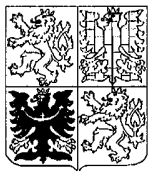


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.01.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **29.01.1998 12.02.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/073029 1998/022751**

(33) Země priority: **US US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.12.2000**
(Věstník č. 12/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US99/01675**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/38875**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 2772

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 H 13/06

C 08 G 63/46

C 08 G 63/78

(71) Přihlašovatel:

THE PROCTER & GAMBLE PLAZA, Cincinnati, OH,
US;

nižší estery polyolu jsou alespoň částečně štěpitelné v
gastrointestinálním traktu člověka.

(72) Původce:

Kenneally Corey James, Mason, OH, US;
Busch Gary Allen, Cincinnati, OH, US;
Coriigan Patrick Joseph, Cincinnati, OH, US;
Granberg Eric Paul, Cincinnati, OH, US;
Howie John Keeney, Oregonia, OH, US;
Trout James Earl, West Chester, OH, US;
Schafemeyer Richard Gerard, Cincinnati, OH, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a
mastných kyselin**

(57) Anotace:

Je popsán kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a
mastných kyselin bez rozpouštědla, při kterém se polyol, který
obsahuje n esterifikovatelných hydroxylových skupin, přičemž
n znamená větší číslo než 4, esterifikuje esterem mastné
kyseliny, který zahrnuje první stupeň reakce poskytující
reakční produkt prvního stupně, který má množství
nezreagovaného polyolu menší než 0,50 procenta hmotn. a
stupeň esterifikace zreagovaného polyolu v reakčním produktu
z prvního stupně je mezi 15 a 75 procenty hmotn., a druhý
stupeň reakce, přičemž druhý stupeň reakce používá reakční
produkt z prvního stupně a další esterifikací se získá reakční
produkt druhého stupně, přičemž druhý stupeň je regulován
tak, aby se stupeň esterifikace polyolu uchoval takový, že ne
více než 85 procent hmotn. molekul esterifikovaného polyolu
v reakčním produktu druhého stupně je plně esterifikováno, a
aby se ve druhém stupni reakce snížilo množství n-y a nižších
esterů polyolu na méně než 1,0 procento hmotnostní z
hmotnosti molekul esterifikovaného polyolu, přičemž n-y a

Kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin

Oblast techniky

Tento vynález se týká kontinuálního způsobu výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin, zvláště polyesterů sacharosy a způsobu, který je schopen vyrobit uvedené estery účinněji a/nebo vyrobit uvedené estery se zlepšenou kvalitou.

Dosavadní stav techniky

Způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin, který zahrnuje způsoby využívající transesterifikační reakce bez rozpouštědla, jsou popsány v USA patentech č. 3 963 699, Rizzi a spol., vydaném 15. června 1976, 4 517 360, Volpenhein, vydaném 14. května 1985, a 4 518 772, Volpenhein, vydaném 21. května 1985. Mezi další patenty popisující způsoby výroby nižších a vyšších esterů polyolů patří USA patenty č. 2 893 990, Hass a spol., vydaný 7. července 1959, 3 251 827, Schnell a spol., vydaný 17. května 1966, který popisuje, že velikost částic cukru by měla být udržena tak malá, aby se nedošlo ke tvorbě vyšších esterů, 3 558 597, Brachel a spol., vydaný 26. ledna 1971, 3 644 333, Osipow a spol., vydaný 22. února 1972, 3 792 041, Yamagishi a spol., vydaný 12. února 1974, který popisuje výrobu roztoku mýdla sacharosy a mastné kyseliny ve vodě a přidání esteru mastné kyseliny a katalyzátoru před tím, než se zvýší teplota, aby se voda odstranila, 4 032 702, James, vydaný 28. června 1977, který popisuje použití nižších esterů sacharosy jako emulgačních činidel při výrobě nižších esterů a použití mýdla jako katalyzátoru pro takové reakce, 4 298 730, Gelleymore a spol., vydaný 3. listopadu 1981, který také popisuje použití mýdla jako emulgačního činidla a katalyzátoru, 4 334 061, Bossier a spol., vydaný 8. června 1982, který popisuje použití stupně promývání vodou, aby se polyester polyolu vyčistil a náhodně popisují použití propláchnutí inertním plynem pro odstranění nižšího alkoholu z reakce mezi sacharosou a nižším alkylesterem mastné kyseliny, aby se urychlila reakce a odstranila nezreagovaná sacharosa z počátečního stupně dávkové reakce z nijak neuvedeného důvodu, a 4 877 871, Klemann a spol., vydaný

31. října 1989. PCT spis WO 92/04361, publikovaný 19. března 1992, popisuje způsob získání polyesterů polyolu vysoce esterifikovaného mastnou kyselinou, který má snížené množství dimastných ketonů a betaketoesterů, při čemž tyto spisy jsou zde zahrnuty jako odkaz.

Může být žádoucí snížit množství částečně esterifikovaného polyolu v reakčním produktu obsahujícím polyester polyolu. Typicky se množství esterů částečně esterifikovaného polyolu sníží zreagováním vyšších množství polyesterů polyolu na ještě vyšší množství. Například v případě polyesterů sacharosy s mastnými kyselinami se množství hexa, penta a dalších nižších esterů typicky sníží zvýšením množství oktaesteru sacharosy. To má nevýhodu v tom, že vyšší množství oktaesteru sacharosy typicky souvisejí s vyššími množstvími dalších vedlejších produktů, jako jsou dimastné ketony a beta-ketoestery. Navíc - vyšší množství produkce oktaesteru typicky vede k vyšším cenám výroby.

Podstata vynálezu

Předložený vynález se týká zlepšeného, s výhodou kontinuálního způsobu výroby polyesterů polyolu esterifikovaných mastnými kyselinami. Předložený vynález poskytuje způsob, podle kterého se množství částečně esterifikovaného polyolu získá z esterifikovanějšího polyolu. Pro polyol, který má n esterifikovatelných hydroxylových skupin, předložený vynález poskytuje způsob získání n -y a nižších esterifikovaných polyolů z n esterifikovaného polyolu (plně esterifikovaný), při čemž n -y a nižší esterifikované polyoly jsou považovány za alespoň částečně štěpitelné v lidském gastrointestinálním traktu.

V jednom provedení předložený vynález poskytuje způsob, podle něhož se n -3 a nižší esterifikovaný polyol získává z n esterifikovaného polyolu. Konkrétně v případě sacharosy ($n = 8$) předložený vynález poskytuje na jedné straně pro nezávislou kontrolu hexa ($n=2$), penta ($n=3$) a další nižší estery sacharosy a na druhé

straně oktaestery sacharosy. Lze tedy získat žádané relativně nízké množství hexa, penta a nižších esterů, při čemž se udržuje přiměřené množství oktaesteru.

Způsob podle jednoho provedení podle předloženého vynálezu zahrnuje kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin bez rozpouštědla vzájemnou esterifikací polyolu obsahujícího více než čtyři esterifikovatelné hydroxylové skupiny a esteru mastných kyselin. Tento způsob zahrnuje:

1) první stupeň reakce, který poskytuje reakční produkt prvního stupně, který má množství nezreagovaného polyolu menší než 0,50 procenta a stupeň esterifikace zreagovaného polyolu v reakčním produktu prvního stupně je mezi 15 a 75 procenty hmotn., a

2) druhý stupeň reakce, při čemž druhý stupeň reakce používá reakční produkt z prvního stupně a poskytuje další esterifikaci reakčního produktu z prvního stupně, takže se získá reakční produkt druhého stupně, při čemž reakce druhého stupně je regulována tak, aby se uchoval takový stupeň esterifikace polyolu, aby ne více než 85 %, s výhodou mezi 70 a 85 procenty hmotn. molekul esterifikovaného polyolu v reakčním produktu druhého stupně bylo plně esterifikováno.

Podle předloženého vynálezu u molekuly polyolu s n hydroxylovými skupinami dostupnými pro esterifikaci je druhý stupeň reakce regulován tak, aby se snížilo množství $n-3$ a nižších esterů polyolu na méně než 1,5, výhodněji na méně než 1,0 a ještě výhodněji na méně než 0,50 procenta hmotnostního z hmotnosti esterifikovaných molekul polyolu, při čemž se udržuje mezi 70 a 85 procenty hmotn. molekul esterifikovaného polyolu plně esterifikovaných. V jednom provedení se množství penta a nižších esterů polyolu sníží na méně než 0,5 procenta hmotn. z hmotnosti molekul esterifikovaného polyolu, při čemž se sníží množství plně esterifikovaných molekul polyolu.

Relativní distribuce jednotlivých esterů (např. okta, hepta, hexa, penta) se stanoví podle způsobu "Ester Distribution of Sucrose Polyesters", popsáno v PCT spisu WO 94/09637, "Nondigestible Fat Compositions Containing Solid Polyol

Polyester Polymer for Passive Oil Loss Control", publikovaného 11. května 1994 Corriganem a spol., a nárokovanou prioritou USA patentové přihlášky č. 07/968 791, podané 30. října 1992, také podle "Measurement of the Relative Ester Distribution of Olestra Test Material" z 19. prosince 1995 (dostupný od Office of Premarket Approval, Center for Food Safety and Applied Nutrition (HFS-200), Food and Drug Admin., 200 C St. SW., Washington, D.C.) a jak je uvedeno ve Food Chemicals Codex, 1. doplněk ke 4. vydání, National Academy Press, 1997; všechny spisy a patentová přihláška jsou zde zahrnuty jako odkaz.

Druhý stupeň reakce může být regulován jedním nebo kombinací jednoho nebo více z následujících způsobů: snížením množství nezreagovaného polyolu v prvním stupni reakce na méně než 0,50 procent hmotn., regulováním doby zdržení esterů polyolu v druhém stupni reakce, regulováním množství nižšího alkylalkoholu s 1 až 4 atomy uhlíku ve druhém stupni reakce a zahříváním reakčních produktů druhého stupně reakce v nepřítomnosti způsobů odstraňujících nižší alkohol s 1 až 4 atomy uhlíku.

V jednom provedení tento způsob zahrnuje regulování množství alkoholu s 1 až 4 atomy uhlíku v druhém stupni reakce tak, že se dosáhne dostatečné množství alkoholu s 1 až 4 atomy uhlíku pro zachování množství plně esterifikovaného polyolu mezi 70 a 85 % hmotn. z hmotnosti molekul esterifikovaného polyolu, při čemž se sníží množství n-3 a nižších esterů. Stupeň poskytnutí dostatečného množství alkoholu s 1 až 4 atomy uhlíku může obsahovat přidání methanolu ve druhém stupni reakce nebo poskytnutí vstřiku recyklovaného inertního plynu obsahujícího methanol.

Podle jednoho provedení podle předloženého vynálezu způsob obsahuje získání reakčního produktu polyesteru sacharosy s mastnými kyselinami obsahujícího ne více než 85 procent, s výhodou mezi 70 a 85 procenty hmotn. oktaesteru sacharosy a ne více než 1,0 procento hmotn. penta a nižších esterů sacharosy a snížení množství penta a nižších esterů sacharosy na méně než 0,6 procenta hmotn. za udržení množství oktaesteru sacharosy mezi 70 a 85 procenty hmotn. Stupeň

snížení množství penta a nižších esterů sacharosy může zahrnovat snížení množství penta a nižších esterů sacharosy bez zvýšení množství oktaesteru sacharosy.

V další části tohoto spisu bude vynález podrobně popsán.

Polyol: Pojem "polyol", jak je zde používán, je zamýšlen tak, že zahrnuje jakoukoliv lineární, cyklickou nebo aromatickou sloučeninu obsahující alespoň čtyři esterifikovatelné hydroxylové skupiny. V praxi způsobu zde popsaného je nejvýhodnějším polyolem sacharosa. Jestliže se sacharosa nepoužívá, potom je výběr vhodného alternativního polyolu jednoduše předmětem volby. Například vhodné polyoly mohou být vybrány z následujících skupin: nasycené a nenasycené lineární alifatické sloučeniny s přímým a rozvětveným řetězcem, nasycené a nenasycené cyklické alifatické sloučeniny, mezi které patří heterocyklické alifatické sloučeniny, nebo mononukleární nebo polynukleární aromatické sloučeniny, mezi které patří heterocyklické aromatické sloučeniny. Výhodnými polyoly jsou cukry a netoxické glykoly. Mezi monosacharidy vhodné pro použití podle vynálezu patří například mannosy, galaktosa, arabinosa, xylosa, ribosa, fruktosa, sorbosa a erythrulosa. Mezi oligosacharidy vhodné pro použití podle vynálezu patří například maltosa, cellobiosa, laktosa, trehalosa, sacharosa a rafinosa. Mezi polysacharidy vhodné pro použití podle vynálezu patří například amylosa, glykogen, celulosy, chitin, inulin, agarosa, zylany, mannan a galaktany. I když cukerné alkoholy nejsou cukry v přesném smyslu, přirozeně se vyskytující cukerné alkoholy natolik úzce souvisejí s cukry, že jsou také výhodné pro použití podle vynálezu. Cukerné alkoholy, které jsou nejvíce rozšířeny v přírodě a které jsou vhodné pro použití podle vynálezu, jsou sorbitol, mannitol a galaktitol. Je žádoucí, aby aldehydové skupiny v polyolu byly změněny na alkoholové skupiny nebo aby reagovaly s alkoholovými skupinami za vzniku acetálových vazeb, jako je sorbitol nebo sorbitan. Mohou se používat také alkoxylované polyoly, jako je ethoxylovaný glycerin, ethoxylovaný polyglycerol, ethoxylovaný sorbitol nebo ethoxylovaný sorbitan. Pro použití podle vynálezu je vhodným polyolem také polyglycerol.

Mezi zvláště výhodné skupiny materiálů vhodné pro použití podle vynálezu patří monosacharidy, disacharidy a cukerné alkoholy. Mezi výhodné cukry a cukerné alkoholy patří xylitol, sorbitol a sacharosa. Nejvýhodnější je sacharosa.

Ester mastné kyseliny snadno odstranitelného alkoholu: Pojmy "ester(y) mastných kyselin" a "ester reakční složky (reakčních složek)", jak jsou zde používány, jsou zamýšleny tak, že zahrnují jakoukoliv sloučeninu, v níž se alkoholová část snadno odstraňuje, zahrnující polyoly a substituované alkoholy atd., ale s výhodou znamená estery těkavých alkoholů, např. alkoholů s 1 až 4 atomy uhlíku (s výhodou methyl), 2-methoxy-ethyl a benzylestery mastných kyselin s osmi nebo více atomy uhlíku a směsi těchto esterů. Vysoce žádoucí jsou těkavé alkoholy. Methylestery jsou nejvýhodnějšími esterovými reakčními složkami. Vhodné esterové reakční složky se mohou vyrábět reakcí diazoalkanů a mastných kyselin nebo alkoholů z mastných kyselin přirozeně se vyskytujících v tucích a olejích. Vhodné estery mastných kyselin mohou být odvozeny buď od syntetických nebo přírodních, nasycených nebo nenasyčených mastných kyselin a zahrnují polohové a geometrické isomery. Mezi vhodné výhodné nasycené mastné kyseliny patří kyselina kaprylová, kaprinová, laurová, myristová, palmitová, stearová, arachidonová, behenová, isomyristová, isomargarová, myristová, kaprylová a anteisoarachidonová. Mezi vhodné výhodné nenasyčené mastné kyseliny patří myristolejová, palmitolejová, ricinolejová, linolová, olejová, elaidová, linolenová, eleasterová, arachidonová, eruková a erythrogenová. Zvláště výhodné pro použití podle vynálezu jsou směsi mastných kyselin odvozené od sojového oleje, bavlníkového oleje, palmového oleje, saflorového oleje, řepkového oleje, kanolového oleje (nízká kyselina eruková) a kukuřičného oleje. Mastné kyseliny se mohou používat "jako takové" a/nebo po hydrogenaci a/nebo isomeraci a/nebo vyčištění. Například semena řepky poskytují dobrý zdroj mastné kyseliny s 22 atomy uhlíku, mastná kyselina s 16 až 18 atomy uhlíku se může získat z loje, sojového oleje nebo bavlníkového oleje a mastné kyseliny s kratším řetězcem se mohou získat z kokosového oleje, oleje palmového jádra a palmojádrového oleje. Dalšími přírodními zdroji mastných kyselin jsou sádlo, olivový olej, podzemnicový olej, sezamový olej a slunečnicový olej.

Některými užitečnými pevnými polyestery polyolu a mastných kyselin jsou ty, v nichž esterové skupiny obsahují kombinaci i) skupiny nenasycené mastné kyseliny s dlouhým řetězcem a/nebo skupiny nasycené mastné kyseliny s krátkým řetězcem a ii) skupiny nasycené mastné kyseliny s dlouhým řetězcem, poměr skupiny i) k ii) je od 1:15 do 2:1, při čemž alespoň 15 % (s výhodou alespoň 30 %, výhodněji alespoň 50 % a nejvýhodněji alespoň 60 %) hmotn. z celkového množství skupin mastných kyselin v pevném polyesteru polyolu znamená skupiny nasycených mastných kyselin s 20 nebo více atomy uhlíku. Skupiny nenasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem znamenají typicky, ale nikoliv nutně, přímý řetězec (tj. normální) s alespoň 12 (s výhodou 12 až 26, výhodněji 18 až 22) atomy uhlíku. Nejvýhodnější nenasycené skupiny jsou skupiny mono a/nebo dinenasycených mastných kyselin s 18 atomy uhlíku. Skupiny nasycených mastných kyselin s krátkým řetězcem jsou typicky, ale nikoliv nutně, normální a obsahují 2 až 12 (s výhodou 6 až 12 a nejvýhodněji 8 až 12) atomů uhlíku. Výhodnější skupiny nasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem jsou typicky, ale nikoliv nutně, normální a obsahují alespoň 20 (s výhodou 20 až 26, nejvýhodněji 22) atomů uhlíku. Molární poměr skupiny i) skupin mastných kyselin ke skupině ii) skupin mastných kyselin v molekule polyesteru je od 1:15 do 2:1 (s výhodou od 1:7 do 5:3, výhodněji od 1:7 do 3:5). Typicky vhodným rozmezím je od 3:5 do 4:4. Průměrný stupeň esterifikace těchto pevných polyesterů polyolu s mastnými kyselinami je takový, že alespoň 4 hydroxylové skupiny polyolu jsou esterifikovány. V případě sacharosového polyesteru je s výhodou esterifikováno 7 až 8 hydroxylových skupin polyolu.

Některé zvláště užitečné pevné polyestery polyolu vyrobené způsoby podle vynálezu obsahují kombinaci: i) skupin nenasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem (alespoň 12 atomů uhlíku) nebo směs uvedených skupin a skupin nasycených mastných kyselin s krátkým řetězcem (se 2 až 12 atomy uhlíku), a ii) skupin nasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem (alespoň 20 atomů uhlíku) v molárním poměru skupiny ad i) k ad ii) od 1:15 do 2:1, při čemž alespoň čtyři hydroxylové skupiny polyolu jsou esterifikovány.

Příklady skupin nenasycených nebo polynenasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem pro pevné polyestery polyolu jsou lauroleát, myristoleát, palmitoleát, oleát, elaidát, erukát, linolát, linolenát, arachidonát, eikosapentenoát a dokosa-hexenoát. Kvůli stabilitě vůči oxidaci jsou výhodnými skupiny mono- nebo di-nenasycených mastných kyselin.

Příklady vhodných skupin nasycených mastných kyselin s krátkým řetězcem jsou acetát, butyrát (kaproát), hexanoát (kaprylát), dekanóat (kaprinát) a dodekanoát (laurát). Použití těkavějších esterových reakčních složek může vyžadovat úpravu způsobu, např. použití zpětného chladiče v reaktorech nebo jiných zařízení, aby se zabránilo nadměrné ztrátě uvedených reakčních složek.

Příklady vhodných skupin nasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem jsou eikosanoát (arachidát), dokosanoát (behenát), tetrakosanoát (lignocerát) a hexakosanoát (cerokát).

Ovšem, že se skupiny nenasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem mohou používat jednotlivě nebo navzájem ve směsích nebo ve směsích se skupinami nasycených mastných kyselin s krátkým řetězcem ve všech poměrech. Podobně se ve všech poměrech mohou používat skupiny nasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem ve vzájemných kombinacích. Pro výrobu sloučenin podle vynálezu se mohou jako skupiny mastných kyselin používat směsné skupiny mastných kyselin z olejových zdrojů, které obsahují podstatná množství žádaných nenasycených nebo nasycených kyselin. Směsné mastné kyseliny z těchto olejů by měly obsahovat alespoň 30 % (s výhodou alespoň 50 % a nejvýhodněji alespoň 80 %) hmotn. žádaných nenasycených nebo nasycených kyselin. Například řepkové mastné kyseliny nebo sojové mastné kyseliny lze používat místo čistých nenasycených mastných kyselin s 12 až 26 atomy uhlíku. Ztužené (tj. hydrogenované) vysoké erukové řepkové mastné kyseliny se mohou používat místo čistých nasycených kyselin s 20 až 26 atomy uhlíku. S výhodou jsou kyseliny s 20 a více atomy uhlíku

(nebo jejich deriváty, např. methylestery) zahuštěny, například destilací. Mastné kyseliny z palmového oleje nebo kokosového oleje se mohou používat jako zdroj kyselin s 8 až 12 atomy uhlíku.

Výhodnou skupinou nasycených mastných kyselin s dlouhým řetězcem je behenát. Výhodnými pevnými polyestery polyolu podle vynálezu jsou polyestery sacharosy, v nichž je alespoň 7 z 8 hydroxylových skupin esterifikováno.

Příklady těchto pevných polyesterů polyolu jsou hexaester sorbitolu, v němž kyselinová část esteru znamená palmitoleát a arachidát v molárním poměru 1:2, oktaester rafinosy, v němž kyselinová část esteru znamená linolát a behenát v molárním poměru 1:3, heptaester maltosy, v němž esterifikující kyselinová část znamená mastné kyseliny slunečnicového oleje a lignocerát v molárním poměru 3:4, oktaester sacharosy, v němž esterifikující kyselinová část znamená oleát a behenát v molárním poměru 2:6, a oktaester sacharosy, v němž esterifikující kyselinová část znamená laurát, linolát a behenát v molárním poměru 1:3:4. Výhodným materiálem je polyester sacharosy, v němž stupeň esterifikace je 7 až 8 a v němž skupiny mastné kyseliny znamenají mono- a/nebo dinenasycenou kyselinu s 18 atomy uhlíku a kyselinu behenovou v molárním poměru nenasycených kyselin:kyselina behenová od 1:7 do 3:5.

Pevné polyestery polyolu mají s výhodou úplné teploty tání nad 25 °C, výhodněji na 37 °C, ještě výhodněji nad 50 °C a nejvýhodněji nad 60 °C. Teploty tání popsané v tomto vynálezu jsou měřeny diferenciální skanovací kalorimetrií (DSC). Tyto pevné materiály mají schopnost zachycovat relativně velká množství oleje ve své krystalové struktuře. Důsledkem toho je, že se mohou používat jako "zásoby" smícháním v množstvích od 1 do 50 % hmotn. (typicky 1 až 25 % hmotn.) s kapalnými oleji pro výrobu polopevných prostředků. Typickým vhodným rozmezím je rozmezí od 10 do 25 % hmotn. Oleji pro tyto prostředky mohou být konvenční štěpitelné triglyceridové oleje, jako je bavlněný, kukuřičný, kanolový nebo sojový olej, nebo neštěpitelné jedlé oleje.

Jak zde bylo shora uvedeno, mezi další vhodné polyestery polyolů, které se mohou vyrábět způsoby podle vynálezu, patří polyestery polyolů popsané v patentech zahrnutých zde jako odkaz, zvláště v USA patentech č. 3 963 699, 4 517 360 a 4 518 722.

Složení mastných kyselin (FAC) polyesterů polyolu lze stanovit plynovou chromatografií použitím plynového chromatografu Hewlett-Packard Model 5712A s detektorem teplotní vodivosti a automatickým dávkovačem Hewlett-Packard Model 17671A. Použitý chromatografický způsob je popsán v *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society*, třetí vydání, 1984, postupy 1-C₆62 (zahrnuto zde jako odkaz).

Pro výrobu zlepšených polyesterů polyolu je velmi důležité, aby estery mastné kyseliny byly vysoce čisté, aby byly odstraněny barevné/páchnoucí materiály, oxidační produkty a/nebo jejich prekursory. Mezi takové materiály patří ty, které mají barvu, pach nebo chuť, které nejsou příjemné nebo které se mohou vyvinout na nepříjemnou barvu, pach nebo chuť po ošetření teplem a/nebo po oxidaci. Navíc by měly být odstraněny vysoce polární materiály, které potahují povrch katalyzátoru. S výhodou by měla být karbonylová hodnota menší než 200 ppm, výhodněji menší než 100 ppm a ještě výhodněji menší než 50 ppm. Způsoby výroby těchto esterů mastných kyselin jsou popsány v USA patentu č. 4 931 552 Gibsona a spol., vydaném 5. června 1990, který je zde zahrnut jako odkaz. Procentuální transmitance při 375 nm s heptanovým standardem by měla být větší než nula, s výhodou větší než 60, výhodněji větší než 80. U typických esterových zdrojů bez přidaných barevných materiálů jsou tyto hodnoty dány pracovními reakčními činidly. Tj. karbonylový obsah je obecně indikací celkového množství přítomných polárních materiálů. Nízké množství barevných/páchnoucích materiálů a/nebo oxidačních produktů v reakčních činidlech pomáhá poskytnout zlepšenou barvu polyesterových produktů polyolu, která může být dále zlepšena kombinací zde shora uvedených zlepšení způsobu.

Odstranění nezreagovaného polyolu a/nebo velkých částic katalyzátoru v časném stadiu reakce: Je žádoucí, aby se nezreagovaný polyol a/nebo velké částice katalyzátoru odstranily v časném stadiu reakce, např. před tím, než je polyol esterifikován na více než 75 %, a s výhodou a) po stupni vzájemné esterifikace je větší než 15 %, s výhodou větší než 40 %, a b) když je jakékoliv mýdlo, které je přítomno, ještě rozpustné v reakční směsi. Odstranění v časném stadiu je vhodnější než v pozdním stadiu díky nízké viskozitě reakční směsi a minimalizování produkce nechtěných vedlejších produktů. Nezreagovaný polyol, jako je sacharosa, může interferovat s normálním postupem reakce v pozdních stupních, kde omezuje žádanou vzájemnou esterifikační reakci degradováním a/nebo preferenčním zreagováním s aktivní formou katalyzátoru a/nebo pokračováním tvoření nežádoucích vedlejších produktů, jako jsou barevné částice.

Ve výhodném provedení se mýdlo a polyol mohou současně rozemlít ve vhodném mlýnu, jako je tryskový mlýn, kladivový mlýn nebo vzduchový zdvihový mlýn.

Odstranění nezreagovaného polyolu a/nebo velkých částic katalyzátoru lze provést např. filtrací a/nebo odstředováním, jestliže polyol je v reakční směsi pevný. Výsledná reakční směs, která neobsahuje nezreagovaný polyol, bude pak reagovat rychleji a dosáhne žádaného stupně esterifikace rychleji než jestliže v ní zůstává polyol. Klíčem ke zlepšené reakční kinetice je snížit množství nezreagovaného polyolu na méně než 0,5 % hmotn., s výhodou na méně než 0,20 % hmotn. a nejvýhodněji tak, aby reakce v podstatě neobsahovala nezreagovaný polyol, tj. na méně než 0,02 % hmotn. Odfiltrovaný polyol a/nebo jakýkoliv odstraněný katalyzátor se mohou vrátit do časného stupně reakce nebo se vyhodí.

Jedním způsobem, jak udržet hladinu nezreagovaného polyolu pod 0,5 % hmotn., je regulovat reakční podmínky v prvním stupni tak, aby zůstalo méně než 0,5 % hmotn. nezreagovaného polyolu, výhodněji méně než 0,20 % hmotn.

Katalyzátor: Bazické katalyzátory obvykle vhodné pro použití při výrobě polyesterů polyolu jsou ty, které jsou vybrány ze skupiny sestávající z alkalických kovů, jako je sodík, lithium a draslík, slitin dvou nebo více alkalických kovů, jako je slitina sodík-lithium a sodík-draslík, hydridů alkalických kovů, jako je hydrid sodný, lithný a draselný, a alkoxidů alkalických kovů, jako je terc.butoxid draselný, methoxid draselný a/nebo methoxid sodný. Výhodný je methoxid draselný, zvláště tehdy, jestliže se používá s draselným mýdlem.

V jiném zvláště výhodném provedení podle předloženého vynálezu bazický katalyzátor používaný v reakci znamená uhličitan draselný, uhličitan sodný, uhličitan barnatý nebo směsi těchto sloučenin s velikostí částic menší než 100 mikrometrů, s výhodou menší než 50 mikrometrů. Bylo zjištěno, že jestliže se tyto specifické sloučeniny používají jako katalyzátory, získají se zvýšené výtěžky světla zabarvených vyšších polyesterů polyolu při srovnání s v podstatě stejnými reakcemi prováděnými za použití konvenčnějších katalyzátorů, jako je hydrid sodný, hydrid draselný, mýdlo nebo methoxid sodný. Tyto výhodné katalyzátory se mohou používat také ve směsi s konvenčnějšími shora popsányými bazickými katalyzátory. Nejvýhodnějšími katalyzátory pro použití podle vynálezu jsou uhličitan draselný a/nebo methoxid draselný. Použití těchto katalyzátorů je dále popsáno a nárokováno v USA patentu č. 4 517 360, Volpenhein, vydaném 14. května 1985; tento patent je zde uveden jako odkaz.

Reaktivnější katalyzátory, jako je methoxid draselný nebo methoxid sodný, by měly být chráněny až do jejich přidání do reakční směsi. Katalyzátor by se měl s výhodou suspendovat v materiálu nebo výhodněji by měl být zahmut v tobolkách z materiálu, který buď bude přítomen v reakční směsi nebo se z reakční směsi bude snadno oddělovat. Mezi vhodná činidla pro tvorbu tobolek patří uvedené alkylestery, např. mastných kyselin se 16 až 22 atomy uhlíku.

Množství katalyzátoru se udržuje co nejmenší, jak je zde dále podrobně diskutováno, typicky od 0,01 do 0,5 molů katalyzátoru na mol polyolu. Množství

katalyzátoru může být sníženo na nejmenší množství, které je účinné pro dosažení rozumné rychlosti reakce. Je možné mít velmi rychlé reakce s použitím pouze residuální báze, např. mýdlového emulgačního činidla obvykle používaného pro takové reakce. Je žádoucí, aby množství báze bylo co nejnižší, aby se minimalizovala tvorba barvy a/nebo pach a/nebo nadbytek mýdla a/nebo vedlejší produkty. Je také žádoucí, aby byl katalyzátor s nadměrnou velikostí odstraněn po první fázi reakce a/nebo rozložen a odstraněn po tom, co reakce dosáhne žádaného konečného bodu.

Polyol s malou velikostí částic získaný mechanickým snížením velikosti: Použití polyolu s malou velikostí částic, např. sacharosy, při esterifikačních reakcích za vzniku polyesterů polyolu je vysoce žádoucí pro zlepšení rychlosti reakce. V reakcích, které používají rozpouštědlo pro tvorbu homogenní reakční směsi, existuje potřeba malé velikosti částic, protože polyol je rozpuštěn rozpouštědlem. Avšak v heterogenních reakcích typu podle vynálezu bez rozpouštědla je vysoce žádoucí malá velikost částic, protože menší částice mají větší povrch, když jsou vystaveny kapalině, která velice zlepšuje reakční kinetiku. Malou velikost částic lze dosáhnout způsoby popsányými v oblasti techniky, při nichž se polyol, např. sacharosa, rozpustí ve vodě a voda se odstraní po tom, když jsou další reakční složky a/nebo katalyzátor přítomny, takže vzniknou malé částice polyolu in situ. V oblasti techniky neexistuje obecný souhlas s tím, že primárním faktorem, který zlepšuje reakci, je výsledná malá velikost částic polyolu. Dále pak - i když tento předběžný stupeň rozpouštění polyolu ve vodě poskytuje žádanou malou velikost částic, vyžaduje odstranění vody z reakční směsi obvykle v době, kdy jsou přítomny ostatní složky, a přítomnost vody může podpořit tvorbu nežádoucích vedlejších produktů. To je zvláště nežádoucí u kontinuílního způsobu.

Zlepšené reakce lze dosáhnout bez použití rozpouštědla, buď v předběžném stupni nebo při reakci samotné, jestliže velikost částic pevného polyolu je menší než 100 mikrometrů, s výhodou menší než 50 mikrometrů, výhodněji menší než 10 mikrometrů. Těchto velikostí částic lze dosáhnout např. kombinací drcení, mletí a/nebo prosévání. Je překvapující, že částice těchto velikostí, připravené jednoduchými

mechanickými způsoby snížení velikostí, poskytují příznivé vlastnosti způsobů oblasti techniky vyžadující vodné roztoky, které poskytují průměry částic pod jedním mikrometrem.

Emulgační činidla: Emulgační činidla pomáhají uvádět do roztoku (solubilizovat) polyol v methylesterech mastných kyselin. Estery polyolu a mastných kyselin, které mají méně než 4 hydroxylové skupiny esterifikovány mastnými kyselinami, jsou užitečnými emulgačními činidly. Vysoce výhodná emulgační činidla jsou monoestery, diestery a triestery sacharosy s mastnými kyselinami s 12 až 20 atomy uhlíku. Je výhodné, aby nižší estery polyolu s mastnými kyselinami byly stejné jako polyester polyolu, který je syntetizován, abychom se vyhnuli problémům s dělením po ukončení reakce.

Tyto nižší estery polyolu jsou výhodnými emulgačními činidly. Jednou cestou, jak je získat, je generace v samotné reakci. To je doprovázeno reakcí polyolu s mastnými kyselinami za podmínek, které zvýhodňují na počátku tvorbu nižších esterů a potom později přidání více mastných kyselin. Ve způsobech popsaných zde lze jako emulgační činidla používat také mýdla alkalických kovů. Pojem "mýdlo soli mastné kyseliny alkalických kovů", jak je zde používán, je zamýšlen tak, že zahrnuje soli alkalického kovu nasycených a nenasycených mastných kyselin s 8 až 18 atomy uhlíku. Mezi vhodná mýdla solí mastných kyselin alkalických kovů patří například lithné, sodné, draselné, rubidné a cesné soli shora popsaných mastných kyselin. Pro použití podle vynálezu jsou výhodné směsi mastných kyselin odvozené od sojového oleje, slunečnicového oleje, saflorového oleje a kukuřičného oleje. Mezi výhodná mýdla solí mastných kyselin alkalických kovů patří draselné mýdlo vyrobené ze sojového oleje, s výhodou hydrogenovaného sojového oleje.

Množství mýdla by mělo být alespoň dostatečné pro rozpuštění polyolu do přijatelné míry. Množství mýdla může být sníženo jako výsledek použití menších částic polyolu, např. sacharosy a/nebo reakčních podmínek, které zvýhodňují solubilizaci polyolu. Nadbytečné mýdlo může způsobit pění a nežádoucí zahuštění. Množství

mýdla v prvním stupni reakce je obvykle od 0,001 do 0,6, s výhodou od 0,05 do 0,1 molu mýdla na mol polyolu. Mýdlo se s výhodou používá v kombinaci s jiným emulgačním činidlem, s výhodou s nižšími estery polyolu a mastných kyselin, které jsou přítomny buď proto, že jsou přidány jako část původní reakční směsi nebo zpětným promícháním. Přáním je mít málo nebo nemít žádné mýdlo v druhém stupni, protože zvyšuje viskozitu reakce a inhibuje přenos alkoholu z reakční směsi. To bude zvyšovat rychlost reakce.

Jakmile průměrný stupeň esterifikace dosáhne 60 %, není již dále mýdlo potřeba pro usnadnění reakce a proto může být odstraněno. Mýdlová emulgační činidla nejsou podstatná po tom, jakmile polyol jednou zreagoval. Existuje dostatečné množství nižšího esteru, aby se udržela homogenita reakční směsi.

Odstranění mýdla lze dosáhnout např. filtrací, odstředováním atd., protože mýdlo je relativně nerozpustné v reakční směsi v těchto vyšších stupních esterifikace. Výsledná zfiltrovaná reakční směs nepotřebuje být znovu katalyzována a reakce probíhá mnohem vyšší rychlostí než v případě, jestliže je mýdlo přítomno. Zfiltrovaná reakční směs má obsah mýdla typicky menší než 0,5, s výhodou menší než 0,1 molu mýdla na mol polyolu, výhodněji menší než 0,05 molu mýdla na mol polyolu. Zfiltrovaný materiál může být navrácen do počátečního stupně reakce, jestliže je to žádoucí.

Zpětné promíchávání: Je vysoce žádoucí provádět počáteční stupeň nebo stupně reakce za podmínek zpětného promíchávání, aby se udržel stupeň esterifikace mezi 15 a 75 %, s výhodou mezi 35 a 55 %. Tento stupeň esterifikace poskytuje dostatečně nízký částečný polyester polyolu, aby napomáhal solubilizaci špatně rozpustného polyolu a aby poskytl stabilní heterogenní reakční směs, která minimalizuje nezreagovaný polyol a distribuci/složení a/nebo množství nižších esterů a/nebo mýdla, které způsobují, že pění je dostatečně malé, aby umožnilo kontinuální reakci bez nadbytečného pění. Hladiny konverze pod 20 % mohou vyžadovat nízká množství mýdla, vyšší tlak nebo intenzivní míchání, aby nedošlo k

nadměrnému pění. U kontinuální reakce se jednotlivé reakční složky mohou přidávat k prvnímu stupni takovou rychlostí, aby se udržel žádaný stupeň esterifikace a aby ještě poskytl dostatečný výtěžek z prvního stupně, aby se udržela reakce v následujícím stupni nebo následujících stupních.

V původním stupni nebo stupních způsobu je žádoucí, a zvláště u kontinuálního způsobu, mít relativně vysoký stupeň ukončení reakce. I když výhodný stupeň esterifikace je alespoň 35 %, výhodněji alespoň 45 %, pro minimalizování množství esterifikace, která musí probíhat v posledních stupních, odstranění v podstatě veškeré nezreagované sacharosy před postupem do konečných stupňů velice usnadňuje reakci. S výhodou se konečné stupně provádějí za podmínek pístového toku. V konečných stupních jsou reakční podmínky tvrdší (nižší tlak nebo vyšší rychlosti nástřiku nebo delší doba zdržení atd.) a jsou tedy dražší. Je tedy obecně žádoucí snížení doby posledních stupňů a/nebo velikosti reaktoru. Udržení příslušného složení pro solubilizaci polyolu v prvním stupni se dosáhne stažením části esterové reakční složky z počátečního stupně, jak je to popsáno v USA patentu č. 3 963 699, viz výše, který je zde zahrnut jako citace. V počátečním stupni je výhodné používat pouze 10 až 50 % hmotn. z celkové esterové reakční složky s tím, že se zbytek přidá v posledních stupních, zvláště jestliže se používají podmínky pístového toku.

Zpětného promíchávání lze u kontinuální reakce dosáhnout například kontinuálně recyklováním části reakčního proudu prvního stupně a/nebo prováděním reakce v dobře míchané nádobě (nebo např. dvou nádob v serii nebo v jiné podobné konfiguraci, která má hydrodynamicky podobné podmínky míchání), kde se reakční složky kontinuálně přidávají a produkt se odstraňuje takovými rychlostmi, že se zachovává žádaná úroveň esterifikace. I když je možné začít za podmínek pístového toku, počáteční rozpustnost sacharosy je na počátku reakce nízká, riziko nepříjemného množství pěny, jestliže stupeň esterifikace je menší než 20 %, je veliké a výsledná nestabilita reakční směsi poskytuje proměnnou, špatně regulovanou esterifikaci polyolu. Bez filtrace nezreagovaných reakčních složek, jak je zde shora

diskutováno, může být konverze polyolu špatná a proto je pístový tok v počátečních stupních nežádoucí, zvláště bez recyklování.

Jestliže zbylá sacharosa je v produktu prvního stupně detekována, produkt z prvního stupně se s výhodou zfiltruje nebo se jinak zpracuje tak, aby se odstranil v podstatě veškerý nezreagovaný polyol na méně než 0,5 %, a nezreagované pevné látky se vracejí do prvního stupně nebo s výhodou, jestliže je jich menší množství, se odstraňují, protože tyto složky jsou přítomny, alespoň na počátku, v proměnných a neznámých množstvích. Jestliže reakce obsahuje pouze malá množství mýdlového emulgačního činidla a katalyzátor, jak je zde výhodné, množství materiálu, který se má oddělit, je minimální. Jakmile je jednou v kontinuální reakci dosažen stabilní stav, oddělený materiál se může vyčistit, např. vyplachováním proudem, a recyklovat.

Zpětné míchání u dávkového způsobu lze provádět přibližně tak, že se použije část předcházející dávky, která má správný stupeň esterifikace, a k dávce se přidávají reakční složky, zatímco reakce pokračuje tak dlouho, dokud se nedosáhne příslušný stupeň dokončení, načež se přidávání reakčních složek zastaví a reakce se provádí do dokončení. "Polodávková" reakce může probíhat kontinuálním přidáváním dávek do příslušného stupně dokončení meziproductu a potom se alespoň hlavní část dávky přenese do jiné nádoby, kde reakce probíhá do dokončení.

Zařízení, která jsou vhodná pro zpětné promíchávání a/nebo podmínky pístového toku, jak shora diskutováno, jsou popsána v USA patentech č. 3 567 396, Setzler, vydaném 2. března 1971, 3 679 368, Balint a spol., vydaném 25. července 1972, 4 449 828, Mansour, vydaném 22. května 1984, 4 472 061, Mansour, vydaném 18. září 1984, 4 543 194, Spence a spol., vydaném 24. září 1985, a 4 615 870, Armstrong a spol., vydaném 7. října 1986, všechny uvedené patenty jsou zde zahrnuty jako odkazy. Další popisy vhodných způsobů a zařízení lze nalézt v: The Degree of Mixing in Continuous Flow Systems, Zwietering, *Chemical Engineering Science* **1959**, *II*(1), 1 až 15, Continuous Flow Stirred-Tank Reactor Systems, MacDonald and Piret, *Chemical Engineering Progress červenec* **1951**, *47*(7), 363 až

368, a Reaction Kinetics in a Tubular Reactor, Baron, Manning a Johnstone: *Chemical Engineering Progress* **březen 1952**, 48(3), 125 až 132, všechny uvedené články jsou zde zahrnuty jako odkaz.

Použití podmínek pístového toku a/nebo po dávkách v konečných stupních pro zvýšení esterifikace: Konečný stupeň nebo stupně reakce by se měly provádět za podmínek pístového toku nebo po dávkách, aby se zabránilo zpětnému promíchávání a tím zvýšení esterifikace. Tento pístový tok může být přibližně prováděn tak, že se výtok z počátečního stupně napájí do řady alespoň dvou kontinuálních míchaných tankových reaktorů, ale s výhodou se provádí účinněji v kontinuálním reaktoru, například trubkovém reaktoru a/nebo naplněné koloně a/nebo vaničkovém reaktoru a/nebo sestupném nebo vzestupném filmovém reaktoru s použitím zařízení reaktoru s téměř pístovým tokem. Jak bylo shora diskutováno, podmínky pístového toku by se měly používat po tom, co uvedený polyol dosáhl stupně esterifikace alespoň 35 až 45 % hmotn. Konečné množství oktaesteru sacharosy by mělo být mezi 70 a 85 procenty hmotn. z hmotnosti esterifikované sacharosy.

V jednom provedení bude mít trubkový reaktor a/nebo naplněná kolona a/nebo vaničkový reaktor a/nebo sestupný nebo vzestupný filmový reaktor vedlejší produkt reakce, nižší alkylalkohol (např. methanol), odstraněn inertním odháněcím nebo proplachovacím činidlem, jako je dusík, oxid uhličitý, přehřátá pára, inertní těkavé organické sloučeniny, jako je hexan, nebo ušlechtilé plyny, jako je argon. Odehnání nižšího alkylalkoholu inertním plynem lze dosáhnout ve vakuu, za atmosferického nebo nadatmosferického tlaku. V případě výhodnějšího provedení se inertní plyn po odchodu z kolony reaktoru zpracuje (např. ochlazením) tak, aby se množství nižšího alkylalkoholu snížilo v činidle odháněcího inertního plynu. Odháněcí činidlo inertního plynu se sníženým množstvím nižšího alkylalkoholu může být pak recyklováno zpět na dno (výpust) kolony reaktoru pro opětovné použití. Alespoň část nižšího alkylalkoholu se tedy zavede do vývodu kolony reaktoru.

Celkové množství esterové reakční složky k esterifikovatelnému místu polyolu by mělo být v konečných stupních od 0,9:1 do 1,4:1, s výhodou od 1:1 do 1,2:1. Pro snížení viskozity u zlepšeného způsobu je výhodné snížení nebo odstranění mýdla u kolonových nebo filmových reaktorů.

Jak v dávkovém, polodávkovém tak kontinuálním způsobu kombinace 1) polyolu s malou velikostí částic, s výhodou získaného mechanickým snížením velikostí, abychom se vyhnuli komplikacím souvisejícím s odstraněním rozpouštědla, 2) nízkých množství katalyzátorů, s výhodou s malou velikostí částic, a 3) nízkých množství mýdla je vysoce žádoucí, protože taková kombinace poskytuje rychlou reakci za minimalizování množství nechtěných materiálů, které jsou přítomny a které se eventuálně musí odstraňovat, 4) doba zdržení 1,0 až 3 hodiny, zvláště 1,0 až 2,2 hodiny v druhém stupni, a 5) parciální tlak nižšího alkylalkoholu (např. methanolu) se udržuje mezi 0,009 až 1,83 kPa, výhodněji mezi 0,09 až 0,55 kPa v proudu recyklovaného inertního plynu. Udržování dostatečného množství nižšího alkylalkoholu v proudu recyklovaného inertního plynu je užitečné pro výrobu produktu, který má minimální množství mono, di, tri, tetra a pentaesterů. Zvláště pak dostatečné množství nižšího alkylalkoholu může být udržováno v recyklovaném produktu inertního plynu, aby se dosáhlo množství n-3 a nižších esterů menší než 0,5 procenta hmotn. z hmotnosti polyesterů polyolu v konečném reakčním produktu.

Kombinace odstraňování polyolu s těmito zlepšeními je žádoucí pro zlepšení jak rychlosti esterifikace tak stupně dokončení esterifikace. Polyol, který nebyl rozpuštěn v časném stupni (časných stupních) reakce, může interferovat se stupněm dokončení reakce.

Vyšší tlaky, jako je atmosferický nebo nadatmosferický tlak, mají další výhodu ve snížení pronikání vzduchu do reakčního systému. V zahřátém reakčním systému bude vzduch reagovat okamžitě s jakýmkoliv mastným materiálem. To bude degradovat barvu, vůni, chuť a fyzikální vlastnosti plně esterifikovaného produktu. Reakce vzduchu s mastnými materiály bude produkovat také krátký řetězec a nenasycené

mýdlo, což způsobí, že reakční směs v druhém stupni značně zhoustne. Toto zahuštění zpomalí reakci omezením přenosu hmoty methanolového nebo alkoholového vedlejšího produktu z kapalně fáze. Pronikání vzduchu bude tedy škodlivě ovlivňovat jak reakční rychlost tak kvalitu produktu.

Vyšší tlak, zvláště v posledních stupních reakce a zvláště v posledních stupních kontinuálního způsobu, je žádoucí, protože kombinace umožňuje vyrobit reakční zařízení bez toho, aby se udržovaly extrémnější podmínky vyžadované způsoby podle předcházející oblasti techniky a umožňuje úspory energie vedle toho, že se lze vyhnout tvorbě nežádoucích a/nebo nepotřebných vedlejších produktů. Úspory jsou dokonce větší ve výhodných konečných stupních způsobu "pístového toku", při čemž tyto podmínky se musí udržovat v té části zařízení, kde probíhají poslední stupně reakce.

Kombinace zpětného promíchávání v počátečním stupni (počátečních stupních) a podmínek pístového toku v posledním stupni (posledních stupních) je velice výhodná, zvláště u kontinuálního způsobu, směsného dávkového/kontinuálního způsobu nebo kontinuálního/dávkového způsobu, protože pomáhá udržovat optimální podmínky pro zahájení reakce mezi složkami, které normálně nejsou slučitelné, a potom se maximalizuje konečný stupeň esterifikace polyolu.

Výhodné produkty zde popsaného způsobu mají kombinovaný detegovatelný obsah dimastného alkylketonu a beta-ketoesteru menší než 350 ppm, s výhodou menší než 300 ppm. Výhodné produkty obsahují méně než 4000 ppm, s výhodou méně než 3000 ppm materiálů jiných než žádaný polyester polyolu. V produktech vyrobených komerčními způsoby typů popsaných zde však obvykle existuje detegovatelné množství těchto dalších materiálů, typicky větší než 50 ppm. Velmi nízká množství vedlejších produktů se dosáhnou zlepšeními podle vynálezu používáním methylesterů dobré kvality, jak zde shora popsáno, a aplikováním konečných postupů čištění produktu, jak je zde dále popsáno. Udržování množství dimastného ketonu a beta-ketoesteru na méně než 350 ppm hmotn. lze provádět udržováním minimální

hladiny nižšího alkylalkoholu v recyklovaném proudu inertního plynu, jak shora popsáno.

Reakce: Obecně, na základě příkladů, počáteční heterogenní reakční směs obsahuje od 10 do 30, s výhodou od 14 do 18 % hmotn. polyolu, od 0,3 do 1,4, s výhodou od 0,3 do 0,7 molů esteru mastné kyseliny na esterifikovatelné hydroxylové skupiny polyolu, efektivní množství nižších částečných esterů polyolu nebo od 0,001 do 0,6, s výhodou od 0,05 do 0,1 molů mýdla alkalické soli mastné kyseliny na mol polyolu, a od 0,01 do 0,5 molu na mol polyolu bazické katalyzátorové složky. Jestliže je to žádoucí, reakce může probíhat v jednom nebo více reaktorech, i když dva reaktory jsou výhodné. V kterémkoliv pozdějším stupni se mohou přidat další estery mastných kyselin a možná reaktivnější katalyzátor. Po počátečním stupni a před vstoupením do druhého stupně se odstraní nebo sníží množství jakéhokoliv nezreagovaného polyolu na méně než 0,5 %, výhodněji na méně než 0,2 % hmotn. Ve druhém stupni nebo pozdějším stupni se může přidat další ester mastných kyselin, aby se zvýšil celkový poměr mastných acylových skupin k esterifikovatelným hydroxylovým místům na polyolu od poměru 0,9:1 do 1,4:1, s výhodou od 1:1 do 1,2:1. Výhodným katalyzátorem v počátečním stupni je uhličitán draselný, methoxid draselný a/nebo zbylá báze v mýdle, jak je zde shora popsáno, a v jakémkoliv pozdějším stupni výhodnými katalyzátory jsou uhličitany a/nebo methoxidy draselné a/nebo sodné.

Reakční směs se zahřívá na teplotu v rozmezí od 130 °C do 150 °C ve vakuu s nebo bez proplachování inertním plynem nebo při atmosférickém tlaku s proplachováním inertním plynem. Je vysoce výhodné, aby reakční směs nebo směsi byly míchány tak intenzivně, jak je to možné. Míchání se zvýší v následujících stupních výhodným stupněm proplachování inertním plynem, s výhodou dusíkem, oxidem uhličitým nebo uhlovodíky s nízkými molekulovými hmotnostmi. Proplachováním je podporováno odstraňování těkavého alkoholu produkovaného v reakci a reakční rychlost se zvýší.

I když jsou žádoucí nižší množství n-3 a nižšího esteru a plně esterifikovaného polyolu v množství 70 až 85 % hmotn., může se použít následující další stupeň. Čerstvá reakční surová směs s množstvím plně esterifikovaného polyolu mezi 70 a 85 procenty hmotn. a méně než 1,5 procenta hmotn., v jednom provedení méně než 1,0 procenta hmotn., n-3 a nižších esterů může být ponechána v nádobě (po reakčním stupni pístového toku) za teploty větší než 90 °C, s výhodou mezi 130 a 170 °C po dobu 5 až 600 minut, výhodněji 30 až 300 minut, a ještě výhodněji mezi 30 a 120 minutami.

Čištění konečného produktu: Po tom, když reakce dosáhne žádaného stupně dokončení, se musí odstranit katalyzátor, nadbytek mastných esterů a emulgační činidlo, např. mýdlo, jestliže nemohou být použity pro eventuální spotřebování polyesterů polyolu a mastných kyselin. Mýdlo a katalyzátor se mohou ve velkém množství odstranit ve stupni dělení vody. Je však výhodné pro způsob podle vynálezu, aby množství přítomného katalyzátoru, mýdla a/nebo nezreagovaného polyolu a/nebo esterové reakční složky mohlo být drasticky sníženo. Přidá se voda, s výhodou v poměru od 0,5:1 do 10:1 vzhledem k množství mýdla, které má být odstraněno. Toto nízké množství vody, které je mnohem menší než by bylo normálně považováno za žádoucí, překvapivě vede k lepšímu odstranění mýdla a katalyzátoru než jak se toho dosáhne s větším množstvím vody, např. 20 až 40 % hmotn. Oddělení mýdla a katalyzátoru se usnadní projitím vody a reakční směsi odstředivkou.

Po odstředování může reakční směs stále ještě obsahovat nežádoucí množství zbylého mýdla a/nebo barevných částic. Je užitečné zopakovat stupeň promývání vodou s následujícím dělením vodné fáze gravitací nebo odstředivkou. Následující sušení ve vakuu a adsorpční bělicí operace se mohou použít v kombinaci s nebo místo tohoto druhého stupně promývání. Sušení a/nebo adsorpční bělicí operace, které používají adsorbenty, jako je bělicí hlínka a/nebo silikagel, jsou typickými operacemi při zpracování jedlých olejů. Adsorbenty se přidávají s výhodou v množství od 0,1 do 10 % hmotn. z hmotnosti suché reakční směsi. Po tom, co je bělicí operace ukončena, se adsorbenty odstraní z reakční směsi odfiltrováním. Druhý

stupeň promývání vodou a/nebo sušení a/nebo adsorpčního bělení ukončuje odstranění mýdla a barevných částic a připravuje reakční směs pro odstranění nezreagovaného esteru mastných kyselin.

Užitečný známý způsob, který se může používat, vedle zlepšení popsaných zde dále, odstranění nezreagovaných materiálů, např. reakční složky esteru mastné kyseliny a jakýchkoliv dalších nežádoucích materiálů, zahmuje vakuovou parní destilaci za vysoké teploty a zahmuje odstranění vzduchu z polyesteru polyolu na menší množství než je 0,10 % obj. rozpuštěného kyslíku a zahřívání odvzdušněného oleje na teplotu mezi 200 a 250 °C, následující odehnání hnacím médiem v množství 0,2 až 20 % hmotn. oleje za absolutního tlaku méně než 2 kPa po dobu mezi 5 vteřinami a 15 minutami. Toto odehnání ve vakuu za velmi vysokých teplot při krátké době zdržení minimalizuje obsah nežádoucích materiálů. Je žádoucí buď udržet teplotu pod 230 °C, s výhodou na méně než 180 °C, v dávkovém deodorizéru nebo smíchat polyester polyolu s triglyceridem mastné kyseliny, aby se polyester polyolu chránil před nadměrnou tepelnou degradací. Odstranění těchto nezreagovaných materiálů a dalších nežádoucích materiálů se může také žádoucím způsobem provádět v tepelném výměníku se stíraným filmem nebo v jiném filmovém odpařováku.

Mezi další užitečná zlepšení při čištění konečného produktu patří přidání malého množství solubilizované báze (např. hydroxidu draselného nebo methoxidu draselného solubilizovaných v methanolu) před destilací jakékoliv nadbytečné reakční složky esteru mastných kyselin. Solubilizovaná báze zlepšuje stabilitu polyesterů polyolu a mastných kyselin vůči oxidaci. Rozpouštědlo pro bázi je s výhodou nevodné a pH, měřeno při 48,9 °C v 10% (hmotn.) roztoku polyesteru polyolu a mastné kyseliny ve vodě/isopropanolu, je od 6,5 do 9.

Po počátečním zpracování, jak zde shora popsáno, se nežádoucí materiály mohou reformovat díky degradaci esteru olej/mastná kyselina. Navíc některé nežádoucí barevné materiály zůstávají po vakuovém parním destilačním procesu za vysoké teploty. Velmi nízká množství barevných/páchnoucích/ochucovacích materiálů,

prekursorů a/nebo oxidačních produktů, nejvýhodnější pro použití podle vynálezu, se mohou dosáhnout postupem čištění obsahujícím jeden nebo dva stupně zahmující, ale bez omezení na ně:

1) stupeň zahmující ošetření silikagelem, který má následující vlastnosti: a) velikost částic v rozmezí od 10 do 30, s výhodou od 20 do 25 mikrometrů, b) průměrný průměr porů od 50 do 70 mikrometrů, c) plochu povrchu od 720 do 800, s výhodou od 770 do 800 m²/g, d) objem porů od 0,9 do 1,9, s výhodou od 1,2 do 1,4 cm³/g, e) pH od 5 do 8, s výhodou od 5 do 7,3, měřeno při množství 5 % hmotn. vody, a f) celkové množství těkavých látek menší než 20, s výhodou od 6,5 do 10,5 a výhodněji od 8 do 10,5 % hmotn. Tyto silikagely jsou mimořádně účinné při srovnání s jinými známými materiály. Uvedený silikagel se přidává k produktu v množství od 0,25 do 5, s výhodou od 1 do 2 % hmotn.

Použití silikagelu nevyhnutelně zavede do polyesteru kyslík ze zachyceného vzduchu. Překvapivě bylo objeveno, že kyslík může poskytovat výhodné vlastnosti. Proto jiný stupeň způsobu zahrnuje zavedení kyslíku až do množství nasycení, jako oddělený stupeň, a/nebo silikagelem a následující zvýšení teploty na alespoň 90 °C, s výhodou na alespoň 190 °C, ale na méně než 220 °C, s výhodou méně než 205 °C, aby se produkovaly perkyslíkaté skupiny a produkt se udržuje na zvýšené teplotě po dostatečnou dobu, aby se snížil perkyslíkatý obsah a/nebo snížil obsah přítomného zbarveného materiálu, např. od 1 až 150 minut, s výhodou od 1 do 20 minut a nejvýhodněji od 5 do 10 minut (Předpokládá se, že množství kyslíku v polyesteru polyolu je od 0,001 do 0,16 objemů kyslíku na objem polyesteru polyolu za předpokladu podobných hodnot, jaké jsou uváděny pro triglyceridy.). Toho lze dosáhnout odděleně nebo v kombinaci s pamím deodorizačním stupněm, jak zde shora popsáno. Doba by neměla být tak dlouhá, aby se opět začala zvyšovat barva. Jestliže se použije tento stupeň ošetření kyslíkem/teplem, je možné použít širší rozmezí silikagelu místo výhodného silikagelu ze stupně 1) a dosáhnout přijatelných výsledků. Nejlepší výsledky se však dosáhnou s výhodným silikagelem.

Jakékoliv parní deodorizační stupně před bělícím stupněm se silikagelem a/nebo po stupni ošetření teplem lze provádět v přítomnosti konvenčního triglyceridu v poměrech vyššího polyesteru polyolu k triglyceridu od 1:10 do 10:1, s výhodou od 1:5 do 5:1, výhodněji od 1:3 do 3:1. Toto "kodeodorizování" minimalizuje tepelnou degradaci uvedeného polyesteru. Pracovní podmínky kodeodorizace jsou od 150 do 315, s výhodou od 175 do 275 °C, vakuum 13,3 až 2670 Pa (s výhodou 133 až 1330 Pa) a poměr páry k produktu 0,001 až 0,30 (s výhodou 0,005 až 0,10). Při srovnání s deodorizací polyesteru polyolu samotného kodeodorizace umožňuje použít vyšších teplot, např. od 150 do 315, s výhodou od 175 do 275 °C, a/nebo delších dob bez nadměrné degradace a může být žádoucí, jestliže existuje omezení zařízení. Triglycerid znamená jakýkoliv obvyklý triglycerid, např. takové, které jsou odvozeny od bavlníkového, podzemnicového, saflorového, slunečnicového, kokosového, řepkového, kanolového, palmového, jádropalmového a/nebo sojového oleje.

Jakmile byly počáteční reakční složky patřičně vyčištěny a předcházející stupně čištění byly patřičně aplikovány, barva polyesteru polyolu je menší než 3,0, s výhodou menší než 1,2, výhodněji menší než 0,8 Lovibondovy červeně a stupeň chuti polyesteru polyolu je alespoň 7, výhodněji alespoň 8 panelových hodnotících jednotek (psu), jak bylo změřeno panelem expertů používajících stupeň hodnocení, v němž 10 znamená čistý a 1 silně zoxidovaný. Tento konečný polyester polyolu má během následujících používání zlepšenou stabilitu vůči oxidaci a chuťovou a tepelnou stabilitu. Jestliže se kombinuje s typickým triglyceridem, obsahujícím přírodní antioxidanty, v poměrech polyester polyolu ke triglyceridu od 1:10 do 10:1, s výhodou v poměrech od 1:3 do 3:1, výhodněji v poměrech od 1:3 do 1:1, stabilita se dále překvapivě zvyší. Množství reaktivních materiálů je zřetelně sníženo na takovou hodnotu, že přírodní antioxidační činidla mohou poskytnout zlepšenou dlouhotrvající stabilitu.

Kombinace jednoho nebo více těchto čistících stupňů snižuje množství nežádoucích materiálů na velmi nízkou úroveň, typicky na množství od 50 ppm do 4000 ppm, nejvýhodněji na méně než 3000 ppm. Například produkty způsobů zde popsaných mohou obsahovat méně než 350 ppm, s výhodou méně než 300 ppm

dimastného alkylketonu a beta-ketoesteru, které jsou typicky přítomny v produktech vyrobených vzájemnou esterifikací ester mastné kyseliny/polyol. To je typicky pravdivé tehdy, jestliže nadbytek methylesteru je nízký a/nebo jestliže se používají nízké teploty.

Zvláště výhodné polyestery polyolu jsou ty, které byly esterifikovány na více než 50 %, výhodněji více než 70 % a ještě výhodněji na 80 % oktaesteru pro použití při výrobě kapalných pokrmových tuků a od 80 do 85 % oktaesteru pro "pevné" pokrmové tuky. Tyto polyestery sacharosy mají lepší tepelnou stabilitu, zvláště tehdy, jestliže obsahují pouze malá množství barevných/páchnoucích materiálů a/nebo jiných oxidačních produktů.

Příklady provedení vynálezu

Všechna procenta, díly a poměry jsou hmotnostní, pokud není jinak uvedeno.

Příklad 1

Tento příklad ukazuje jedno provedení prvního stupně reakce, tj. počáteční transesterifikaci, která zahrnuje zreagování každé molekuly polyolu, tj. sacharosy, s alespoň jednou molekulou alkylesteru, tj. methylesteru, mastné kyseliny. Reaktorový systém, který se používá v tomto příkladu, zahrnuje dva tankové reaktory z nerezavějící oceli v řadě, každý má míchadlo, regulační systém množství kapaliny, zahřívací zařízení, recirkulační čerpadlo a senzory teploty a tlaku. Sacharosa, alkylestery bavlníkové mastné kyseliny, tj. methylestery, stearát draselný a uhličitán draselný se přivádějí do prvního reaktoru v řadě v přibližně následujících molárních poměrech:

materiály	molární poměr
methylester mastné kyseliny:sacharosa	5:1
stearát draselný (mýdlo):sacharosa	0,2:1
uhličitan draselný (katalyzátor):sacharosa	0,15:1

Oba reaktory pracují při 135 °C a na oba reaktory se aplikuje vakuum. Oba reaktory působí jako kontinuální tankové reaktory (CSTR), tj. tyto reaktory jsou navrženy tak, že mají zpětné promíchávání. Zpětné promíchávání je v tomto stupni reakce žádoucí, takže mono-, di-, a triesterové produkty sacharosy z reakce se udržují v bezprostředním kontaktu s přicházejícím nezreagovaným polyolem. Mono-, di- a triestery sacharosy solubilizují pevnou sacharosu do reakční směsi, a umožňují tak, aby zreagovala snadněji s nižšími alkylestery mastných kyselin. Průměrná doba zdržení reakční směsi v prvním reaktoru je kolem 3 hodin. Reakční směs se čerpá z prvního reaktoru do druhého reaktoru stejnou rychlostí jakou napájecí materiál přichází do prvního reaktoru, takže obsah prvního reaktoru se udržuje konstantní. Reakční materiál čerpaný do druhého reaktoru má v něm průměrnou dobu zdržení kolem jedné hodiny. Reakční materiál se odčerpává z druhého reaktoru stejnou rychlostí jako se napájí druhý reaktor, aby se udržoval obsah v druhém reaktoru konstantní. Reakční materiál z druhého reaktoru se pak přenese do vícestupňového kolonového reaktoru pracujícího zhruba při 183 kPa (spodek kolony). Produkt z druhého reaktoru má stupeň esterifikace sacharosy 63 % s nezreagovaným množstvím sacharosy kolem 0,5 % hmotn.

Příklad 2

Produkt z prvního stupně reakce z příkladu 1 se kontinuálně čerpá do vícestupňového reaktoru spolu s druhou částí methylesterů mastných kyselin v takovém množství, aby se získal celkový molární poměr methylester mastné kyseliny:sa-

charosa 11:1. K reakčnímu materiálu se přidá další uhličitán draselný tak, aby celkový poměr uhličitán draselný:sacharosa byl 0,15:1. Kolona je navržena tak, aby došlo k přibližně pístovému toku a aby se zajistil bezprostřední kontakt mezi odcházejícím plynem a reakční kapalinou.

Do kolony se ve stejných intervalech umístí pět desek, aby se kolona rozdělila na pět sekcí. Každá deska má několik malých otvorů, aby se umožnilo procházet plynnému dusíku vzhůru skrz desku, a dolů vedoucí trubici, která umožňuje kapalině téci z jednoho segmentu do druhého. Na dno kolony se zavádí dusík a nechá se procházet vzhůru kolonou. V každém segmentu je dusík dispergován do kapaliny radiálním stříhovým mícháním míchadly, která produkují velmi malé bublinky. Dusík odnáší methanolvý vedlejší produkt z reakční směsi, postupuje vzhůru kolonou od sekce k sekci hnán plovoucími silami. Dusík je odváděn z kolony, když dosáhne vršku kolony. Potom prochází dusík chladičím zařízením, kde se většina methanolu z proudu dusíku zkondenzuje. Dusík se pak recykluje na dno kolony pro opětovné použití. Koncentrace methanolu v dusíkovém plynu na dně sekce kolony je 200 ppm. Reakční produkt se čerpá ze dna kolony. Reakce probíhá při 135 °C. Tlak v reaktoru na vršku kolony je nepatrně nad atmosferickým tlakem. Hmotnostní poměr dusíku k přicházející kapalně náplni je 1,5:1, průměrná doba zdržení kapaliny na koloně je 1,4 hodiny.

Reakční produkt ze dna kolony obsahuje 77 % hmotn. oktaesteru sacharosy a 0,5 % hmotn. pentaesteru sacharosy.

Příklad 3

Reakce v tomto příkladu probíhají podobně jako v příkladu 2 až na různé parametry zpracování, které jsou uvedeny v následující tabulce.

re- akce	doba zdržení sacharosy vcházející do druhého stupně	doba zdržení ve druhém stupni	množství methanolu v recir- kulovaném dusíku v 2. stupni	oktaester sacharosy	penta a nižší estery sacharosy
A	0,2 %	1,4 h	200 ppm	77 %	0,5 %
B	0,2 %	2 h	200 ppm	78 %	0,4 %

Tento příklad ukazuje, že zvýšení doby zdržení v druhém stupni reakce může snížit množství penta a nižších esterů sacharosy, při čemž se udržuje množství oktaesteru sacharosy mezi 70 a 85 % hmotn.

Příklad 4

Reakce v tomto příkladu probíhají podobně jako v příkladu 2 až na různé parametry zpracování, které jsou uvedeny v následující tabulce.

re- akce	doba zdržení sacharosy vcházející do druhého stupně	doba zdržení ve druhém stupni	množství methanolu v recir- kulovaném dusíku v 2. stupni	oktaester sacharosy	penta a nižší estery sacharosy
C	0,3 %	1,6 h	700 ppm	78 %	0,7 %
D	0,3 %	1,6 h	3000 ppm	75 %	0,5 %

Tento příklad ukazuje, že zvýšení množství methanolu v recirkulovaném dusíku v druhém stupni reakce může snížit množství penta a nižších esterů sacharosy, při čemž se udržuje množství oktaesteru sacharosy mezi 70 a 85 % hmotn.

Příklad 5

Reakce v tomto příkladu probíhají podobně jako v příkladu 2 až na různé parametry zpracování, které jsou uvedeny v následující tabulce.

re- akce	doba zdržení sacharosy vcházející do druhého stupně	doba zdržení ve druhém stupni	množství methanolu v recir- kulovaném dusíku v 2. stupni	oktaester sacharosy	penta a nižší estery sacharosy
E	0,4 %	1,6 h	3000 ppm	74 %	0,7 %
F	0,2 %	1,6 h	3000 ppm	74 %	0,5 %

Tento příklad ukazuje, že snížení množství nezreagované sacharosy vcházející do druhého stupně reakce může snížit množství penta a nižších esterů sacharosy, při čemž se udržuje množství oktaesteru sacharosy mezi 70 a 85 % hmotn.

Příklad 6

Reakce v tomto příkladu probíhají podobně jako v příkladu 2 až na různé parametry zpracování, které jsou uvedeny v následující tabulce.

re- akce	doba zdržení sacharosy vcházející do druhého stupně	doba zdržení ve druhém stupni	množství methanolu v recir- kulovaném dusíku v 2. stupni	doba zahřívání produktu v 2. stupni po reakci	oktaester sacharosy	penta a nižší estery sacha- rosy
G	0,3 %	1,6 h	1500 ppm	0 minut	78 %	0,7 %
H	0,3 %	1,6 h	3000 ppm	45 minut	75 %	0,5 %

Tento příklad ukazuje, že zahřívání produktu druhého stupně reakce po reakci může snížit množství penta a nižších esterů sacharosy, při čemž se udržuje množství oktaesteru sacharosy mezi 70 a 85 % hmotn.

Příklad 7

Reakční produkt ze dna kolony se vyrobí podobným způsobem jako v příkladu 2. Složení tohoto produktu je 78,3 % hmotn. oktaesteru a 0,37 % hmotn. pentaesteru. 200 g tohoto nevyčištěného polyesteru polyolu se přidá do jednolitrové trojhrdlé baňky s kulatým dnem uzavřené 5 cm dlouhým "půlměsíčkovým" míchadlem, které se používá v reaktoru. Do jednoho z přívodů se připojí probublávání dusíkem, aby se na horní části reaktoru udržoval stabilní dusíkový oblak. Baňka se míchá rychlostí 150 otáček za minutu. Teplota se zvýší na 135 °C, při čemž se udržuje míchání a dusíkový oblak a reakční směs se nechá ekvilibrovat dvě hodiny. Neprovádí se žádné postřikování reakční směsi. Výtěžky pentaesteru a oktaesteru jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

dobá (h)	oktaester (% hmotn.)	pentaester (% hmotn.)
0	78,3	0,37
0,5	76,9	0,24
1,0	76,8	0,23
1,5	76,7	0,18
2,0	76,2	0,20

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin bez rozpouštědla, při kterém se polyol, který obsahuje n esterifikovatelných hydroxylových skupin, při čemž n znamená větší číslo než 4, esterifikuje esterem mastné kyseliny, vyznačující se tím, že zahrnuje:

první stupeň reakce, který poskytuje reakční produkt prvního stupně, který má množství nezreagovaného polyolu menší než 0,50 procenta hmotn. a stupeň esterifikace zreagovaného polyolu v reakčním produktu z prvního stupně je mezi 15 a 75 procenty hmotn., a

druhý stupeň reakce, při čemž druhý stupeň reakce používá reakční produkt z prvního stupně a další esterifikací reakčního produktu z prvního stupně se získá reakční produkt druhého stupně, při čemž druhý stupeň reakce je regulován tak, aby se uchoval stupeň esterifikace polyolu takový, že ne více než 85 % hmotn. molekul esterifikovaného polyolu v reakčním produktu druhého stupně je plně esterifikováno, a aby se ve druhém stupni reakce snížilo množství n -y a nižších esterů polyolu na méně než 1,0 procento hmotnostní z hmotnosti molekul esterifikovaného polyolu, při čemž n -y a nižší estery polyolu jsou alespoň částečně štěpitelné v gastrointestinálním traktu člověka.

2. Kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin podle nároku 1, vyznačující se tím, že druhý stupeň reakce je regulován tak, aby se množství n -3 a nižších esterů polyolu snížilo na méně než 1,0 procenta, s výhodou na méně než 0,50 procenta hmotn. z hmotnosti molekul esterifikovaného polyolu, při čemž se mezi 70 a 85 procenty hmotn. molekul esterifikovaného polyolu udržuje plně esterifikovaných.

3. Kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin podle nároku 2, vyznačující se tím, že druhý stupeň reakce je regulován tak, aby množství n-3 a nižších esterů polyolu bylo menší než 0,5 procenta hmotn. z hmotnosti molekul esterifikovaného polyolu, při čemž se sníží množství molekul plně esterifikovaného polyolu.
4. Kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin podle nároku 2 nebo 3, vyznačující se tím, že druhý stupeň reakce je regulován snížením množství nezreagovaného polyolu v reakčním produktu z prvního stupně na méně než 0,20 procent hmotn.
5. Kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin podle nároku 2, 3 nebo 4, vyznačující se tím, že množství n-3 a nižších esterů se udržuje regulováním doby zdržení esterů polyolu v reakci druhého stupně mezi 1 hodinou a 6 hodinami.
6. Kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin podle nároku 2, 3, 4 nebo 5, vyznačující se tím, že stupeň regulování druhého stupně reakce zahrnuje regulování množství nižšího alkylalkoholu s 1 až 4 atomy uhlíku ve druhém stupni reakce, při čemž stupeň regulování množství nižšího alkylalkoholu s 1 až 4 atomy uhlíku ve druhém stupni reakce s výhodou zahrnuje poskytnutí dostatečného množství nižšího alkylalkoholu s 1 až 4 atomy uhlíku pro to, aby mezi 70 a 85 % hmotn. molekul esterifikovaného polyolu zachovalo plně esterifikovaných, při čemž se sníží množství n-3 a nižších esterů, a stupeň dosažení dostatečného množství nižších alkylalkoholů s 1 až 4 atomy uhlíku s výhodou zahrnuje přidání methanolu ke druhému stupni reakce.
7. Kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin podle nároku 1, 2, 3, 4, 5 nebo 6, vyznačující se tím, že se do druhého stupně reakce provede nástřik inertního plynu, při čemž nástřik inertního plynu

obsahuje methanol, stupeň poskytující nástřik inertního plynu zahrnuje nástřik recyklovaného inertního plynu obsahujícího methanol, a stupeň nástřiku recyklovaného inertního plynu zahrnuje nástřik recyklovaného inertního plynu obsahujícího methanol s parciálním tlakem mezi 0,009 a 1,83 kPa.

8. Kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin podle nároku 1, 2, 3, 4, 5, 6 nebo 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje stupeň zahřívání reakčního produktu z druhého stupně po ukončení druhého stupně reakce, při čemž stupeň zahřívání reakčního produktu druhého stupně se provádí bez odstranění nižšího alkylalkoholového vedlejšího produktu, stupeň zahřívání reakčního produktu z druhého stupně se provádí s účinným množstvím katalyzátoru a snížením množství n-3 a nižších esterů na méně než 1 procento hmotn. z molekul polyolu, při čemž se zachovává úroveň esterifikace polyolu tak, aby mezi 70 a 85 procenty hmotn. molekul esterifikovaného polyolu bylo plně esterifikováno, stupeň zahřívání reakčního produktu z druhého stupně s výhodou zahrnuje zahřívání reakčního produktu na teplotu alespoň 90 stupňů Celsia po dobu alespoň 5 minut a výhodněji zahřívání reakčního produktu na teplotu mezi 130 a 170 °C po dobu mezi 30 a 120 minutami.
9. Kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin podle nároku 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 nebo 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že n znamená alespoň číslo 6, výhodněji n znamená alespoň číslo 8.
10. Kontinuální způsob výroby polyesterů polyolu a mastných kyselin podle nároku 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 nebo 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje:
 získání reakčního produktu polyesteru sacharosy a mastné kyseliny obsahujícího mezi 70 a 85 procenty hmotnostními oktaesteru sacharosy a ne více než 1,0 procenta, s výhodou méně než 0,5 procenta, výhodněji méně než 0,2 procenta hmotn. penta a nižšího esteru sacharosy, a
 snížení množství penta a nižšího esteru sacharosy na méně než 0,6 procent hmotn., při čemž se zachovává množství oktaesteru sacharosy mezi

70 a 85 procenty hmotn., stupeň snížení množství penta a nižšího esteru sacharosy s výhodou zahrnuje snížení množství penta a nižšího esteru sacharosy bez zvýšení množství oktaesteru sacharosy, stupeň snížení množství penta a nižšího esteru sacharosy s výhodou zahrnuje snížení množství penta a nižšího esteru sacharosu za snížení množství oktaesteru sacharosy a tento způsob s výhodou zahrnuje stupeň snížení množství nezreagované sacharosy na méně než 0,30 procenta hmotnostního, aby se podpořilo snížení množství penta a nižšího esteru sacharosy.

Zastupuje: