

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580038449.6

[51] Int. Cl.

A61K 8/60 (2006.01)

C07H 13/06 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年10月17日

[11] 公开号 CN 101056609A

[22] 申请日 2005.10.29

[21] 申请号 200580038449.6

[30] 优先权

[32] 2004.11.10 [33] DE [31] 102004054432.8

[86] 国际申请 PCT/EP2005/011604 2005.10.29

[87] 国际公布 WO2006/050832 德 2006.5.18

[85] 进入国家阶段日期 2007.5.10

[71] 申请人 考格尼斯知识产权管理有限责任公司

地址 德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 凯瑟琳·勒亨费伦巴赫 马克·比切

米里亚姆·鲁塞尔

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

制备碳水化合物偏酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种无溶剂的方法，其在有由碱金属碳酸盐和碱金属次磷酸盐组成的催化剂混合物存在下通过碱催化酯化制备其平均酯化度为 1-4 的碳水化合物偏酯。本发明还涉及该所得的碳水化合物偏酯的应用以及基于该酯的专用成形体。

1. 一种制备其平均酯化度为 1-4 的碳水化合物偏酯无溶剂的方法，其在有由碱金属碳酸盐和碱金属次磷酸盐构成的催化剂混合物存在下通过碱催化酯化而制备，其中

(a) 形成一种至少一种碱金属碳酸盐(a1)和至少一种式(I)的脂肪酸烷基酯(a2)混合的催化活性的体系



其中  $R^1CO$  是含 6-30 碳原子的线性或分支的，饱和或非饱和的酰基， $R^2$  是含 1-5 碳原子的线性或分支的烷基，

(b) 将含 5-12 碳原子的葡糖(b1)、作为乳化剂的碳水化合物偏酯(b2)和碱金属次磷酸盐(b3)在不断搅拌下加到由(a)所得的混合物中，以致产生一种分散液，并在不断搅拌和在温度达 100°C 和压力达 50mbar 下从该所得的混合物中除水，

(c) 在不断搅拌和压力达 50mbar 和温度达 125°C 下继续进行酯化反应直到式(I)的脂肪酸烷基酯的含量按总组成计降低到至少 8 重量%为止，

其中该步骤(a)到(c)任选在保护气氛下进行。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于，使用碳酸钠和/或碳酸钾作为碱金属碳酸盐。

3. 权利要求 1-2 至少之一的方法，其特征在于，使用次磷酸钠和/或次磷酸钾作为碱金属次磷酸盐。

4. 权利要求 1-3 至少之一的方法，其特征在于，使用式(I)的酯，其中  $R^2$  是甲基和/或乙基。

5. 权利要求 1-4 至少之一的方法，其特征在于，按(a)在 50-100°C 下制备催化活性体系。

6. 权利要求 1-5 至少之一的方法，其特征在于，使用单糖和/或二糖作为葡糖。

7. 权利要求 1-6 至少之一的方法，其特征在于，使用其碳水化合物单元与目标产物的碳水化合物单元一致的碳水化物的偏酯作为乳化剂。

8. 权利要求 1-7 至少之一的方法，其特征在于，使用平均酯化度为 2-6，

优选 3-4 的蔗糖偏酯作为乳化剂。

9. 权利要求 1-8 至少之一的方法，其特征在于，酯化步骤(c)是在 100-125℃温度和压力为 1-25mbar 下进行。

10. 权利要求 1-9 至少之一的方法，其特征在于，使用氮气作为保护气体。

11. 权利要求 1-10 至少之一的方法，其特征在于，每摩尔葡糖使用 0.06-0.6 摩尔的碱金属碳酸盐和 0.01-0.1 摩尔碱金属次磷酸盐。

12. 权利要求 1-11 至少之一的方法，其特征在于，脂肪酸烷基酯(a2)和葡糖(b1)的摩尔比至少为 0.5。

13. 权利要求 1-11 至少之一的方法，其特征在于，(a1):(a2):(b1):(b2):(b3)的摩尔比为(0.06-0.6):(0.6-2.0):1:(0.04-0.2):(0.01-0.1)。

14. 权利要求 1-12 至少之一的方法，其特征在于，该热的反应产物溶于适于化妆品应用和/或适于食品的软化剂中，并且经除去未反应的葡糖后，优选在氮气气氛下，用过氧化氢漂白，需要时用酸处理将 pH-值调节到 6-8，然后任选通过过滤助剂过滤。

15. 权利要求 14 的方法，其特征在于，该软化剂是烃类，优选是在 20℃下为液态的聚异丁烯。

16. 权利要求 1-15 至少之一的方法，其特征在于，使用含 12-30 碳原子，优选 16-24 碳原子的线性饱和酰基的脂肪酸烷基酯(a2)。

17. 权利要求 14-17 至少之一的方法，其特征在于，在该碳水化合物偏酯的溶液中加入 C16-C40-脂肪醇，优选 C18-C30-脂肪醇，特别优选 C20-C24-脂肪醇或这些脂肪醇的任意混合物，需要时用过氧化氢后漂白，并将产物制丸、挤压、制粒、结晶、喷雾干燥或制片。

18. 权利要求 17 的方法，其特征在于，按所得总组成计加入 1-10 重量%，优选 1-5 重量%的 C16-C40-脂肪醇或这些脂肪醇的任意混合物。

19. 一种成形体，其含有

(a) 按权利要求 1-16 至少之一制备的碳水化合物偏酯，

(b) 适用于化妆品应用和/或适于食品的软化剂，和

(c) 1-10 重量%的 C16-C40-脂肪醇或这些脂肪醇的任意混合物，

其中其它的助剂和添加剂的含量最多为 20 重量%。

20. 权利要求 19 的成形体，其含有

(a) 10-80 重量%的按权利要求 1-16 至少之一所制备的碳水化合物偏酯或碳水化合物偏酯的混合物,

(b) 10-20 重量%的适于化妆品应用和/或食品的软化剂, 和

(c) 1-10 重量%的 C16-C40-脂肪醇或这些脂肪醇的任意混合物,

其中其它的助剂和添加剂的含量最多为 10 重量%。

21. 权利要求 19 的成形体, 其特征在于, 通过制丸、挤压、制粒、喷雾干燥、结晶、制片或通过涂敷制备。

22. 权利要求 1-16 至少之一制备的碳水化合物偏酯的应用, 其作为食品和化妆品或药品制剂中的乳化剂而应用。

23. 一种化妆用制剂, 其含 0.1-20 重量%的权利要求 19-21 之一的成形体。

24. 权利要求 19-21 的成形体在制备化妆用制剂中的应用。

25. 权利要求 19-21 的成形体在油/水乳化物中构建层状结构时的应用。

## 制备碳水化合物偏酯的方法

### 发明领域

本发明涉及一种制备碳水化合物偏酯的改进方法，其通过在有乳化剂和专用催化剂-混合物存在下葡萄糖与脂肪酸酯的酯交换作用来制备，本发明还涉及按该方法制得的物质的应用。

### 背景技术

常简称为“糖酯”的碳水化合物酯是单糖或低聚糖与有机或无机酸的酯，更广义说是糖醇与有机或无机酸的酯。碳水化合物酯具有独特的界面活性特性，因此现在将其看作独立的化合物类(所谓的糖表面活性剂)。由于碳水化合物酯的优良的皮肤病学和毒理学的相容性，所以其主要用作制备食品和化妆品的乳化剂。含6-8个脂肪酸酯的蔗糖聚酯在营养过重的人中从机体上看不可作为有用的脂肪取代物，并且还会在肠中结合LDL-胆固醇。在现有技术中已知一系列的制备糖酯的方法。通常是在有碱性催化剂和需要时的乳化剂存在下使葡萄糖与脂肪酸甲酯进行酯交换，该酯交换可在有溶剂和无溶剂下进行。如果该糖酯用于食品工业中，则无溶剂方案是特别优选的。例如在DE 4131505中描述了一种用于处理蔗糖脂肪酸酯的方法，在有碱性酯转化催化剂存在下在无溶剂下通过蔗糖与脂肪酸烷基酯的酯交换作用而制备，该未反应的蔗糖在所用蔗糖的熔点和所制备的蔗糖酯的熔点之间的温度下滤出，并之后从反应混合物中蒸馏出未反应的脂肪酸烷基酯。EP 254376的目的是提供一种制备多元醇脂肪酸酯的无溶剂的总工艺，其中酯化小于一半的羟基，需要时需在中间加入溶剂以形成催化活性的多元醇-阴离子。WO 99/38875、EP 548272、EP 550526、EP 322971和EP 349059中也描述了一种用于制备高酯化的多元醇脂肪酸酯的无溶剂工艺。EP 885898中描述了在有碱性催化剂存在下的一种生产蔗糖脂肪酸酯的无溶剂工艺：其中蔗糖在120-160℃和25-100mbar压力下与脂肪酸烷基酯反应，在后续的反应过程中该温度降至90-130℃，并且所得反应产物在不加溶剂下过滤。该方法提供一种暗棕色的粘性粗产物，该产物在后续步骤中经漂白。EP 349221中描

述了一种制备具有改进的色质的多元醇聚酯的方法：其中在有催化剂存在下其羰基含量小于 200ppm 的 C1-C3-烷基脂肪酸酯与多元醇反应，同时从平衡中去除所形成的醇。由 DE 19717968 中已知一种制备碳水化合物偏酯的方法，其中在有乳化剂存在下进行碱性催化的酯交换反应，首先形成由碱金属碳酸盐与脂肪酸低烷基酯组成的催化活性体系，然后其与葡糖和作为乳化剂的碳水化合物偏酯反应。该方法也仍然提供较暗色的粗产物，该粗产物也含较高灰份(DGF 法“灰 C III 1097”)。FR 9916213 描述一种基于 10-90 重量%的糖酯和 90-10 重量%的烃的混合物，其可用于化妆品配剂中。但该混合物的成丸组合物经一段时间放置后会析出油。

该无溶剂方法通常提供一种复合的反应混合物，该混合物含较大量的难以分离的未经反应的原始产物。这些化合物常常是很暗的着色。按 EP 349221 中描述的方法得到浅色的产物。但其条件是要使用经预纯化的脂肪酸烷基酯，以致需附加的反应步骤。

本发明的目的在于提供另一种无溶剂的经济的方法，该方法的产率高，并且反应时间尽可能短，该方法提供低灰份的在着色上有改进的粗产物，并且不需对原料进行预净化。

意外地发现，如果使用由碱金属碳酸盐和碱金属次磷酸盐(hypophosphite)组成的混合物作为催化剂混合物，则可达到明显的方法改进。

### 发明内容

本发明的目的在于提供一种无溶剂的在有由碱金属碳酸盐和碱金属次磷酸盐组成的催化剂混合物存在下通过碱性催化酯化而制备其平均酯化度为 1-4 的碳水化合物偏酯的方法，其中

- (a) 混合至少一种碱金属碳酸盐(a1)和至少一种式(I)的脂肪酸烷基酯(a2)以形成一种催化活性的体系



其中  $R^1CO$  是含 6-30 碳原子的线性或分支的，饱和或非饱和的酰基， $R^2$  是含 1-5 碳原子的线性或分支的烷基，

- (b) 将含 5-12 碳原子的葡糖(b1)、作为乳化剂的碳水化合物偏酯(b2)和碱金属次磷酸盐(b3)在不断搅拌下加到由(a)所得的混合物中，以致产

生一种分散液，在不断搅拌和在温度至高达 100℃ 和压力至多 50mbar 下从该所得的混合物中除水，

- (c) 在压力至多 50mbar 和温度至高 125℃ 和不断搅拌下继续进行酯化反应直到式(I)的脂肪酸烷基酯的含量按总组成计降低到至少 8 重量%为止，

其中该步骤(a)到(c)任选地在保护气氛下进行。

在本发明方法中，由碱金属碳酸盐和碱金属次磷酸盐组成的催化剂-组合物以优良的产率和较短的反应时间提供了着色上有改进的产物并且含较小的灰份。此外，还降低了副产品如皂的形成。优选使用氮作为保护气体。该保护气体的使用提供了更浅色的产物。

在本发明方法的第一步骤(a)中在碱金属碳酸盐上形成脂肪酸低烷基酯的覆层，由此使酰基活化。在第二步骤中该活化的催化剂与由葡糖、碱金属次磷酸盐和碳水化合物偏酯组成的混合物相接触，同时碳水化合物偏酯作为乳化剂起作用。按本发明该碱金属次磷酸盐也可在步骤(a)中加入。在本发明中这种工艺认为是等同的。在反应中发生酰基转移到乳化剂上，在后续反应中该乳化剂本身作为酰化剂起作用，并且酰基转移到葡糖上，由此它转化成碳水化合物偏酯。该反应在无溶剂下进行，从经济和应用于食品或化妆品领域来看这是很有利的。该方法的另一未预计到的优点在于，虽然该碱金属-催化剂减少了，但在较短的反应时间内实现具有改进色质的有效反应。

### 催化剂

按本发明作为催化剂可利用由碱金属碳酸盐和碱金属次磷酸盐组成的组合物。优选利用碳酸钠和/或碳酸钾以及次磷酸钠和/或次磷酸钾。按本发明每摩尔葡糖使用 0.06-0.6 摩尔碱金属碳酸盐和 0.01-0.1 摩尔碱金属次磷酸盐是有利的。本发明特别优选的使用量为每摩尔葡糖使用 0.07-0.3 摩尔的碳酸钾和 0.01-0.05 摩尔的次磷酸钠，特别是每摩尔葡糖使用 0.08-0.2 摩尔的碳酸钾和 0.01-0.03 摩尔的次磷酸钠，更优选为每摩尔葡糖使用 0.1-0.15 摩尔的碳酸钾和 0.012-0.02 摩尔的次磷酸钠。

### 脂肪酸低烷基酯

适用的酰化剂的实例是己酸、辛酸、2-乙基己酸、癸酸、月桂酸、异十三烷酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、棕榈油(Palmolein saure)、硬脂酸、异硬脂

酸、油酸、反油酸、石芹酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸、花生酸、顺 9-二十碳烯酸、山萹酸、和芥酸以及其工业混合物与甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正-丁醇、异-丁醇、叔-丁醇、正-戊醇和异戊醇的酯。优选使用式(I)的酯，其中  $R^2$  为甲基和/或乙基。在另一优选方案中，使用含 12-30 碳原子，优选 16-24 碳原子的线性饱和酰基的脂肪酸烷基酯(a2)。特别优选是 C16-C24-脂肪酸甲基酯，特别是 C16-C20-脂肪酸甲基酯，其中在本发明中特别优选线性和不分支的酯。本发明中优选使用 C16-脂肪酸甲基酯或 C18-脂肪酸甲基酯或 C16/C18-脂肪酸甲基酯的混合物，如 C16/C18 的比例为 50:50 或 30:70 或 70:30。

脂肪酸烷基酯(a2): 葡糖(b1)的使用摩尔比优选至少为 0.5，尤其是 0.5-2.5，特别优选 0.6-2.0。在较小的摩尔比时，反应产物的着色及粘度增加，这可能归因于糖的焦糖化。按本发明，为减少糖的焦糖化和达到浅色的粗产物，特别优选的摩尔比为 1.3-1.6，尤其是 1.4-1.55。

#### 催化剂体系的制备

为制备催化剂体系即活化脂肪酸烷基酯作为酰化剂，在强烈搅拌下混合脂肪酸烷基酯和碱金属碳酸盐。按本发明在温度为 50-100°C，优选 60-90°C 下制备该催化活性体系是有利的。在固体脂肪酸烷基酯情况下，该温度尤其应高于该酯的熔点，以形成尽可能均匀的分散体。这时可能发生该酯在碳酸盐表面上的化学吸收。为制备细分散体，该体系通常要于上述温度范围内在不停的搅拌下保持约 15-60 分钟，优选 15-30 分钟。在工业规模生产中例如 Stelzer 公司的在搅拌轴上具有总共 5 个叶轮的 Sigmaruehrer® SIR 是适用的。

#### 葡糖

葡糖是也称为碳水化物的多羟基醛(醛糖)和多羟基酮(酮糖)以及能经水解转化成这类物质的较高分子量化化合物的总称。在本发明中，作为葡糖可使用单体多羟基醛或多羟基酮(单糖)或其二聚物到十聚物(二糖、三糖、低聚糖)。作为单糖(也称为“简单的糖”)例如可使用二碳糖、三碳糖、四碳糖、五碳糖、六碳糖、七碳糖等。戊醛糖的典型实例是 D-核糖、D-木糖和 L-阿糖。最重要的己醛糖有 D-葡糖、D-甘露糖和 D-半乳糖；己酮糖的实例是 D-果糖和山梨糖。该 6-脱氧糖、L-岩藻糖和 L-鼠李糖也是广义的六碳糖，并也可用作原料。适合作原料的最简单的低聚糖是二糖。优选使用蔗



糖(粗糖、甜菜糖)、乳糖和/或麦芽糖。在本发明中优选使用单糖和/或二糖；特别是使用蔗糖或葡糖。

### 乳化剂

本发明中使用其碳水化合物单元与最终产物一致的碳水化物的偏酯作为乳化剂是特别有利的。按本发明使用其中不仅碳水化合物单元而且酯基都与最终产物相一致的碳水化合物偏酯是特别有利的，该产物可能仅在酯化度上有差别。特别优选使用平均酯化度为 2-6，特别是 3-4 的蔗糖偏酯。适用的糖酯例如是 Sisterna<sup>®</sup> SP 01、Sisterna<sup>®</sup> SP 30 和 Sisterna<sup>®</sup> SP 50。按本发明优选作为乳化剂的是含少量单酯，优选小于 30 重量%单酯，特别是小于 1 重量%的单酯的糖酯。本发明中特别优选使用含 C16/C18-脂肪酸的具有相应低的单酯含量的蔗糖的偏酯，因为其能降低反应时间和有利于快速反应。也可以粉末、液态、丸状使用碳水化合物偏酯。例如使用含有也可用作反应剂的这种脂肪酸甲基酯的蔗糖偏酯的丸状是有利的。

可使用例如由下列各组至少之一的非离子型表面活性剂作为另外的共-乳化剂：

- (1) 在烷基中含 8-22 碳原子的线性脂肪醇、含 12-22 碳原子的脂肪酸和烷基中含 8-15 碳原子的烷基酚上加成 2-30 摩尔环氧乙烷和/或 0-5 摩尔环氧丙烷的加成产物；
- (2) 在甘油上加成 1-30 摩尔环氧乙烷的加成产物的 C<sub>12/18</sub>-脂肪酸单酯和 C<sub>12/18</sub>-脂肪酸二酯；
- (3) 含 6-22 碳原子的饱和和不饱和脂肪酸的甘油单酯和甘油二酯和脱水山梨糖醇单酯和脱水山梨糖醇二酯及其环氧乙烷-加成产物；
- (4) 在烷基中含 8-22 碳原子的烷基单苷和烷基低聚苷和其乙氧基化的类似物；
- (5) 在蓖麻油和/或硬化蓖麻油上加成 15-60 摩尔环氧乙烷的加成产物；
- (6) 多元醇酯和特别是聚甘油酯如聚甘油聚蓖麻酸酯或聚甘油聚-12-羟基硬脂酸酯。由多种这类物质的化合物的混合物也适用；
- (7) 在蓖麻油和/或硬化蓖麻油上加成 2-15 摩尔环氧乙烷的加成产物；
- (8) 基于线性的、分支的、不饱和的或饱和的 C<sub>6/22</sub>-脂肪酸、蓖麻油酸以及 12-羟基硬脂酸和甘油、聚甘油、季戊四醇、二季戊四醇、糖醇(山梨糖醇)、烷基葡糖苷(甲基葡糖苷、丁基葡糖苷、月桂基葡糖

- 苷)以及聚葡萄糖苷(如纤维素)的偏酯;
- (9) 三烷基磷酸酯以及单-PEG-烷基磷酸酯、二-PEG-烷基磷酸酯和/或三-PEG-烷基磷酸酯;
- (10) 羊毛蜡醇;
- (11) 聚硅氧烷-聚烷基-聚醚-共聚物或相应的衍生物;
- (12) 由季戊四醇、脂肪酸、柠檬酸和脂肪醇的混合酯和/或含 6-22 碳原子的脂肪酸、甲基葡萄糖和多元醇优选甘油的混合酯;
- (13) 聚亚烷基二醇。

碳水化合物偏酯(b2): 葡糖(b1)的使用摩尔比宜为 0.03-0.25, 优选 0.04-0.2, 特别优选 0.09-0.12。

按本发明, 在 (a1):(a2):(b1):(b2):(b3) 为 (0.06-0.6):(0.6-2.0):1:(0.04-0.2):(0.01-0.1)时是有利的。

### 反应实施

该反应如此进行, 以使在强搅拌下形成乳化/分散体, 其中该催化剂体系含葡萄糖和碳水化合物酯以及还可能有其它乳化剂。在工业规模生产中, 对中等或高粘度混合物使用组合有电流干扰器的叶轮搅拌器的搅拌系统进行机械搅拌, 其转数为 50-400 转/min, 优选 100-300 转/分。

在步骤(b)和步骤(c)中的压力宜最高为 25mbar, 优选最高为 15mbar, 尤其是最高为 10mbar。通过该压力条件确保从反应平衡中尽可能有效地去除水。特别是在步骤(b)中的“预干燥”可用于去除原料保留的残余水。步骤(b)宜在 70-85℃, 尤其是 75-80℃和压力为 1-25mbar, 优选 1-15mbar 下进行。实际的酯化反应即步骤(c)是在 100-125℃, 尤其是 110-120℃, 特别优选 115-120℃和压力为 1-25mbar, 优选 1-15mbar, 特别优选 1-10mbar 下进行。酯化反应(c)一直进行到式(I)的脂肪酸烷基酯的含量按总组成计降至至少 8 重量%, 优选降至至少 5 重量%为止。该反应时间通常为 5-15 小时, 并可通过有效搅拌而明显缩短。如此制得的产物通常具有下列分布: 5-20 重量%的单酯、15-30 重量%的二酯、20-40 重量%的三酯和 30-40 重量%的四酯以及少量的更高同系物。在粗产物中的未反应的葡萄糖量通常最高为 15 重量%, 优选最高为 10 重量。

在另一优选方案中, 使少量氮-保护气流通过反应混合物, 但不偏离上述的压力条件。该工艺导致较浅色的产物。

### 粗混合物的加工处理

在本发明的一个优选方法方案中，该热的反应产物溶于适于化妆品应用和/或适于食品的软化剂中，并且经除去未反应的葡糖后，优选在氮气气氛下用过氧化氢漂白，需要时用酸处理将 pH-值调节到 6-8，然后任选通过过滤助剂过滤。本发明的软化剂意指在 60°C，优选 40°C，尤其是 20°C 和常压下呈液态的油体。该软化剂在室温下或在必需时加热下可溶解按本发明方法制备的碳水化合物偏酯。适合用作软化剂的是在室温下为固体、膏状或蜡状，但在融化态下对碳水化合物偏酯有良好溶解力的油体。按本发明适用的有例如烃、酯油、多元醇、二烷基醚、二烷基碳酸酯，如 Cetiol<sup>®</sup> S、Sylko<sup>®</sup> 365 NF、Panalane<sup>®</sup> L 14E、Cetiol<sup>®</sup> NPC、Cetiol<sup>®</sup> SN、Cetiol<sup>®</sup> PGL、Edenor<sup>®</sup> V、Cetiol<sup>®</sup> OE、Cetiol<sup>®</sup> CC。本发明优选适用的油体是烃类，其中在 20°C 和常压下为液态的聚异丁烯，特别是硬化的聚异丁烯，其以商品名 Panalane<sup>®</sup> L14E(制造商: Amoco; INCI-商品名; 氢化聚异丁烯)市售。该 Panalane<sup>®</sup> L14E 除有低的粘度外，其特征为对按本发明制备的蔗糖酯有非常好的溶解特性，并在化妆品的终配剂中有感觉方面的优点。再则由 C6-C22-脂肪酸和 C1-C3-醇组成的液态、膏状或蜡态酯油如 Edenor<sup>®</sup> ME 16V 也很适用作为本发明制备的碳水化合物偏酯的溶剂。

未反应的葡糖的分离例如可通过倾析、离心或过滤进行。按本发明优选通过过滤去除，优选可加热的过滤器。该过滤宜在 60-80°C 下进行。

作为过滤器例如基于纤维素和硅石的过滤器是适用的，如 Filtrox AG 公司的 Fibra Fix<sup>®</sup> AF6，其处理量约为 2800-3600l/m<sup>2</sup>/min(按 100kPa 下的水计)，其适于粗过滤。适用的过滤助剂例如是 Hyflo Super Cel<sup>®</sup> (Lehmann & Voss)、Becolite<sup>®</sup> 5000(Begerow Chemie)、Arbocel<sup>®</sup> BC 200 和 B600、Filtracel<sup>®</sup> AFC 1400(J. Rettenmaier & Soehne GmbH & Co.)、TriSyl<sup>®</sup>或 Trisyl<sup>®</sup> 2(Grace Davison)、漂白土(Bleicherden)(如 Tonsil<sup>®</sup> von Sued-Chemie)和硅石如硅藻土如 Seitz Ultra<sup>®</sup> (Pall Corporation)。

根据过滤助剂不同可得到浑至清的、粘性的、或多或少着色的产物。该产物与仅使用碱金属碳酸盐的情况相比有明显浅的着色。从色质和过滤时的生产量来看，硅石对本发明是特别有利的。特别是以牌号 Seitz Ultra<sup>®</sup> 市售的产品对本发明是优选的。为该过滤加入过滤助剂，在不断搅拌下匀质该混合物，然后滤出。经第一次过滤后，通常得到其残渣含量按产物混合

物总组成计小于 10 重量%，特别是小于 5 重量%的残留糖含量。在该第一过滤步骤后接着是用过氧化氢的漂白步骤，其优选是在氮气气氛中进行。然后该反应产物再次在真空下干燥，以去除残余水。该产物混合物的 pH-值应为 6-8，需要时加酸调节。为此通常可使用无机酸或果酸。按本发明特别合适的是加入柠檬酸或乳酸，乳酸是特别合适的，因为如此中和的产物导致稳定的化妆用产品配剂。

需要时多次重复过滤，以尽可能减少残余糖含量。另一些过滤方式可用渗透性约为  $240-300\text{l/m}^2/\text{min}$ (按在 100kPa 下的水计)的过滤器进行。按本发明适宜的是例如 Filtrox AG 公司的 Fibra Fix<sup>®</sup> AF 41H，其为基于纤维素和无机添加物的过滤器。残余糖含量尽可能少对保持产物具有优良的色质是有利的。残余糖含量越高，该产品越暗，并随时间进程更易于进一步变暗色。为使产物中的游离脂肪酸和皂物尽可能少，所有的加工粗制混合物的后处理步骤应在尽可能短的时间内进行。

在本发明方法的一个优选方案中，在该碳水化合物偏酯的溶液中加入 C16-C40-脂肪醇，优选 C18-C30-脂肪醇，特别优选 C20-C24-脂肪醇或这些脂肪醇的任意混合物，需要时用过氧化氢后漂白，并将产物制丸、挤压、制粒、结晶、喷雾干燥或制片。通常添加到约 70-85℃的热溶液中。按本发明优选的添加量按所得总组成计通常为 1-10 重量%，优选 1-5 重量%的 C16-C40-脂肪醇或这些脂肪醇的任意混合物。该脂肪醇的加入可得到不再析出油(如烃)的成形体。不含脂肪醇的成形体随时间进程会析出油，即所谓“出汗”，并因此有低的贮存稳定性。按本发明 C20-C24-脂肪醇是有利的。

按本发明加入 C22-脂肪醇即山箭醇是特别合适的，其由 Cognis Deutschland GmbH & KG 公司以牌号 Lanette<sup>®</sup> 22 市售，特别是其加入量按最终配剂计为 1-5 重量%，优选 1-3 重量%。

本发明的另一目的是提供一种成形体，其含(a)权利要求 1-16 至少之一的方法制得的碳水化合物偏酯、(b)适用于化妆品应用和/或食品的用于该碳水化合物偏酯的软化剂和(c)1-10 重量%的 C16-C40-脂肪醇或这些脂肪醇的一种任意混合物，其中其它的助剂和添加剂的含量最高为 20 重量%。该成形体的一个优选实施方案含(a)按权利要求 1-16 至少之一的方法制得的 10-80 重量%的碳水化合物偏酯或碳水化合物偏酯的混合物，(b)10-20 重量%的适于化妆品应用和/或食品的软化剂，(c)1-10 重量%的 C16-C40-脂肪醇或这些脂肪醇

的任意混合物，其中其它的助剂和添加剂的含量最高为 10 重量%。优选其它的助剂和添加剂的含量小于总组成的 10 重量%，特别是小于总组成的 5 重量%。更特别优选该其它的助剂和添加剂的含量仅限于依反应条件在产物混合物中所含的副产物。该软化剂的定义与方法中所述相同(见上)。按本发明，前述的物质如烃、酯油、多元醇、二烷基醚、二烷基碳酸酯，如 Cetiol<sup>®</sup> S、Sylko<sup>®</sup> 365 NF、Panalane<sup>®</sup> L 14E、Cetiol<sup>®</sup> NPC、Cetiol<sup>®</sup> SN、Cetiol<sup>®</sup> PGL、Edenor<sup>®</sup> V、Cetiol<sup>®</sup> OE、Cetiol<sup>®</sup> CC 是适用的。按本发明优选是烃类，其中在 20℃ 和常压下为液态的聚异丁烯，特别是硬化的聚异丁烯，其以牌号 Panalane<sup>®</sup> L14E(制造商: Amoco; INCI-牌号; 氢化聚异丁烯)市售。由 C6-C22-脂肪酸和 C1-C3-醇构成的液态、膏状或蜡态酯油如 Edenor<sup>®</sup> ME 16V 作为本发明制备的碳水化合物偏酯的溶剂特别适用。本发明优选的脂肪醇是在方法中所提及的那些(见上)。本发明的成形体优选通过制丸、挤压、制粒、喷雾干燥、结晶、制片或通过涂敷制备。这些方法均为本领域专业人员所熟知的，并描述于文献中。

#### 工业可应用性

按本发明方法制备的碳水化合物酯具有优异的界面特性，例如可用作制备食品(面包、烤制品、冰淇淋等)和化妆品配剂的乳化剂，其含量可为 0.1-20 重量%，优选 1-10 重量%，尤其是 1-5 重量%。本发明的碳水化合物酯也可用作制备聚丙烯酸化合物或聚甲基丙烯酸化合物的乳化剂，这些化合物可用作超级吸收剂如婴儿尿布。因为该乳化剂保留在产品中，所以不仅要考虑其优良的应用技术特性，还要考虑其特别是皮肤相容性。

本发明的另一目的是按本发明方法制备的碳水化合物偏酯在食品和化妆品或药物制剂中作为乳化剂的应用。

本发明的目的还在于提供一种化妆用的制剂，其含 0.1-20 重量%，优选 0.5-7 重量%的本发明的成形体，以及该成形体在制备化妆用的制剂中的应用。其有助于层状结构的构建，该结构赋予该最终制剂以特别的稳定性。

因此本发明的又一目的在于本发明的成形体在油/水乳化液中用于构建层状结构。

根据应用目的，该化妆用制剂含一系列其它助剂和添加剂如增稠剂、富脂剂、稳定剂、聚合物、卵磷脂、磷脂、生物活性物质、防 UV-光因子、

抗氧化剂、除臭剂、成膜剂、膨胀剂、防虫剂、水溶助长剂、增溶剂、防腐剂、香料油、染料等。各添加剂的量根据所预定的应用而定。

## 实施例

### 实施例 1(实验室规模)

该合成是在导入反应混合物的少量氮气流中进行。

在具有快速运行的搅拌器、回流冷却器和滴液漏斗的 2kg-双层套式玻璃反应器中加有 636.7g(2.2mol)硬化的棕榈脂肪酸甲基酯(Edenor<sup>®</sup> ME AS 16V), 并加热到 65℃。在 1300UpM 的搅拌速度下加入 26.7g(0.19mol)的碳酸钾, 按甲基酯计相应于 4 重量%。该混合物经搅拌 10 分钟。向所得的分散体中分批加入 134g(0.16mol)的蔗糖二硬脂酸酯(Sisterna<sup>®</sup> SP 30C), 在 1500UpM 下搅拌 10 分钟, 然后加入 503g(1.47mol)蔗糖(Beguin Say 公司的 Puderzucker), 在 2000UpM 下搅拌 20 分钟, 然后加入 2g(0.023mol)次磷酸钠, 这时搅拌速度保持在 2000UpM。接着将所得的乳化/分散体在 1-5mbar 压力下加热到 85℃, 并再搅拌 30 分钟。然后将温度慢慢升高到 125℃, 并在 7mbar 压力及搅拌速度为 2000UpM 下将该反应混合物搅拌 11 小时。产生按碳水化合物酯总量计的含 14 重量%的单酯、22 重量%的二酯、30 重量%的三酯和 34 重量%的四酯和更高级同系物的蔗糖酯。在反应混合物中未反应的酯约为 5 重量%, 游离蔗糖含量为 4 重量%。

### 加工处理

该反应混合物冷却到约 110℃后, 加入 244g 的 Panalane L 14E(Amoco), 并在搅拌下匀质化该混合物约 15 分钟。该热溶液通过使用 Seitz Ultra<sup>®</sup>作为过滤助剂的过滤器过滤, 并在氮气气氛下用 15ml(0.29mol)的 35%(重量%)的过氧化氢溶液漂白 1 小时。通过加入 7.2ml 的 80%的乳酸溶液(重量%)调节 pH-值, 并再用 Seitz Ultra<sup>®</sup>过滤。在 80℃下加入 2 重量%(按总组成计)的山箭醇, 在搅拌下匀质化并对产物进行制丸。

### 实施例 2(工业规模)

该反应在适配于大工业规模(如相应的搅拌装置)下按类似于实施例 1 进行。

使 887kg 的棕榈脂肪酸甲基酯、37kg 的催化剂混合物(碳酸钾和次磷酸钠)、187kg 的蔗糖二硬脂酸酯和 700kg 蔗糖相互反应。产生一种按碳水化

物酯总量计的含 12.3 重量%的单酯、25.1 重量%的二酯、33.1 重量%的三酯、31.5 重量%的四酯和更高级同系物的蔗糖酯。在反应混合物中未经反应的酯约为 6 重量%。加工处理按类似于实施例 1 进行。

#### 加工处理

按实施例 2 所得的产物用硬化的棕榈脂肪酸甲基酯(Edenor<sup>®</sup> ME AS 16V)代替 Panalane L 14E 进行加工处理。

该反应混合物冷却到约 100℃后,加入 320kg 的棕榈脂肪酸甲基酯(Edenor<sup>®</sup> ME AS 16V; Cognis),并在搅拌下匀质化该混合物约 45 分钟。该热溶液通过用 Seitz Ultra<sup>®</sup>作为过滤助剂的过滤器过滤,并在氮气气氛下于 85℃用 10kg 的 35%(重量%)的过氧化氢溶液漂白 45 分钟。通过加入 9kg 的 80%的乳酸溶液(重量%)调节 pH-值,并再用 Seitz Ultra<sup>®</sup>过滤。

表 1: 催化剂、碳酸钾(对比)的量对脂肪酸甲基酯的影响

反应类似于实施例 1 进行。使用含 C16:C18-脂肪酸的比为 50:50 的 C16/C18-脂肪酸甲基酯作为脂肪酸甲基酯(ME)。使用 Sisterna<sup>®</sup> SP 30C 作为碳水化合物偏酯(SE)。催化剂(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)的重量%按总组成含量计。转化率%的数据按总反应混合物中的脂肪酸甲基酯的重量%计。

时间	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5 重量% V1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2.5 重量% V2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1.5 重量% V3
	转化率%ME	转化率%ME	转化率%ME
3h	31.2	30.9	41.1
4h	27.5	27.3	
5h	22.0	28.9	31.4
6h	19.1		
7h	15.7	24.8	23.8
8h	10.7		
9h		10.2	19.5
10h		7.1	
11h			13.0
ME	475g	487.5g	640.2g
SE	100g	102.6g	134.8g
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50g	25g	19.5g
蔗糖	375g	384.9g	505.4g



表 2: 本发明催化剂体系(B1)与碱金属碳酸盐(V4 和 V5)的对比

反应类似于实施例 1 进行。使用含 C16:C18-脂肪酸的比为 50:50 的 C16/C18-脂肪酸甲基酯作为脂肪酸甲基酯(ME)。使用 Sisterna<sup>®</sup> SP 30C 作为碳水化合物偏酯(SE)。催化剂(在 V4 中的  $K_2CO_3$ ; 在 B1 中的  $NaH_2PO_2$  以及在 V5 中的  $Na_2CO_3$ )的重量%按总组成含量计。转化率%的数据按总反应混合物中的脂肪酸甲基酯的重量%计。

时间	$K_2CO_3$ 2.5 重量% V4	2.5 重量% $K_2CO_3$ 0.2 重量% $NaH_2PO_2$ B1	1.92 重量% $Na_2CO_3$ V5
	转化率%ME	转化率%ME	转化率%ME
3h	30.9	28.4	42.2
4h	27.3		
5h	28.9	19.7	38.1
6h			
7h	24.8	13.3	不再变化
8h			不再变化
9h	10.2		不再变化
10h	7.1	3.9	不再变化
ME	487.5	634.3	637.5
SE	102.6	133.4	134.2
$K_2CO_3$	2.5	32.5	-
$NaH_2PO_2$	-	2.6	-
蔗糖	384.5	500.4	503.4
$Na_2CO_3$	-	-	25

表 3: 本发明的催化剂组合物和该 C16/C18-脂肪酸甲基酯的转化百分数

反应类似于实施例 1 进行。使用含 C16:C18-脂肪酸的比为 50:50 的 C16/C18-脂肪酸甲基酯作为脂肪酸甲基酯(ME)。使用 Sisterna<sup>®</sup> SP 30C 作为碳水化合物偏酯(SE)。本发明的催化剂混合物的重量%按总组成的量计。转化率%的数据按总反应混合物中的脂肪酸甲基酯的重量%计。

时间	2.5 重量%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.2 重量%NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> B2	1.9 重量%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.1 重量%NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> B3	1.5 重量%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.5 重量%NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> B4
	转化率%ME	转化率%ME	转化率%ME
3h	28.4		24.5
4h			
5h	19.7		21.5
6h			
7h	13.3	9.2	15.6
8h			
9h		4.8	
10h	3.9		6.3
11h		3.6	
ME	634.3	636.7	637
SE	133.4	134	134.2
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	32.5	24.7	19.2
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	2.6	2	6.5
蔗糖	500.4	502.6	502.8