

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

A23L 1/308

A23D 9/013

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98806525.8

[45] 授权公告日 2002 年 6 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1085940C

[22] 申请日 1998. 5. 20

[21] 申请号 98806525.8

[30] 优先权

[32] 1997. 5. 20 [33] US [31] 60/047, 176

[86] 国际申请 PCT/US98/10316 1998. 5. 20

[87] 国际公布 WO98/52428 英 1998. 11. 26

[85] 进入国家阶段日期 1999. 12. 23

[73] 专利权人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 A·D·沃尔克 J·K·霍威

[56] 参考文献

CN1083686A 1994. 5. 11 A23D9/00

CN1087787A 1994. 6. 15 A23D9/00

WO93/00823 1993. 1. 21 A23D9/00

审查员 王文群

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所  
代理人 黄淑辉

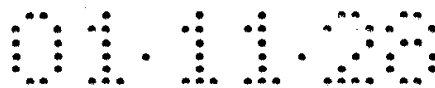
权利要求书 2 页 说明书 43 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 制作易流动的不易消化的油组合物的方法

[57] 摘要

易流动的不易消化的油组合物, 该组合物的稠度在 20℃ 至 40℃ 范围内小于约 600 帕秒<sup>(n-1)</sup>, 优选小于约 400 帕秒<sup>(n-1)</sup>。此易流动的不易消化的油含有的液体成分具有低于 37℃ 的完全熔点, 和含有的固体成分具有至少约 37℃ 的完全熔点。固体成分和液体成分中至少有一种选自酯化的连接的烷氧基化多元醇, 例如酯化的连接的烷氧基化甘油, 酯化的环氧化物扩链的多元醇, 和它们的混合物。也公开了制作该组合物的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



## 权 利 要 求 书

1. 制作易流动的不易消化的油组合物的方法，该组合物包含完全熔点低于  $37^{\circ}\text{C}$  的液体成分和完全熔点至少  $37^{\circ}\text{C}$  的固体成分，制作方法包含以下步骤：

a) 制备包含液体成分和固体成分的混合物，其中液体成分包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，酯化的环氧化物扩链的多元醇，和它们的混合物的物质；其中固体成分包含固体饱和多元醇多酯和多元醇多酯聚合物的混合物；

b) 熔化包含液体成分和固体成分的不易消化的油组合物；

c) 在少于 5 分钟内以  $100 - 300^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的冷却速率将不易消化油组合物从熔融温度冷却至结晶温度；

d) 在结晶步骤中剪切不易消化的油组合物，从而使固体成分形成结晶的颗粒，其中易流动的不易消化油的稠度在  $20^{\circ}\text{C}$  至  $40^{\circ}\text{C}$  范围内低于 600 帕秒<sup>(n-1)</sup>。

2. 权利要求 1 的方法，其中冷却步骤还包括：

i) 降低熔化的不易消化油组合物的温度至低于固体成分的开始结晶温度的结晶温度；

ii) 保持不易消化的油在结晶温度足够长的时间使至少大部分固体成分形成结晶；其中剪切还包括在继续步骤中对组合物的继续剪切；其中的结晶步骤和剪切步骤都在刮壁式热交换器中进行。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中结晶步骤还包括继续保持结晶的组合物在结晶温度下直到固体成分的结晶完全。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其中的结晶温度是至少低于最低开始结晶温度  $5^{\circ}\text{C}$ 。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其中易流动的不易消化油组合物的稠度在  $20^{\circ}\text{C}$  至  $40^{\circ}\text{C}$  范围内小于 400 帕秒<sup>(n-1)</sup>。

6. 权利要求 1 或 2 任一项的方法，其中大于 80% 的固体组分结晶了。

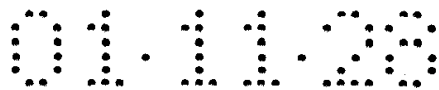
7. 权利要求 1 或 2 任一项的方法，其中冷却步骤是在 30 秒内完成的。

8. 权利要求 1 或 2 任一项的方法，其中剪切步骤包括在  $400 - 8000 \text{ 秒}^{-1}$  的剪切速率下剪切结晶组合物。

9. 权利要求 1 或 2 任一项的方法，还包括向共结晶的固体组分中加入稀释剂液体组分，其中加入稀释剂的量与被加工的不易消化油的量的比为 0.5:1 至 0.1:1。

10. 权利要求 1 或 2 任一项的方法，还包括调节易流动的不易消化油组合物的步骤，该步骤是降低组合物的温度至调节温度，调节温度低于预期的贮藏温度。

11. 权利要求 1 或 2 任一项的方法，还包括剪切经调节的易流动的不易消化油组合物的步骤。



# 说明书

## 制作易流动的不易消化的油组合物的方法

### 发明范围

本发明涉及含有固体不易消化油成分的易流动的不易消化的油组合物，该组合物在常温和环境保藏温度下能够流动，和制作该易流动的不易消化的油的方法。

### 背景技术

已经有许多专利涉及提供具有甘油三酸酯脂肪的物理特征和味觉特征，但被人体吸收少量或完全不吸收的物料。这些物料指的是各种无热量脂肪，假脂肪，不易消化的脂肪和脂肪代用品。有关这些物料的专利包括 1986 年 4 月 15 日授权 Fulcher 的美国专利 4, 582, 927 (丙二酸的脂肪酸酯)，1986 年 4 月 15 日授权 Volpenhein 的美国专利 4, 582, 715 ( $\alpha$ -乙酰化的甘油三酸酯)；和 1981 年 5 月 18 日授权 Whyte 的美国专利 3, 579, 548 ( $\alpha$ -支链的羧酸的甘油三酸酯)。

一种已经获得相当多注意的特殊类型的不易消化的脂肪化合物是蔗糖多酯 (即蔗糖的 8 个羟基中至少有 4 个是被脂肪酸酯化的)。1971 年 8 月 17 日授权 Mattson 的美国专利 3, 600, 186, 1983 年 1 月 11 日授权 Hollenbach 等的美国专利 4, 368, 213, 和 1984 年 7 月 24 日授权 Robbins 等的美国专利 4, 461, 782 阐述了在许多食品组合物中使用此物料作为不易消化的脂肪。

同使用液体不易消化的油，即熔点低于体温 (约 37°C) 有关的问题是非希望的被动油损失，它通过此液体不易消化的脂肪从胃肠道的肛门括约肌流失而证明。正常摄取中等量到大量的完全液体形式的这些多元醇多酯能产生被动的油损失。1977 年 1 月 25 日授权 Jandacek 的美国专利 4, 005, 195 公开了将较高熔点的脂肪物料，例如固体甘油三酸酯，和固体蔗糖多酯用液体蔗糖多酯结合使用以控制油的损失。

1989 年 1 月 10 日授权 Jandacek 等的美国专利 4, 797, 300 公开

了使用某些具有高结合油能力的固体蔗糖多酯 (SPE) 以代替液体蔗糖多酯和液体甘油三酸酯, 这些固体蔗糖多酯的使用量是所述油的约 10% 至 25%。因为它们的高的油结合能力, 这些固体蔗糖多酯具有显著的实用性作为防止液体不易消化的蔗糖多酯的被动油损失的作用物, 它们也可以用作无热量的硬浆, 同液体易消化的或不易消化的油一起, 用于制备半固态的脂肪产品, 例如起酥油和人造奶油。Jandacek 等的美国专利 4, 797, 300 中的油结合作用物是固体蔗糖多酯, 其中的酯基主要是由短链饱和脂肪酸酯基 ( $C_2 - C_{10}$ ) 和长链饱和脂肪酸基 ( $C_{20} - C_{24}$ ) 组成的混合物, 它的短链对长链的摩尔比是从约 3: 5 至约 5: 3, 其中酯化的程度是从约 7 至约 8。Jandacek 等也公开了含有 10 - 25% 固体蔗糖多酯的塑性起酥油和其它食品组合物。

1977 年 1 月 25 日授权 Jandacek 的美国专利 4, 005, 195 阐述了通过添加多酯作为油损失控制作用物来防止不良的油损失。这种油损失控制作用物包括固体脂肪酸 (熔点  $37^\circ\text{C}$  或更高) 和它们的甘油三酸酯源, 以及固态多元醇脂肪酸多酯。特别提及  $C_{10} - C_{22}$  饱和的脂肪酸多酯的用量至少为 10%, 优选至少 20%。

1994 年 4 月 26 日授权 Letton 等的美国专利 5, 306, 514 公开了食用油组合物, 它含有 a) 完全熔点低于约  $37^\circ\text{C}$  的液体不易消化的油, 和 b) 完全熔点高于约  $37^\circ\text{C}$  的固体多元醇脂肪酸多酯, 其中 b) 对 a) 的重量比是约 1: 99 至约 9: 91。固体多元醇脂肪酸多酯包含 (i) 含有至少 4 个羟基的多元醇, 其中多元醇的至少约 4 个羟基是酯化的, 和 (ii) 酯基包含 (a) 选自  $C_{12}$  或更高的不饱和脂肪酸基,  $C_2 - C_{12}$  饱和脂肪酸基, 或它们的混合物的脂肪酸基, 和 (b)  $C_{20}$  或更高的饱和脂肪酸基, (a): (b) 的摩尔比是以约 1: 15 至约 1: 1。在固体多元醇多酯中, 以重量计至少有 15% 的脂肪酸基是  $C_{20}$  或更高的饱和脂肪酸基。此外, (a) 和 (b) 的混合物在  $37^\circ\text{C}$  和  $21.1^\circ\text{C}$  之间的固体脂肪含量图 (SFC) 的斜率是在 0 和约 -0.75 之间。

1994 年 4 月 26 日授权 Letton 等的美国专利 5, 306, 515 公开了易流动的组合物, 该组合物含有完全熔点高于约  $37^\circ\text{C}$  的固体多元醇脂肪酸多酯, 完全熔点低于约  $37^\circ\text{C}$  的液体不易消化的油, 少于约 90 重量% 的在

21℃含有少于5%固体的易消化油；和少于10%的硬浆；其中(A)对(B)的比率从约1:99至约9:91和其中易流动组合物的流动点不大于约100达因/平方厘米。固体多元醇脂肪酸多酯包含(i)至少有约4个羟基的多元醇，其中多元醇的羟基中至少有约4个是酯化的，和(ii)酯基，包括(a)选自C<sub>12</sub>或更高不饱和脂肪酸基，C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>饱和脂肪酸基或它们的混合物的脂肪酸基，和(b)C<sub>20</sub>或更高饱和脂肪酸基，(a):(b)的摩尔比是从约1:15至约2:1。在固体多元醇多酯中，至少有15重量%的脂肪酸基是C<sub>20</sub>或更高的饱和脂肪酸基。此外(A)和(B)的混合物在37℃和21.1℃之间的固体脂肪含量斜率是在0和约-0.75之间，和所述组合物中(A)和(B)的结合量至少为10重量%。这些例子包括含有65重量%液体易消化甘油三酸酯油的组合物。

此外，以下专利文献提供了有关酯化的丙氧基化甘油，酯化的连接的烷氧基化甘油和/或酯化的环氧化物扩链的多元醇等的阐述：授权Pollard的美国专利4,861,613；授权Cooper的美国专利4,983,329；授权Cooper的美国专利5,175,323；授权Cooper的美国专利5,273,772；授权Cooper的美国专利5,304,665；授权Cooper的美国专利5,399,728；授权Cooper的美国专利5,512,213；授权Whiter的美国专利5,603,978；授权White的美国专利5,641,534；1989年7月26日出版的EPO专利文献中White等的325,010；1995年8月16日出版的Ziegert等的667,105；PCT出版物WO 97/222260；授权Cooper的美国专利5,273,772；授权Handweker的美国专利5,362,894；授权Ferenz的美国专利5,374,446；授权Ferenz的美国专利5,427,815；授权Sekula的美国专利5,516,544；1993年11月24日出版的EPO专利文献中Masten的571,219。

### 发明概述

本发明的目的是提供易流动的不易消化油的组合物，该组合物含有在环境温度下是固体的成分，该易流动的油组合物在常温和环境温度下是易流动的，以及该易流动的油组合物可以用作食用的不易消化或部分易消化的油，因此随后用此油组合物制备的食品具有良好的被动油损失控制和良好的感官性质。

本发明提供了易流动的不易消化的组合物，例如易流动的不易消化的油组合物。易流动的组合物包含完全熔点低于 37℃ 的液体成分和完全熔点至少约 37℃ 的固体成分，其中的固体成分是结晶颗粒状的。液体和固体成分的一种或二种包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油，酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质。

在一个实施方案中，固体成分包含选自酯化连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油；酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质；和液体成分包含液体非烷氧基化的多元醇脂肪酸多酯，例如液体蔗糖多酯。

在另一实施方案中，固体成分包含固体非烷氧基化的多元醇脂肪酸多酯，例如蔗糖多酯，和液体成分包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油；酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质。

在另外一个实施方案中，固体成分包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油；酯化的环氧化物扩链的多元醇；和它们的混合物的物质；和液体成分包含选自液体酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油；酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质。

易流动组合物的稠度 ( $K$ ) 在 20 - 40℃ 温度范围内小于约 600 帕秒<sup>(n-1)</sup>，此处的  $K$  是用符合表观粘度对剪切速率数据的幂律方式测定的 (参阅分析方法节)， $n$  是剪切指数 (无量纲的)。在一个实施方案中，组合物在 20 - 40℃ 温度范围内的稠度小于约 400，特别是小于约 200，更特别是小于约 100 帕秒<sup>(n-1)</sup>。

易流动组合物包含的固体成分可以是小的结晶颗粒，其最大尺寸小于约 30 微米，优选小于约 10 微米，更优选在 1 微米和 30 微米之间，甚至更优选在 1 微米和 10 微米之间，最优选的是约 2 微米至约 5 微米。

本发明也提供制作易流动的不易消化的油组合物的方法，该组合物包含完全熔点低于 37℃ 的液体成分和完全熔点至少约 37℃ 的固体成分。此方法包含以下步骤：

- a) 准备包含液体成分和固体成分的混合物，其中液体成分和固体成分的至少一种包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油，酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质，
- b) 熔化液体成分和固体成分的混合物，
- c) 使至少大部分固体成分形成结晶；和
- d) 在结晶步骤中剪切液体成分和固体成分的混合物，从而至少大部分固体成分形成结晶颗粒。

在一个实施方案中，方法包含完全熔化解含有固体成分的混合物，快速冷却熔化的混合物至结晶温度，从而使至少大部分固体成分快速结晶，在结晶步骤中剪切混合物以形成易流动的不易消化的油组合物。在结晶和剪切步骤之后，此方法可以非必需地包括一种或二种以下步骤：1) 调节结晶的不易消化的油组合物足够长时间使基本上全部固体成分完全形成结晶，和/或 2) 在结晶的不易消化油的组合物中加入稳定量的稀释剂液体，典型地是液体多元醇脂肪酸多酯。

这些组合物能够在环境温度和常规贮藏温度下以易流动的状态贮藏。在环境温度和常规温度下贮藏避免了组合物暴露在高温下（通常高于 50℃），这种高温通常同以熔化状态贮藏和处理不易消化油的组合物有关。以易流动的形态制作和贮藏不易消化的油可以使不易消化的油容易地在环境处理和贮藏温度下处理，这使热和高温对多元醇脂肪酸多酯的化学稳定性的影响减少到最小，这样使不易消化的油和含有不易消化的油的食物在长期贮藏中可以有更大的氧化稳定性和风味稳定性。这对用未硬化的（未氧化的）油例如未硬化的棉籽油制作的不易消化油的液体成分特别有利。此外，本发明的易流动的不易消化的油可以用作载体应用于或结合在食品的成分中，例如风味料，调味料和维生素。

不受理论上的限制，可以认为使用酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油，酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物具有优点，即含有这些物料的易流动的组合物比不含这些物料的易流动的组合物较少同胃肠病症状有关。

#### 图的简单说明

图 1a 至 1c 分别描述蔗糖八酯单体，二聚物和三聚物。



## 定义

此外所用的词“不易消化的”意指被人体通过消化系统吸收的量只有70%或少于70%（特别是40%或更少，更特别是20%或更少）。

此处所用的词“易流动的”是指通过重力或用传统的机械的或气动的泵送方法从贮藏容器中输送组合物的能力。

此处所用的词“环境”意指某温度，该温度低于不易消化的油组合物中固体多元醇脂肪酸多酯的最低开始结晶温度。

此处所用的词“食品”是指被人使用的任何状态的食品。“食品”也可包括个别食品成分或它们的混合物。

此处所用的词“含有”是指可以结合使用在本发明的脂肪组合物中各种成分。因此，名词“含有”包括意义更狭的名词“主要由…组成”和“由…组成”。

除非另作规定，此处所用的百分比和比例均指重量。

## 发明详述

高温和暴露在氧中能使不易消化油的组合物产生热和氧化分解。优选避免使不易消化的油在受热的铁路车辆和生产罐中于较高温度下贮藏和处理，这种较高温度对保持不易消化的油处于融化状态是需要的。

因此，在较低的环境温度和无氧下贮藏和运输不易消化的油，对抑止或减少不易消化的油组合物的热降解和氧化降解，改进不易消化的油组合物和用此油组合物制备的食品的质量，以及对不易消化油的组合物要求较少花钱的和较少复杂的运输和贮藏要求等都是有利的。通常，本发明的易流动的、不易消化的油的环境温度是贮藏在从约5℃至约50℃，更优选是从约20℃至约40℃下。

经济地和大量地商业加工不易消化的油需要快速的制作易流动的、不易消化的油组合物的方法，该油组合物可以在环境温度下处理和贮藏。这种方法应能在少于2小时，优选少于1小时和更优选少于约30分钟内将不易消化的油转化成在环境温度下易流动的、不易消化的油。为了商业上的原因，本发明的易流动的、不易消化的油组合物应具有良好的流动性，使易流动的、不易消化的油能够由于重力从例如铁路车辆等的运输容器和例如罐等的生产容器中完全排尽。本发明的易流动的、不易消化的油组合

物应不粘附在铁路车辆运输容器或罐的内壁和其它表面上。也就是说，不易消化的油只是以比较薄的油膜留在容器或罐的内表面上。优选的易流动的不易消化的油在持久贮藏中是稳定的，也即它保持易流动的和只有最少量，优选没有固体结晶分离或沉降出来。

### I 易流动的不易消化油的组合物

能够制备易流动的不易消化油的组合物，该组合物包含具有至少约 37℃ 的完全熔点的固体成分和具有低于约 37℃ 的完全熔点的液体成分，该组合物在环境贮藏温度下是易流动的，和通过完全再熔化固体成分在内的进一步加工，可以使用此组合物制备的食品具有良好的被动油损失控制和良好的感观性质（即好的口感）。

本发明的易流动的不易消化的油组合物通常含有约 50% 至约 99%，更优选约 80% 至约 97%，和最优选约 85% 至约 95% 的液体成分。在一个实施方案中，固体成分含有固体蔗糖多酯，和易流动的不易消化的油组合物含有约 1% 至约 50%，更优选约 3% 至约 20%，和最优选约 5% 至 15% 的固体蔗糖多酯。在另一个实施方案中，固体成分包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质；易流动的不易消化的油组合物包含约 1% 至约 50%，更优选约 5% 至约 30% 的固体成分。

易流动的不易消化的油组合物通常在 20 - 40℃ 温度下的稠度小于 600 帕秒<sup>(n-1)</sup>。易流动的不易消化的油组合物在 20 - 40℃ 的温度范围中的稠度优选小于约 400 帕秒<sup>(n-1)</sup>，更优选小于约 200 帕秒<sup>(n-1)</sup>，特别优选小于约 100 帕秒<sup>(n-1)</sup>。

本发明的组合物的另一特征是在典型的室温到体温之间，即从 21.1℃ (70°F) 到约 37℃ (98.6°F) 温度范围之间，具有比较平坦的脂肪固体物含量图。固体脂肪含量的斜率图是以每单位温度变化 (°F) 对固体物的百分数变化来表示的。在这些温度之间，典型的固体脂肪含量图的斜率是在 0 和 -0.75 之间。更准确地说是，斜率可以在 0 和 -0.5 之间，尤其更准确地说是 0 和 -0.3 之间。

通常，在包含 C20 或更高饱和脂肪酸基的固体成分中，固体多元醇多酯中 C20 或更高的饱和脂肪酸基的重量百分比愈高，则固体脂肪含量

图的斜率愈平。例如，如固体成分中包含有含 C20 或更高饱和脂肪酸基的固体多元醇多酯时，含 30% 的 C20 或更高饱和脂肪酸，斜率可以在 0 和 -0.5 之间，而含 50% 时，典型的斜率在 0 和 -0.3 之间。

一定温度范围内的固体脂肪含量的测定方法涉及脉冲核磁共振 (PNMR)。这一方法对熟练此技术的人来说是熟知的。(参阅美国油脂化学家协会杂志 55 卷 (1978), 第 328-31 页和美国油脂化学家协会法定方法 Cd 16-81, 美国油脂化学家协会法定方法及推荐操作, 第 3 版, 1987; 此二文献列此供参考)。

在一个实施方案中，固体成分包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油，酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质；液体成分包含液体非烷氧基化的多元醇脂肪酸多酯，例如液体蔗糖多酯。

在另一实施方案中，固体成分包含固体非烷氧基化的多元醇脂肪酸多酯，例如蔗糖多酯，液体成分包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油，酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质。

在另一实施方案中，固体成分包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油，酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质；液体成分包含选自液体酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油，酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质。

适用的烷氧基化多元醇包括烷氧基化甘油，烷氧基化聚甘油，山梨醇烷氧基化甘油，烷氧基化多糖和连接的烷氧基化多元醇，例如连接的烷氧基化甘油。多元醇可以用 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 环氧化物烷氧基化，例如环氧丙烷、环氧丁烷、环氧异丁烷和环氧戊烷，以产生环氧化物扩链的多元醇，这些环氧化物扩链的多元醇的环氧化指数最低至少约 2，优选在约 2 至约 8 之间，这在美国专利 4, 816, 613 中有阐述，列此供参考。多元醇也可以用环氧化物烷氧基化，优选 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 1, 2-环氧烷，并在开环聚合催化剂存在下进行，这在美国专利 5, 399, 729 和 5, 512, 313 中有阐述，列此供参考。

适用的烷氧基化多元醇在以下美国专利中也有阐述，4,983,329；5,175,323；5,288,884；5,298,637；5,362,894；5,387,429；5,446,843；5,589,217；5,597,605；5,603,978 和 5,641,534，这些专利列此供参考。适用的烷氧基化多元醇包括烷氧基化糖醇，烷氧基化单糖，烷氧基化双糖，烷氧基化多糖，烷氧基化的  $C_2 - C_{10}$  脂族二醇和烷氧基化的  $C_3 - C_{12}$  脂族三醇。优选的烷氧基化  $C_3 - C_{12}$  脂族三醇有烷氧基化甘油，更优选的有丙氧基化甘油，特别优选的是每摩尔甘油有约 3 至约 21 摩尔环氧丙烷的丙氧基化甘油。优选的烷氧基化多糖有含脱水单糖单元的烷氧基化多糖。更优选的有含脱水单糖单元的丙氧基化多糖，这在美国专利 5, 273, 772 中有阐述，列此供参考。适用的连接的烷氧基化甘油包括如美国专利 5, 374, 446 中阐述的含有聚醚二醇连接段的那些，列此供参考，以及如美国专利 5, 427, 815 和 5, 516, 544 中阐述的含有聚羧酸酯连接段的那些，列此供参考，更优选的是美国专利 5, 516, 544 中阐述的那些。

此处所用的名词“多元醇脂肪酸多酯”包括多元醇的脂肪酸酯，其中的羟基被脂肪酸的酯所置换。适用的脂肪酸酯可以从饱和的或不饱和的脂肪酸得到。适用的优选的脂肪酸包括癸酸，月桂酸，棕榈酸，硬脂酸，山萘酸，异肉豆蔻酸，异十七烷酸，肉豆蔻酸，辛酸和反异花生酸。适用的优选的不饱和脂肪酸例如包括马来酸，亚油酸，大叶康秕酸，油酸，反油酸，亚麻酸，赤原酸。本发明的一个优选的实施方案中，酯化的多元醇的脂肪酸链具有从约 2 至约 24 个碳原子。优选使用从天然产生的油得到的多元醇脂肪酸多酯，这些天然产生的油包括例如大豆油，棉籽油，棕榈仁油，棕榈油，椰子油，葵花油，红花油，菜籽油，高芥酸菜籽油，低芥酸菜籽油，动物脂油，花生油和玉米油。油可以是完全氢化的或部分氢化的。

适用的多元醇脂肪酸多酯是酯化的连接的烷氧基化甘油，包括在美国专利 5, 374, 446 中阐述的含有聚醚二醇连接段的那些，列此供参考，以及在美国专利 5, 427, 815 和 5, 516, 544 中阐述的含有聚羧酸酯连接段的那些，列此供参考；更优选的是在美国专利 5, 516, 544 中阐述的那些。

其它适用的多元醇脂肪酸多酯是通式为  $P(OH)_{A+C}(EPO)_N(FE)_B$  的酯

化的环氧化物扩链的多元醇，其中 P(OH) 是多元醇，A 是从 2 至约 8 的伯羟基，C 是从约 0 至约 8 的总的仲羟基和叔羟基。A + C 是从约 3 至约 8，EPO 是 C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> 环氧化物，N 是最小的环氧化指数平均数，FE 是脂肪酸酰基部分和 B 是大于 2 但不大于 A + C 范围内的平均数，这些在美国专利 4, 861, 613 和欧洲专利 0324010A1 中有阐述，列此供参考。最小环氧化指数平均数值通常等于或大于 A，且数值足够大使多元醇的大于 95% 的伯羟基转化为仲羟基或叔羟基。优选的脂肪酸酰基部分是 C<sub>7</sub> - C<sub>23</sub> 烷基链。

适用的酯化的环氧化物扩链的多元醇包括酯化的丙氧基化甘油，它是由每个甘油有从 2 至 100 氧化丙烯单元的丙氧基化甘油同 C<sub>10</sub> - C<sub>24</sub> 脂肪酸或同 C<sub>10</sub> - C<sub>24</sub> 脂肪酸酯反应制备而成的，这在美国专利 4, 983, 329 和 5, 175, 323 中分别有阐述，此二专利列此供参考。另外适用的酯化的丙氧基化甘油是通过环氧化物和甘油三酸酯同脂族多元醇反应制备而成的，这在美国专利 5, 304, 665 中有阐述，列此供参考，或者同脂族醇的碱金属或碱土金属盐反应而得，这在美国专利 5, 399, 728 中有阐述，列此供参考。另外也适用的有酰化的环氧丙烷扩链的甘油，该甘油的丙氧基化指数大于约 2，优选在约 2 至约 8 之间，更优选是约 5 或 5 以上，其中的酰基是 C<sub>8</sub> - C<sub>24</sub>，优选 C<sub>14</sub> - C<sub>18</sub> 化合物，这些在美国专利 5, 603, 978 和 5, 641, 534 中有阐述，列此供参考。

其它适用的酯化的环氧化物扩链的多元醇包括酯化的烷氧基化多糖。适用的酯化的烷氧基化多糖有含脱水单糖单元的酯化的烷氧基化多糖，更优选的有含脱水单糖单元的酯化的丙氧基化多糖，这在美国专利 5, 273, 772 中有阐述，列此供参考。

## A 固体成分

1. 酯化的连接的烷氧基化甘油/酯化的环氧化物扩链的多元醇。

本发明的固体成分的多元醇脂肪酸多酯具有的完全熔点至少是 37℃，该温度是正常的体温，更优选至少是 50℃，最优选至少是 60℃ 和低于 500℃。

固体成分适用的多元醇脂肪酸多酯包含链长至少是 16 (C<sub>16</sub> 或更大) 的饱和脂肪酸酯，和含有长链不饱和脂肪酸基和短链脂肪酸基的不

同酯化的多元醇多酯，这些在下文中称作“固体不同酯化的多元醇多酯”。在一个实施方案中，用于形成本发明的易流动的不易消化的油组合物的固体成分可以是包含多元醇脂肪酸多酯的固体成分，该多元醇脂肪酸多酯是选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油，酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物。

以下的专利文献列此供参考，这些专利公开了可以用作固体成分的酯化的连接的烷氧基化多元醇和/或酯化的环氧化物扩链的多元醇：Cooper 的美国专利 5, 273, 772; Handweker 的美国专利 5, 362, 894; Ferenz 的美国专利 5, 374, 446; Ferenz 的美国专利 5, 427, 815; Sekula 的美国专利 5, 516, 544; Masten 的 1993 年 11 月 24 日出版的欧洲专利文献 571, 219。

## 2. 其它固体多元醇脂肪酸多酯

如上所述，本发明的固体多元醇脂肪酸多酯具有的完全熔点至少是 37℃，该温度是正常的体温，更优选至少是 50℃，最优选至少是 60℃和低于 500℃。在另外一个实施方案中，固体成分包含固体非烷氧基化的多元醇脂肪酸多酯，它是选自 (i) 固体饱和的多元醇多酯，(ii) 固体不同酯化的多元醇多酯，(iii) 多元醇多酯聚合物和 (iv) 它们的组合物。

这些在本发明的可选用的实施方案中的固体成分中的多元醇优选含有从约 4 至约 12，更优选 4 至 8，最优选 6 至 8 个羟基。优选的多元醇的例子是糖（包括单糖，双糖和三糖）和含有 4 至 11 个羟基的糖醇。三糖棉子糖和麦芽三糖是含 11 个羟基的糖的例子。优选的糖和糖醇是含 4 至 8，更优选 6 至 8 个羟基的那些。含 4 个羟基的例子有单糖木糖和阿拉伯糖和糖醇赤藓糖醇。适用的含 5 个羟基的多元醇有单糖半乳糖，果糖，甘露糖和葡萄糖，和糖醇木糖醇。含 6 个羟基的多元醇是山梨糖醇。可以用的双糖多元醇的例子包括麦芽糖，乳糖和蔗糖，所有这些都含 8 个羟基。其它适用的多元醇的例子有季戊四醇，双甘油，三甘油，烷基糖苷和聚乙烯醇。一个优选的多元醇是蔗糖。

固体多元醇脂肪酸多酯的平均酯化度是至少 4 个酯基，也即多元醇的至少 4 个羟基是被脂肪酸或其它有机酸酯化的。含有 3 个或更少酯基的多元醇酯通常能在肠道中消化（和消化的产品在肠道中被吸收）；这种

情况很像通常的甘油三酸酯脂肪或油，而那些含有 4 个或更多酯基的多元醇酯通常是不易消化的，因此不被人体吸收。不需要将多元醇的全部羟基都酯化，但是优选的双糖分子含有不多于 3 个未酯化的羟基，更优选不多于 2 个未酯化的羟基，这样使它们成为不易消化的。典型的是，多元醇的几乎全部（例如，至少约 85%）羟基是酯化的，优选多元醇的至少约 95% 的羟基是酯化的。对蔗糖多酯而言，典型的是多元醇的约 7 至 8 个羟基是酯化的。

在一个实施方案中，固体多元醇脂肪酸多酯包含 (i) 固体饱和的多元醇多酯，和 (ii) 固体不同酯化的多元醇多酯，(i): (ii) 的比例从约 1:20 至约 4:1。

#### i) 固体饱和的多元醇多酯

固体饱和的多元醇多酯包含基本上只包含，优选只包含长链饱和的脂肪酸基的酯，典型的长链饱和的脂肪酸基是正的和含有至少 14 个，优选 14 个至 26 个，更优选 16 至 24 个，最优选从 20 至 24 个碳原子。特别优选的是 22 个碳原子的饱和脂肪酸基。长链饱和基可以以任何比例相互组合。这些固体饱和的多元醇多酯的平均酯化度是多元醇的至少 4 个羟基是酯化的。对蔗糖多饱和的酯而言，多元醇的约 7 至 8 个羟基优选是酯化的。典型情况是，多元醇的羟基几乎全部（例如至少约 85%，优选至少约 95%）是酯化的。

适用的长链饱和脂肪酸基的例子包括十四酸酯（肉豆蔻酸酯），十六酸酯（棕榈酸酯），十八酸酯（硬脂酸酯），二十酸酯（花生酸酯），二十二烷酸酯（山萆酸酯），二十四酸酯（木焦油酸酯），二十六酸酯（蜡酸酯）。完全氢化的或实质上完全氢化的，含有大量所要求的长链饱和脂肪酸的植物油的混合脂肪酸基可以用作制备本发明中的固体多元醇多酯的脂肪酸基源。这些油的混合脂肪酸应优选含有至少约 30%（更优选至少约 50%，最优选至少约 80%）的所要求的长链饱和脂肪酸。适用的油源包括完全氢化的或基本上完全氢化的大豆油，棉子油，棕榈油，花生油，玉米油，红花油，葵花籽油，芝麻油，低芥酸菜籽油和高芥酸菜籽油。典型的这些油是氢化至碘值约 12 或更少，优选碘值约 8 或更小。

本发明的用作脂肪组合物中硬浆的固体多元醇多酯的例子包括蔗糖

八山萘酸酯，蔗糖八硬脂酸酯，蔗糖八棕榈酸酯，蔗糖七硬脂酸酯，木糖醇五硬脂酸酯，半乳糖五棕榈酸酯和大豆油的蔗糖七酯和八酯以及已经被氢化至碘值约 8 或更小的高芥酸菜籽油脂肪酸。

固体饱和的多元醇多酯通常在此固体饱和的多元醇多酯的开始结晶温度或低于开始结晶温度时，从熔化的组合物自行结晶成很好的球晶颗粒。开始结晶温度是固体多元醇脂肪酸多酯能在液体多元醇脂肪酸多酯中最初开始结晶的温度。也即当固体饱和的多元醇多酯溶解在熔化的组合物中时，该组合物包含有液体多元醇脂肪酸多酯中的固体饱和的多元醇多酯，此固体饱和的多元醇多酯在冷却和开始结晶温度下结晶时会倾向于形成很好限定的，和高度有序的，实质上是球形的结晶，它称作球晶。在没有其它固体不易消化的油成分存在时，例如固体不同酯化的多元醇多酯或多元醇多酯聚合物，此固体饱和的多元醇多酯正常情况会结晶成球形颗粒，称作球晶，该球晶的直径（或最大的颗粒大小）是约 3 微米或更大，通常约 3 至 32 微米，此大小是液体多元醇脂肪酸多酯中固体饱和的多元醇多酯的开始浓度和在结晶过程中施加的剪切速率的函数。在下文的加工描述中会很好地理解，如果快速冷却和在剪切下结晶，固体饱和的多元醇多酯会趋向于结晶成分散的非球晶颗粒，典型的小于约 30 微米，优选小于约 10 微米（虽然部分结晶也能形成非常小的球晶），这同上述的较大的球晶相反，上述较大的球晶是在缓慢的冷却速率（结晶）和缓慢剪切速率下形成的。

当同其它固体多元醇脂肪酸多酯成分共结晶时，例如固体不同酯化的多元醇多酯或多元醇多酯聚合物，此固体饱和的多元醇多酯不会倾向于形成高度有序的球晶颗粒。

在一个实施方案中，易流动的不易消化的组合物包含固体成分和液体成分，固体成分包含固体饱和的多元醇多酯，例如蔗糖多元醇多酯，液体成分包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油，酯化的环氧化物扩链的多元醇，和它们的混合物的物质。

## ii) 固体不同酯化的多元醇多酯

用于形成固体成分的适用的固体不同酯化的多元醇多酯包含那些多元醇多酯，它们的形成酯基的脂肪酸基是这样选择的，即多元醇主链不



是含有全部相同形式的酯基。通常，这些多元醇多酯含有二种基本形式的酯基。这些是 (a) 如以上所述的从长链饱和脂肪酸基形成的酯基，和 (b) 同长链饱和脂肪酸基“不相似的”酸基形成的不相似的酯基。当这些“不相似的”脂肪酸和/或其它有机酸基酯化到含有或将含有长链饱和脂肪酸基的多元醇上时，它们会引入不同的酯化作用到产生的多元醇多酯分子中，从而由于这些分子在结晶过程中叠合在一起而改变了结晶结构。这种不同的酯化作用可以是由于形成酯的酸基的长度不同（例如，短链对长链），或其它的立体因素，例如支链对直链，不饱和链对饱和链，芳香链对脂族链等。所以，含有这些“长链”和“不相似的”酯基的多元醇多酯在此处称作“固体不同酯化的多元醇多酯”。

固体不同酯化的多元醇多酯趋向于具有“不对称的”或不规则的分子结构。可以认为这些分子的不对称结构干扰了对称的固体饱和的多元醇多酯分子在液体多元醇多酯中共结晶时的正常叠合趋向。这种干扰阻拦了固体饱和的多元醇多酯分子的通常不受约束的三维生长，和引入了受约束的三维生长，或者引入了最多是二维生长，例如，形成了比较薄的片状颗粒。

不相似的酯基是从选自长链不饱和的脂肪酸基，短链饱和的脂肪酸基和其它不相似的脂肪酸基以及它们的混合物的酸基形成的。优选的不相似的酸基是长链不饱和脂肪酸基。

长链不饱和脂肪酸基是典型的直链（即正的）单不饱和的和双不饱和的酸基，和含有至少 12，优选约 12 至约 26，更优选约 18 至 22，和最优选 18 个碳原子。适用于此处的固体多元醇多酯的长链不饱和脂肪酸基有月桂稀酸酯，肉豆蔻脑酸酯，棕榈油酸酯，油酸酯，反油酸酯，芥酸酯，亚油酸酯，亚麻酸酯，花生酸酯，二十碳五烯酸酯和二十二碳六烯酸酯。就氧化稳定性而言，单和/或双不饱和的脂肪酸根是优选的。

短链饱和的脂肪酸基是典型的正的含有 2 至 12，优选 6 至 12 和最优选 8 至 12 个碳原子。适用的短链饱和的脂肪酸基的例子有乙酸酯，丁酸酯，己酸酯，辛酸酯，癸酸酯和十二酸酯（月桂酸酯）。

其它不相似的形成酯的基团可以包括脂肪-脂肪酸基，该基团至少有一个羟基是同另外的脂肪酸或其它有机酸酯化的。适用的脂肪-脂肪

酸基的例子包括, 但不限于, 12-羟基-9-十八烯酸(蓖麻油酸), 12-羟基-十八烷酸, 9-羟基-十八烷酸, 9-羟基-10, 12-十八二烯酸, 9-羟基-十八烷酸基, 9, 10-二羟基十八烷酸, 12, 12-二羟基二十烷酸和 18-羟基-9, 11, 13-十八碳三烯酸(亚麻酸)。蓖麻油酸是优选的羟基脂肪酸。蓖麻油是蓖麻油酸的方便来源。其它羟基脂肪酸的来源包括氢化的蓖麻油, 羊角拗子油, 金盏花子油, 氢化的羊角拗子油和氢化的金盏花子油, 弹裂碎米芥子油, 粗糠柴油, 野梧桐油。

本发明的固体多元醇脂肪酸多酯的非限制的例子有山梨糖醇六酯, 其中的酸酯基是棕榈油酸酯和花生酸酯, 它们的摩尔比是 1: 2; 棉子糖的八酯, 其中的酸酯基是亚油酸酯和山萆酸酯, 它们的摩尔比是 1: 3; 麦芽糖的七酯, 其中的酯化酸基是葵花子油脂肪酸和木焦油酸酯, 它们的摩尔比是 3: 4; 蔗糖的八酯, 其中的酯化酸基是油酸酯和山萆酸酯, 它们的摩尔比是 2: 6; 蔗糖的八酯, 其中的酯化酸基是月桂酸酯, 亚油酸酯和山萆酸酯, 它们的摩尔比是 1: 3: 4。优选的蔗糖多酯的酯化度是 7-8, 其中的脂肪酸基是  $C_{18}$  单不饱和山萆酸和  $C_{18}$  双不饱和山萆酸, 它们的摩尔比是约 2: 6 至约 1.5:6.5。

在一个实施方案中, 易流动的不易消化的组合物包含固体成分和液体成分, 固体成分包含固体不同酯化的蔗糖多元醇多酯, 液体成分包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇, 例如酯化的连接的烷氧基化甘油, 酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质。

### iii) 固体多元醇多酯聚合物

多元醇多酯聚合物是通过聚合多元醇多酯单体形成的, 形成的分子具有至少 2 个分别酯化的多元醇部分, 这些不同的多元醇部分的酯基之间由共价键连接。例如, 二个蔗糖山萆酸八酯单体的脂肪酸之间交联而形成聚合物。这种多元醇多酯聚合物的重复单元可以是相同的或不相同的, 因此在本文中的“聚合物”也包括名词“共聚物”。重复单体(或共-单体)单元的数目(由此组成多元醇多酯聚合物)可以从约 2 至 20, 优选从约 2 至 12。随制备方法的不同, 多元醇多酯聚合物常常是低聚体, 它含有从 2 至 4 个单体单元, 即二聚物, 三聚物或四聚物。此处所用的最典型的多元醇多酯聚合物是二聚物。

当蔗糖用作多酯聚合物的多元醇时，优选用脂肪酸或其它形成酯的酸基完全酯化。用蔗糖作为多元醇，完全酯化成的蔗糖多酯单体，二聚物和三聚物分别在图 1a, 1b 和 1c 中以图解表示。多元醇多酯聚合物的羟基中，至少约 15%，优选至少约 45%，更优选至少约 75% 和最优选至少约 90% 是用长链 ( $C_{20}$  和更高) 饱和脂肪酸基酯化的。此处所用的蔗糖多酯聚合物的平均分子量有利的是从约 4000 至约 60,000，优选从约 4000 至约 36,000，更优选从 5000 至约 12,000。

适用于制备多元醇多酯聚合物 (和它的单体) 的长链饱和脂肪酸基包括在上文中阐述的用于制备固体不同酯化的多元醇多酯的那些。如在固体不同酯化的多元醇多酯情况中那样，来源于含有大量所要求的长链饱和脂肪酸 (即至少约 30%，优选至少约 50%，更优选至少约 80%) 的源油的混合脂肪酸基可以用作制备这些多元醇多酯聚合物的酸基的来源。

形成用于此处脂肪组合物中的固体不易消化的颗粒的多元醇多酯物料，通常包含从约 0% 至 99% 的多元醇多酯聚合物成分和从 1% 至约 100% 的未聚合的多元醇多酯单体成分，优选从约 0% 至约 90% 的多元醇多酯聚合物成分和从约 10% 至约 100% 的单体成分，更优选从约 0% 至 70% 的聚合物成分和从 30% 至约 100% 的单体成分，和最优选从约 0% 至 50% 的聚合物成分和从约 50% 至约 100% 的单体成分。

在一个实施方案中，易流动的不易消化的组合物包含固体成分和液体成分，固体成分包含固体多元醇多酯聚合物，液体成分包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油，酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质。

#### iv) 制作固体多元醇脂肪酸多酯的方法

本发明中使用的固体多元醇脂肪酸多酯，包括固体饱和的多元醇多酯和固体不同酯化的多元醇多酯，固体多元醇多酯聚合物和固体多元醇多酯聚合物可以用已知的制备多元醇的多酯的方法进行制作。由于蔗糖多酯是此处优选的固体多元醇多酯，主要用这些物料举例说明本发明。

一种制备方法是用脂肪酸的酰氯同蔗糖反应。在此方法中脂肪酸的酰氯或酸酐的混合物同蔗糖一步反应，或者酰氯同蔗糖顺序反应。另一

制备方法是在脂肪酸皂和例如碳酸钾那样的碱性催化剂存在下，将脂肪酸的甲基酯同蔗糖反应。参阅 1976 年 6 月 15 日授权 Rizzi 等的美国专利 3,963,699, 1985 年 5 月 21 日授权 Volpenhein 的美国专利 4,518,772, 1985 年 5 月 14 日授权 Volpenhein 的美国专利 4,517,360, 和 1989 年 10 月 6 日 Letton 提出申请的 U.S.S.N 417,990, 所有这些专利列此供参考。制备多元醇多酯聚合物的方法在 1995 年 9 月 19 日授权 Johnston 等的美国专利 5,451,416 中有阐述，列此供参考。

当使用甲基酯路线制备固体多元醇多酯时，按要求的比例混合脂肪酸甲基酯，和同蔗糖进行酯基转移反应以得到混合的不饱和的/饱和的或饱和的脂肪酸的蔗糖酯。在实施甲基酯方法的优选步骤中，第一阶段在 135℃ 用 5 摩尔的混合的饱和的/不饱和的或饱和的甲基酯同蔗糖反应以得到部分酯化的蔗糖。然后加入另外的 9 个摩尔的混合的酯，于 135℃ 和减压下继续反应直至得到所要求的酯化度。

当二种或多种固体饱和的多元醇多酯，固体不同酯化的多元醇多酯和固体多元醇多酯聚合物用作固体多元醇多酯时，它们可以分别制作和结合到不易消化的油组合物中，或者，它们可以一同制作和混合到不易消化的油组合物中。优选的方法是，固体多元醇脂肪酸多酯包含固体饱和的多元醇多酯和固体不同酯化的多元醇多酯，二种固体多酯同时在同一多元醇酯化反应制备中制作。优选的制作固体多元醇脂肪酸多酯的方法是，用长链饱和脂肪酸低级烷基（优选是甲基）酯和不相似的脂肪酸烷基（优选是甲基）酯的混合物酯化多元醇，不相似的脂肪酸烷基酯是选自短链饱和的脂肪酸烷基酯，长链不饱和脂肪酸烷基酯，不相似酸的烷基酯和它们的混合物。当在同一制备过程中制备时，多元醇的羟基位置被长链饱和脂肪酸基和不相似的脂肪酸基的混合物起酯化反应实质上是随机发生的。为了保证一部分固体多元醇多酯是只同长链饱和脂肪酸基起酯化反应，通常要求长链饱和脂肪酸基应比不相似的脂肪酸基有更多的比例。例如，蔗糖有 8 个羟基位置可以被酯化。取决于酯的链长和其它加工条件，为了从蔗糖同长链饱和脂肪酸甲基酯和长链不饱和脂肪酸甲基酯的混合物的反应中得到显著量（10% 或更大）的蔗糖八饱和的和蔗糖七饱和的多酯，长链饱和酯对长链不饱和酯的摩尔比需要约 6: 2

或更多。在特别优选的固体多元醇多酯的实施例中，使用了  $C_{22}$  饱和脂肪酸酯对棉子油（约 73% 是不饱和的）酯的摩尔比为 6.5:1.5，产生了约 20% 摩尔的蔗糖八饱和的和蔗糖七饱和的多酯（作为固体饱和的多元醇多酯），其余的多酯（约 80% 摩尔）实质上是八-和七-取代的和具有长链饱和脂肪酸基和长链不饱和脂肪酸基的混合物（作为不同酯化的多元醇多酯）。增加长链饱和的基团对长链不饱和的基团的比例会产生较大比例的固体多酯转化为固体饱和的多元醇多酯，反之，降低长链饱和脂肪酸基对长链不饱和脂肪酸基的比例会使较低比例的固体多酯转化为固体饱和的多元醇多酯。

从含有大量所要求的不饱和的或饱和的酸的源油得到的混合脂肪酸基可以用作制备本发明的化合物的脂肪酸基。从油得到的混合脂肪酸基应含有至少约 30%（优选至少约 50%，最优选至少约 80%）的所要求的不饱和的或饱和的酸。例如菜籽油脂肪酸基或大豆油脂肪酸基可以用于代替纯的  $C_{12}$  -  $C_{26}$  不饱和脂肪酸。硬化的（即氢化的）高芥酸菜子油脂肪酸可以用于代替纯的  $C_{20}$  -  $C_{26}$  饱和脂肪酸。 $C_{20}$  和更高的酸（或它们的衍生物，例如甲基酯）优选是浓缩的，例如通过蒸馏。从棕榈仁油或椰子油得到的脂肪酸可以用作  $C_8$  至  $C_{12}$  酸的来源。使用源油制作本发明的固体多元醇多酯的例子是用高油酸葵花子油和基本上完全氢化的高芥酸菜子油的脂肪酸制备固体蔗糖多酯。当这二种油的脂肪酸的甲基酯以 1:3 的重量比混合并基本上完全酯化蔗糖，则产生的蔗糖多酯的不饱和  $C_{18}$  酸基对  $C_{20}$  和更高的饱和酸基的摩尔比是约 1:1，和蔗糖多酯中有 28.6 重量% 的总的脂肪酸是  $C_{20}$  和  $C_{22}$  脂肪酸。用于制作固体多元醇多酯的脂肪酸原料中所要求的不饱和的和饱和的酸的比例愈高，则酯结合液体油的能力更有效。

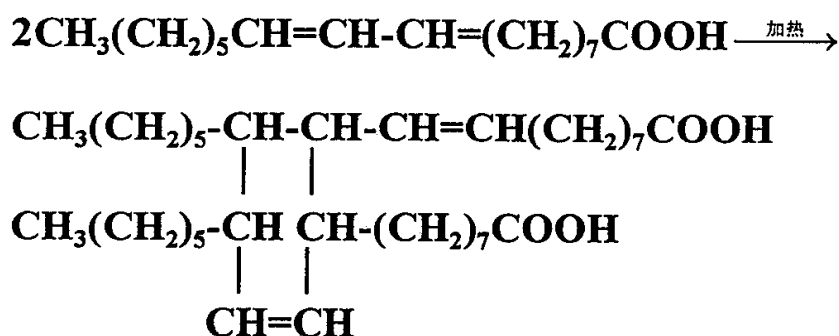
制备此物料的一个方法是按照已知的多元醇酯化、酯基转移和/或酯交换方法合成单体多元醇多酯，然后聚合这些单体。聚合步骤可以用许多已知的方法中的任何一种起动和促进，包括但不限于光化学反应和用过渡金属离子反应，加热或游离基引发剂，例如二叔丁基过氧化物。

另外一种方法是，多元醇多酯聚合物可以用多元聚合的脂肪酸或它们的衍生物直接酯化和/或酯交换多元醇物料进行制备。例如，多元醇多

酯聚合物可以通过用所要求的酯化聚合物酸的酰氯或酸酐同蔗糖进行反应制备，优选用例如前文中所述的用于制备不同酯化的多元醇多酯那样的顺序酯化方法。多元醇多酯聚合物也可以通过在脂肪酸皂和例如碳酸钾那样的碱性催化剂存在下，用所要求的聚合物酸的甲基酯同蔗糖反应进行制备，例如前文中所述用于制备不同酯化的多元醇多酯的方法那样。

当用上述方法制备含有未聚合的和聚合的二种脂肪酸基的蔗糖多酯时，产生的蔗糖物料中的未聚合的脂肪酸对聚合的脂肪酸的摩尔比可以从约 2: 6 至约 4: 4。

当用前文中所述的酰氯或甲基酯方法，用已经聚合的脂肪酸酯化多元醇时，可以使用许多种预聚合的脂肪酸物料。一类适用的聚合的脂肪酸包含在分子中有从约 28 个至约 44 个碳原子的长链脂族二元酸。它们通常从含有约 14 至约 22 个碳原子的不饱和脂肪酸形成的，这些不饱和脂肪酸是可以聚合的。例如亚油酸可以用加热形成亚油酸二聚物如下聚合：



这种类型的可以聚合的酸的普通例子有那些含二个或更多双键的酸（多不饱和酸），例如含二个双键的十八碳二烯酸，又如前述的亚油酸，以及含有三个双键的十八碳三烯酸，例如亚麻酸和桐酸。其它有约 14 个至约 22 个碳原子的可聚合的多不饱和酸，这些酸可用于酯化多元醇而形成此处的多元醇多酯聚合物，有十八碳三烯酸（例如大叶康秕酸），十八碳四烯酸（例如，把荏酸），二十碳双烯酸，二十碳四烯酸（例如，花生四烯酸），5, 13-二十二碳二烯酸和鳕鱼酸。单不饱和的脂肪酸，例如油酸，反油酸和芥酸，也可以用于制备适用的长链脂肪酸二聚物，然后这些二聚物又可用于形成本发明中所用的固体多元醇多酯聚合物颗粒。

从含有大量所要求的可聚合的多不饱和或单不饱和脂肪酸的源油得到的混合脂肪酸基可以用作制备多元醇多酯聚合物的酸基的来源，这些多元醇多酯聚合物是用于形成本发明中的固体颗粒。来自这些源油的混合脂肪酸应优选含有至少约 30%（更优选至少约 50%，最优选至少约 80%）的所要求的可聚合的多不饱和或单不饱和脂肪酸。

富含亚油酸的天然源的例子有大豆油，棉子油，花生油，玉米油，芝麻油，葵花籽油，红花油，亚麻子油和紫苏子油。奥气油是特别好的大叶康秕酸的来源，桐油含有高浓度的桐酸。鱼油，例如鲱鱼油，油鲱鱼油，沙脑鱼油，大麻哈鱼油，和沙丁鱼油都是适用的可聚合酸的来源，特别是较高的脂肪酸，例如花生四烯酸和鳕鱼酸。其它的油，例如妥尔油，脱水蓖麻油，橄榄油和菜子油也含有大比例的适用不饱和酸。例如橄榄油富含油酸，菜子油富含芥酸。

优选的用于制备含聚合物的多元醇多酯的多元聚合的脂肪酸和脂肪酸衍生物包括二元酸，该二元酸是从多不饱和的植物油或动物脂肪得到的脂肪酸或脂肪酸低级酯的二聚反应产生的，多不饱和的植物油例如大豆油或棉子油，动物脂肪例如牛脂或羊脂。

全部前述类型的多元聚合的脂肪酸本身可以用各种技术上已知的方法制作。（参阅 1967 年 11 月 21 日授权 Lutton 的美国专利 3,353,967，1949 年 9 月 27 日授权 Goebel 的美国专利 2,482,761，1956 年 1 月 17 日授权 Harrison 等的美国专利 2,731,481 和 1957 年 5 月 21 日授权 Barrett 等的美国专利 2,793,219，所有这些专利列此供参考）。

如已提到的，聚合的和未聚合的多元醇多酯的混合物可以用多元醇同聚合的和未聚合的酯化脂肪酸或脂肪酸衍生物反应进行制备。在用于制备特别需要的包含有蔗糖多酯聚合物的固体蔗糖多酯物料的优选的方法中，分馏的或未分馏的高芥酸菜子（HEAR）甲基酯经部分聚合，硬化，然后同蔗糖反应。另一制作这些特别需要的固体蔗糖多酯的方法是先用常规方法同高芥酸菜子油的脂肪酸基酯化制作液体蔗糖多酯物料，然后部分聚合产生的液体蔗糖多酯物料，再硬化此聚合的物料。

## B. 液体成分

本发明的易流动的不易消化的油组合物也包含完全熔点低于约 37°C

的液体成分，该液体成分在体温（98.6°F,37℃）下没有固体物或只有最少的固体物。

### 1. 液体酯化的连接的烷氧基化甘油/酯化的环氧化物扩链的多元醇

在一个实施方案中，用于形成本发明的易流动的不易消化的油组合物的液体成分包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油，酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质。

以下专利文献公开适用作液体成分的酯化的连接的烷氧基化多元醇和/或酯化的环氧化物扩链的多元醇并列此供参考：Pollard 的美国专利 4, 861, 613, Cooper 的美国专利 4, 983, 329, Cooper 的美国专利 5, 175, 323, Cooper 的美国专利 5, 273, 772, Cooper 的美国专利 5, 304, 665, Cooper 的美国专利 5, 399, 728, Cooper 的美国专利 5, 512, 213, White 的美国专利 5, 603, 978, White 的美国专利 5, 641, 534, 1989 年 7 月 26 日公开的欧洲专利文献中 White 等的 325, 010, 1995 年 8 月 16 日出版的 Ziegert 等的 667, 105; PCT 出版物 WO 97/222260。

### 2. 其它液体多元醇脂肪酸多酯

其它适用于此处的液体不易消化的食用油包括液体非烷氧基化的多元醇多酯(参阅 1977 年 1 月 25 日授权 Jandacek 的美国专利 4, 005, 195), 丙三羧酸的液体酯(参阅 1985 年 4 月 2 日授权 Hamm 的美国专利 4, 508, 746); 二羧酸的液体二酯如丙二酸和琥珀酸的衍生物(参阅 1986 年 4 月 15 日授权 Fulcher 的美国专利 4, 582, 927);  $\alpha$ -支链羧酸的液体甘油三酸酯(参阅 1971 年 5 月 18 日授权 Whyte 的美国专利 3, 579, 548); 含有新戊基结构部分的液体醚和醚酯(参阅 1960 年 11 月 9 日授权 Minich 的美国专利 2, 962, 419); 聚甘油的液体脂肪族聚醚(参阅 1976 年 1 月 13 日授权 Hunter 等的美国专利 3, 932, 532); 液体烷基糖苷脂肪酸多酯(参阅 1989 年 6 月 20 日授权 Meyer 等的美国专利 4, 840, 815); 二个醚连接的羟基多羧酸(例如柠檬酸或异柠檬酸)的液体多酯(参阅 1988 年 12 月 19 日授权 Huhn 等的美国专利 4, 888, 195); 以及液体聚二甲基硅氧烷(例如 Dow Corning 公司的流体聚硅氧烷(Fluid Silicones)。全部上述有关液体不易消化的油成分的专利结合于此供参考。

优选的液体不易消化的油是包含液体糖多酯，液体糖醇多酯和它们



的混合物的液体多元醇多酯。优选的用于制备这些液体多元醇多酯的糖和糖醇包括赤藓糖醇，木糖醇，山梨糖醇和葡萄糖，蔗糖为特别优选。作为这些液体多元醇多酯的糖或糖醇开始物料，优选含 8 至 22 个碳原子，最优选含 8 至 18 个碳原子的脂肪酸酯化。适用的天然源的这些脂肪酸包括玉米油脂肪酸，棉子油脂肪酸，花生油脂肪酸，大豆油脂肪酸，卡诺拉油脂肪酸（即从低芥酸菜子油得到的脂肪酸），葵花子油脂肪酸，芝麻油脂肪酸，红花油脂肪酸，分馏的棕榈油脂肪酸，棕榈仁油脂肪酸，椰子油脂肪酸，牛羊脂油脂肪酸和熟猪油脂肪酸。

液体不易消化的多元醇多酯在体温（即，98.6°F, 37°C）下只有最少量固体或没有固体物。典型的液体多元醇多酯含有的酯基具有高比例的 C<sub>12</sub> 或低级脂肪酸基，或者高比例的 C<sub>18</sub> 或高级不饱和脂肪酸基，至少约有一半结合进多酯分子中的脂肪酸是不饱和的。这些液体多元醇多酯中优选的不饱和脂肪酸有油酸，亚油酸和它们的混合物。

以下是适用于本发明中的特定的液体多元醇多酯的例子，但不限制于这些：蔗糖四油酸酯，蔗糖五油酸酯，蔗糖六油酸酯，蔗糖七油酸酯，蔗糖八油酸酯，不饱和大豆油脂肪酸，低芥酸菜子油脂肪酸，棉子油脂肪酸，玉米油脂肪酸，花生油脂肪酸，棕榈仁油脂肪酸或椰子油脂肪酸的蔗糖七酯和八酯，葡萄糖四油酸酯，椰子油或不饱和大豆油脂肪酸的葡萄糖四酯，混合大豆油脂肪酸的甘露糖四酯，油酸的半乳糖四酯，亚油酸的阿拉伯糖四酯，木糖四亚油酸酯，半乳糖五油酸酯，山梨糖醇四油酸酯，不饱和大豆油脂肪酸的山梨糖醇六酯，木糖醇五油酸酯和它们的混合物。

适用于此处组合物中的液体多元醇多酯可以用许多技术上已知的方法制备。这些方法包括将多元醇（即糖或糖醇）同含有所要求的酸基的甲基酯、乙基酯或甘油酯在各种催化剂存在下进行酯基转移；多元醇酰氯的酰化作用；多元醇同酸酐的酰化作用；多元醇同所要求的酸本身的酰化作用（参阅美国专利 2,831,854；3,600,186；3,963,699；4,517,360 和 4,518,772，所有这些专利列此供参考。这些专利公开了制备多元醇多酯的方法）

### C 其它起酥油成分

只要它们不干扰易流动的不易消化的油的形成，易流动的不易消化的油组化物也可以包含其它起酥油成分。可以使用各种添加剂，只要这些添加剂是可食用的，美观上要求的和不会对起酥油有任何有害的影响。这些添加剂包括食用的易消化的油和硬浆，脂溶性维生素，风味剂和调味料，乳化剂，防溅剂，螯合剂，防粘剂，抗氧化剂，消泡剂（油炸时应用）或其它。

#### D 硬化的不易消化油的形成

此处阐述的不易消化的油组合物能从熔化的液体状结晶成硬化的不易流动的油状，这种情况是当不易消化的油组合物处在基本上静止条件下，从熔化温度快速冷却到固体多元醇多酯的结晶温度或更低（例如冷却到体温，约  $37^{\circ}\text{C}$ ）将产生的。此硬化的不易流动的不易消化的油，它的液体不易消化的油实质上完全保留在结晶的固体多元醇脂肪酸多酯的结晶基体中，从而提供了所要求的不易消化油的被动油损失控制。组合物和制作食品组合物的方法应使不易消化的油能足够快速地冷却，在食品组合物基本上不存在剪切的情况下，从熔化温度冷却到较低的温度，这样固体多元醇脂肪酸多酯结晶成所要求的结晶状，该结晶状提供了所要求的被动油损失控制。通常，冷却的速率从最高的熔化固体多元醇脂肪酸多酯的开始结晶温度到（最低的熔化固体多元醇脂肪酸多酯成分的）结晶温度是大于约  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ，更优选大于约  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ，最优选大于  $25^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。在多元醇多酯聚合物情况中，该聚合物可以以低得多的冷却速率下形成所要求的被动油损失控制的晶体结构，在静止条件下，冷却速率大于约  $0.03^{\circ}\text{C}/\text{分}$  通常足以形成所要求的结晶结构。

当不易消化的油组合物包含的固体多元醇脂肪酸多酯中含有固体饱和的多元醇多酯，固体不同酯化的多元醇多酯和多元醇多酯聚合物中的任何一种或其组合物，该不易消化的油组合物在液体多元醇多酯中开始结晶（或共结晶）时，最初显示出的结晶（或共结晶）是悬浮在液体多元醇脂肪酸多酯中的分散的，不聚集的实体。在静止的冷却条件下，例如熔化的不易消化的油已经通过焙烤或油炸加工入食品中时，这些分散的不聚集的实体能继续结晶增大，并开始群集在一起形成小的聚晶，该聚晶至少 3 微米大小并分散在液体不易消化的油中。这些小的聚晶束能

发展成许多形状，包括球形，片状，丝状或杆状，或这些形状的组合，但是典型的是球形或片状。较薄的聚晶颗粒被称作片晶。从此处的不易消化油组合物的液体多元醇多酯成分的更有效的被动油损失控制的观点来说，这种片晶是优选的形状。优选的片晶颗粒的厚度约 0.1 微米或更小，更优选的约 0.05 微米或更小。当继续结晶时，片晶继续增大并团聚和形成较大的聚晶，它是多孔状的结构，因此能容纳进显著量的液体多元醇多酯。可以认为这种多孔结构以及伴随的容纳大量液体多元醇多酯的能力，是这些较大团聚的片晶状颗粒能提供非常有效的被动油损失控制的原因，也是形成硬化的不易流动的不易消化的油的原因。

## II 制作易流动的不易消化的油组合物的方法

本发明也提供制作易流动的不易消化的油组合物的方法，该组合物包含完全熔点低于 37°C 的液体成分和完全熔点至少约 37°C 的固体成分。该方法包含以下步骤：

- a) 准备包含液体成分和固体成分的混合物，其中液体成分和固体成分的至少一种包含选自酯化的连接的烷氧基化多元醇，例如酯化的连接的烷氧基化甘油，酯化的环氧化物扩链的多元醇和它们的混合物的物质；
- b) 熔化液体成分和固体成分的混合物；
- c) 结晶至少大部分的固体成分；和
- d) 在结晶步骤中，剪切液体成分和固体成分的混合物，从而使至少大部分固体成分形成结晶的颗粒。

根据一个实施方案，方法的步骤包含完全熔化的含有固体成分的混合物，快速冷却熔化的混合物至结晶温度，从而使至少大部分的固体成分快速结晶，在结晶步骤中剪切此混合物以形成易流动的不易消化的油组合物。非必需地，在结晶和剪切步骤之后，也可以包括以下步骤中的一个或几个：1) 调节结晶的不易消化的油组合物足够长的时间使基本上全部固体成分完全形成结晶，和/或 2) 在结晶的不易消化的油组合物中加入稳定量的稀释剂液体，典型的是液体多元醇脂肪酸多酯。

本发明的用于制作易流动的不易消化的油的方法典型的需要至少约 5 分钟和通常不多于约 3 小时，优选至少约 5 分钟和通常不多于约 2 小时，更优选至少约 10 分钟和不多于约 1 小时，最优选至少约 15 分钟和不多

于约 30 分钟。

本发明不受此处所述的任何结晶理论所束缚。可以理解，固体成分的结晶过程是动态的。如同如何动态反应那样，可以达到动态平衡，此时看上去反应已经停止。改变条件可以使反应继续进行，甚至逆向进行。同样情况，固体成分可以在一定条件下进行直至达到动态平衡。动态平衡可以在一部分固体成分仍溶解在液体成分中，而大部分已经结晶的情况下存在。固体成分结晶的速率依靠若干因素，例如，固体成分的分子组成，固体成分的浓度，已经结晶的固体成分对保持溶解在液体成分中固体成分的比例，以及固体成分的开始结晶温度和结晶温度之间的温度差等。

结晶开始时，固体成分以较高的速率开始结晶。该速率随时间而减慢，最终（理想的）达到速率为零。此时，当固体成分和液体成分的混合物进一步冷却到较低的温度时，平衡会移动，例如，有可能使另外的固体多元醇脂肪酸多酯从液体多元醇多酯中结晶出来。尽管能够随同温度的降低而结晶出来的固体多元醇脂肪酸多酯的比例通常是很低的，认为此另外结晶出来的固体多元醇脂肪酸多酯，在无剪切的情况下，趋向于结晶成分散的不聚集的实体，这些实体悬浮在液体多元醇脂肪酸多酯中或附着在其它聚晶颗粒上。分散的不聚集的实体可能开始团聚在一起形成小的团聚体，典型的大小是几个微米。然而，在施加剪切情况下，这些未团聚的实体通常不形成团聚的颗粒，以及任何可能形成的团聚颗粒通常不会继续集束成大的结晶团聚基质，从而促进了不易消化的油的易流动性。

本发明的易流动的不易消化的油组合物可以用通常应用于结晶脂肪的晶体和混合设备进行加工。分批法和连续法加工方法和设备都可以使用，但通常优选使用连续法。方法的一般要求是能快速冷却熔化的多元醇多酯成分到结晶温度范围，并结晶出至少大部分的固体多元醇脂肪酸多酯，最优选的是能同时充分剪切组合物以形成易流动的不易消化的油组合物。

#### A 不易消化的油组合物的熔化

本发明方法的第一步是熔化在液体成分中的固体成分，温度应高于

最后一部分固体成分都熔化在液体中的温度。优选将组合物的温度上升到固体成分完全熔化的温度以上至少 10℃。

在熔化状态，不易消化的油组合物通常是透明的和澄清的。随着固体成分开始结晶（在开始结晶温度或以下）可以观察到液体成分开始变得混浊和不透明。此处所阐述的固体成分的“开始结晶温度”可以用下文中阐述的分析方法测定。

## B 固体成分的结晶

方法的第二步是快速结晶至少大部分的固体成分，按重量计至少大于 50%，优选大于 80%，更优选大于 95%，最优选大于 99%。这一步骤包含降低熔化的固体成分和液体成分的熔化的混合物的温度至固体成分的结晶温度，并将混合物保持在结晶温度足够长的时间使基本上大部分固体成分形成结晶。

优选的结晶温度是从固体成分的大约开始结晶温度下降到约 25℃，优选下降至约 10℃ 这样一段结晶温度范围。对含有二种或更多种不同物料的固体成分来说，例如具有不同的开始熔化温度的二种不同的固体多元醇脂肪酸多酯物料，优选的结晶温度是低于最低的开始结晶温度，优选至少低于最低开始结晶温约 5℃，更优选至少低约 10℃。最优选的结晶温度（或有多种固体物料的最高结晶温度）是易流动的不易消化油的贮藏条件下的温度范围，典型的贮藏温度范围是约 15℃ 至约 40℃，更准确地说是约 25℃ 至约 30℃。应理解的是，固体成分的结晶速率在结晶温度下降到低于固体成分的开始结晶温度时会更高。

快速使大部分固体成分结晶的步骤可以在少于约 30 分钟内完成，优选少于约 5 分钟，更优选少于约 30 秒，最优选少于约 15 秒。随所使用设备类型，通常约需 5 秒至约 30 秒。对于需要大于 30 分钟才能完成的步骤而言，这种增加的时间不会提供增加的利益。

方法也包含在结晶温度下固体成分结晶时的剪切步骤。在结晶过程中对组合物施加剪切，会使固体成分结晶成分散的晶体和不聚集的片状晶体。在结晶过程中施加剪切，能抑制形成的分散的和聚集的结晶增大到有可能从液相中分离出来的尺寸。小的片晶可能聚集成小的团聚颗粒，但剪切能抑制小的团聚颗粒进一步集束成更大的团聚颗粒，这种大

的团聚颗粒能开始硬化组合物。结晶步骤中施加到混合物的剪切是从约 400/秒至约 8000/秒，更优选从约 500/秒至约 6000/秒。

结晶步骤可以在例如扫壁式，刮壁式或螺旋型热交换器或相似的热交换器，刮壁搅拌反应器，板框式热交换器，管壳式热交换器等设备中进行。这些设备通常以约 0.4℃/分至 300℃/分的速率冷却组合物，优选从约 0.8℃/分至约 150℃/分。这些热交换器的例子包括 Cherry Burrell Votator, Girdler "A", Sollich Turbo Temperer 和 Groen Model # DR(C) 等用于人造奶油和起酥油生产中的设备和 Aasted 巧克力调理设备。优选的设备是螺旋式热交换器，它有一个钢轴在管中旋转，管外有冷却剂进行冷却。旋转轴上装有刮板，刮板以高速旋转压向冷的内表面，连续从管的内表面上刮下结晶组合物。这些通用设备的参考文献包括：Greenwell B.A., 美国油脂化学家协会杂志, 1981 年 3 月, 206 - 7 页; Haighton, A. J., 美国油脂化学家协会杂志, 1976 年, 第 53 卷, 397 - 9 页; Wiedermann, L. H., 美国油脂化学家协会杂志, 第 55 卷, 826 - 7 页; Beckett, S.T. 著, 工业巧克力制造和使用, Van Nostrand Reinhold, New York, 1988 年, 185 - 9 页, 所有这些出版物列此供参考。

用于快速降低温度和在高剪切下提供结晶作用的刮壁式热交换器是优选的设备，典型的温度下降速率约 8 - 300℃/分，优选约 100 - 300℃/分。此设备中用于结晶步骤的冷却剂的温度足以使混合物快速冷却，但又不太低以使设备的冷却表面上留有大量固体成分的层状分离。典型的冷却剂温度是从约 -23℃ 至约 20℃ 范围之间，更优选的范围是从约 -6.7℃ 至约 7℃。典型的冷却剂包括液氨，盐水和其它制冷剂。

熔化的混合物在进入刮壁式热交换器之前也可以预冷却，预冷却是在另一个热交换器中冷却到不太高于固体成分的开始结晶温度。

通常，在结晶步骤中应用到组合物的剪切速率应该同固体成分的结晶速率相称。亦即例如当结晶温度是在远低于开始结晶温度，这样结晶速率就非常高，因此常要较高的剪切速率以形成所要求的片晶颗粒。当然，如果结晶速率大大超过剪切速率，使组合物中形成大的团聚颗粒，则在结晶减慢或停止以后继续剪切，使大的团聚颗粒由于剪切力的破碎和撕扯而减小，从而形成更易流动的组合物。

在快速结晶和剪切混合物以形成分散的和非团聚的晶粒之后，优选在结晶温度下继续剪切结晶组合物一定时间，使固体成分的结晶达到完全和完全结晶成分散的和非团聚的晶粒。继续剪切可破坏大的团聚颗粒和三维晶体基质的形成，否则在无剪切情况下会形成大的团聚颗粒。这种继续剪切也防止了在混合容器中形成死区，这种死区会产生局部的硬化组合物。典型的继续剪切至少进行约 2 秒钟，优选约 5 分钟，更优选至少约 10 分钟。通常不多于约 2 小时，优选不多于约 1 小时，更优选不多于 30 分钟即可完成继续剪切步骤。

在继续剪切步骤中，所需的剪切力比在结晶步骤中所用的剪切要小。通常在继续剪切步骤中剪切速率范围从约 10/秒至约 8000/秒。优选的用于继续剪切步骤中的设备包括任何能进行搅拌操作的夹层容器，它优选能排除空气进入到多元醇多酯组合物中，以及组合物的温度能合适地进行控制。适用的刮壁式、夹层的开口罐搅拌器的例子是 Krueter 混合罐 (Beckett, 第 183-4 页)。此外，调节步骤可以在二个或更多的分开的搅拌热交换器中进行。另一个可以用于继续剪切结晶的多元醇多酯的机械设备是 Ross 410X-3 或 Readco 双螺杆混合机。

继续剪切步骤也可以在非机械的搅拌装置中完成，例如静态搅拌机，它包含管子部分，在管子中有许多混合部件。当产品经过管中的固定的混合桨片时受到湍流和剪切。在管线中的静态混合机的制造商包括 Komax 和 Lightnin。

也可能将结晶步骤和任何继续剪切步骤在同一设备中进行，例如，在 Sollich Turbo Tempering 柱那样的涡轮调节器中进行。

### C. 调节

本发明的方法可以非必需地包括调节步骤。调节步骤是将结晶的混合物的温度降低到调节温度，调节温度低于易流动的不易消化的组合物的预期最低处理和贮藏温度，并将组合物保持在调节温度足够长的时间使结晶实质上完全。当结晶步骤中的结晶温度高于易流动的不易消化的组合物的预期贮藏温度时，采用调节步骤是有利的。当结晶温度本身低于预期的贮藏温度，则通常不需要调节步骤。优选的调节温度是低于易流动的不易消化的组合物的预期处理/贮藏温度至少 5℃，更优选至少是 10

℃。典型的调节温度是从约 5℃ 至约 25℃，优选约 5℃ 至约 15℃。

为了防止结晶的颗粒在调节步骤中团聚，应对混合物施加剪切。通常调节步骤从约 2 分钟至约 2 小时，优选从约 2 分钟至约 1 小时，更优选约 5 分钟至约 20 分钟。调节步骤中典型的剪切的量实质上 and 结晶步骤中的相同，但优选至少约 1/秒，优选约 25/秒至约 50/秒。如同继续剪切中那样，调节步骤也应防止在混合容器中产生死区，它可能造成局部硬化的组合物。

在调节步骤之后，优选将易流动的不易消化的组合物的温度上升至处理/贮藏的环境温度。

#### D. 稀释剂的加入

本发明的方法也可以非必需地包括把一定量优选稳定量的稀释剂液体加到结晶的混合物中的步骤，加入的量能形成，优选能保证产生的易流动的不易消化的组合物的稳定性。加入稀释剂液体的原理是增加固体成分进入液体成分的溶解性，从而促进更易流动的组合物。稀释剂液体的加入，优选在结晶温度已经降低到环境贮藏温度之后进行，甚至优选在调节步骤之后加入。稀释剂的加入能减少甚至停止驱动力，该驱动力能促进固体结晶从溶液中脱离出来，甚至能使已结晶的固体多元醇多酯中的有一些再溶解回液相中。加入稀释剂的量，相对于经调节后的被加工的不易消化油的量通常是约 10: 1 至约 0.01:1，优选约 2: 1 至约 0.01:1，更优选约 1: 1 至约 0.05:1，最优选约 0.5:1 至约 0.1:1。稀释剂液体的温度是从约 5℃ 至约 50℃，更优选约 10℃ 至约 25℃，这是加到结晶的混合物中时的温度。稀释剂液体的温度随所用稀释剂液体的量、优选的易流动的不易消化油的贮藏温度、以及熟练此技术的人知道的其它因素而定。

液体稀释剂可包含液体多元醇多酯，包括烷氧基化的和非烷氧基化的多元醇多酯。优选的稀释剂是具有和形成易流动的不易消化的组合物的液体成分相同成分的液体。但是可以使用任何固体成分，流体成分和液体稀释剂的适用的组合物。例如，如果液体成分包含液体酯化的连接的烷氧基化多元醇，则液体稀释剂可以包含相同的液体酯化连接的烷氧基化多元醇，不同酯化的连接的烷氧基化多元醇或非烷氧基化液体多元醇，例如蔗糖多酯。其它稀释剂可以是别的食用油，优选是不易消化的



油，它可以同易流动的不易消化的组合物的液体成分溶混，通常是亲脂的。

如果易流动的不易消化的油组合物长期没有流通和搅动，则小量的温度波动可能使残留在液体成分中的固体成分结晶，这会使组合物变稠或变硬。因此可能需要进一步剪切以破碎任何由小的聚集颗粒形成的较大的团聚颗粒，从而降低组合物的稠度。

稀释剂液体加到结晶的混合物中的步骤可以在结晶的混合物的任何继续剪切之前或任何继续剪切步骤之后进行。在继续剪切步骤之前加入稀释剂液体可以减少继续剪切所需的时间。

### III 温度敏感的食品添加剂

易流动的不易消化的油组合物还可以包含温度敏感的食品添加剂，包括脂溶性的维生素和其它维生素，风味剂和调味料。加入的食品添加剂可以是颗粒或液体。当以颗粒加入时，这种颗粒食品添加剂可以加到最终的易流动的不易消化的油中，或者在组合物的结晶步骤中加入，该步骤的温度对添加剂的效力应没有不利的影响。

本发明的易流动的不易消化的油组合物也可以用维生素和矿物质强化，特别是用脂溶性维生素。脂溶性维生素包括维生素 A，维生素 D，维生素 K 和维生素 E(参阅 1977 年 7 月 5 日授权 Mattson 的美国专利 4,034,083, 列此供参考)。

### IV 不易消化油组合物的用途

可以加工进入本发明的易流动的不易消化的油中的不易消化的油可以用于油炸用途，例如制备法国式炸马铃薯，马铃薯片，玉米片，玉米粉煎饼，鸡、鱼和挂面糊的和油炸的食品(例如油炸虾)。此组合物可以优选用作起酥油，烹饪用油，油炸用油，色拉油和爆玉米花用油。此组合物也可以用于烹饪喷洒料、人造奶油和涂抹料。各个组合物成分可以在制备食品前混合也可以分别加到食品中。

不易消化的油也可以用于制备任何形式的焙烤食品，例如什锦，存贮稳定的焙烤食品，冷冻焙烤食品。可能的用途包括，但不局限于这些，蛋糕，甜面包、脆皮松饼，曲奇饼条，薄脆饼，饼干，发面点心，馅饼，做馅饼的皮，燕麦花卷和曲奇饼，包括夹心曲奇饼和巧克力片曲奇饼，

特别是在 Hong 和 Brabbs 的美国专利 4, 455, 333 中阐述的贮存稳定的双结构曲奇饼。焙烤食品可以含有水果，稀奶油或其它填料。其它焙烤食品包括面包，卷饼，薄脆饼干，椒盐饼干，薄烤饼，华夫饼干，蛋卷冰淇淋，杯冰淇淋，酵母发酵的焙烤食品，比萨饼，比萨饼皮和焙烤的淀粉小吃食品以及其它咸的焙烤小吃食品。

此处的不易消化的油也可以用作许多其它食品的脂肪成分，例如冰淇淋，冷冻甜食，干酪，肉类，巧克力糖果，色拉调味料，蛋黄酱，人造奶油，涂抹料，酸性稀奶油，酸牛奶，咖啡植脂，挤压小吃，炒坚果和饮料，例如冰冻牛奶和冰淇淋的混合饮料。

本发明的组合物也可以用作食品中脂肪/油的约 10% 至 100% 的代用品。当用于代替含有脂肪和非脂肪成分（例如，淀粉，糖，脱脂奶粉等）的食品中的脂肪时，包含的固体多元醇多酯可以控制摄入食品的不易消化油的被动油损失。

此处的组合物可以和其它不易消化的脂肪一同使用，例如支链脂肪酸甘油三酸酯，三甘油醚，聚羧酸酯，蔗糖聚醚，新戊醇酯，硅酮油/硅氧烷，和二羧酸酯。其它可以在此处结合用作部分脂肪代用品的有中链甘油三酸酯，由中链和长链脂肪酸组成的甘油三酸酯（例如在 1989 年 6 月 28 日公开的欧洲专利申请书 0322027 中阐述的，列此供参考），高度酯化的聚甘油酯，乙酸甘油酯，植物甾醇酯，聚乙二醇酯，希蒙得木酯，脂肪酸的单甘油酯和双甘油酯以及短链二价酸的单甘油酯和双甘油酯。

此组合物特别适用于同特定的食品和饮料成分共同使用。例如，当此易流动的起酥油同无热量或低热量甜味剂单独使用或同填充剂结合使用，则可以达到非常大的降低热量的优点。无热量的或低热量甜味剂包括但不限于阿斯巴甜，糖精，天门冬酰丙氨酸酯，索马汀，二氢查耳酮，乙酰磺胺和环己基氨基磺酸盐。

填充剂和增量剂同此处的不易消化油组合物结合时可以用于许多食品组合物中。填充剂可以是不易消化的碳水化合物，例如，聚葡萄糖和纤维素或纤维素衍生物，例如羧甲基纤维素，羧乙基纤维素，羟丙基甲基纤维素，羟丙基纤维素，甲基纤维素和微晶纤维素。其它适用的填充剂包括植物胶（亲水胶体），淀粉，糊精，发酵乳清，豆腐，麦芽糊精，

多元醇，包括糖醇例如山梨糖醇以及甘露糖醇和碳水化合物，例如乳糖。

同样，食品和饮料组合物可以用本发明的不易消化的油组合物同膳食纤维结合制作以达到每一种优点的组合。“膳食纤维”是指不被哺乳动物酶消化的复杂碳水化合物，例如植物细胞壁和藻中的碳水化合物，以及由微生物发酵产生的碳水化合物。这些复杂碳水化合物的例子有米糠麦麸，纤维素，半纤维素，果胶，植物胶和粘胶，海藻提取物和生物合成的胶。纤维素纤维的来源包括蔬菜，水果，籽，谷物和人造纤维（例如，通过微生物合成）。也可以使用商品纤维，例如提纯的植物纤维素或纤维素粉。天然产生的纤维有车前草，从整柑桔皮，柑桔果皮内层的白色皮层，食用甜菜，柑桔果肉和囊固形物，苹果，杏和西瓜皮得到的纤维。

这些膳食纤维可以是未加工的或提纯的。所用的膳食纤维可以是单一型式的（例如纤维素），复合膳食纤维（例如，含有纤维素和果胶的柑桔果皮内层白色皮层纤维），或某些纤维的组合（例如纤维素和植物胶）。纤维可以用技术上已知的方法加工。

当然，在使用本组合物和用本组合物同其它食品成分的结合时必须作出判断。例如，对甜味剂和本易流动的组合物的结合而言，如果不要有这二种成分的特殊优点时，就不要要求使用。在适用的地方和合适的量使用此组合物和易流动的组合物/成分的结合。

在食品和饮料组合物中使用这些不易消化的油组合物，无论是单独使用或和食用油和/或其它在上文中讨论过的成分结合使用，都可以得到许多优点。主要优点是当用不易消化的油组合物代替全部或部分脂肪时可以减少热量。使用本不易消化的油组合物同低热量甜味剂，填充剂或其它不易消化的脂肪和油相结合可以进一步降低热量。另一个优点是可减少膳食中易消化脂肪的总量。此外，用本不易消化的油组合物代替膳食中的饱和脂肪可以显著减少饱和脂肪的消费。用不易消化的固体脂肪物料代替动物甘油三酸酯脂肪制作的食品或饮料能含有较少的胆固醇，这些食品的摄入可导致降低血清胆固醇和减少心脏病的危险。此外，用这些脂肪物料制作的组合物具有可接受的感官性质，特别是缺少蜡质感。

用不易消化的油组合物制作的膳食食品可以满足特殊的膳食要求，例如，患有肥胖症，糖尿病或血胆固醇过多的人的膳食。本组合物可以

作为低脂肪，低热量，低胆固醇膳食的主要部分。可以单独使用，或结合药疗或结合其它治疗法。用本不易消化的油组合物同食品或饮料的结合可以用作整个膳食管理制度的部分，这可以依据一种或几种这些产品，单独含有脂肪或同以上提及的成分中的一种或几种结合，以获得上述优点中的一种或几种。

对本不易消化油组合物的用途、组合以及优点等的这些讨论并非限制性的，也不是包括一切的。因此其它可以想到的相似的用途和优点都包括在本发明的精神和范围内。

除了食品组合物外，本发明的易流动的或不易流动的不易消化的油组合物可以用于配制润滑剂，润肤脂，药物，化妆品等。

本发明将由分析方法之后的实施例予以阐明。

#### V 易流动的不易消化的油加工进入食品和饮料中

本易流动的组合物可用于制备各种食品和饮料。由于本发明中的加工步骤，产生的易流动的

不易消化的油组合物，如果按此形式直接食用，或以含有此易流动的

不易消化的油

的食品消费食用，可能具有较差的被动油损失控制。因此，重要的是首先要完全融化此易流动的

不易消化的油，使其中结晶的固体成分，例如固体多元醇脂肪酸多酯实质上完全融化了。优选将易流动的

不易消化的油融化至高于固体成分的完全融化点以上 10℃ 或更多。然后将融化的

不易消化的油加工进食品和饮料中，加工是在实质上静止状态下（即在结晶过程中不施加剪切）足够快地冷却此

不易消化的油，使得到的固体多元醇多酯结晶结构具有良好的被动油损失控制。

或者将易流动的

不易消化的油直接应用到制作食品的过程中，只要这种加工能使固体多元醇脂肪酸多酯实质上完全融化，以及融化的

不易消化的油随即能快速冷却，从而提供良好的被动油损失控制。这种方法的例子是将易流动的

不易消化的油就在油炸或焙烤之后立即喷洒在小吃食品的表面。由于小吃食品仍是热的，

不易消化的油包括其中的固体多元醇脂肪酸多酯实质上完全融化了，而当小吃食品快速冷却时，此

不易消化的油随即结晶成显示出被动油损失控制的形态。

当易流动的

不易消化的油组合物包含温度敏感的食品添加剂时，例

如维生素，重要的是不易消化的油组合物在再熔化状态下应将温度保持在最低以防止维生素功效的丧失。

## VI 分析方法

### (a) 固体脂肪含量

在测定固体脂肪含量值之前，将易流动的组合物或不易消化的液体/固体混合物试样加热到 140°F (60°C) 或更高至少 30 分钟或加热到试样完全熔化。然后将熔化的试样如下调节：在 80°F (26.7°C) 15 分钟；在 32°F (0°C) 15 分钟；在 80°F (26.7°C) 30 分钟；和在 32°F (0°C) 15 分钟。在温度调节之后，测定 50°F (10°C)，70°F (21.1°C)，80°F (26.7°C)，92°F (33.3°C) 和 98.6°F (37°C) 时的试样的固体脂肪含量值，每次测定应在该温度下平衡 30 分钟之后用脉冲核磁共振法进行测定。用脉冲核磁共振法测定固体脂肪含量值的方法在 Madison 和 Hill, 美国油脂化学家协会杂志, 第 55 卷 (1978), 第 328-31 页上有阐述 (列此供参考)。用脉冲核磁共振法测定固体脂肪含量在美国油脂化学家协会的法定方法 Cd 16-81, 美国油脂化学家协会法定方法和推荐操作, 第 3 版, 1987 年 (列此供参考)。

固体脂肪含量图的斜率计算方法是从 98.6°F 时的固体百分数减去 70°F 时的固体百分数，再被 28.6 除。

### (b) 稠度

不易消化油的稠度 (K) 的测定是在 20°C 和 40°C 之间用流变性控制的配备有锥和板测定装置的应力流变仪 (锥板流变仪) 进行测定的。锥的直径是 4 厘米，锥角是 2 度。将不易消化油试样小心放到板上，然后缓慢下降锥到试样上 (间距 = 0.048 毫米)。通过程序应用随时间的液体剪切应力进行流动测定。液体剪切应力以 2 分钟的时间间隔从 0 增加到 5000 达因/平方厘米。施加的应力使试样变形 (即应变)，记录变形速率作为剪切速率。用这些数据建立不易消化油试样的  $\log[\text{表现粘度}]$  对  $\log[\text{剪切速率}]$  的流动曲线。然后用以下的幂律模型作出流动曲线的模型：

$$\text{表现粘度} = K (\text{剪切速率})^{n-1}$$

其中表现粘度以泊 (P) 单位表示，剪切速率的单位是 1/秒，K 是帕秒<sup>(n-1)</sup> 为单位的稠度，n 是剪切指数 (无量纲的)。幂律模型是广泛用于描述非

牛顿物料的流动特性。在表观粘度对剪切速率的 log-log 图上，幂律模型是斜率为  $(n-1)$  的直线。剪切指数  $(n)$  从 0 到 1 变化。 $n$  愈接近 1，物料的流动特性愈接近牛顿粘度性能。在一剪切速率为 1/秒时，稠度  $(K)$  在数值上等于表观粘度。 $K$  和  $n$  的值描述不易消化油在特定的剪切限度内流动特性。

### (c) 结晶开始温度

结晶开始温度为在本试验条件下，在达到和保持结晶开始温度 90 分钟内，试样成为混浊的温度。混浊是由开始结晶阶段产生的。

仪器：

1. 加夹套的，搅拌的，圆筒形玻璃烧瓶，直径 4 英寸，容量至少 250 毫升。通过在夹套中循环澄清的无色流体进行加热和冷却。可用的夹层流体有水，乙二醇或硅酮流体，但不限制于这些。
2. 温度计，在  $25^{\circ}\text{C}$  至  $100^{\circ}\text{C}$  范围内标度。

步骤：

1. 在烧瓶中加热至少 250 毫升试样（但不能多于 700 毫升）至  $85^{\circ}\text{C}$ ，保持此温度直至全部固形物已经溶解。在往下进行前，溶液必须是清澈和无任何混浊的。
2. 搅拌使整个烧瓶保持均匀的温度
3. 以不多于  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$  的速度冷却至结晶开始温度附近。注：为防止冷却时在容器壁上结晶，夹套温度绝对不能低于试样温度  $5^{\circ}\text{C}$
4. 保持此温度 90 分钟或保持到清澈溶液显示出（通过水平观察容器壁）开始混浊
5. 如溶液在 90 分钟内变成混浊，重复步骤 1 中的加热和再溶解试样。重复步骤 2, 3 和 4，但冷却至高于前一测定  $2^{\circ}\text{C}$ 。
6. 重复操作，直至达到试验温度 90 分钟内溶液不变成混浊。结晶开始温度是在 90 分钟内溶液变成混浊的最高温度。
7. 如在第一次测定时，90 分钟后溶液保持清澈，按照步骤 1 重复加热和再溶解试样。重复步骤 2, 3 和 4，但冷却至低于前一测定  $2^{\circ}\text{C}$ 。结晶开始温度是在 90 分钟内溶液变成混浊的最高温度。

### (d) 多元醇多酯的脂肪酸组成

多元醇多酯的脂肪酸组成 (FAC) 是用气相色谱法测定的, 该法使用 Hewlett-Packard S712A 型气相色谱仪, 该色谱仪配备有火焰离子化检测器和 Hewlett-Packard 17671A 型自动进样器。所用的气相色谱法在 美国油脂化学家协会法定方法和推荐操作, 1984 年第 3 版中方法 1 - Ce 62 中有阐述 (列此供参考)。

(e) 蔗糖多酯的酯分布

蔗糖多酯的各八酯、七酯、六酯和五酯的相对分布以及总的四酯到单酯可以用正相高效液相色谱法测定。方法中使用了硅胶柱将多酯试样分离成上述的各个酯基团组。己烷和甲基-叔丁基醚用作流动相溶剂。使用质量检测器 (例如蒸发光散射检测器) 定量测定酯基团组。测量检测器响应和然后归一化到 100%。各个酯基组是以相对百分比表示的。

(f) 完全熔点

仪器:

Perkin-Elmer 7 系列热分析仪 DSC7 型, 由 Perkin-Elmer, Norwalk, Connecticut 制造。

步骤:

1) 加热多元醇多酯试样至全部可见的固体均已熔化的温度以上至少 10°C, 充分混合。

2) 称取 10±2 毫克试样于试样盘上。

3) 从全部可见固体已熔化的温度以上约 10°C 开始扫描, 以每分钟 5°C 扫描至 -60°C。

4) 保持试样的温度于 -60°C 3 分钟, 从 -60°C 开始以每分钟 5°C 扫描至原来开始的温度 (即全部可见固体均已熔化的温度以下约 10°C)。

5) 完全熔点是基线 (即比热线) 同最后 (最高温度) 吸热峰的后缘相切的线的交叉点的温度。

g) 固体多元醇脂肪酸多酯颗粒的厚度 (光显微术)

此处的易流动的不消化的油组合中形成的固体多元醇多酯颗粒的厚度可以用 Nikon Microphot 视频强化的光学显微镜进行估定, 该光学显微镜使用 Hoffman Modulation Contrast (HMC) 镜片, 并按以下步骤进行:

1. 最少量（即 1-10 毫克）分散有固体多元醇脂肪酸多酯颗粒的不易消化油试样，置放于显微镜载玻片上和覆上盖玻片。将载玻片置于显微镜下。

2. 用 HMC 100 倍油物镜作为标准镜片，结合 10 倍目镜观察试样。

3. 用装在显微镜上的视频相机和相关的控制器进行视频强化以利于区分试样与背景。

4. 测量固体多元醇脂肪酸多酯颗粒的厚度并以微米表示。

此方法可以区别厚度在视频强化的光学显微镜分辨能力（约 0.2 至 0.5 微米）之内的颗粒。更小颗粒的颗粒厚度可以有下文中阐述的冻结断裂法测定。

（注：除去获得代表性的试样之外，不需要特殊的试样制备。试样应环境下熔化和冷却）。

参考：Robert Hoffman “The Modulation Contrast Microscope: 原理和性能”，显微学杂志，第 110 卷，pt 3, 1977 年 8 月，第 205 - 222 页。

#### (h) 固体多元醇脂肪酸多酯颗粒的厚度（冻结断裂透射电子显微镜法）

多元醇脂肪酸多酯颗粒的三维形状特征和它们的颗粒大小可以用冻结断裂透射电子显微镜法进行测定。

冻结断裂法按以下步骤进行：

1. 向冻结容器的外腔灌注液氮，冻结容器内部的杜瓦真空瓶灌注液体乙烷（正常的熔化温度为  $-172^{\circ}\text{C}$ ）。乙烷处于冻结下。

2. 取少量（1-2 微升）分散有固体多元醇脂肪酸多酯颗粒的不易消化脂试样置于镀金的 Balzers 试样容器的井口。（注：如系非常流动的试样，将 1-2 微升试样置在金薄片上（Balzers），用另一金薄片覆盖在上面形成夹层状）

3. 在杜瓦真空瓶中插入金属热阱使杜瓦真空瓶中的大部分冻结乙烷熔化。

4. 在乙烷熔化后，用镊子夹取含有不易消化脂肪试样的试样容器并快速投入到液体乙烷中。

5. 几秒钟后，从乙烷中取出试样容器，用驼毛刷尖快速去除多余的乙烷，并立即沉浸在液氮中以保持试样冷却。





6. 在液氮下将试样转移到 JEOL-9000C 试样容器中, 然后再转移到 JEOL-JFD 9000C 冻结断裂装置的小室中。该装置的温度应当约  $-175^{\circ}\text{C}$ 。真空应当至少  $8 \times 10^{-7}$  托。

7. 冷却小刀至约  $-165^{\circ}\text{C}$ 。

8. 用预冷却的小刀在 JEOL 小室中断裂试样。

9. 以  $45^{\circ}$  角将铂炭沉积在断裂的试样上 4.5 秒, 接着再以  $90^{\circ}$  角沉积炭 25 秒以形成断裂试样的复制品。高电压是 2500 伏, 电流是 70 毫安。

10. 从冻结断裂装置中取出试样, 再用氯仿清洗三次。

11. 在 300 目铜 EM 格栅上取出复制品, 用透射电子显微镜观察。

12. 将实像录在负片上, 然后再从负片制成正片。

13. 测量多元醇脂肪酸多酯颗粒的微米厚度(nm)。

参考材料:

Rash, J. E 和 Hudson, C.S., 冻结断裂: 方法, 人工制品和解释 (Freeze Fracture: Methods, Artifacts and Interpretations), New Haven Press, New York, 1979.

Stolinski 和 Breathnach, 生物组织的断裂复制, Academic Press, London, 1975

Steinbrecht 和 Zierold, 生物电子显微镜术中的低温技术, Springer-Verlag, Berlin, 1987

#### (i) 用超临界流体色谱法测定烷氧化多元醇的酯分布

酯化的连接的烷氧化多元醇, 例如酯化的连接的烷氧化甘油和酯化的环氧化物扩链的多元醇, 的多元醇酯的组成可以用超临界流体色谱法测定。聚甘油酯试样先经硅烷化衍生出未反应的羟基。然后将硅烷化的试样注入到超临界流体色谱仪中。在 DB1 毛细管柱上根据酯化程度将酯分开然后由火焰离子化检测器检测。酯的分布是从色谱图的峰面积计算出来的。

仪器和条件

超临界流体色谱仪: Lee 科学系列 6000 超临界流体色谱仪或相当的超临

## 超临界流体色谱仪

### 超临界流体色谱仪的条件:

- A) 毛细管柱  
DB1, 0.1 微米膜, 50 微米内径, 10 米长, J & W Scientific
- B) 温度  
炉 90℃  
检测器 400℃
- C) 压力程序  
以每分钟 10 大气压从 125 上升到 375 大气压, 并在最后大  
气压下保持 10 分钟
- D) CO<sub>2</sub>  
超临界流体色谱分析级, Scott Speciality Gases
- E) 氢  
约 30 毫升/分
- F) 空气  
约 300 - 350 毫升/分
- G) 辅助气体 (氮)  
约 25 毫升/分
- H) 注射器, 超临界流体色谱注射用  
50 微升 Hamilton
- I) 小玻璃管  
2 或 4 打兰 Kimble Glass Fischer Scientific #03-340-1C
- J) 加热板  
90℃
- K) 滤纸  
0.45 微米 Alltech Associates #2092
- L) 一次性注射器  
3.0 毫升 Fischer Scientific #14-823-39

### 试剂

BSTFA 双(三甲基硅烷) - 三氟乙酰胺

Supelco, Inc. #3-3027  
TMSI 三甲基硅烷咪唑  
Supelco, Inc #3-3068  
吡啶 ACS Grade MCB \* PX2020-01

### 分析试样

完全熔化试样并混合均匀。用一次性移液管称取 80 至 100 毫克试样于 4 打兰小玻璃管中。记录试样重量。在小玻璃管中加入 1 毫升吡啶和 1 毫升 TMSI/BSTFA 溶液（以 5: 1 混合）。盖住小玻璃管和放在热板上于 90℃ 加热 15 分钟。冷却试样。用 0.45 微米滤纸放在 3 毫升一次性注射器末端上。将衍生的标准物倒入一次性注射器并过滤进气相色谱仪用的小玻璃管中。将试样注射入超临界流体色谱仪中。

### 实施例

以下的实施例阐明本发明的易流动的不易消化的油组合物的制备方法。

#### 实施例 1 液体酯化的丙氧基化甘油的合成

992 份甘油和 80 份 85% 氢氧化钾溶液在 110℃ 和 10 毫米的反应器中加热，用干冰阱去除水分直至不再有水分放出。用加压的氮冷却反应器至 92℃，在压力下加入 3126 份环氧丙烷，所需压力以能保持反应器的压力为 55 磅/平方英寸。加入环氧丙烷后继续反应 5 小时。然后冷却反应器和用氮清洗。得到环氧丙烷对甘油的摩尔比为 5: 1 的丙氧基化甘油。

丙氧基化甘油和大豆甲基酯以甲基酯对丙氧基化甘油的摩尔比为 5: 1 的比例混合。加入 0.13 摩尔甲醇钠/1 摩尔丙氧基化甘油作为增加的碱性催化剂。在 10 毫米汞柱下加热丙氧基化甘油，大豆甲基酯和催化剂至 150℃ 3 小时，反应在配置有甲醇蒸馏头的烧瓶中进行。此时反应混合物同另外的 0.13 摩尔甲醇钠/1 摩尔丙氧基化甘油在 150℃ 和 10 毫米汞柱压力下再加热催化反应 3 小时。

在整个纯化过程中，除另有规定外，粗反应混合物保持在 80 - 100

℃。用 0.3 重量%的水对粗反应混合物进行水合反应并过滤去除皂。去除皂后的反应混合物用 18 重量%的水溶液清洗，该水溶液含有 2.8%的柠檬酸三钾。离心分离水相。然后用 340 重量%的水再清洗反应混合物，用离心分离去除水相。

然后在真空下干燥混合物，用 1% 硅胶漂白和过滤。过剩的甲基酯在 230℃ 操作的 Pope 转膜蒸发器上去除，得到含有易消化成分和不易消化成分的酯化的丙氧基化甘油。脂肪酸组成和酯分布列于表 A 中。

### 实施例 2 酯化的连接的烷氧基化多元醇的合成

用实施例 1 的方法制备环氧丙烷对甘油的摩尔比为 4: 1 的丙氧基化甘油。不去除残留的催化剂。324 份丙氧基化甘油和催化剂的混合物同 708 份山萘酸甲酯混合，形成的山萘酸甲酯对丙氧基化甘油的摩尔比为 2/1。加入甲醇钠，0.13 摩尔甲醇钠/摩尔丙氧基化甘油，作为增加的碱性催化剂。丙氧基化甘油，山萘酸甲酯和催化剂在反应烧瓶中于 10 毫米汞柱压力下加热到 150℃，反应烧瓶配置有甲醇的蒸馏头，反应进行到至少 95% 的山萘酸甲酯已经转化。加入 87 克己二酸二甲酯，在 100 毫米汞柱压力下继续加热直至起始的丙氧基化甘油的原有的羟基至少 95% 已经转化。间歇地收集含有甲醇和未反应的己二酸二甲酯的馏出物和在旋转式气化器上去除甲醇。未反应的己二酸二甲酯再循环用于反应。

在整个纯化过程中，除非另有规定，粗反应混合物保持在 80 - 100℃。用 0.3 重量%的水对粗反应混合物进行水合反应并过滤去除皂。去除皂后的反应混合物用 18 重量%的水溶液清洗，该水溶液含有 2.8%的柠檬酸三钾。离心分离水相。然后用 340 重量%的水再清洗反应混合物，用离心分离去除水相。

然后在真空下干燥混合物，用 1% 硅胶漂白和过滤。过剩的甲基酯在 240℃ 操作的 Pope 转膜蒸发器上去除。脂肪酸组成列于表 A 中。

### 实施例 3 易流动的液体多元醇多酯和固体多元醇多酯混合物

制作三种混合物。混合物 A 含有固体蔗糖多酯和实施例 1 中的液体酯化的丙氧基化甘油，固体蔗糖多酯含有的脂肪酸组成和酯分布和表 A 中所示的宝洁公司 (Cincinnati, Ohio) 生产的产品 Olean® 相同。混合物 B 含有实施例 2 中的固体酯化的连接的丙氧基化甘油和液体蔗糖多

酯，该液体蔗糖多酯中含有的脂肪酸组成和酯分布相同于表 A 中所示的宝洁公司 (Cincinnati, Ohio) 生产的产品 Olean<sup>®</sup>。混合物 C 是由实施例 2 中的固体酯化的连接的丙氧基化甘油和实施例 1 中的液体酯化的丙氧基化甘油所组成。

在混合物 A 的情况中，6 重量分的固体成分和 94 重量分的液成分混合，并在控制温度的搅拌容器中于 68℃ 搅拌和融化至液体状态。在混合物 B 和 C 的情况中，10 重量分的固体成分和 90 重量分的液体成分混合，并在控制温度的搅拌容器中于 68℃ 搅拌融化至液体状态。在每一种情况中，融化的混合物以 280 磅/小时 (127.3 公斤/小时) 的流动速度泵送过二个串联的盐水夹套的 (-1.0℃ 盐水制冷剂) Cherry Burrell Votator Model 3SSHE 刮壁式热交换器，热交换器以 1690 转/分操作。混合物的温度在 20 秒停留时间内从 68℃ 下降到 21℃。在 Cherry Burrell 热交换器出口处，固体蔗糖多酯基本上结晶和形成小的 (小于 10 微米) 分散的和团聚的结晶颗粒。然后将基本上结晶的组合物通过温度调整到 21℃ (视需要而定) 的热交换器，再进入带夹套的刮壁罐中于 21℃ 下继续剪切 2 小时。批式调节罐的直径为 12 英寸，深 28 英寸，可容纳 100 磅 (45.5 公斤) 的组合物，罐中配置有 14 转/分的锚式搅拌器，搅拌时罐中无死点。在每一情况中，热交换器的出口处和继续剪切温度都保持在 21℃。

产生的易流动的不易消化的油组合物 (A, B 和 C) 具有以下物理特征:

液体成分的完全熔点低于 37℃、

固体成分的完全熔点大于 37℃、

基本上全部固体成分都是结晶状颗粒、

易流动的组合物在 20 至 40℃ 范围内的稠度小于约 600 泊秒<sup>(n-1)</sup>。

## 表 A

Olean<sup>®</sup>的固体蔗糖多酯和液体蔗糖多酯，固体酯化的连接的丙氧基化甘油和液体酯化的丙氧基化甘油的脂肪酸组成和酯分布

脂肪酸组成	固体蔗糖多酯(重量%)	液体蔗糖多酯(重量%)	固体酯化的连接的丙氧基化甘油	液体酯化的丙氧基化甘油
C8	-	-	-	-
C10	-	-	-	-
C12	0	-	-	-
C14	0	-	-	-
C16	1.2	9.7	-	9.5
C17	0	0.1	-	0.1
C18	4.6	5.9	-	7.5
C18:1	3.7	64.5	-	58.4
C18:2	10.9	18.9	-	22.2
C18:3	0	0.2	-	1.0
C20	4.6	0.3	0.1	0.3
C22	71.7	0.2	99.8	0.4
C22:1	0.2	-	-	-
C24	2.8	-	0.1	-
其它	0.4	0.2		0.6

酯分布	%	%		
八	71.6	78.7		
七	28.1	21.0		
六	0.2	0.2		
五	0.1	0.2		
四	*	*		
三			未表征	93.8%
二				6.0%
单				0.2%

\*四和更低的酯<0.1%

说明书附图

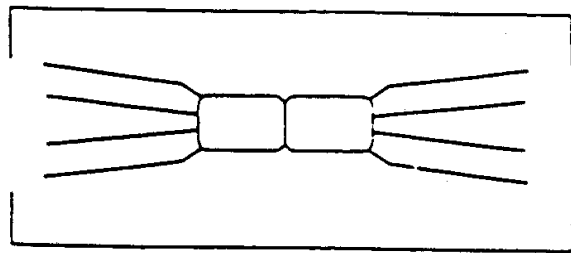


图 1A

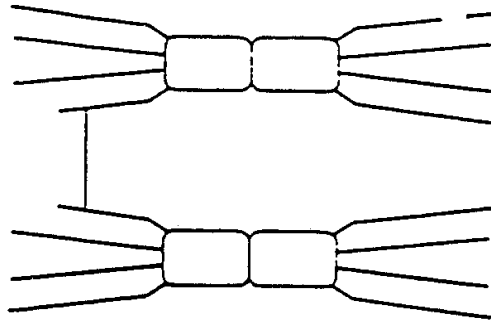


图 1B

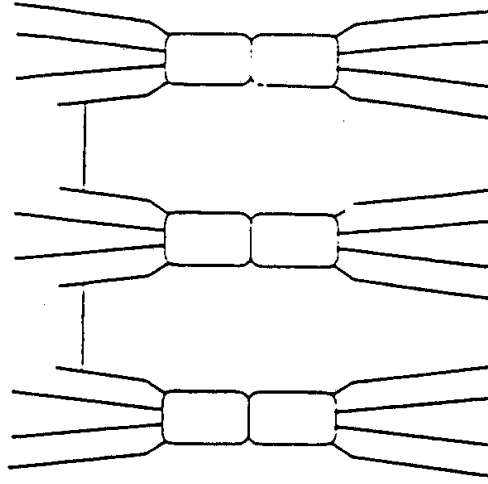


图 1C