

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07H 13/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03812039.9

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1310933C

[22] 申请日 2003.5.28 [21] 申请号 03812039.9

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 28 [33] US [31] 10/156,476

[86] 国际申请 PCT/US2003/016616 2003. 5. 28

[87] 国际公布 WO2003/099838 英 2003. 12. 4

[85] 进入国家阶段日期 2004. 11. 26

[73] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 J·J·谢菲尔 J·E·特罗特

[56] 参考文献

US5055571A 1991. 10. 8

US5011922A 1991. 4. 30

US4983731A 1991. 1. 8

US5239097A 1993. 8. 24

审查员 潘 剑

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 段晓玲

权利要求书 6 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

纯化的、部分酯化的多元醇聚酯脂肪酸组合物的合成

[57] 摘要

本发明涉及制备纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯的方法和由那些方法制得的组合物。本发明纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯尤其适用于各种食物、饮料、医药和化妆品的应用，并且包括小于约 5% 的多元醇、小于约 5ppm 的残余溶剂、小于约 700ppm 的低级烷基酯、小于约 5% 的皂和游离脂肪酸的混合物、小于约 3% 的灰分；并且具有小于约 6 的酸值。

1. 制备纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯组合物的方法，所述方法包括以下步骤：

a) 形成起始反应混合物，所述起始反应混合物包含：

- i) 多元醇部分；
- ii) 高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯；
- iii) 溶剂；和
- iv) 催化剂，

其中所述多元醇部分与所述高度酯化的多元醇聚酯的摩尔比在 0.1:1 至 3:1 范围内；其中所述催化剂与所述高度酯化的多元醇聚酯的摩尔比在 0.1:1 至 40:1 范围内，并且其中所述溶剂与所述多元醇部分、所述高度酯化的多元醇聚酯和所述催化剂的组合重量的重量比在 1:1 至 20:1 范围内；

b) 在惰性气氛中，在进行足量搅拌的情况下，将所述起始反应混合物在 80℃ 至 140℃ 范围内反应 30 分钟至 6 小时，形成所述纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯组合物。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述多元醇部分为蔗糖，所述高度酯化的多元醇聚酯为酯化度大于 80% 的高度酯化的蔗糖脂肪酸聚酯，并且其中所述催化剂选自钠、锂、钾、钠-锂合金、钠-钾合金、氢化钠、氢化锂、氢化钾、丁基锂、甲醇锂、叔丁醇钾、甲醇钾、甲醇钠、碳酸钾、碳酸钠、碳酸钡，以及它们的混合物，并且其中所述溶剂选自二甲基甲酰胺、乙腈、丙酮，以及它们的混合物。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其中在步骤 (b) 中搅拌的韦伯数在 5000 至 15000 范围内，并且时间段在 30 分钟至 6 小时范围内。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其中所述高度酯化的多元醇聚酯为酯化度大于 95% 的高度酯化的蔗糖脂肪酸聚酯，所述催化剂选自碳酸钾、碳酸钠、碳酸钡，以及它们的混合物；并且其中所述溶剂为二甲基甲酰胺。

5. 制备纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯组合物的方法，所述方法包括以下步骤：

a) 形成起始反应混合物，所述起始反应混合物包含：

- i) 多元醇部分；

ii) 高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯;

iii) 溶剂; 和

iv) 催化剂,

其中所述多元醇部分与所述高度酯化的多元醇聚酯的摩尔比在 0.1:1 至 3:1 范围内; 其中所述催化剂与所述高度酯化的多元醇聚酯的摩尔比在 0.1:1 至 40:1 范围内, 并且其中所述溶剂与所述多元醇部分、所述高度酯化的多元醇聚酯和所述催化剂的组合重量的重量比在 1:1 至 20:1 范围内;

b) 在惰性气氛中, 在进行足量搅拌的情况下, 将所述起始反应混合物在 80℃至 140℃范围内反应 30 分钟至 6 小时, 形成起始反应产物;

c) 向所述起始反应产物中加入酸以中和任何剩余的催化剂, 其中所述酸与所述催化剂的摩尔比在 0.01:1 至 1:1 范围内;

d) 在可蒸馏出所述溶剂的温度-压力组合下, 将所述起始反应产物反应 30 分钟至 4 小时, 形成了第二步反应产物, 其中所述压力在 0.01 mmHg 至 760 mmHg 范围内;

e) 使用无溶剂的水洗液洗涤所述第二步反应产物, 形成纯化的反应产物, 所述无溶剂的水洗液包含:

(i) 0.1% 至 5% 的盐; 和

(ii) 95% 至 99.9% 的水;

其中所述水洗液与所述第二步反应产物的重量比在 3:1 至 30:1 范围内, 并且其中所述第二步反应产物和所述水洗液的温度在 20℃至 100℃范围内, 其中所述洗涤时间在 5 分钟至 30 分钟范围内;

f) 从所述纯化的反应产物中离析和除去杂质;

g) 可任选地重复步骤(e)和(f)1次至20次; 和

h) 可任选地干燥所述纯化反应产物。

6. 如权利要求 5 所述的方法, 其中所述多元醇部分为蔗糖, 所述高度酯化的多元醇聚酯为酯化度大于 80% 的高度酯化的蔗糖脂肪酸聚酯。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其中所述高度酯化的多元醇聚酯为酯化度大于 90% 的高度酯化的蔗糖脂肪酸聚酯。

8. 如权利要求 7 所述的方法, 其中所述高度酯化的多元醇聚酯为酯化度大于 95% 的高度酯化的蔗糖脂肪酸聚酯。

9. 如权利要求 5 所述的方法, 其中所述溶剂选自二甲基甲酰胺、乙腈、丙酮, 以及它们的混合物。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中所述溶剂为二甲基甲酰胺。

11. 如权利要求 5 所述的方法, 其中所述催化剂选自碱金属、两种或多种碱金属合金、碱金属氢化物、低级 (C₁-C₄) 烷基碱金属盐、低级 (C₁-C₄) 醇的碱金属醇盐、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐, 以及它们的混合物。

12. 如权利要求 11 所述的方法, 其中所述催化剂选自氢氧化钠、氢氧化锂、氯化钾、甲醇锂、甲醇钾、甲醇钠、碳酸钾、碳酸钠、碳酸钡, 以及它们的混合物。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其中所述催化剂为碳酸钾。

14. 如权利要求 6 所述的方法, 其中在步骤 (b) 中搅拌的韦伯数在 5000 至 15000 范围内, 并且时间在 30 分钟至 6 小时范围内。

15. 如权利要求 5 所述的方法, 其中所述多元醇部分包括至少两种不同多元醇的混合物。

16. 如权利要求 6 所述的方法, 其中所述溶剂为二甲基甲酰胺, 其中所述催化剂为碳酸钾, 其中所述高度酯化的多元醇聚酯为酯化度大于 95% 的高度酯化的蔗糖脂肪酸聚酯, 并且其中在步骤 (f) 中, 通过将所述纯化的反应产物在 100 G 至 20000 G 的作用力下离心分离 5 分钟至 30 分钟来对所述杂质进行离析。

17. 如权利要求 5 所述的方法, 其中所述高度酯化的多元醇聚酯包括至少两种不同的高度酯化的多元醇聚酯。

18. 如权利要求 5 所述的方法, 其中在步骤 (f) 中通过选自重力沉降、离心分离、降温及其混合的方法来对所述杂质进行离析。

19. 如权利要求 18 所述的方法, 其中在步骤 (f) 中, 通过将所述纯化的反应产物在 100 G 至 20000 G 的作用力下离心分离 5 分钟至 30 分钟来对所述杂质进行离析。

20. 如权利要求 19 所述的方法, 其中通过将所述纯化的反应产物在 2500 G 至 10000 G 的作用力下离心分离 5 分钟至 15 分钟来对所述杂质进行离析。

21. 如权利要求 18 所述的方法, 其中所述纯化的反应产物包括具有超过 50% 的不饱和脂肪酸酯的多元醇脂肪酸聚酯, 并且其中在步骤 (f) 中, 通过将所述纯化的反应产物在 100 G 至 20000 G 的作用力下离心分离 5 分钟至 30 分钟来对所述杂质进行离析。

22. 如权利要求 21 所述的方法, 其中所述杂质的离析附加包括降温 and 除去所述杂质的步骤, 所述降温是将所述纯化的反应产物的温度降至小于 10℃。

23. 如权利要求 19 所述的方法, 其中在步骤 (g) 中, 将步骤 (e) 和步骤 (f) 重复 1 次至 20 次。

24. 如权利要求 23 所述的方法, 其中在步骤 (g) 后, 通过包括降温步骤和除去所述杂质步骤的方法将所述杂质进一步离析, 所述降温步骤是将所述纯化的反应产物的温度降至小于 10℃, 所述除去杂质步骤是在形成离散的杂质层之后。

25. 制备纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯组合物的方法, 所述方法包括以下步骤:

a) 形成起始反应混合物, 所述起始反应混合物包含:

- i) 多元醇部分;
- ii) 高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯;
- iii) 溶剂; 和
- iv) 催化剂,

其中所述多元醇部分与所述高度酯化的多元醇聚酯的摩尔比在 0.1:1 至 3:1 范围内; 其中所述催化剂与所述高度酯化的多元醇聚酯的摩尔比在 0.1:1 至 40:1 范围内, 并且其中所述溶剂与所述多元醇部分、所述高度酯化的多元醇聚酯和所述催化剂的组合重量的重量比在 1:1 至 20:1 范围内;

b) 在惰性气氛中, 在进行足量搅拌的情况下, 将所述起始反应混合物在 80℃ 至 140℃ 范围内反应 30 分钟至 6 小时, 形成起始反应产物;

c) 向所述起始反应产物中加入酸以中和任何剩余的催化剂, 其中所述酸与所述催化剂的摩尔比在 0.01:1 至 1:1 范围内;

d) 在可蒸馏出所述溶剂的温度-压力组合下, 将所述起始反应产物反应 30 分钟至 4 小时, 形成了第二步反应产物, 其中所述压力在 0.01 mmHg 至 760 mmHg 范围内;

e) 通过用醇洗液洗涤所述第二步反应产物, 形成纯化的反应产物, 所述醇洗液包括的醇选自具有碳链长度在 2 至 5 个原子范围内的醇, 其中所述醇洗液与所述第二步反应产物的重量比在 3:1 至 30:1 范围内, 且其中所述第二步反应产物和所述醇洗液的温度在 20℃至 100℃范围内, 其中所述洗涤时间在 5 分钟至 30 分钟范围内;

f) 从所述纯化的反应产物中离析和除去杂质;

g) 可任选地重复步骤(e)和(f)1次至20次;

h) 可任选地干燥所述纯化反应产物。

26. 如权利要求 25 所述的方法, 其中所述多元醇部分为蔗糖, 所述高度酯化的多元醇聚酯为酯化度大于 80% 的高度酯化的蔗糖脂肪酸聚酯。

27. 如权利要求 26 所述的方法, 其中所述高度酯化的多元醇聚酯为酯化度大于 90% 的高度酯化的蔗糖脂肪酸聚酯。

28. 如权利要求 27 所述的方法, 其中所述高度酯化的多元醇聚酯为酯化度大于 95% 的高度酯化的蔗糖脂肪酸聚酯。

29. 如权利要求 25 所述的方法, 其中所述溶剂选自二甲基甲酰胺、乙腈、丙酮, 以及它们的混合物。

30. 如权利要求 9 所述的方法, 其中所述溶剂为二甲基甲酰胺。

31. 如权利要求 25 所述的方法, 其中所述催化剂选自碱金属、两种或多种碱金属合金、碱金属氢化物、低级(C₁-C₄)烷基碱金属盐、低级(C₁-C₄)醇的碱金属醇盐、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱土金属碳酸氢盐, 以及它们的混合物。

32. 如权利要求 31 所述的方法, 其中所述催化剂选自氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾、甲醇锂、甲醇钾、甲醇钠、碳酸钾、碳酸钠、碳酸钡, 以及它们的混合物。

33. 如权利要求 32 所述的方法, 其中所述催化剂为碳酸钾。

34. 如权利要求 25 所述的方法, 其中步骤(b)中搅拌的韦伯数在 5000 至 15000 范围内, 并且时间段在 30 分钟至 6 小时范围内。

35. 如权利要求 25 所述的方法, 其中在步骤(f)中可通过选自重力沉降、离心分离、降温及其混合的方法来对所述杂质进行离析。

36. 如权利要求 35 所述的方法, 其中在步骤(f)中, 通过将所述纯化的反应产物在 100 G 至 20000 G 的作用力下离心分离 5 分钟至 30 分钟来对所述杂质进行离析。

37. 如权利要求 36 所述的方法, 其中通过将所述纯化的反应产物在 2500 G 至 10000 G 的作用力下离心分离 5 分钟至 15 分钟来对所述杂质进行离析。

38. 如权利要求 35 所述的方法, 其中所述纯化的反应产物包括具有超过 50% 的不饱和脂肪酸酯的多元醇脂肪酸聚酯, 并且其中在步骤(f)中, 通过将所述纯化的反应产物在 100 G 至 20000 G 的作用力下离心分离 5 分钟至 30 分钟来对所述杂质进行离析。

39. 如权利要求 36 所述的方法, 其中在步骤(g)中, 将步骤(e)和步骤(f)重复 1 次至 20 次。

纯化的、部分酯化的多元醇聚酯脂肪酸组合物的合成

发明简述

本发明涉及制备纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯的方法。更具体地讲，本发明涉及制备纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯的方法和依照那些方法制得的产物，其中该方法包括基于水和醇的纯化方法。

发明背景

由于它们物理性质，部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯通常在各种食物、饮料和化妆品组合物中用作乳化剂和表面活性剂。本领域中有各种用于合成这些部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯的技术。

授予Wagner等人的美国专利4,927,920公开了通过糖、有机溶剂和取代度大于2的糖酯的反应来制备取代度小于2的糖酯的方法。在温度低于有机溶剂蒸馏温度的情况下可进行溶剂的回收。

授予Matsumoto等人的美国专利4,996,309公开了在催化剂的存在下，通过蔗糖和脂肪酸烷基酯的反应来制备蔗糖脂肪酸酯的方法。收集所得的蔗糖酯，并用酸溶液洗涤。

虽然用于制备部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯的常规方法具有已知的应用，但它们具有若干不足之处，其中最显著的是缺乏反应控制和需要昂贵复杂和连续的纯化技术。此外，如果不在反应中使用复杂的采样和控制调整程序，这些已知的方法将无法精确地预计和始终如一地控制成品精确的组成。

这些已知的方法也无法精确地控制成品部分酯化的多元醇聚酯组合物中的平均酯化度。此外，由这些已知合成技术制得的部分酯化的多元醇聚酯组合物典型地包含了不可接受含量的杂质，如溶剂、多元醇、低级烷基酯、灰分、皂、游离的脂肪酸，以及其它多余的反应副产物。

至今，这些局限性已限制了这些化合物在各种食物、饮料、医药和化妆品应用上的工业实用性和高性价比商品化。

因此, 本发明的一个目的是提供纯化的、部分酯化的多元醇聚酯的合成方法, 以供生产具有广泛加入到各种工商业应用中所需纯度的多元醇聚酯之用。本发明的另一个目的是提供纯化的、部分酯化的多元醇聚酯组合物, 该组合物具有的纯度足以用于各种工商业应用中。本发明的另一个目的是提供制备纯化的多元醇聚酯的方法。该方法是有效的, 高性价比的, 且与目前已知的和用于本领域中的那些方法相比, 需要较少的纯化。

发明概述

本发明涉及制备纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯的方法和由那些方法制得的组合物。更具体地讲, 本发明涉及制备部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯的方法, 该方法包括基于水和醇的纯化方法。本发明纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯尤其适用于各种食物、饮料、医药和化妆品的应用, 而且包括小于约 5% 的多元醇、小于约 5 ppm 的残余溶剂、小于约 700 ppm 的低级烷基酯、小于约 5% 的皂和游离脂肪酸的混合物、小于约 3% 的灰分, 且酸值小于约 6。在本发明的一个优选实施方案中, 纯化的、部分酯化的多元醇聚酯是纯化的、部分酯化的蔗糖聚酯, 该蔗糖聚酯包括小于约 4% 的蔗糖、小于约 3 ppm 的残余溶剂、小于约 700 ppm 的低级烷基酯、小于约 5% 的皂和游离脂肪酸的混合物、小于约 3% 的灰分, 和小于约 4 的酸值。

发明详述

本发明包括用于制备部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯、具体地讲是高度纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯的酯化方法。现在, 根据具体的实施方案详细地描述本发明。

A. 定义

引用的各种出版物和专利贯穿于本公开内容中。本文引用的所有参考文献均引入本发明以供参考。除非另外指明, 所有百分比和比率均以重量计。除非另外指明, 所有百分比和比率均以总干燥组合物的重量计。

所有组分或组合物含量是指该组分或组合物的活性含量, 且不包括市售来源中可能存在的杂质, 例如残余溶剂或副产品。

本文引用的是包括本发明所使用的各种成分的组分之商品名。本发明人不局限于使用某一商品名称的材料。与商品名称所指物质等价的物质（例如，以不同名称或目录编码从不同来源获得的那些物质）可以来替代这些物质并用于本发明的组合物、成套产品和方法中。

如本文所用的，并且除非另外指明，所用的指示给定变量值的数值范围不意味限于仅为规定范围内的离散点。本领域普通技术人员将会知道，所用的指示变量值的数值范围不仅包括限定范围的值而且还包括其中所含的所有值和子域。例如，假设变量 X 显示为具有在 A 至 B 范围内的值。本领域普通技术人员将理解为变量 X 是指包括由 A 至 B 规定的范围限定的所有整数和非整数值。此外，本领域普通技术人员将会知道，变量值还包括在 A 和 B 的范围内（包括 A 和 B）的整数和非整数值限定的子域的所有组合和/或排列。

本文所用术语“部分酯化的多元醇聚酯”意指包括酯化度大于多元醇酯化度、但小于高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯酯化度的那些多元醇酯。本文所用术语“酯化度”是指已被酯化的多元醇组合物羟基的平均百分比。

在本发明的一个实施方案中，该多元醇是具有 8 个羟基的蔗糖。部分酯化的蔗糖聚酯优选具有小于约 50%、优选小于约 40%、更优选小于约 30%、最优选小于约 15% 的酯化度。如本文所用的酯化度计算不包括可能存在的未酯化的多元醇化合物。

在本发明的描述中公开了多种实施方案和/或单独特征。对于本领域的普通技术人员来说显而易见的是，这些实施方案和特征的所有组合都是可能的，并可导致本发明的优选实施。

B. 合成纯化的、部分酯化的多元醇聚酯脂肪酸组合物的方法

总的来说，制备本发明纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯的方法包括如下步骤：由起始反应混合物形成起始反应产物、在第二步反应混合物的存在下，通过起始反应产物的反应，形成第二步反应产物、可任选地，中和剩余的催化剂、可任选地，通过上述方法如蒸发，形成第三步反应产物以回收反应组分（如溶剂）、和纯化第三步反应产物并除去所有可分离的杂质和/或未反应的组分。

i) 起始反应产物

在惰性气氛中，通过起始反应混合物的反应形成起始反应产物，反应时间在约 30 分钟至约 6 小时范围内，并且反应温度在约 80℃ 至约 140℃ 范围内。

起始反应混合物包含多元醇部分、高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯、溶剂和催化剂。催化剂与高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯的摩尔比优选在约 0.01:1 至约 10:1、更优选在约 0.1:1 至约 5:1、还更优选约 0.25:1 至约 1:1、最优选在约 0.4:1 至约 0.6:1 范围之内。溶剂与多元醇部分、高度酯化的多元醇酯脂肪酸和催化剂的组合重量的重量比优选在约 1:1 至约 20:1、更优选在约 3:1 至约 10:1、最优选在约 4:1 至约 6:1 范围之内。多元醇与高度酯化的多元醇聚酯的摩尔比在约 0.1:1 至约 40:1、优选在约 1:1 至约 40:1、更优选在约 5:1 至约 20:1、甚至更优选在约 12:1 至约 18:1 范围之内。

在本发明的一个实施方案中，多元醇是蔗糖，且高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯是具有酯化度为约 95% 的蔗糖聚酯。

本文所用术语“多元醇”意指包括任何包含至少 2 个游离羟基的脂族或芳族化合物。在实行本文公开的方法中，适宜多元醇的挑选仅仅是一个选择的问题。例如，适宜的多元醇可选自下列种类：饱和和不饱和的、直链和支链的链状脂族；饱和和不饱和的环状脂族，包括杂环脂族；或单环或多环芳族，包括杂环芳族。糖类和糖醇是示例性多元醇。尤其优选的糖醇包括甘油。适用于本文的单糖包括，例如，甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖、木糖、核糖、洋芹糖、鼠李糖、阿洛酮糖、果糖、山梨糖、塔格糖、核酮糖、木酮糖和赤藓酮糖。适用于本文的低聚糖包括，例如，麦芽糖、曲二糖、黑曲霉糖、纤维二糖、乳糖、蜜二糖、龙胆二糖、松二糖、芸香糖、海藻糖、蔗糖和棉子糖。适用于本文的多糖包括，例如，直链淀粉、糖原、纤维素、甲壳质、菊粉、琼脂糖、木聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖。虽然在严格意义上糖醇不是糖，但是天然存在的糖醇与糖密切相关，所以它们也优选可用于本文。天然分布最广泛且适用于本文的糖醇是山梨醇、甘露糖醇和半乳糖醇。

适用于本文的具体的物质种类包括单糖、二糖和糖醇。其它种类物质包括糖醚和烷氧基化多元醇，如多乙氧基甘油。

在本发明的一个实施方案中，该多元醇具有平均每个多元醇分子，至少4个、优选至少约5个、更优选约8个能够酯化的羟基。

适宜的酯化的环氧化物-广义的多元醇包括通过每个甘油具有2至100个氧化丙烯单元的丙氧基化甘油与 C_{10} - C_{24} 的脂肪酸的反应或与 C_{10} - C_{24} 的脂肪酸酯的反应制备的酯化的丙氧基化甘油（分别描述于美国专利4,983,329和5,175,323中）和通过环氧化物和甘油三酯与脂族多元醇（如描述于美国专利5,304,665中）的反应或与脂族醇的碱金属盐或碱土金属盐（如描述于美国专利5,399,728中）的反应制备的酯化的丙氧基化甘油。其它多元醇包括酰化氧化丙烯-广义的甘油，其具有的丙氧基化系数在约2以上、优选在约2至约8范围之内、更优选约5或更高，其中酰基为 C_8 - C_{24} 、优选 C_{14} - C_{18} 的化合物（如描述于美国专利5,603,978和5,641,534中），和脂肪酸-酯化的丙氧基化甘油（如描述于美国专利5,589,217和5,597,605中）。

其它适宜的酯化的环氧化物-广义的多元醇包括酯化的烷氧基化多糖。优选的酯化的烷氧基化多糖是包含脱水单糖单元的酯化的烷氧基化多糖，更优选的是包含脱水单糖单元的酯化的丙氧基化多糖，如美国专利5,273,772中所描述的。

该多元醇具有的酯化度小于部分酯化的多元醇聚酯的酯化度和高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯的酯化度。第一个多元醇部分可以是一种类型或种类的多元醇（如蔗糖），或可供选择地，可以是两种或多种类型或种类多元醇的混合物（例如糖醇，如山梨醇、单糖，如果糖和低聚糖，如麦芽糖）。

本文所用术语“高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯”意指包括酯化度大于多元醇酯化度和部分酯化的多元醇聚酯酯化度的那些多元醇酯。在本发明的一个实施方案中，高度酯化的多元醇聚酯具有至少约70%的酯化度，而在另一个实施方案中，高度酯化的多元醇聚酯具有至少约90%、优选至少约95%的酯化度。

本领域中，已知有多种方法用于合成适用于本发明方法的高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯。上述方法的实施例详细地描述在授予Rizzi等人的美国专利3,963,699中，该专利公开了无溶剂的酯交换反应方法，其中加热多元醇（如蔗糖）、脂肪酸低级烷基酯（如脂肪酸甲酯）、脂肪酸碱金属皂和碱性催化剂的混合物，以形成均一化的溶融物。向

溶融物中加入过量的脂肪酸低级烷基酯，以形成高级多元醇脂肪酸聚酯。然后，用任何常规使用的分离方法（优选蒸馏或溶剂萃取），从反应混合物中分离聚酯。其它适宜的方法包括在授予 Volpenhein 等人的美国专利 4,517,360、授予 Elsen 等人的美国专利 5,422,131、授予 Granberg 等人的美国专利 5,648,483、授予 Schafermeyer 等人的美国专利 5,767,257 和授予 Howie 等人的美国专利 6,261,628 中，这些专利均引入本文以供参考。

在本发明的一个实施方案中，高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯是蔗糖脂肪酸聚酯，每分子聚酯平均至少具有 4 个脂肪酸基团。在本发明的另一个实施方案中，高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯是蔗糖脂肪酸聚酯，每分子聚酯具有平均至少 5 个脂肪酸基团，而在另一个实施方案中，每分子该蔗糖脂肪酸聚酯具有平均至少约 5 至约 8 个脂肪酸基团。在另一个实施方案中，该多元醇聚酯是蔗糖聚酯，其中至少约 75% 的蔗糖聚酯包含八酯。

高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯的脂肪酸链可以为支链的、直链的、饱和的、不饱和的、氢化的、未氢化的，或其混合物。脂肪酸酯的脂肪酸链共具有约 6 至约 30 个碳原子。如本文所用的涉及具有具体长度脂肪酸链的脂肪酸化合物，意指大部分脂肪酸链，即大于 50 mol% 的脂肪酸链具有规定的长度。在更具体的实施方案中，脂肪酸化合物具有大于约 60 mol%、且更具体地讲大于约 75 mol% 的具有规定长度的脂肪酸链。如本文所用术语“脂肪酸酯”意指包括其中脂肪酸链具有总计约 2 至约 28 个碳原子、典型约 8 至约 22 个碳原子的脂肪酸酯。该脂肪酸酯可以是支链的、非支链的、饱和的、不饱和的、氢化的、未氢化的，或其混合物。

在本发明的一个实施方案中，聚酯的脂肪酸链可以是支链或直链的，且可由具有总计约 8 至约 26 个碳原子的脂肪酸链的脂肪酸酯所形成。在另一个实施方案中，脂肪酸酯的脂肪酸链总计具有约 16 至约 22 个碳原子。

其它适宜的多元醇脂肪酸聚酯是酯化连接的烷氧基化甘油，包括包含聚醚二醇连接部分的那些（如描述于美国专利 5,374,446 中）和包含聚羧酸酯连接部分的那些（如描述于美国专利 5,427,815 和 5,516,544 中）。

其它适宜的多元醇脂肪酸聚酯是酯化的环氧化物-广义的多元醇，其具有通式 $P(OH)_{A+C} (EPO)_N (FE)_B$ ，其中 $P(OH)$ 为多元醇， A 为 2 至约 8 个伯羟基， C 为总计约 0 至约 8 个仲羟基和叔羟基， $A + C$ 为约 3 至约 8， EPO 为 C_3-C_6 的环氧化物， N 为最小的环氧化指数平均数， FE 为脂肪酸酰基部分，而 B 为大于 2 且不大于 $A + C$ 的平均数，如美国专利 4,861,613 中所描述的。最小的环氧化指数平均数所具有的值通常等于或大于 A ，且该数足以使大于 95% 的多元醇的伯羟基变为仲羟基或叔羟基。优选地，该脂肪酸酰基部分具有 C_7-C_{23} 的烷基链。

高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯可由一种类型或种类的多元醇聚酯（如蔗糖）构成，或可供选择地，由两种或多种类型或种类的多元醇聚酯（例如糖醇，如山梨醇、单糖，如果糖和低聚糖，如麦芽糖）的混合物构成。高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯的多元醇主链（如高度酯化的蔗糖脂肪酸聚酯中的蔗糖）可以与多元醇的主链相同，或可任选地，由两种或多种不同的多元醇主链构成。

在本发明的一个实施方案中，该多元醇为蔗糖，且高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯主要（即大于约 95%、优选大于约 98%、更优选大于约 99%）由蔗糖脂肪酸聚酯构成。在另一个实施方案中，该多元醇是葡萄糖，且高度酯化的多元醇脂肪酸聚酯是蔗糖脂肪酸聚酯。在另一个实施方案中，该多元醇是蔗糖，且高度酯化的脂肪酸聚酯由蔗糖脂肪酸聚酯和高度酯化的环氧化物-广义的多元醇聚酯构成。

适用作碱性反应催化剂的碱性化合物包括碱金属，如钠、锂和钾；两种或多种碱金属的合金，如钠-锂合金和钠-钾合金；碱金属氢化物，如氢化钠、氢化锂和氢化钾；低级（ C_1-C_4 ）烷基碱金属盐，如丁基锂；以及低级（ C_1-C_4 ）醇碱金属醇盐，如甲醇锂、叔丁醇钾、甲醇钾和/或甲醇钠。其它适宜的碱性化合物包括碱金属或碱土金属的碳酸盐和碳酸氢盐。优选的碱性催化剂种类包括碳酸钾、碳酸钠、碳酸钡，或这些化合物的混合物，这些化合物具有的粒径小于约 100 微米、优选小于约 50 微米。这些优选的催化剂可用于和如上所述的更常规的碱性催化剂相混合。碳酸钾和/或甲醇钾也是优选的催化剂。这些催化剂还公开于授予 Volpenhein 等人的美国专利 4,517,360 中，引入本文以供参考。

申请人已发现，在起始反应相期间，优选尽可能地使起始反应混合物均匀。通过选择适当的可溶于选定溶剂的反应混合物成分可获得均匀的起始反应混合物。适宜溶剂的实施例选自二甲基甲酰胺、乙腈、丙酮，以及它们的混合物。二甲基甲酰胺是尤其优选的溶剂。

如果或者由于成分，或者由于选择的各种其它工艺参数，在混合起始反应混合物组分后，没有迅速获得优选的均匀度，那么可在起始反应相期间使用足够的搅拌量，以形成近似均匀的混合物或乳液。进行搅拌的时间应为起始反应持续期间保持均匀所必需的时间。一旦搅拌进行的时间已确保反应期间反应物均匀所必需，可进一步进行继续搅拌、停止搅拌或在搅拌力度方面进行变化。

本文所用术语“足够的搅拌量”定义为确保反应组分（如起始反应混合物）在搅拌停止后大于约 10 秒、优选大于约 20 秒、更优选大于约 30 秒、更优选地大于约 45 秒、最优选大于约 60 秒期间，不分离成离散相所必需的搅拌量。优选地，在反应期间进行搅拌一段足够的时间以确保高度酯化的多元醇聚酯脂肪酸的酯化度小于约 50%、优选小于约 40%、更优选小于约 30%、最优选小于约 15%。

在本发明的一个实施方案中，非均相起始反应混合物包括蔗糖、具有酯化度为约 95% 的高度酯化的蔗糖脂肪酸、碳酸钾催化剂和作为溶剂的二甲基甲酰胺(DMF)。使用旋转叶轮进行搅拌。为确保反应期间适宜均匀度所必需的搅拌度用在约 2000 至约 20,000 范围内的韦伯数定量，操作时间在约 10 分钟至约 6 小时范围内。在另一个实施方案中，在所应用的约 60 分钟内，为确保适宜均匀性所必需的搅拌度用约 10,000 的韦伯数定量。在另一个实施方案中，在所应用的整个 120 分钟的持续反应时间内，用约 9,000 的韦伯数将搅拌定量。

本文所用的任何能够在粘度范围内的流体反应混合物中产生运动并因而影响组分分散的装置是用于本发明方法中的适宜的搅拌器。适宜搅拌器的实施例包括叶轮式搅拌器、叶片式搅拌器、搓揉式搅拌器、螺旋式搅拌器、单 Σ 刀片式搅拌器、双 Σ 刀片式搅拌器、螺旋式搅拌器、螺条式搅拌器，以及它们的组合。

本文所用的“韦伯数”是一个无量纲的数，以提供独立测量施用于反应混合物的搅拌力度的体系。该韦伯数由公式 1 定义。

$$\frac{(\text{连续相密度}) \times (\text{叶轮每分钟转数})^2}{\times (\text{叶轮直径})^3}$$

连续相和不连续相之间的界面张力

公式 1.

ii) 催化剂中和作用

可任选地，可用酸中和形成起始反应产物之后剩余的任何催化剂。因此，申请人已发现，将剩余的催化剂中和掉可减少水纯化期间皂化和碱催化的水解反应的发生，而这两者对部分酯化的多元醇脂肪酸组合物的纯度均具有不利的影响。

为了有效地中和所有残余的催化剂，将足量的酸加入到起始反应产物中，以至酸与所有催化剂的摩尔比在约 0.01:1 至约 1:1、优选在约 0.1:1 至约 0.8:1、更优选在约 0.6:1 至约 0.8:1 范围内。适用于中和所有残余碱性催化剂的酸的实施例选自下列的那些酸：盐酸、磷酸、铬酸、碘酸、苯甲酸、氢氟酸、硫酸、亚硫酸、乙酸、甲酸、硝酸，以及它们的混合物。

iv) 第二步反应产物

可任选地，在形成起始反应产物之后，可接着形成第二步反应产物。形成第二步反应产物的主要目的是回收各种起始反应混合物组分，如在后面的纯化步骤中不再需要的溶剂。此外，通过形成第二步反应产物，除去溶剂，可减少成品部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯组合物中溶剂的含量。

在压力为约 1.3 Pa (0.01 mmHg) 至约 101,325 Pa (760 mmHg)、优选在约 13 Pa (0.1 mmHg) 至约 2,666 Pa (20 mmHg)、更优选在约 13 Pa (0.1 mmHg) 至约 1,333 Pa (10 mmHg)、最优选在约 13 Pa (0.1 mmHg) 至约 666 Pa (5 mmHg) 范围内，将第二步反应产物反应约 30 分钟至约 4 小时，形成第二步反应产物。

在本发明的一个实施方案中，所需反应的压力决定了形成第二步反应产物所需的温度。在本发明的另一个实施方案中，所需反应的温

度决定了所使用的反应压力。优选地，在可蒸馏出用于起始反应混合物中的溶剂的温度-压力组合下，形成了第二步反应产物。

在另一个实施方案中，该溶剂为二甲基甲酰胺。用于蒸馏二甲基甲酰胺的优选的温度-压力组合选自约 13 Pa (0.1 mmHg) 和约负 21℃、约 133 Pa (1 mmHg) 和约 6℃、约 1,333 Pa (10 mmHg) 和约 41℃、约 1,333 Pa (100 mmHg) 和约 91℃以及约 101,325 Pa (760 mmHg) 和约 153℃。

本领域普通技术人员将会知道，在阅读本文公开内容后，在优选的温度-压力组合中公开的温度是指反应成分的温度，而不是设置在用于加热反应组分的设备上的温度。普通技术人员还将会知道，该温度是以纯溶剂的蒸馏温度为基准的近似值，并且根据溶剂的纯度可稍有变化。

在本发明的一个实施方案中，中和所有剩余催化剂的步骤是在形成起始反应产物后、但在形成第二步反应产物之前进行。在另一个实施方案中，第二步反应产物的形成是在起始反应产物形成之后，但在中和剩余催化剂之前。在另一个实施方案中，用酸中和剩余催化剂，而没有形成第二步反应产物。在另一个实施方案中，形成了第二步反应产物，而剩余催化剂却没有被中和。

v) 纯化

(a) 无溶剂水纯化方法

本发明的反应产物可借助使用水洗液，通过水纯化方法来纯化。申请人已发现，为了获得具有所需纯度的部分酯化的多元醇聚酯组合物，水纯化方法应没有任何溶剂，这些溶剂对于组合物指定使用所需的成品纯度（如食品级纯度）具有不利的影响。因为在形成起始反应产物后，加入的溶剂必须通过纯化方法完全除去，所以尤其优选水纯化方法作为无溶剂的纯化方法。

该水洗液包含约 0.1% 至约 5% 的盐和约 95% 至约 99.9% 的水。使用该水洗液的时间应在约 2 分钟至约 30 分钟、优选约 5 分钟至 10 分钟的范围内。水洗液与待纯化反应产物（如起始反应产物、第二步反应产物、酸中和的起始反应产物或酸中和的第二步反应产物）的初重的重量比在约 3:1 至约 30:1、优选在约 5:1 至约 20:1、更优选在约 8:1 至约 15:1 范围内。水洗液的温度在约 20℃ 至约 100℃ 范围内，

而待纯化反应产物的温度在约 20°C 至约 100°C 范围内。优选地，当大多数脂肪酸酯是不饱和的时，水洗液的温度在约 20°C 至约 60°C 范围内，当大多数脂肪酸酯是饱和的时，水洗液的温度为约 40°C 至约 80°C 范围内。

适用于本发明的盐的实施例包括选自下列的盐：钙盐、镁盐、钡盐、钠盐、钾盐、铯盐，以及它们的混合物。用于本发明中的优选的盐包括选自下列的盐：氯化锂、溴化锂、碘化锂、硫酸锂、氯化钙、溴化钙、碘化钙、硫酸钙、氯化镁、溴化镁、碘化镁、硫酸镁、氯化钡、溴化钡、碘化钡、硫酸钡、氯化钠、溴化钠、碘化钠、硫酸钠、氯化钾、溴化钾、碘化钾、硫酸钾、氯化铯、溴化铯、碘化铯、硫酸铯，以及它们的混合物。尤其优选的盐选自氯化钙、溴化钙、碘化钙、硫酸钙，以及它们的混合物。

优选地，在加入盐之前，水洗液的水部分与待纯化的反应产物相混合的时间在约 2 分钟至约 15 分钟范围内。接着，将盐加入到水/反应产物组合中，并再混合约 2 分钟至约 15 分钟。不受理论的限制，申请人相信，该盐可促进杂质和其它多余的反应副产物从成品组合物中分离出来。

在使用了水洗液之后，收集杂质、未反应的组分和反应副产物，并从洗过的反应产物中除去。洗过的反应产物分离成两层离散层。上层包含欲除去和清除的杂质、溶剂、反应副产物和未反应的反应组分。下层包含部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯。可任选地，可收集和处理上层，以回收和/或再循环任何所需的反应成分和/或副产物（如多元醇和溶剂）。

可通过重力沉降洗过的反应产物，使其分离成离散相。分离和离析杂质的优选的方法包括在约 100 G 至约 15000 G 的作用力下离心分离约 5 分钟至约 30 分钟。可供选择地，当待纯化的反应产物（如起始反应产物、第二步反应产物、酸中和的起始反应产物或酸中和的第二步反应产物）的大部分（即超过约 50%）脂肪酸酯包括不饱和脂肪酸酯时，可通过降温使反应产物分离成离散相。在用无溶剂的水洗液洗涤后，可进行温度分离步骤，其中洗过的反应产物的温度降至约 20°C 以下、优选约 15°C 以下、更优选约 10°C 以下、更优选约 5°C 以下、最优选约 0°C 或以下。当温度降低时，洗过的反应产物分离成两层离散层，

上层包含杂质，而下层包含纯化的反应产物。收集并除去包含杂质的上层。可收集包含纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯的下层用于最终加工，或将其再进行纯化处理。

可单独或组合使用各种用于离析和除去本文所述的杂质和多余的反应副产物的技术。在本发明的一个实施方案中，可通过离心法分离杂质。在另一个实施方案中，可同时使用离心法和降温法达到分离。在另一个实施方案中，将包括如下步骤的产物纯化循环重复共 10 次用无溶剂的水洗液洗涤反应产物，然后离心分离洗过的反应产物以离析杂质。第十次洗涤-离心循环后，将洗过的反应产物的温度降至约 0℃。当温度接近 0℃ 时，洗过的反应产物分离成两层离散层。离析并除去包含杂质的上层，同时收集包含纯化的反应产物的下层以用于最终处理。

洗涤反应产物并分离和收集部分酯化的多元醇聚酯的纯化方法可任选地进行一次或多次，这取决于纯化循环结束后产物的组成和所需的成品纯度规格。优选地，将纯化循环重复约 1 次至约 20 次，以获得特别高的纯度。

在本发明的一个实施方案中，该水洗纯化步骤重复了约 5 次至约 15 次。在每个纯化循环中所使用的水洗液的量是以待纯化的反应产物的初重（即第一个纯化循环之前反应产物的重量）为基准计算的。在每个循环中，水洗液与洗过的待纯化的反应产物（如起始反应产物、第二步反应产物、酸中和的起始反应产物或酸中和的第二步反应产物）的初重的重量比在约 3:1 至约 30:1、优选约 5:1 至约 20:1、更优选约 8:1 至约 15:1 的范围内。

用于每个纯化循环中的水洗液的量可基本相同，或可供选择地，用于每个循环中的量可不同。此外，用于每个纯化循环的水洗液中所用的盐的量可基本相同，或可供选择地，用于每个循环中的量可不同。还设想了不同纯化循环的水洗液中水和盐的可变量的组合。

在一个实施方案中，在第一个纯化循环后，纯化循环的水洗液中所用的盐的量小于第一个纯化循环中所用的盐的量。

对于每个纯化循环，水洗液的温度在约 20℃ 至约 100℃ 范围内，而待纯化的反应产物的温度在约 20℃ 至约 100℃ 范围内。

可任选地，水洗液与待纯化的反应产物的重量比可在每一个纯化循环后重新计算，这样以至在给定的纯化循环中，水洗液与待纯化的反应产物的重量比在约 3:1 至约 30:1、优选在约 5:1 至约 20:1、更优选在约 5:1 至约 10:1 的范围内。

当待纯化的反应产物（如起始反应产物、第二步反应产物、酸中和的起始反应产物或酸中和的第二步反应产物）的大部分（即超过约 50%）脂肪酸酯包括不饱和的脂肪酸酯时，纯化循环的终相可任选地包含冷冻步骤。在最终水洗和离心后，可进行冷冻步骤。

在最后用水洗液洗涤之后，收集并除去包含杂质和其它多余的反应副产物的上层。然后，将包含纯化的反应产物的下层的温度降至约 0℃或更低。当温度降低时，下层分离成两层离散层，上层包含杂质，而下层包含进一步纯化的反应产物。收集并清除包含杂质的上层，保留纯化的包含部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯的反应产物。

(b) 醇纯化方法

本发明的反应产物可任选地借助使用醇洗液通过醇纯化方法来纯化。申请人已发现，为了获得具有所需纯度的部分酯化的多元醇聚酯组合物，醇纯化方法应没有任何其它溶剂，这些溶剂对于组合物指定使用所需的成品纯度（如食品级纯度）具有不利的影响。由于在形成起始反应产物后，加入的任何溶剂必须通过纯化方法完全除去，所以优选地，醇洗液不包含其它不能通过醇洗方法基本上除去、优选完全除去的成分。本发明尤其优选的实施方案是这样的那些：除了可能存在的含量不会对成品的纯度有不利影响的杂质外，醇洗液中不包含除了醇以外的成分。

该醇洗液包括的醇所具有的碳链长度在约 2 至约 5 个原子范围内。使用醇洗液的时间应在约 2 分钟至约 30 分钟、优选约 5 分钟至 10 分钟的范围内。醇洗液与待纯化的反应产物（如起始反应产物、第二步反应产物、酸中和的起始反应产物或酸中和的第二步反应产物）的初重的重量比在约 3:1 至约 30:1、优选约 5:1 至约 20:1、更优选约 5:1 至约 10:1 的范围内。

醇洗液的温度在约 20℃至约 100℃范围内，而待纯化的反应产物的温度在约 20℃至约 100℃范围内。优选地，当大多数脂肪酸酯是不

饱和的时，醇洗液的温度在约 20°C 至约 60°C 范围内，而当大多数脂肪酸酯是饱和的时，醇洗液的温度在约 40°C 至约 80°C 范围内。

适用于本发明的醇的实施例包括乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇、C₂-C₅ 的支链且非末端形式的醇，以及它们的混合物。优选的醇选自乙醇、丙醇、正丁醇、正戊醇，以及它们的混合物。

在使用了醇洗液之后，收集杂质、未反应的组分和反应副产物，并从洗过的反应产物中除去。洗过的反应产物分离成两层离散层。下层包含欲除去和清除的杂质、溶剂、反应副产物和未反应的反应组分。上层包含部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯。可任选地，可收集和处理下层，以回收和/或再循环任何所需的反应成分和/或副产物（如多元醇和溶剂）。

可通过重力沉降杂质和副产物，使其分离成离散相。分离和离析杂质的优选的方法包括在约 100 G 至约 15000 G、优选在约 2,000 G 至约 10,000 G 的作用力下离心分离约 5 分钟至约 30 分钟。

用醇洗涤反应产物并分离和收集部分酯化的多元醇聚酯的纯化方法可任选地进行一次或多次，这取决于纯化循环之后产物的组成和成品中所需的纯度。优选地，将纯化过程重复约 1 次至约 20 次，以获得特别高的纯度。

在本发明的一个实施方案中，该醇洗纯化步骤重复了约 5 次至约 15 次。在每个纯化循环中所使用的醇洗液的量是以待纯化的反应产物的初重（即第一个纯化循环之前反应产物的重量）为基准计算的。在每个循环中，醇洗液与待纯化反应产物（如起始反应产物、第二步反应产物、酸中和的起始反应产物或酸中和的第二步反应产物）的初重的重量比在约 3:1 至约 30:1、优选在约 5:1 至约 20:1、更优选在约 8:1 至约 15:1 范围内。用于每个纯化循环中的醇洗液的量可基本相同，或可供选择地，用于每个循环中的量可不同。

对于每个纯化循环，醇洗液的温度在约 20°C 至约 100°C 范围内，而待纯化的反应产物的温度在约 20°C 至约 100°C 范围内。

可任选地，醇洗液与待纯化的反应产物的重量比可在每一个纯化循环后重新计算，以至在给定的纯化循环中，醇洗液与待纯化的反应产物的重量比在约 3:1 至约 30:1、优选在约 5:1 至约 20:1、更优选在约 5:1 至约 10:1 范围内。

C. 纯化的、部分酯化的多元醇聚酯脂肪酸聚酯组合物

本发明纯化的、部分酯化的多元醇聚酯脂肪酸组合物通常包括酯化度小于约 50%、优选小于约 40%、更优选小于约 30%、更优选小于约 15% 的部分酯化的多元醇聚酯。此外，纯化的、部分酯化的多元醇聚酯脂肪酸组合物还包括小于约 5%、优选小于约 3.5%、更优选小于约 2%、更优选小于约 1.1% 的多元醇；小于约 5 ppm（百万分率）、优选小于约 4 ppm、最优选小于约 3 ppm 的残余溶剂；和小于约 700 ppm、优选小于约 650 ppm、更优选小于约 500 ppm、更优选小于约 200 ppm、更优选小于约 100 ppm、最优选小于约 50 ppm 的低级烷基酯。此外，该纯化的、部分酯化的多元醇聚酯包括小于约 5%、优选小于约 4.5%、更优选小于约 4%、更优选小于约 3.5%、最优选小于约 3.3% 的皂和游离脂肪酸的混合物。

该纯化的、部分酯化的多元醇聚酯还包括小于约 3%、优选小于约 2%、更优选小于约 1.7% 的灰分。本文所用术语“灰分”是指硫酸化灰分。本发明中，硫酸化灰分的含量是通过如下计算出来的：在白金杯中称 5 克样本。然后，将 5 mL 10% 的硫酸 (H_2SO_4) 加入到样本中，并加热混合物直至碳化。然后，将碳化的灰分在 550℃ 下的马弗炉中烘烤，直至灰化。再加入 2-3 mL 10% 硫酸的等分试样，并再次加热混合物直至碳化。再将混合物在 550℃ 下烘烤，直至灰化。重复这个过程，直至灰分保持恒重。将剩余灰分的重量除以样本的重量，计算硫酸化灰分的百分比。

此外，本发明纯化的聚酯组合物的酸值小于约 6、优选小于约 4、更优选小于约 3、最优选小于约 2。

不受理论的限制，申请人相信，残余量的低级烷基酯杂质可归因于作为杂质存在于高度酯化的多元醇聚酯脂肪酸（加入到起始反应混合物之前）中的那些量。据信，皂和游离脂肪酸混合物是由多元醇降解和催化剂中和反应所产生的副产物。还据信，灰分是在合成纯化的、部分酯化的多元醇聚酯组合物中，各种降解和纯化过程的副产物。

D. 实施例

下列是依照本发明使用的部分酯化的多元醇聚酯和纯化的、部分酯化的多元醇聚酯组合物以及制备它们的方法的非限制性实施例。给

出下列实施例只是为了举例说明本发明，而不是以任何方式限制本发明的精神或范围。

实施例 1

在本实施例中，起始反应混合物包括 75 g (0.0314 摩尔) 酯化度为 96% 的基于油酸脂肪酸的蔗糖聚酯、161 g (0.471 摩尔) 蔗糖、7 g (0.0507 摩尔) 碳酸钾和 530 g 二甲基甲酰胺溶剂。在用于起始反应混合物中之前，将蔗糖和催化剂在真空烘箱中干燥 12 小时。在带有两片导流板的玻璃反应器中，将起始反应混合物在 100°C 下反应 300 分钟，形成起始反应产物。在进行搅拌的情况下，使起始反应混合物进行反应，以确保反应组分的均匀热量分布。

通过超临界流体色谱仪 (SFC) 分析起始反应产物样本，并将所得的组成示于表 1A 中，其中 SE_x 代表具有 X 个酯化羟基的蔗糖酯。适宜的超临界流体色谱分析方法描述在 2000 年 9 月 15 日提交的授予 Trout 等人的美国专利序列号为 09/646,293 的共同未决的申请中，其标题是 “Improved Processes for Synthesis and Purification of Nondigestible Fats”。

皂	蔗糖	SE ₁	SE ₂	SE ₃	SE ₄	SE ₅	SE ₆	SE ₇	SE ₈
1.0	45.4	38.1	13.4	2.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 1A

实施例 2

在本实施例中，起始反应混合物包括 75 g (0.0314 摩尔) 酯化度为 96% 的蔗糖聚酯、161 g (0.471 摩尔) 蔗糖、5 g (0.036 摩尔) 碳酸钾和 540 g 二甲基甲酰胺溶剂。在带有两片导流板的玻璃反应器中，将起始反应混合物在 100°C 下反应 300 分钟，生成起始反应产物。在进行搅拌的情况下，使起始反应混合物进行反应，以确保反应组分的均匀热量分布。

通过超临界流体色谱仪 (SFC) 分析起始反应产物样本，并将所得的组成示于表 2A 中。

皂	蔗糖	SE ₁	SE ₂	SE ₃	SE ₄	SE ₅	SE ₆	SE ₇	SE ₈
1.0	45.2	38.2	13.5	2.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 2A

起始反应产物重 781 g。然后，在 60°C 水浴和 106 Pa (0.8 mmHg) 压力下，将 736 g 起始反应产物在圆底烧瓶中加热蒸发 120 分钟，以形成第二步反应产物。第二步反应产物重 270 g。

通过超临界流体色谱仪 (SFC) 分析第二步反应产物样本，并将所得的组成示于表 2B 中。

皂	蔗糖	SE ₁	SE ₂	SE ₃	SE ₄	SE ₅	SE ₆	SE ₇	SE ₈
1.1	44.6	36.9	14.1	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 2B

实施例 3

在本实施例中，起始反应混合物包括 75 g (0.0314 摩尔) 酯化度为 96% 的蔗糖聚酯、161 g (0.471 摩尔) 蔗糖、5 g (0.036 摩尔) 碳酸钾和 540 g 二甲基甲酰胺溶剂。在带有两片导流板的玻璃反应器中，在进行搅拌的情况下，将起始反应混合物在 100°C 下反应 300 分钟，形成起始反应产物。

通过超临界流体色谱仪 (SFC) 分析起始反应产物样本，并将所得的组成示于表 3A 中。

皂	蔗糖	SE ₁	SE ₂	SE ₃	SE ₄	SE ₅	SE ₆	SE ₇	SE ₈
1.1	45.4	38.0	13.4	2.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 3A

起始反应产物重 781 g，并且用 2.5 g 36.5% 的盐酸 (0.025 摩尔) 处理以中和剩余的催化剂。然后，在 60°C 水浴和 80 Pa (0.6 mmHg) 压力下，将起始反应产物在圆底烧瓶中加热蒸发 120 分钟，以形成第二步反应产物。第二步反应产物重 281 g。

在不锈钢混合容器中，将 210 g 用酸中和了的第二步反应产物与 2100 g 30°C 的水混合 5 分钟。保持恒温。向体系中加入 5.25 g 氯化钙，并再混合 5 分钟。在 5000 G 下离心分离所得混合物 10 分钟。该离心过的混合物分成了两层离散层。弃去上层，并回收下层。

收集整个下层，并保持恒温下，用 2100 g 30°C 的水再洗涤 5 分钟。加入 5.25 g 氯化钙，并将体系再混合 5 分钟。在 5000 G 下离心分离该混合物 10 分钟，并再次回收下层以进一步洗涤。将回收和再洗下层过程总计再重复 3 次，用 5.25 g 氯化钙进行总计 5 次洗涤。

在第 5 次洗涤后，收集下层，并保持恒温下，在不锈钢混合容器中，用 2100 g 30°C 的水再洗涤 5 分钟。加入 3.15 g 氯化钙，并将体系再混合 5 分钟。在 5000 G 下离心分离该混合物 10 分钟，并再次回收下层以进一步洗涤。将收集下层、加入 3.15 g 氯化钙再洗和离心分离过程总计再重复 3 次。

在第 9 次洗涤后，回收下层，并将其放入 -5°C 的制冷机中。下层分成了两层离散层。弃去上层，而回收下层，并在 45°C 和 133 Pa (1 mmHg) 的真空烘箱中干燥 12 小时，以制得纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯组合物。

用 SFC 分析最终产物组成，并示于表 3B 中。

DMF	皂/游离 脂肪酸	蔗糖	硫酸化 灰分	酸值	SE ₁	SE ₂	SE ₃	SE ₄	SE ₅	SE ₆	SE ₇	SE ₈
1 ppm	2.4	0.0	1.8%	2.0	50.1	28.3	16.1	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 3B

实施例 4

在本实施例中，起始反应混合物包括 77.5 g (0.0322 摩尔) 酯化度为 96% 的蔗糖聚酯、200 g (0.585 摩尔) 蔗糖、2.0 g (0.0145 摩尔) 碳酸钾和 507 g 二甲基甲酰胺溶剂。在用于起始反应混合物之前，将蔗糖和催化剂在真空烘箱中干燥 12 小时。在带有两片导流板的玻璃反应器中，在进行搅拌的情况下，将起始反应混合物在 110°C 下反应 300 分钟，形成起始反应产物。

通过超临界流体色谱仪(SFC)分析起始反应产物样本,并将所得的组成示于表 4A 中。

皂	蔗糖	SE ₁	SE ₂	SE ₃	SE ₄	SE ₅	SE ₆	SE ₇	SE ₈
1.0	53.0	31.5	12.1	2.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 4A

起始反应产物重 751 g, 并且用 1.45 g 36.5% 的盐酸 (0.0141 摩尔) 处理以中和剩余的催化剂。然后, 在 60°C 水浴、66 Pa (0.5 mmHg) 压力下, 将该混合物在圆底烧瓶中加热蒸发 120 分钟, 以形成第二步反应产物。第二步反应产物重 339 g。

在不锈钢混合容器中, 将 210 g 第二步反应产物与 2100 g 30°C 的水混合 5 分钟。保持恒温。向体系中加入 5.25 g 氯化钙, 并再混合 5 分钟。在 5000 G 下离心分离所得混合物 10 分钟。该离心过的混合物分成了两层离散层。弃去上层, 并回收下层。

收集整个下层, 并保持恒温下, 用 2100 g 60°C 的水再洗涤 5 分钟。加入 5.25 g 氯化钙, 并将体系再混合 5 分钟。在 5000 G 下离心分离该混合物 10 分钟, 并再次回收下层以进一步洗涤。将回收和再洗下层过程总计再重复 3 次, 用 5.25 g 氯化钙进行总计 5 次洗涤。

在第 5 次洗涤后, 收集下层, 并保持恒温下, 在不锈钢混合容器中, 用 2100 g 60°C 的水再洗涤 5 分钟。加入 3.15 g 氯化钙, 并将体系再混合 5 分钟。在 5000 G 下离心分离该混合物 10 分钟, 并再次回收下层以进一步洗涤。将收集下层、加入 3.15 g 氯化钙再洗和离心分离过程总计再重复 3 次。

在第 9 次洗涤后, 回收下层, 并将其放入 -5°C 的制冷机中。下层分成了两层离散层。弃去上层, 而回收下层, 并在 45°C 和 133 Pa (1 mmHg) 的真空烘箱中干燥 12 小时, 以制得纯化的、部分酯化的多元醇脂肪酸聚酯组合物。

用 SFC 分析最终产物组成, 并示于表 4B 中。

DMF	皂/游离 脂肪酸	蔗糖	硫酸化 灰分	酸值	SE ₁	SE ₂	SE ₃	SE ₄	SE ₅	SE ₆	SE ₇	SE ₈
0.6 ppm	2.0	0.0	1.7%	2.7	61.2	29.2	7.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 4B

现已描述了本发明的若干实施方案，对于本领域的技术人员来说显而易见的是，上述通过例证的方式提出的部分仅仅是说明性的，而非限制性的。许多其它的实施方案和修改也被认为属于由附加的权利要求书限定的本发明的范围内。