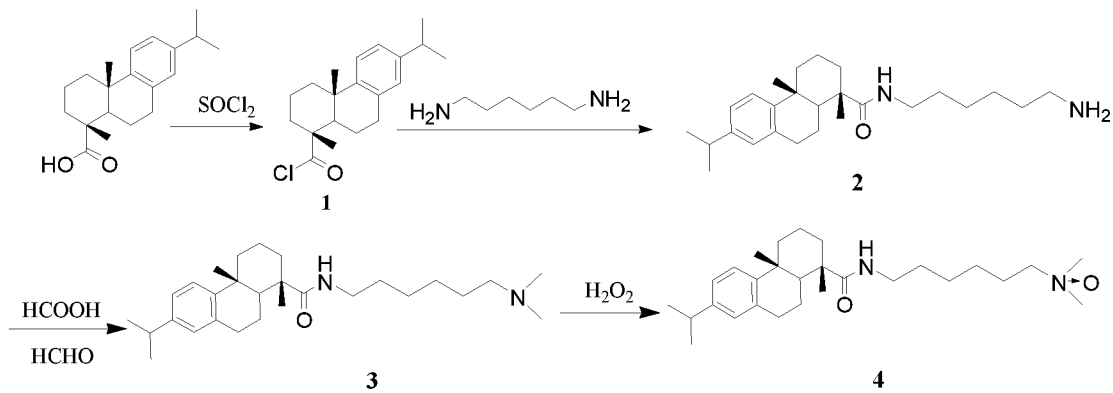
图 14 为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 6-脱氢枞酰胺基氧化胺稳定的十二烷/水（ $V_{\text{水}}; V_{\text{油}}=1:1$ ）凝胶乳液的动态剪切图(G 为储能模量，实心符号； G'' 为损耗模量，空心符号)。

图 15 为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 6-脱氢枞酰胺基氧化胺稳定的十二烷/水（ $V_{\text{水}}; V_{\text{油}}=8:2$ ）凝胶乳液的激光共聚焦显微照片。

图 16 为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 6-脱氢枞酰胺基氧化胺稳定的十二烷/水（ $V_{\text{水}}; V_{\text{油}}=2:8$ ）凝胶乳液的激光共聚焦显微照片。

具体实施方式

6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的合成路线如下：



实施例 1：化合物 1 的合成

将脱氢枞酸固体(30g, 0.1mol)加入装有尾气吸收装置和回流冷凝管的三口瓶中，加入少量 4-二甲氨基吡啶(DMAP)作为催化剂，在温度升到 50°C 时，开始缓慢滴加氯化亚砷(17.94g, 0.15mol)。该过程有大量酸性气体生成，用尾气吸收装置吸收。滴加完毕后，设置温度为 72°C ，继续反应 3 h。反应结束后，减压旋蒸除去过量的氯化亚砷，制得化合物 1 粗品。

实施例 2：化合物 2 的合成

在三口烧瓶中加入 1, 6-己二胺(58.1g, 0.5mol)和二氯甲烷并充分搅拌。在温度为 -20°C 时，

缓慢滴加脱氢枞酰氯 (0.1mol) 的二氯甲烷溶液, 滴加完成后继续反应 3h。反应结束后, 将产物转移至 1000 mL 的烧杯中, 向混合物中加入水, 用二氯甲烷萃取, 得到的有机层用水洗 5-6 次后, 将有机层用无水硫酸钠干燥, 减压下去除溶剂, 得到的化合物 **2** 为黄色粘稠液体。

实施例 3: 化合物 3 的合成

将化合物 **2** 溶于乙醇中, 室温下依次缓慢滴加 88% 甲酸 (26.15g, 0.5mol)、30% 甲醛 (50.03g, 0.5mol) 溶液。滴加完成后于 80℃ 反应 8h。反应完成后, 用 15% 的 NaOH 溶液调节产物 pH=11, 用乙醚萃取。有机层用无水硫酸钠干燥, 在减压下去除溶剂, 得到的化合物 **3** 为黄色粘稠液体。

实施例 4: 化合物 4 的合成

将化合物 **3** 溶于乙醇中, 再加入少量柠檬酸、乙二胺四乙酸二钠。当温度升到 55℃ 时, 缓慢滴加 30% H₂O₂ (17g, 0.15mol), 滴加完成后于 80℃ 反应 5h。反应完成后, 通过减压蒸馏除去乙醇。用硅胶柱层析纯化产物 (洗脱剂为乙酸乙酯: 甲醇=4:1), 得到化合物 **4**。经真空干燥后为白色粉末状固体。

实施例 5: 2-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-乙基氧化胺和 3-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-丙基氧化胺的合成

将化合物 **1** 分别与 N, N-二甲基乙二胺和 N, N-二甲基丙二胺反应, 再经过 H₂O₂ 氧化和柱层析分离后, 得到两种对比物 2-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-乙基氧化胺和 3-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-丙基氧化胺, 经干燥后均为白色粉末状固体。

实施例 6: 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的结构和纯度测定

称取适量松香基小分子水凝胶剂 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺放置在核磁管中, 用氘代试剂 DMSO 溶解。用 Aduance III 核磁共振仪在 25 °C 下进行 ¹H NMR 测试。¹H 的共振频率为 400 MHz。从图 4 中 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的氢核磁共振谱图可以看出, 各氢的化学位移与目标产物 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺相符, 说明获得了终产品。同时, 谱图上没有杂峰, 说明产品达到很高的纯度。

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.61 (t, 1H, N20-1H), 7.16 (d, 1H, C11-1H), 7.03 – 6.92 (d, 1H C14-1H), 6.84 (s, 1H, C12-1H), 3.17 – 2.97 (m, 4H, C26-2H, C21-2H), 2.95 (s, 6H, C27-3H, C28-3H), 2.85 – 2.64 (m, 3H, C8-2H, C15-1H), 2.26 (d, 1H, C4-1H), 2.04 (d, 1H, C6-1H), 1.77 – 1.57 (m, 6H, C25-2H, C22-2H, C2-1H, C7-1H), 1.40 (m, 5H, C3-2H, C7-1H, C2-1H, C4-1H), 1.26 (m, 4H, C23-2H, C24-2H), 1.16 (s, 3H, C18-3H), 1.14 (d, 9H, C16-3H, C17-3H, C19-3H)。

实施例 7: 凝胶性能测定

取 1mL 去离子水, 向其中加入 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺 (浓度分别为 4

mmol·L⁻¹、10 mmol·L⁻¹、15 mmol·L⁻¹、20 mmol·L⁻¹、25 mmol·L⁻¹），将溶液加热到 40℃使 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺完全溶解，然后在室温下静置，观察溶液状态。

从图 5 中 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺形成凝胶的外观照片（从左到右浓度分别为 4 mmol·L⁻¹、10 mmol·L⁻¹、15 mmol·L⁻¹、20 mmol·L⁻¹、25 mmol·L⁻¹）可以看出，当 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的浓度大于 4mmol·L⁻¹时便可支撑自身的重力，具有倒置不流动的特点，形成的凝胶具有较好的粘弹性。

4mmol·L⁻¹的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺形成的水凝胶中，6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的临界胶凝浓度仅为 0.176%。经换算，平均每个凝胶剂分子能够固定住 13889 个水分子，具有极高的凝胶效率。

实施例 8：6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺形成的水凝胶的粘弹性测量

将 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺浓度为 5 mmol·L⁻¹的凝胶先升温至 45℃后再降温至 25℃，等待测样品完全成凝胶后在 25℃下进行流变性能的测试。动态扫描前，先进行应力扫描以确定测试样品的线性粘弹区，样品的测试均在线性粘弹区内进行。从图 6 中 5 mmol·L⁻¹的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺形成凝胶的动态剪切图可以看出，在测试的频率范围内，6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺形成凝胶的弹性模量始终大于粘性模量，说明该凝胶体系具有较好的弹性。在测试的频率范围 0.01-100 rad·s⁻¹内，测得凝胶相应的弹性模量为 10.8 Pa-12.7 Pa，粘性模量为 0.5 Pa-1.85 Pa，可见该样品的弹性模量始终大于粘性模量，表现出明显的弹性性质。

实施例 9：对比物 2-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-乙基氧化胺和 3-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-丙基氧化胺水溶液的粘弹性测量

从图 7 中 5 mmol·L⁻¹两者的稳态剪切图可知，无论是在高剪切速率还是低剪切速率下，体系粘度不随剪切速率的变化而变化，为一常数，与水的粘度相当，且始终表现为牛顿流体。由此可见，2-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-乙基氧化胺和 3-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-丙基氧化胺均不能形成凝胶。

实施例 10：6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺构筑凝胶体系的微观形貌测量

采用在环境可控的低温制样装置 Cryoplunge TM3 进行样品的制备，环境温度控制在 25℃。将装置腔体内的相对湿度调到大于 90%，用移液枪移取约 5μL 的样品到微栅表面上，通过 Cp3 两侧的滤纸拍打样品对微栅表面液滴进行吸收，以获取极薄的一层液膜。然后将样品快速插入到液氮冷却的液态乙烷中。将冷冻后的样品转移到液氮冷却的样品杆中，转移到透射电镜中进行观察，操作电压为 120kV。从图 8 中 5 mmol·L⁻¹的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺水凝胶样品的原位冷冻透射电镜照片可以看出，该水凝胶的微观形态是较为刚

性的纳米纤维，截面直径约为 10nm，长度超过 2 μ m。

6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺水凝胶还表现出极强的稳定性。原因在于，6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺分子通过分子自组装形成直径约为 10nm 的左手螺旋的纤维结构。纤维之间相互缠绕形成三维网络状结构，然后通过毛细作用和表面张力等作用固定住水分子，进而形成了稳定的水凝胶。

实施例 11：5 mmol·L⁻¹ 的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺形成凝胶的圆二色光谱图的测量

在型号为 MOS-450 的圆二色光谱仪上进行测定。在 300-180nm 的波长范围内每间隔 0.1nm 进行一次记录。凝胶样品用 0.1mm 的石英样品池进行测定。从图 9 中 5 mmol·L⁻¹ 的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺凝胶的圆二色光谱图可以看出，凝胶样品表现出了很强的 CD 信号，在 190-212 nm 波长范围内表现出正的吸收峰，在 212-300 nm 波长范围内表现出负的吸收峰，这说明体系中形成的纳米纤维是一种左手螺旋的手性聚集结构。

实施例 12：凝胶缓释性能测试

将罗丹明 B 包埋到 20 mmol·L⁻¹ 的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺形成的水凝胶中，在 37 °C 的恒温振荡水浴箱中进行体外释放实验。利用紫外—可见分光光度计测量释放液吸光度，得到体外释放曲线。由图 10 可知，5 小时内对罗丹明 B 的释放率仅为 28%，40 小时后对罗丹明 B 的释放率为 76%，此后表现为更加缓慢的释放。由此可见，6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺形成的水凝胶具有良好的缓释能力，可用于药物缓释等领域。

实施例 13：6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺形成的水凝胶用于细胞培养

在无菌条件下将 L929 细胞包封在 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺凝胶中进行 3D 细胞培养。在溶胶的状态下加入细胞悬浮液，在 30 秒内形成细胞/水凝胶体系，并进一步在 37°C 下孵育 15 分钟。此后，将含有 10% FBS 胎牛血清和 1% 青霉素/链霉素的 2mL RPMI-1640 培养基温和地加入培养皿中，将细胞/水凝胶体系在 37°C、5% CO₂ 的湿润气氛中培养。培养 1 小时后更换培养基，然后每 12 小时更换一次。培养 24、48 和 96 小时后，将细胞/水凝胶体系用 FDA / PI 染色，通过共聚焦激光扫描显微镜观察细胞。由图 11 可知，由于 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺水凝胶优异的生物相容性，L929 细胞在凝胶中具有较高的活力和增殖力。由此可见 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺水凝胶可作为 3D 细胞培养支架，在细胞治疗和组织再生方面具有应用潜力。

实施例 14：

表面张力的测定。配制一系列不同浓度的表面活性剂水溶液，于 25°C 下用吊环法测定其

表面张力，绘制样品水溶液的浓度和表面张力的关系曲线。

从图 12 中 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的表面张力 γ 随浓度 C 的变化关系图可知，表面活性剂 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的临界胶束浓度为 $0.56 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， γ_{cmc} 为 $35 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。表明 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺具有良好的表面活性，可以用来稳定乳液。

实施例 15:

将一定量的 6-脱氢枞酰胺基氧化胺加入到 $22 \text{ mm (d)} \times 52 \text{ mm (h)}$ 的玻璃瓶中，玻璃瓶总体积为 10 mL 。加入一定量去离子水后在 50°C 水浴中加热直至 6-脱氢枞酰胺基氧化胺完全溶解，得到透明溶液。向 6-脱氢枞酰胺基氧化胺溶液中加入不同体积的油（6-脱氢枞酰胺基氧化胺溶液与油的体积比为 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7: 3, 8:2, 9:1，总体积是 4 mL ），然后使用 ultraturrax 均化器（IKA T18 basic, S18N-10G head）以 11000 r/min 将混合物乳化 2 分钟。乳液在低温下静置冷却后形成白色的凝胶乳液。

图 13 中 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 6-脱氢枞酰胺基氧化胺稳定的不同油水比例下十二烷/水凝胶乳液外观照片可以看出，油相的体积分数在 10%-90% 的范围内，均能形成稳定的凝胶乳液，并且未有水相析出。

实施例 16:

通过流变仪 (Discovery DHR-2, TA) 测定体系的动态流变行为。测试中采用的锥板 (ETC) 的锥角为 2° ，直径为 40 mm ，锥板与平台的间距为 $48 \mu\text{m}$ ，测定温度为 25°C 。首先测定样品随应力变化 ($0.1 \sim 1000 \text{ Pa}$) 的弹性模量 (G') 及粘性模量值 (G'')，保证每个样品的后续测试都位于线性粘弹区。然后将应力确定为 0.8 Pa ，再对样品进行频率扫描 ($0.1 \sim 100 \text{ rad/s}$)，记录 G' 和 G'' 随频率变化的趋势。

从图 14 中 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 6-脱氢枞酰胺基氧化胺形成的凝胶和其稳定的十二烷/水 ($V_{\text{水}}; V_{\text{油}}=1:1$) 凝胶乳液的储存模量 G' 和损耗模量 G'' 剪切频率的变化曲线可以看出，在测试的频率 $0.01 \sim 100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 的范围内，测得相对应凝胶乳液的弹性模量为 $67 \text{ Pa} \sim 14 \text{ Pa}$ ，粘性模量为 $45 \text{ Pa} \sim 3 \text{ Pa}$ ，6-脱氢枞酰胺基氧化胺稳定的十二烷/水凝胶乳液的弹性模量始终大于粘性模量，凝胶乳液表现出弹性的性质。

实施例 17:

凝胶乳液的微观结构采用德国徕卡公司 TCS SP8 激光共聚焦显微镜进行观察。在一定量的 6-脱氢枞酰胺基氧化胺的水溶液中加入 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 为指示剂，制备凝胶乳液。图 15 中 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 6-脱氢枞酰胺基氧化胺稳定的十二烷/水 ($V_{\text{水}}; V_{\text{油}}=8:2$) 凝胶

乳液的激光共聚焦照片可以看出,当分散相的体积分数小于 74%时,凝胶乳液的液滴为规则的球形。而图 16 中 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 6-脱氢枞酰胺基氧化胺稳定的十二烷/水 ($V_{\text{水}}:V_{\text{油}}=2:8$) 凝胶乳液的激光共聚焦照片可以看出,当分散相的体积分数大于 74%时,液滴之间的高密度挤压使得乳液失去流动性,乳液液滴为多面体形。当分散相体积分数小于 74%时,6-脱氢枞酰胺基氧化胺在连续相中聚集形成了三维网络结构,阻止了液滴的聚并,从而形成了凝胶乳液。

实施例 18: 在油品运输方面的应用

在油中加入 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺作为稳定剂,得到固态或半固态油品,减少油罐车储油容器溢油现象的发生,以便于运输。

运输后,需要使用时,可进行外界刺激以破乳。

所述外界刺激可以是加入外界刺激响应物,比如甲醇、乙醇等醇类物质,破坏连续相中 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的凝胶结构。同时醇类的加入降低了 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺分子在油水界面形成的吸附膜的稳定性水的极性,从而使乳液破乳。

所述外界刺激还可以是升高温度,比如将凝胶乳液加热至 40°C 以上时,破坏了连续相的凝胶结构,使凝胶乳液成为一般的乳液,加热还可以使得液珠的布朗运动加剧,引起液珠的絮凝和聚结,从而使凝胶乳液破乳。

实施例 19: 在制备多孔材料方面的应用

以 O/W 型凝胶乳液为模板制备的表面亲水型多孔材料,具有较好的生物相容性,在组织工程支架方面有潜在的应用价值。

在去离子水中加入 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺,加热使其完全溶解。将交联剂 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺、引发剂过硫酸铵和甲基丙烯酸 2-羟乙酯溶解在上述 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺溶液中,混合均匀后加入十二烷,然后使用 ultraturrax 均化器 (IKA T18 basic, S18N-10G head) 以 11000 r/min 将混合物乳化 2 分钟,形成 O/W 乳液。然后在乳液中加入还原剂 N,N,N,N-四甲基乙二胺。在 11000 r/min 下继续搅拌 30 秒后,将乳液转移到模具 (聚乙烯容器) 中冷却后形成凝胶乳液,并在室温下固化 1 小时。将得到的固体浸入丙醇中 24 小时并在 60°C 下真空干燥后得到聚合物多孔材料。

由于 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺稳定的凝胶乳液油水体积比可以任意调控,因此以 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺稳定的凝胶乳液为模板制备的多孔材料可以任意调节孔径的大小。

实施例 20：凝胶乳液稳定性测试

向 0.22% 的 6-脱氢枞酰胺基氧化胺溶液中加入不同体积的油（6-脱氢枞酰胺基氧化胺溶液与油的体积比为 0.2:9.8， 3:7， 5:5， 7: 3， ， 9.9:0.1，总体积是 4mL），然后使用 ultraturrax 均化器（IKA T18 basic， S18N-10G head）以 11000 r/min 的速率将混合物乳化 2 分钟。乳液在低温下静置冷却后形成白色的凝胶乳液。

将已制备好的凝胶乳液置于 20℃ 恒温箱中，观察凝胶乳液的稳定性，结果如下表 1 所示。稳定剂 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的浓度为连续相质量的 0.22%、分散相体积分数在 1%-98% 的范围内形成凝胶乳液，放置一年后凝胶乳液仍未发生破乳现象，具有很高的稳定性。稳定剂含量越高，形成的凝胶乳液越稳定。因此稳定剂 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的浓度范围为连续相质量的 0.22%-80%、分散相体积分数在 1%-98% 的范围内形成凝胶乳液具有很高的稳定性。

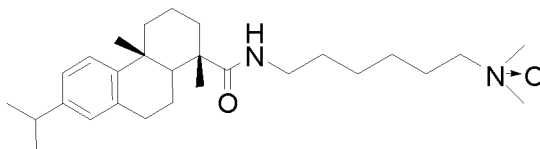
表 1 0.22% 的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺稳定凝胶乳液的稳定性

连续相体积分数 (%)	分散相体积分 数 (%)	稳定性
0.2	9.8	放置一年后凝胶乳液仍未发生破乳现象
3	7	放置一年后凝胶乳液仍未发生破乳现象
5	5	放置一年后凝胶乳液仍未发生破乳现象
7	3	放置一年后凝胶乳液仍未发生破乳现象
9.9	0.1	放置一年后凝胶乳液仍未发生破乳现象

权 利 要 求 书

1、一种超分子水凝胶，其特征在于，所述超分子水凝胶利用包括 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺作为凝胶因子；

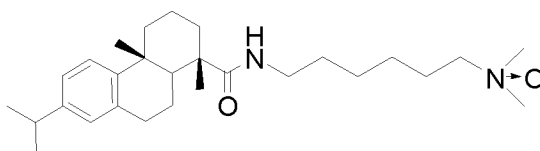
6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的结构式为式（1）：



式（1）。

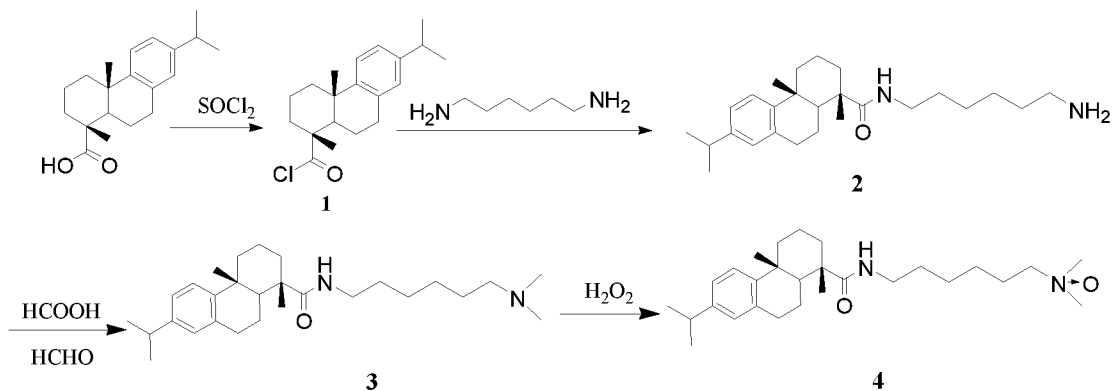
2、根据权利要求 1 所述的超分子水凝胶，其特征在于，所述超分子水凝胶中 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺的浓度范围是 $3\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ - $1000\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3、一种化合物，其特征在于，所述化合物为 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺，其结构式为式（1）：



式（1）。

4、权利要求 3 所述化合物的制备方法，其特征在于，所述制备方法如下：



5、权利要求 3 所述 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺在药物缓释、组织工程、细胞培养、污水处理或者日用化学品等领域的应用。

6、一种缓释材料，其特征在于，所述缓释材料包含权利要求 3 的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺及需要缓释的物质。

7、一种医药伤口敷料，其特征在于，所述医药伤口敷料以权利要求 3 的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺作为凝胶骨架形成水凝胶，水凝胶中含有抗炎或者抗菌成分。

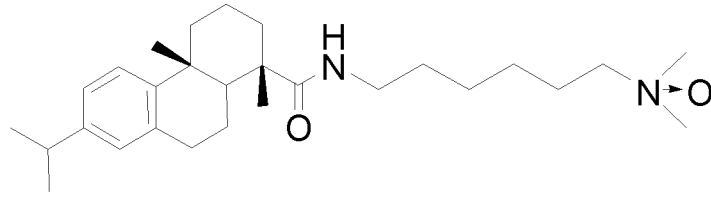
8、一种水土保湿剂，其特征在于，所述水土保湿剂包括利用权利要求 3 的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-二甲基-己基氧化胺。

9、一种水凝胶面膜，其特征在于，所述水凝胶面膜以权利要求 3 的 6-脱氢枞酰胺基-N, N-

二甲基-己基氧化胺作为主要凝胶骨架形成水凝胶。可选地，面膜内还注入胶原蛋白、透明质酸、熊果苷、烟酰胺等物质中的一种或者多种。

10、一种细胞培养支架，其特征在于，所述细胞培养支架包括利用权利要求3的6-脱氢枞酰胺基-N,N-二甲基-己基氧化胺作为凝胶骨架形成水凝胶，为细胞的生长提供三维的环境。

11、一种O/W型凝胶乳液，其特征在于，所述O/W型凝胶乳液的稳定剂包括权利要求3所述的6-脱氢枞酰胺基-N,N-二甲基-己基氧化胺，它的分子结构如下：



12、根据权利要求11所述的O/W型凝胶乳液，其特征在于，所述凝胶乳液中6-脱氢枞酰胺基-N,N-二甲基-己基氧化胺的浓度范围为连续相质量的0.22%-80%，分散相体积分数在1%-98%。

13、一种油品运输方法，其特征在于，所述方法是在油中加入权利要求3所述的6-脱氢枞酰胺基-N,N-二甲基-己基氧化胺作为稳定剂，得到固态或半固态油品以便于运输。

14、一种多孔材料合成方法，其特征在于，所述方法是在水相中加入交联剂、引发剂后在热的状态下制备含权利要求3所述的6-脱氢枞酰胺基-N,N-二甲基-己基氧化胺的乳液，在已制备好的乳液中加入还原剂；搅拌均匀后，将乳液转移到模具中降温形成凝胶乳液后固化；将固化好的整料洗去凝胶乳液后干燥。

15、一种功能因子传递系统，其特征在于，包括利用权利要求3所述的6-脱氢枞酰胺基-N,N-二甲基-己基氧化胺制备O/W型凝胶乳液，所述功能因子包埋在凝胶乳液中；可选地，所述功能因子包括：益生菌、风味物质、营养物质或药物。

16、权利要求11所述O/W型凝胶乳液的应用。

17、根据权利要求16所述的应用，所述应用包括用于：食品、化妆品、材料、药物传输等领域。

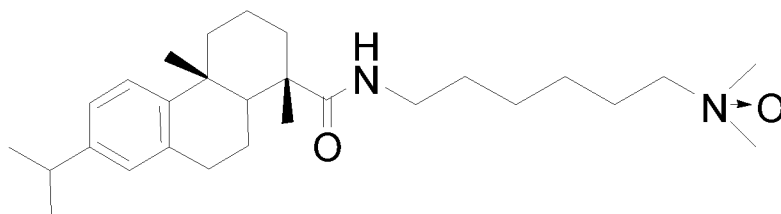


图 1

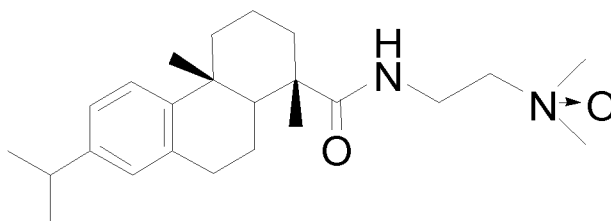


图 2

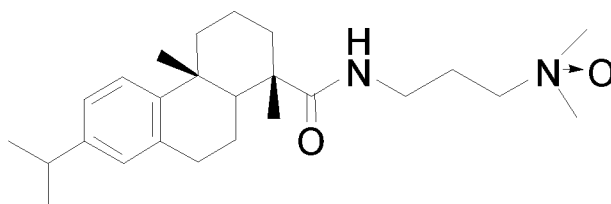


图 3

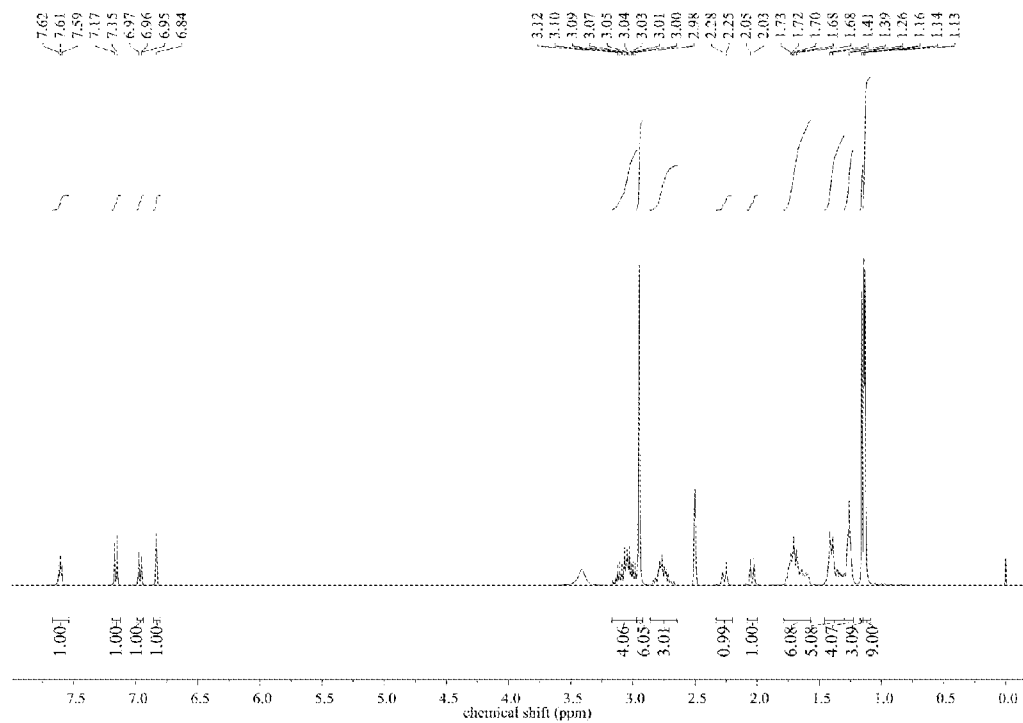


图 4

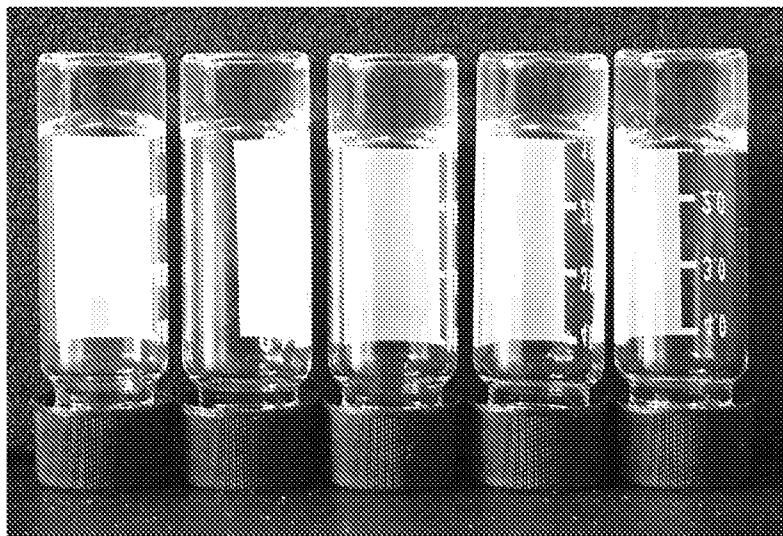


图 5

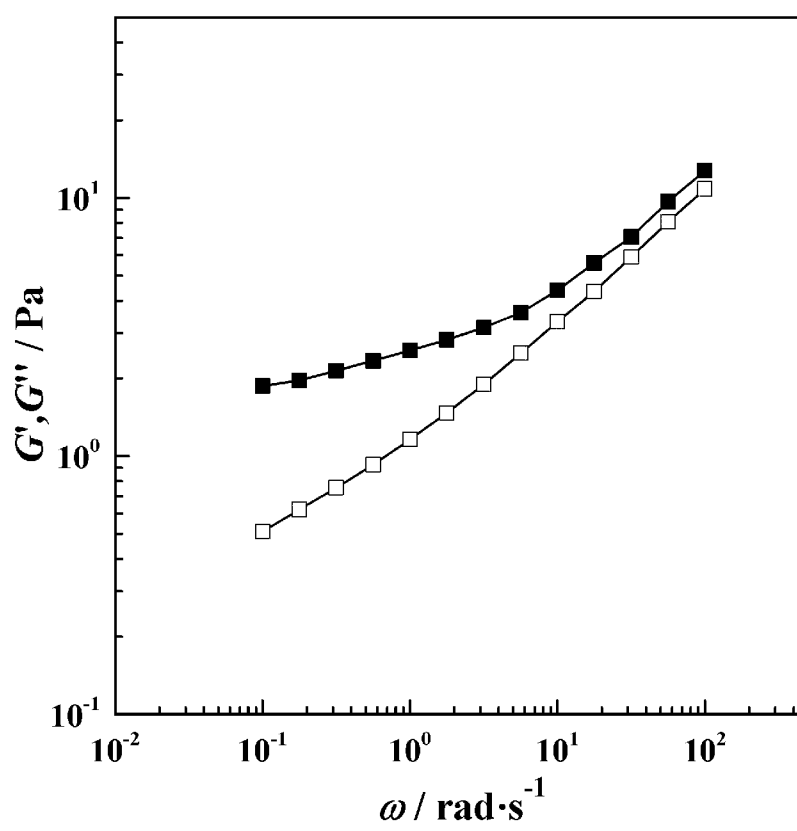


图 6

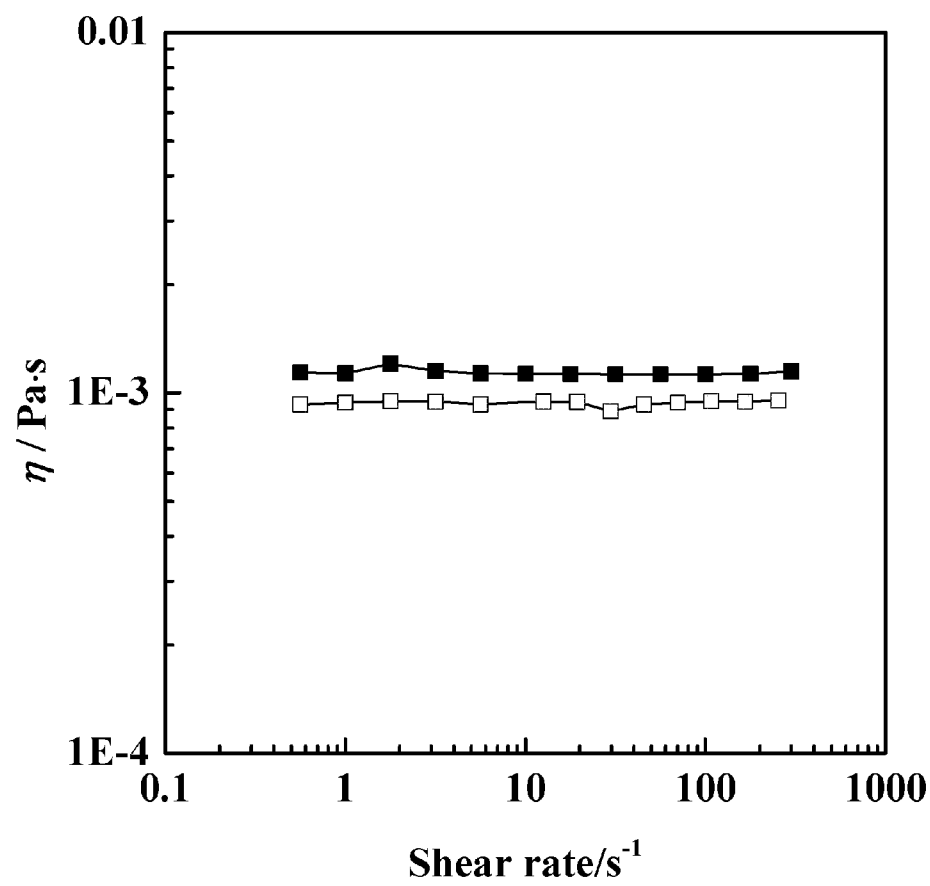


图 7

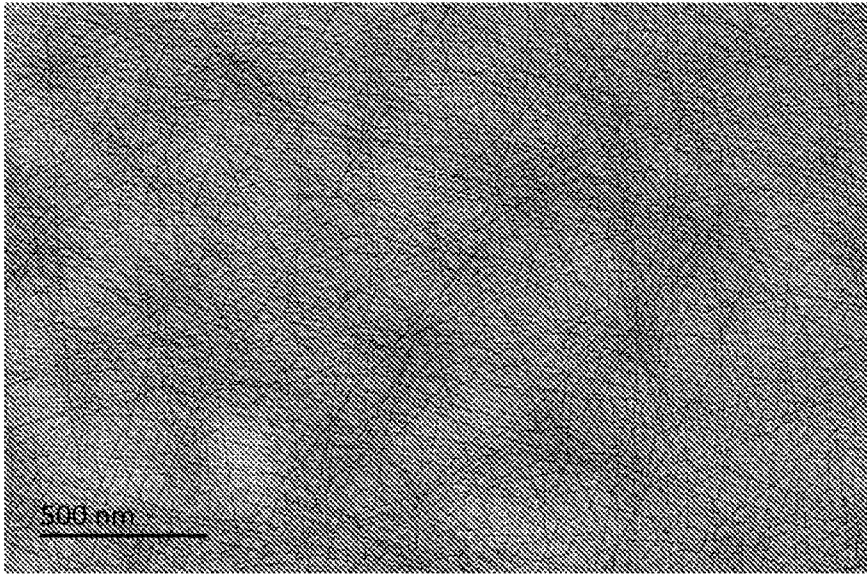


图 8

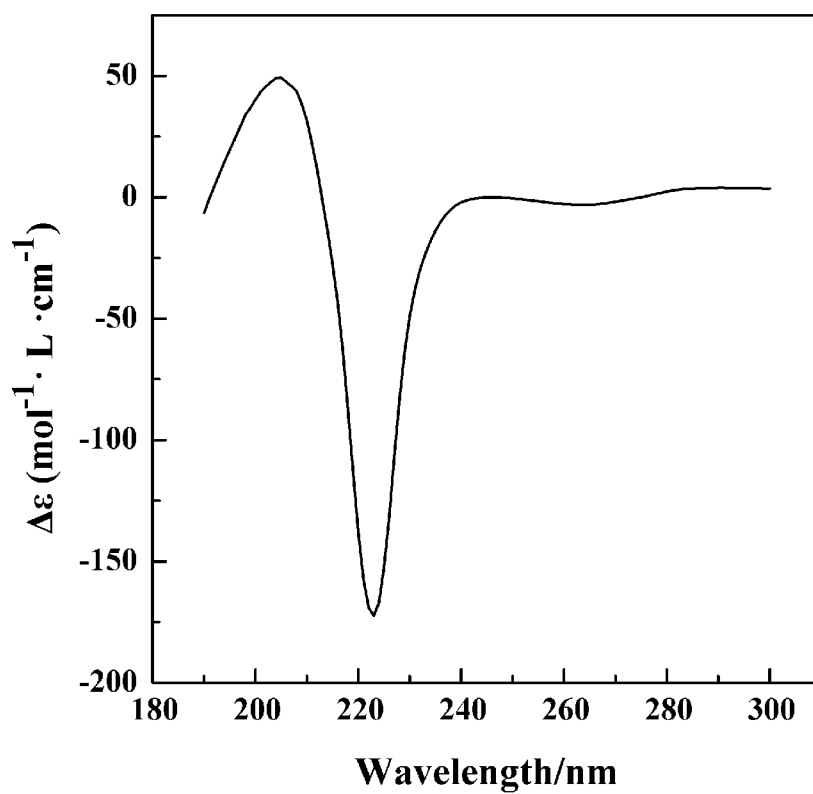


图 9

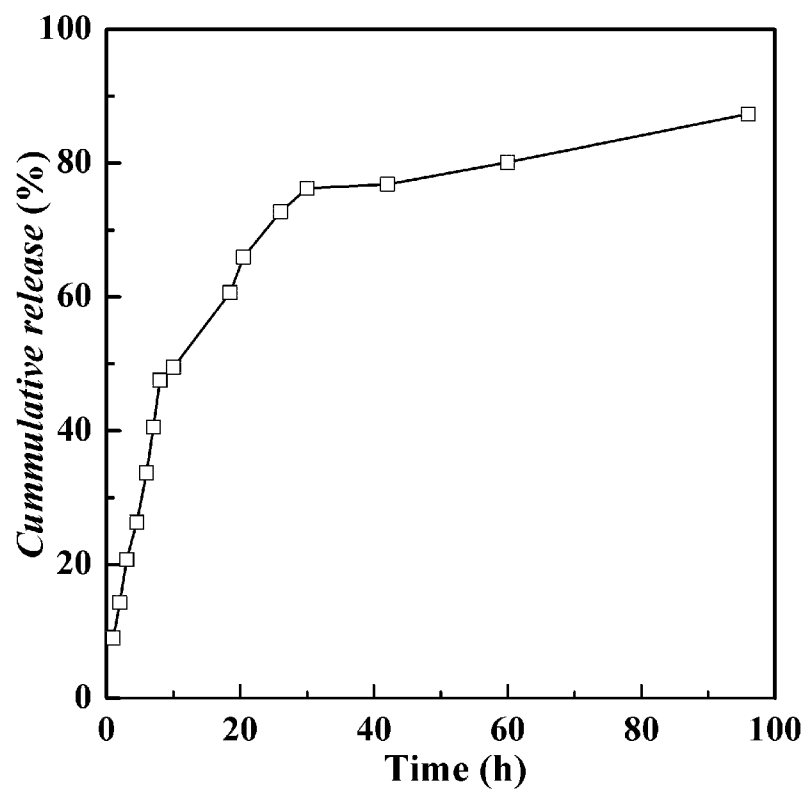


图 10

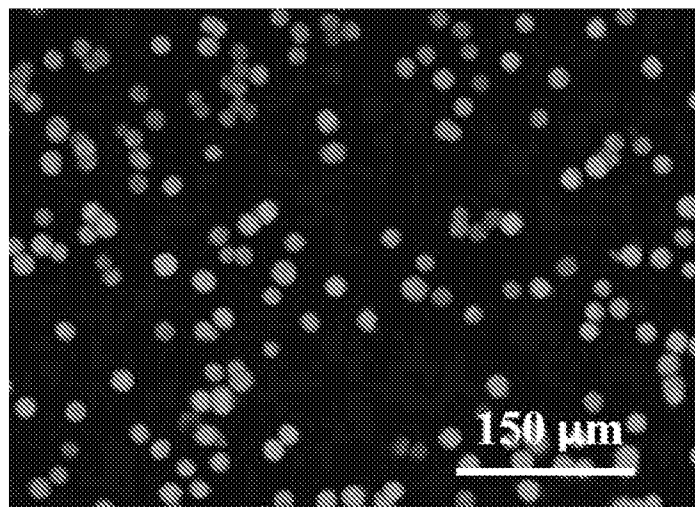


图 11

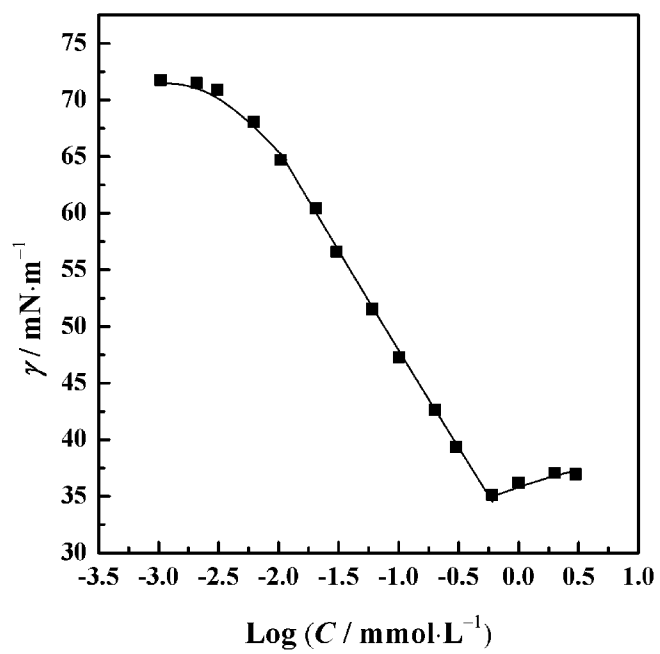


图 12



图 13

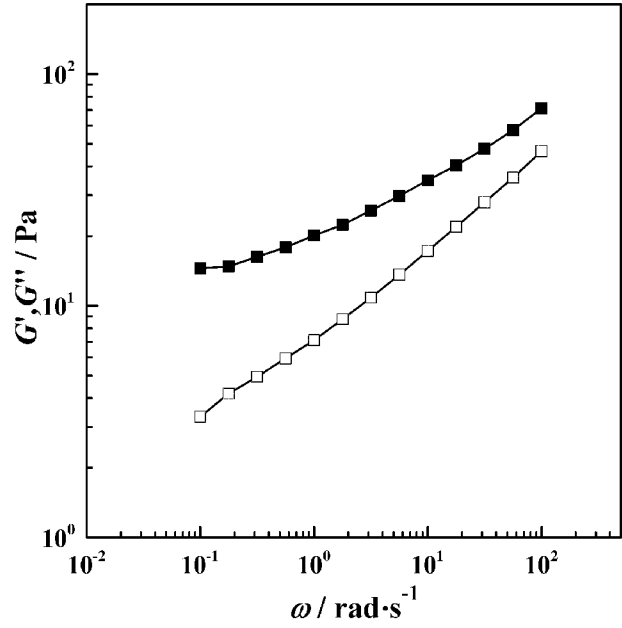


图 14

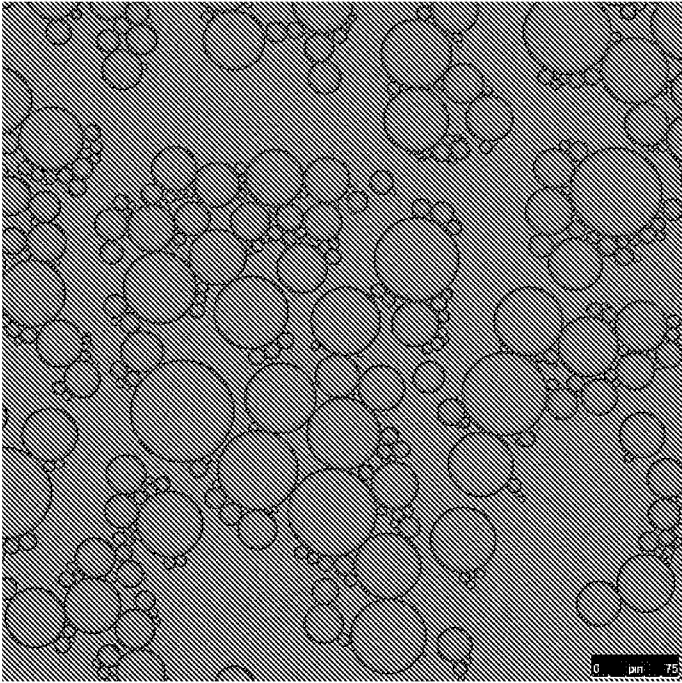


图 15

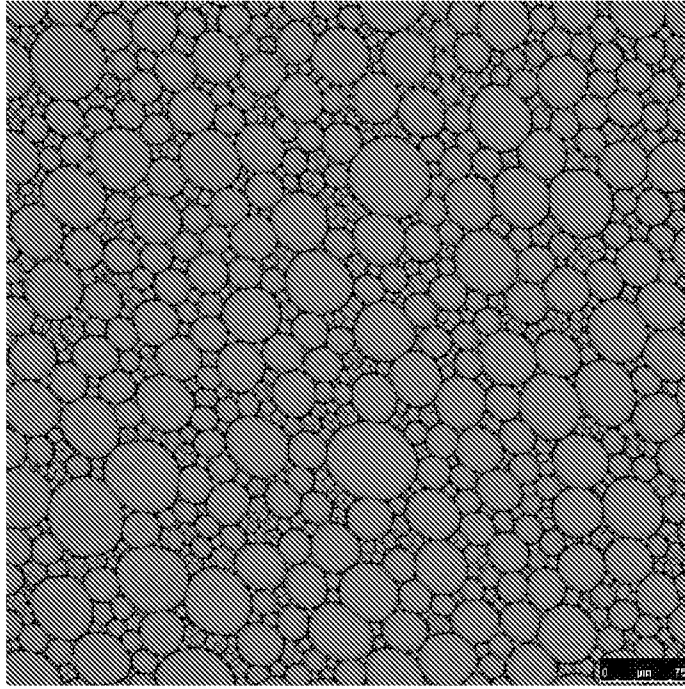


图 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/077616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 291/04(2006.01)i; C09K 17/14(2006.01)i; A61K 8/02(2006.01)i; A61K 9/06(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C; C09K; A61K; A61Q

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; SIPOABS; DWPI; STN; CNKI; 万方; WANFANG; ISI Web of Knowledge; 江南大学, 宋冰蕾, 松香, 凝胶, 氢枳, 氧化胺, hydrogel, rosin, dehydroabietic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103086927 A (UNIV GUANGXI NATIONALITIES) 08 May 2013 (2013-05-08) abstract, and claims 1-10	1-17
A	CN 106140095 A (UNIV GUANGXI NATIONALITIES) 23 November 2016 (2016-11-23) abstract, and claims 1-8	1-17
A	CN 108863836 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 23 November 2018 (2018-11-23) abstract, and claims 1-10	1-17
A	CN 108837773 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 20 November 2018 (2018-11-20) abstract, and claims 1-10	1-17
A	CN 107321261 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 07 November 2017 (2017-11-07) the abstract, and claims 1-3	1-17
A	CN 107311882 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 03 November 2017 (2017-11-03) abstract, and claims 1-4	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 2019

Date of mailing of the international search report

29 May 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/077616

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103086927	A	08 May 2013	CN	103086927	B	26 November 2014
CN	106140095	A	23 November 2016	CN	106140095	B	12 February 2019
CN	108863836	A	23 November 2018	None			
CN	108837773	A	20 November 2018	None			
CN	107321261	A	07 November 2017	None			
CN	107311882	A	03 November 2017	CN	107311882	B	09 April 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/077616

A. 主题的分类 C07C 291/04(2006.01)i; C09K 17/14(2006.01)i; A61K 8/02(2006.01)i; A61K 9/06(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07C; C09K; A61K; A61Q 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS; SIPOABS; DWPI; STN; CNKI; 万方; ISI Web of Knowledge; 江南大学, 宋冰蕾, 松香, 凝胶, 氢枞, 氧化胺, hydrogel, rosin, dehydroabietic		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103086927 A (广西民族大学) 2013年 5月 8日 (2013 - 05 - 08) 说明书摘要, 权利要求1-10	1-17
A	CN 106140095 A (广西民族大学) 2016年 11月 23日 (2016 - 11 - 23) 说明书摘要, 权利要求1-8	1-17
A	CN 108863836 A (江南大学) 2018年 11月 23日 (2018 - 11 - 23) 说明书摘要, 权利要求1-10	1-17
A	CN 108837773 A (江南大学) 2018年 11月 20日 (2018 - 11 - 20) 说明书摘要, 权利要求1-10	1-17
A	CN 107321261 A (江南大学) 2017年 11月 7日 (2017 - 11 - 07) 说明书摘要, 权利要求1-3	1-17
A	CN 107311882 A (江南大学) 2017年 11月 3日 (2017 - 11 - 03) 说明书摘要, 权利要求1-4	1-17
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2019年 5月 15日		2019年 5月 29日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		崔传明 电话号码 86-(10)-53961869

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/077616

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103086927	A	2013年 5月 8日	CN 103086927 B	2014年 11月 26日
CN	106140095	A	2016年 11月 23日	CN 106140095 B	2019年 2月 12日
CN	108863836	A	2018年 11月 23日	无	
CN	108837773	A	2018年 11月 20日	无	
CN	107321261	A	2017年 11月 7日	无	
CN	107311882	A	2017年 11月 3日	CN 107311882 B	2019年 4月 9日