

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102439120 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 02

(21) 申请号 200980159461. 0

C10G 33/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 03

B01D 17/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/039374 2009. 04. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02010/114552 EN 2010. 10. 07

(71) 申请人 克罗夫化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

申请人 陶氏益农有限责任公司

(72) 发明人 保罗·雷伊 史蒂文·P·采普莱哈

大卫·M·松德利克

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张珂珂 郭国清

(51) Int. Cl.

C10G 7/04 (2006. 01)

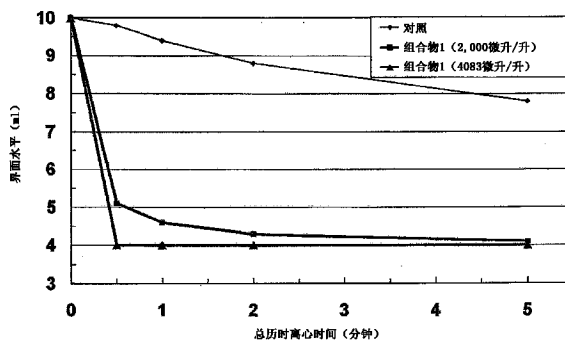
权利要求书 6 页 说明书 18 页 附图 3 页

(54) 发明名称

用于使含水乳状液破乳和分离的破乳组合物、体系和方法

(57) 摘要

本发明提供了用于通过在乳状液中加入有效量的包含至少一种季有机聚硅氧烷或其盐的组合物,而使包含水相和有机相的乳状液破乳的组合物、体系和方法,所述组合物任选包含至少一种季表卤代醇/聚胺共聚物或盐,和/或(聚)二烯丙基二甲基卤化铵。



1. 一种用于使包含水相和有机相的乳状液破乳的组合物,所述组合物包含至少一种季有机聚硅氧烷或其盐,其量可有效地至少部分地使所述水相与所述有机相分离。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述乳状液还包含微生物、酶、蛋白质、脂质、维生素、碳水化合物、脂肪、氨基酸或其混合物。

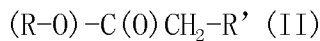
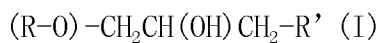
3. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述乳状液包含多杀菌素。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述乳状液为包含在油相中的水相的废油乳状液。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述乳状液为废水。

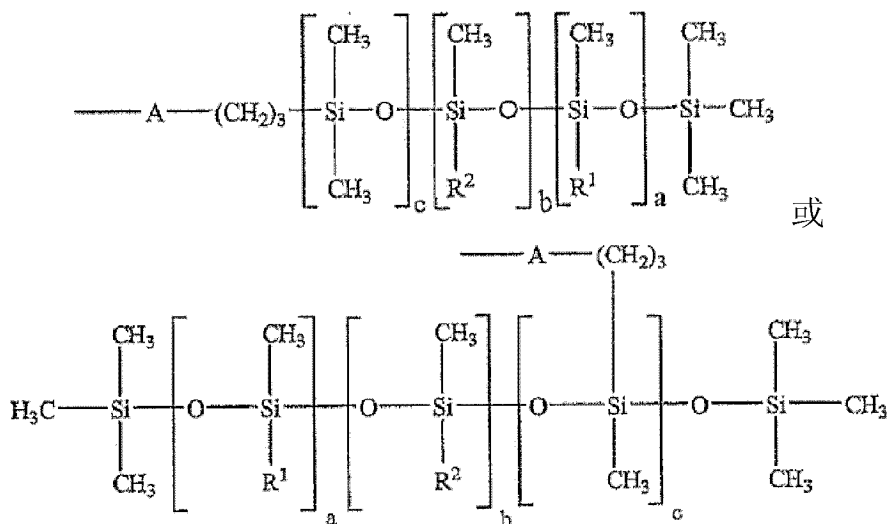
6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述乳状液为油田或油回收操作的产品。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述季有机聚硅氧烷或其盐由式 (I) 或 (II) 表示:



其中

R 为



其中 A 选自:键、 $-(CH_2CH_2O)_x-$ 、 $-(CH_2CH(CH_3)O)_y-$ 及其组合;

a 为 0 至 200 的整数;

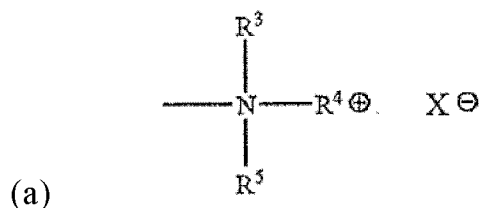
b 为 0 至 200 的整数;

c 为 1 至 200 的整数;

如果存在,则各个 R^1 选自 $-(CH_2)_nCH_3$ 和苯基,其中 n 为 0 至 10 的整数;

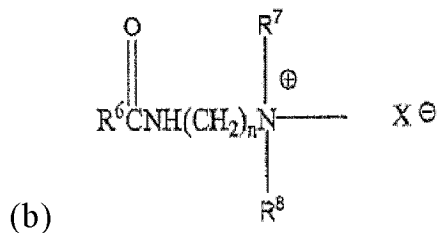
如果存在,则各个 R^2 为 $-(CH_2)_3-(OCH_2CH_2)_x-(OCH_2CH(CH_3))_y-(OCH_2CH_2)_z-OH$;

R' 选自



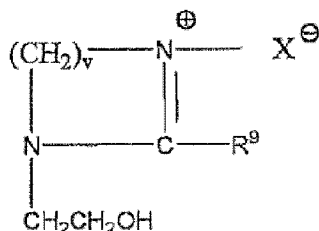
其中 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地为具有 1 至 20 个碳原子的烷基,且 X 为选自 Cl、Br、 CH_3SO_4

和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4$ 的离子；



其中 R^6 为具有 6 至 20 个碳原子的烷基； R^7 和 R^8 独立地选自甲基和乙基；且 n 为 1 至 5 的整数，且 X 为选自 Cl 、 Br 、 CH_3SO_4 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4$ 的离子；和

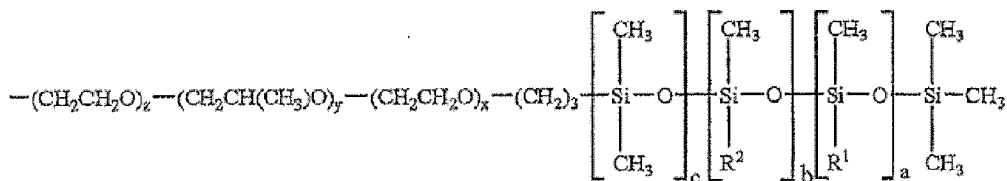
(c)



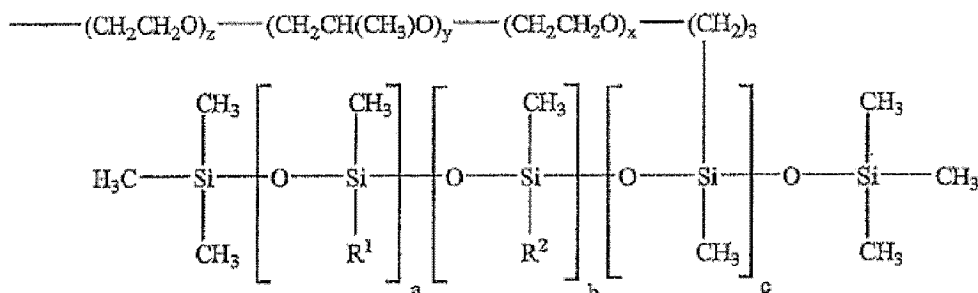
其中 R^9 为具有 6 至 20 个碳原子的烷基； v 为 1 至 5 的整数，且 X 为选自 Cl 、 Br 、 CH_3SO_4 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4$ 的离子；并且

x 、 y 和 z 各自独立地选自各自的范围在 0 至 20 之间的整数。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述季有机聚硅氧烷或其盐由式 (I) 或 (II) 表示，其中 R 为



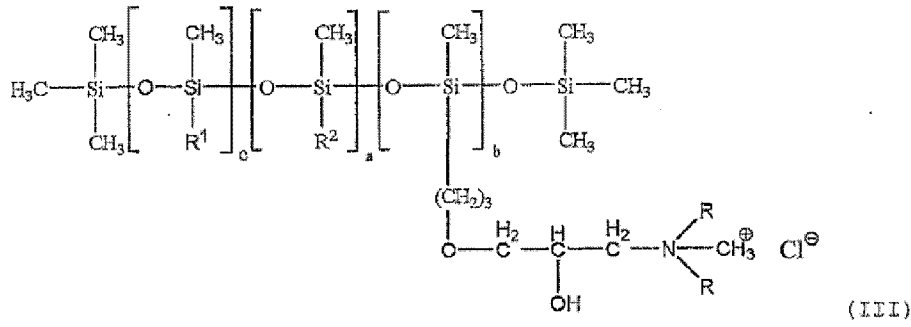
或



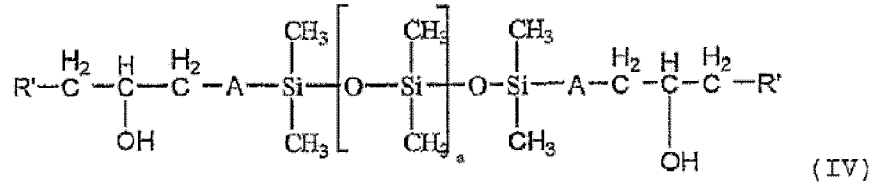
其中 x 、 y 和 z 为整数且各自独立地选自 0 至 20，且 a 、 b 、 c 、 R^1 和 R^2 如权利要求 1 中所述。

9. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中通过含羟基的硅氧烷聚合物与卤代醇或卤代酸的反应制备所述季有机聚硅氧烷或其盐。

10. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述季有机聚硅氧烷或其盐由式 (III) 或 (IV) 表示：

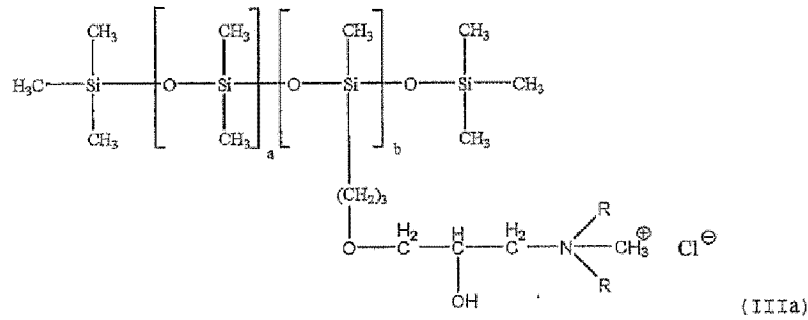


其中在式 (III) 中 :a、b、c、R¹ 和 R² 如权利要求 1 中所述, b 至少为 1, 且 R 为具有 1 至 24 个碳原子的烷基,



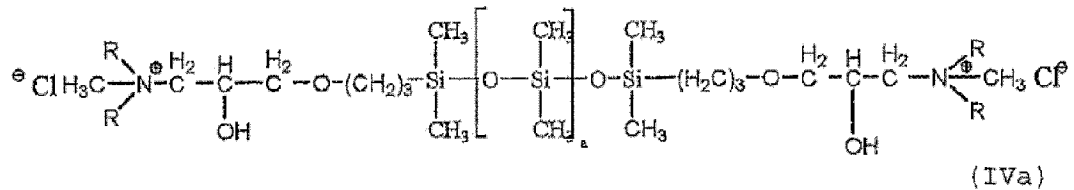
其中在式 (IV) 中 :a 为 0 至 200 的整数 ;且 A 和 R' 如权利要求 1 中所述。

11. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述季有机聚硅氧烷或其盐由式 (IIIa) 表示 :



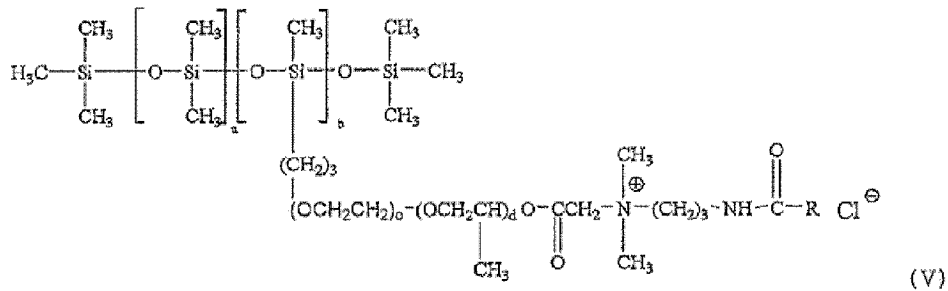
其中 a 和 b 各自独立地为 0 至 200 的整数, b 至少为 1, 且 R 为具有 1 至 24 个碳原子的烷基。

12. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述季有机聚硅氧烷或其盐由式 (IVa) 表示 :



其中 a 为 0 至 200 的整数且 R 为具有 1 至 24 个碳原子的烷基。

13. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述季有机聚硅氧烷或其盐由式 (V) 表示 :



其中 R 为具有 4 至 22 个碳原子的烷基。

14. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述季有机聚硅氧烷或其盐是至少部分可溶于水的。

15. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中基于在所述组合物中的 (1) 一种或多种季有机聚硅氧烷或一种或多种盐和 (2) 季表卤代醇 / 聚胺共聚物或盐,和 (聚) 二烯丙基二甲基氯化铵的重量,所述季有机聚硅氧烷或其盐构成所述组合物的最高达约 100 重量%。

16. 根据权利要求 15 所述的组合物,其中基于在所述组合物中的 (1) 一种或多种季有机聚硅氧烷或一种或多种盐和 (2) 季表卤代醇 / 聚胺共聚物或盐,和 (聚) 二烯丙基二甲基氯化铵的重量,所述季有机聚硅氧烷或其盐构成所述组合物的约 5 至约 100 重量%。

17. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述季有机聚硅氧烷或其盐与至少一种溶剂一起存在。

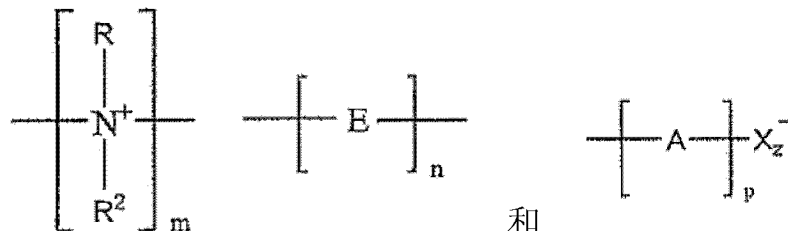
18. 根据权利要求 17 所述的组合物,其中所述溶剂选自乙二醇、丙二醇、己二醇、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、甘油、甲醇、乙醇、异丙醇及其混合物。

19. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中加入乳状液中的有效量季有机聚硅氧烷或盐基于所述乳状液的总重量为约 1 至约 200,000ppm。

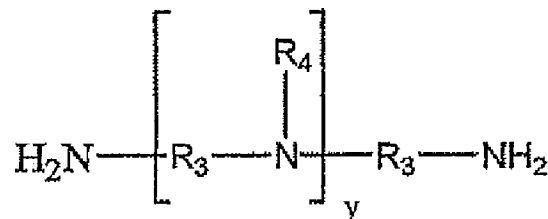
20. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物还包含至少一种季表卤代醇 / 聚胺聚合物或其盐。

21. 根据权利要求 20 所述的组合物,其中通过使至少一种表卤代醇、至少一种亚烷基二胺和至少一种亚烷基聚胺进行聚合反应而制得所述表卤代醇 / 聚胺聚合物,所述至少一种表卤代醇、至少一种亚烷基二胺和至少一种亚烷基聚胺中将共聚物的至少一些氮原子季铵化。

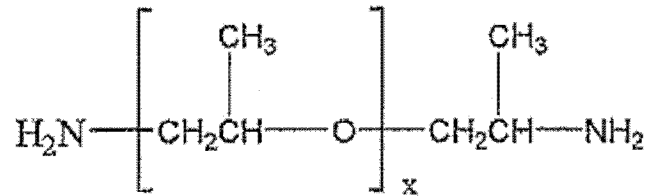
22. 根据权利要求 20 所述的组合物,其中所述季表卤代醇 / 聚胺聚合物包含如下重复单元:



其中 R 和 R² 各自独立地选自具有 1 至 3 个碳原子的烷基;E 为选自表卤代醇、二环氧化物、其前体及其混合物的化合物的双官能反应后获得的残基;且 A 为选自氨、伯胺、2 至 6 个碳原子的亚烷基二胺、如下结构的聚烷基聚胺的多官能聚胺反应后获得的残基:



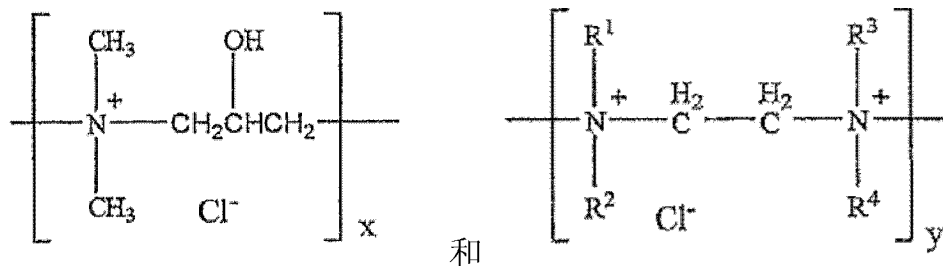
其中 y 表示约 1 至 5 的整数, R₃ 为约 2 至 6 个碳原子的亚烷基,且 R₄ 选自氢、约 1 至 3 个碳原子的烷基、和约 2 至 6 个碳原子的 ω-氨基烷基、具有如下结构的聚乙二醇胺:



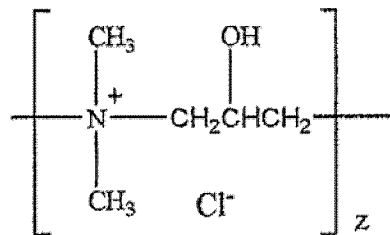
其中 x 为约 1 至 5 的整数；哌嗪杂芳基二胺或芳基二胺；

X⁻ 为形成所述聚季化合物阴离子部分的离子, m 和 p 的比为 99 : 1 至 85 : 15 ; n 基本上等于 m 与 p 的和 ; 且 z 为满足所述聚季化合物阴离子要求的整数。

23. 根据权利要求 20 所述的组合物, 其中所述季表卤代醇 / 聚胺聚合物及其盐包含如下重复单元:



其中 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 各自独立地选自氢或



并且其中 x 在约 50 至约 200 之间, y 在 0 至约 10 之间, 且 z 在约 50 至约 200 之间。

24. 根据权利要求 20 所述的组合物, 其中所述季表卤代醇 / 聚胺聚合物或其盐为季脂肪表卤代醇 / 聚胺聚合物或其盐。

25. 根据权利要求 20 所述的组合物, 其中基于在所述组合物中的 (1) 季有机聚硅氧烷和 (2) 季表卤代醇 / 聚胺共聚物、和 (聚) 二烯丙基二甲基卤化铵的重量, 所述季表卤代醇 / 聚胺共聚物或盐构成所述组合物的最高达约 95 重量%。

26. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述组合物还包含至少一种 (聚) 二烯丙基二甲基卤化铵。

27. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述组合物还包含至少一种添加剂, 所述添加剂选自不同于阳离子季有机聚硅氧烷的破乳剂、非离子聚硅氧烷、表面活性剂、润湿剂、增容剂和偶联剂。

28. 一种破乳体系, 其包括:

(a) 包含水相和有机相的乳状液; 和

(b) 包含至少一种季有机聚硅氧烷或其盐的组合物, 其量可有效地至少部分地使水相与有机相分离。

29. 根据权利要求 28 所述的破乳体系, 其中所述乳状液还包含微生物、酶、蛋白质、脂质、维生素、碳水化合物、脂肪、氨基酸或其混合物。

30. 一种用于使包含水相和有机相的乳状液破乳的方法,其包括(a)将有效量的权利要求1所述的组合物加入包含水相和有机相的乳状液中。

31. 根据权利要求30所述的方法,其在(a)之后,还包括(b)使水相和有机相分层。

32. 根据权利要求31所述的方法,其在(b)之后,还包括(c)从有机相层中除去水相层。

33. 根据权利要求30所述的方法,其中所述乳状液为生物学或生物制品发酵的产物。

34. 根据权利要求30所述的方法,其中所述乳状液包含微生物或酶。

35. 根据权利要求30所述的方法,其中所述乳状液包含多杀菌素。

36. 根据权利要求30所述的方法,其中所述乳状液为包含在油相中的水相的废油乳状液。

37. 根据权利要求30所述的方法,其中所述乳状液为废水。

38. 根据权利要求30所述的方法,其中所述乳状液为油田或油回收操作的产物。

39. 一种用于使在生物工艺中产生的乳状液破乳的方法,其包括在包含至少一种需要从乳状液中提取的生物制品的所述乳状液中加入有效量的破乳剂,所述破乳剂包含至少一种季有机聚硅氧烷或其盐。

用于使含水乳状液破乳和分离的破乳组合物、体系和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包含季有机聚硅氧烷的组合物和体系,其可用于使在有机材料例如生物制品处理期间形成的含水乳状液和油包水乳状液破乳和分离。

背景技术

[0002] 生物过程可以用于生产多种生物制品,例如药物、杀虫剂、食品添加剂、溶剂、燃料等。生物过程可利用可再生原料来源如玉米、谷物、藻类和其它天然存在的有机来源,并为依赖于石油基原料的常规合成路径的环境友好和较低成本的代替物提供了可能。使用微生物例如细菌、真菌、霉菌等,通过生物学处理以生产有价值的终产物的能力对于越来越多的衍生产物而言被证明是有前途的方法。

[0003] 可以通过在富营养的培养基中发酵微生物和 / 或酶的培养物而生产生物制品例如抗生素药物(例如青霉素)或从微生物例如细菌、藻类或真菌(例如多杀菌素、链霉素、红霉素、依罗霉素等)中获得的物质。生物过程产生包含有机和无机化合物的复杂混合物的生物培养液(bio-broth),所述有机和无机化合物例如为有价值的生物制品、微生物或酶的生物物质、未转化的营养培养基、脂肪、蛋白质、碳水化合物、氨基酸、水和表面活性剂。因此,必须将所需生物制品从生物培养液不期望的组分中提取出来。

[0004] 通常使用液-液萃取将选择性组分从生物培养液中分离出来。加入萃取溶剂,通常为与水不互溶的有机溶剂如乙酸戊酯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、戊醇、丁醇、甲苯、庚烷或苯甲醇,以将所需生物制品从水相中萃取到有机相中,并进行相分离。当培养液与溶剂混合时,培养液组分可以形成稳定的乳状液,其难以通过物理方法例如机械分离装置例如沉降器、倾析器和离心机分离。所得乳状液可以作为在水相中的有机相分散体、有机相中的水相分散体出现,或两种类型的分散体可以都存在。包含有机物例如微生物、酶、蛋白质、脂质和碳水化合物的分散材料可以具有净负电荷或显出极性和非极性两种特征并且难以分离。这些类型的分子可以与极性溶剂,例如极性水相形成氢键,同时具有非极性区域,其可以溶于存在于较小极性或非极性有机相中的有机溶剂中。这导致相对稳定且难以分离的乳状液。

[0005] 然而,取决于组分,一些乳状液最终自身分解,即,这种乳状液仅具有“暂时稳定性”且随着时间并借助于重力或离心,乳状液分成不同层。更通常而言,加入破乳剂以促进或引发通过重力或离心的分离。可将氯化钠或其它无机盐或有机破乳剂例如 AKZO D5430 季脂肪酸胺(购自 Akzo Noble Chemical, Inc.)、或 KR-L255 烷基苯酚-甲醛树脂(购自 Kroff Chemical Co.) 用作破乳剂。

[0006] 不管机械处理还是化学处理,分离后,都形成溶剂相和水相。任选地,可存在固相。溶剂相可包含所需生物制品、溶剂和少量水以及其它杂质,例如有机材料、其结构可与所需生物制品和其它溶于溶剂的不期望的组分相似。水相可包含剩余组分,包括微生物或酶的生物物质,且可存在少量溶于水并包含于生物物质中的所需生物制品。或者,所需生物制品可以存在于水相中而不是溶剂相中。

[0007] 从水相中分离后可通过进行包括调节处理条件例如 pH、温度的其它萃取进一步洗涤溶剂相,或加入其它溶剂沿所需方向驱使平衡以增强所需生物制品的分离。如果加入水形成第二乳状液,则可如第一乳状液所述完成分离。当将包含所需生物制品的相洗涤至所需水平时,取决于在其中存在生物制品的相,可以通过蒸发除去过量溶剂或水。

[0008] 用于相的破乳和分离的常规方法具几种缺点。例如,尽管无机盐例如氯化钠通常用作破乳剂,相分离可能比期望的更慢发生,且分离倾向于涉及相对大的、不明显的界面,且组分较差地分离进入分开的层。例如,大部分所需生物制品常常包埋在生物质的细胞内。结果,发现生物制品的回收率通常低至 80%。

[0009] 在其它的生物工艺应用、废水处理或油回收中也可能遇到类似的乳状液。例如,乳状液可在从植物组织中湿法萃取植物材料(例如植物油)期间形成。在原油生产过程中,油包水乳状液可以在天然存在的极性表面活性分子如沥青质和树脂;微细固体例如结晶蜡、粘土和鳞屑;蒸汽喷射;和/或高剪切条件例如在节流阀中的井口处形成。

[0010] 使用常规破乳剂,例如包含苯酚基团的烷基苯酚-甲醛树脂,可能具有环境问题。这种体系常常用芳族溶剂调配以改进破乳剂的流动特性,然而,芳族溶剂例如苯、二甲苯、石脑油或萘也可能引起环境问题。因为环境规定变得更加严格,需要更加环境友好或“绿色”的破乳剂,其迅速分离乳状液中的相,提供便于分离的界限清楚的界面,且不需要离心以分离乳状液中的相。

发明内容

[0011] 在一些非限制性实施方式中,本发明提供了一种使包含水相和有机相的乳状液破乳的组合物,所述包含至少一种季有机聚硅氧烷或其盐的组合物其量可有效地使至少部分有机相与水相分离。

[0012] 在一些非限制性实施方式中,本发明提供了一种包含如下物质的破乳体系:(a) 包含水相和有机相的乳状液;和 (b) 包含至少一种季有机聚硅氧烷或其盐的组合物,其量可有效地使至少部分有机相与水相分离。

[0013] 在一些非限制性实施方式中,本发明提供了用于使包含水相和有机相的乳状液破乳的方法,其包括 (a) 在包含水相和有机相的乳状液中加入有效量的包含至少一种季有机聚硅氧烷或其盐的组合物。

[0014] 在一些非限制性实施方式中,本发明提供了用于使在生物工艺中产生的乳状液破乳的方法,其包括在包含至少一种需要从乳状液中提取的生物制品的乳状液中加入有效量的破乳剂,所述破乳剂包含至少一种季有机聚硅氧烷或其盐。

附图说明

[0015] 结合附图阅读将更好地理解前述概述,以及下面的详细说明。在图中:

[0016] 图 1 是与不含阳离子季有机聚硅氧盐的类似破乳组合物相比,使用二异丁基酮作为萃取溶剂,和包含己二醇载体溶剂以及本发明季有机聚硅氧烷盐的破乳组合物的刺糖多孢菌发酵培养液的作为总历时离心时间函数的相分离图;

[0017] 图 2 是根据本发明,使用二异丁基酮作为萃取溶剂,和包含己二醇和/或水作为载体溶剂以及季有机聚硅氧烷盐的破乳组合物,以及包含季有机聚硅氧烷盐和季表卤代醇

/ 聚胺共聚物的类似破乳组合物的刺糖多孢菌发酵培养液的作为总历时离心时间函数的相分离图 ;和

[0018] 图 3 是根据本发明,使用二异丁基酮作为萃取溶剂、和包含己二醇和水的溶剂混合物、以及如表 3 所述不同比例的季有机聚硅氧烷盐与季表卤代醇 / 聚胺共聚物的破乳组合物的刺糖多孢菌发酵培养液历时 1 分钟离心时间的相分离图。

[0019] 发明内容

[0020] 对本说明书而言,除非另有说明,在本说明书和权利要求书中所用的表示成分数量、反应条件、尺寸、物理特征等的所有数值应当被理解为在所有情况下用术语“约”修饰。相应地,除非说明相反情况,以下说明书和所附权利要求书中列举的数值参数为可根据本发明所力求获得的期望性能而改变的近似值。至少,且不试图限制等效于权利要求范围的原则的应用,至少应当根据报导的有效位的数量并通过施用普通舍入技术来解释各个数值参数。

[0021] 尽管本发明宽范围所列举的数值范围和参数是近似值,但尽可能准确地报导了在具体实施例中所述的数值。然而,任何数值固有地包含必然由在其各自测试测量中发现的标准偏差造成的某些误差。

[0022] 而且,应当理解此处所述的任何数值范围旨在包括在此包含的所有子范围。例如,范围“1 至 10”旨在包括其间的任意和所有子范围并且包括所述最小值 1 和所述最大值 10,即所有以等于或大于 1 的最小值开始并以等于或小于 10 的最大值结束的子范围,和所有在其间的子范围,例如 1 至 6.3、或 5.5 至 10、或 2.7 至 6.1。

[0023] 如此处所用的,“烷基”是指可以是直链或支化的且在链中包含约 1 至约 20 个碳原子的脂族烃基。适合的烷基非限制性实例在链中包含约 1 至约 18 个碳原子,或在链中包含约 1 至约 6 个碳原子。“支化的”是指在线性烷基链上连接一个或多个低碳烷基例如甲基、乙基或丙基。“低级烷基”或“短链烷基”是指在链中具有约 1 至约 6 个碳原子的基团,其可以是直链或支化的。适合的烷基非限制性实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基和叔丁基。

[0024] “亚烷基”是指通过从上文所定义的烷基中除去氢原子获得的双官能基团。亚烷基的非限制性实例包括亚甲基、亚乙基和亚丙基。

[0025] “芳基”是指包含约 6 至约 14 个碳原子、或约 6 至约 10 个碳原子的芳族单环或多环的环系。适合的芳基非限制性实例包括苯基和萘基。

[0026] “杂芳基”是指包含约 5 至约 14 个环原子、或约 5 至约 10 个环原子的芳族单环或多环的环系,其中一个或多个环原子为不同于碳原子的元素,例如单独或组合的氮、氧或硫。适合的杂芳基非限制性实例包括吡啶基、吡嗪基、呋喃基、噻吩基、嘧啶基、吡啶酮、异噻唑基、异噻唑基、噻唑基、吡唑基、咪唑基、吡咯基、吡唑基、三唑基、1,2,4- 噻二唑基、吡嗪基、哒嗪基、喹啉基、酞嗪基、羟吡啶基、咪唑并 [1,2-a] 吡啶基、咪唑并 [2,1-b] 噻唑基、苯并咪唑基、吡啶基、氮杂吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、喹啉基、咪唑基、噻吩并吡啶基、喹啉基、噻吩并嘧啶基、吡咯并吡啶基、咪唑并吡啶基、异喹啉基、苯并氮杂吡啶基、1,2,4- 三嗪基、苯并噻唑基等。术语“杂芳基”也指部分饱和的杂芳基部分,例如四氢异喹啉、四氢喹啉等。

[0027] “卤素”或“卤代”是指氟、氯、溴或碘。在一些非限制性实施方式中,卤素基团为氟、氯或溴。

[0028] 应该注意的是,假定此处的文字、图解、实施例以及表格中具有不饱和化合价的任何碳以及杂原子具有足够数量的氢原子以使化合价饱和。

[0029] 当任何变量(例如芳基、杂环、 R^2 等)在任何组成中出现一次以上时,其在每次出现中的定义不依赖于其在每次其它出现中的定义。

[0030] 如此处所用的,术语“组合物”旨在涵盖包含指定量的指定成分的产品,以及任何直接或间接地由指定量的指定成分组合产生的产品。

[0031] 如此处所使用的,“由……形成”或“由……制备”表示开放的表述语言,例如“包含”。如此,由一系列所述组分“形成”或“制备”的组合物旨在是指包含至少这些所述组分的组合物或至少这些所述组分的反应产物,并且在组合物形成或制备期间,可以还包含其它的、未叙述的组分。

[0032] 如此处所使用的,术语“聚合物”是指通常包含结构单元或单体的大分子量的物质。聚合物的实例包括低聚物、均聚物和共聚物。术语“低聚物”是指仅由几个单体单元至最高达约十个单体单元组成的聚合物,例如二聚物、三聚物或四聚物。

[0033] 如此处所使用的,“生物制品”是指特别由有机材料制备的产物。生物制品的非限制性实例包括药物、杀虫剂、食品添加剂、溶剂、燃料等。在一些非限制性实施方式中,生物制品可以通过使用微生物如细菌、真菌、霉菌等的生物学过程(生物过程)生产。生物过程可以利用可再生原料来源例如玉米、谷物、藻类和其它天然存在的有机来源。

[0034] 本发明的组合物和方法可用于很多乳状液的分离应用,其非限制性实例包括生物工艺应用例如从营养物耗尽培养基中分离生物制品;制备有机材料例如乙醇、乳酸、乙酸、丁酸、柠檬酸、葡萄糖和果糖;从植物培养基或含水生物质中分离植物油(例如大豆油);维生素生产;原油和天然气生产;燃料原料的油再处理;废水应用中除去脂肪、油和油脂(FOG);以及钢厂、铸造和金属加工应用中的废油处理。

[0035] 如此处所使用的,“乳状液”是指包含两个或更多个液相,例如油和水的均一混合物,其中所述液体相互不溶且其中任一相可分布于另一相中。任选地,可存在固相。生物制品的乳状液可包含例如一种或多种存在于两个或更多个液相中的生物制品、微生物、酶、蛋白质、脂质、维生素、碳水化合物、脂肪、氨基酸或其混合物。生物制品乳状液的各个组分可以独立地存在于一个或多个的液相中。

[0036] 稳定的水包油乳状液是被离子环境包围的带电荷油滴的胶体体系。例如在其中油分散于水相中的废油乳状液中,油可以是任何烃或有机液体,例如废油,润滑剂,切削液,重质烃例如焦油、油脂、原油、柴油,和轻质烃例如汽油、煤油和喷气染料。废水中油的浓度可以为数个 ppm 至最高达约 10 重量体积%或更高。

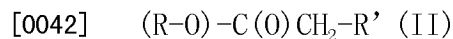
[0037] 可以通过化学、物理或电解方式破坏乳状液。破坏乳状液以分离组分被称为破乳或分解。如此处所用的,“破乳”是指使将乳状液的两种或更多种的组分分离,例如从含水相或水相中分离有机相或油相。为了破坏或分离乳状液,必须破坏稳定乳状液的因素以使乳化的液滴结合。在乳化的液滴上所积累的电荷可以通过引入与所述液滴相反的电荷来中和。本发明的组合物包含能够中和乳状液负电荷组分的阳离子组分,所述乳状液负电荷组分例如有机组分例如微生物或有机物质。

[0038] 尽管不是旨在受任何理论约束,但认为根据本发明的方法处理乳状液包括如下几个步骤:(1)使破乳剂在水/溶剂界面定向;(2)部分或完全中和使乳状液稳定的带电组

分；(3) 破坏乳状液的表面活性剂或其它组分的乳化性能；和(4) 快速分解至少两个例如可通过离心、过滤或重力分离的独立的相。

[0039] 本发明的组合物包含至少一种（一种或多种）阳离子季有机聚硅氧烷及其盐。在一些非限制性实施方式中，季有机聚硅氧烷及其盐至少部分可溶于水。对于如此处所使用的季有机聚硅氧烷及其盐，“可溶于水”是指季有机聚硅氧烷能够在室温（约 25℃）下在水中至少部分或完全溶解。本发明组合物的组分的溶解度，例如季有机聚硅氧烷的溶解度，可以通过在 25℃ 下在水中加入 1.0 重量%的组分并用磁力搅拌器充分混合（约 5 分钟）来测定。使混合物静置 24 小时并且通过目测评价混合物组分的透明度和分离。清澈、通常不模糊的溶液为“可溶于水”，模糊 / 浑浊的溶液为“可分散于水”或“部分可溶于水”，以及分成层或具有显而易见的固体颗粒的混合物为“不溶于水”。可以在最高达 1.0 重量%的共溶剂如异丙醇存在以帮助组分溶解的情况下进行评价。可选地，可以使用有机溶剂例如甲苯代替水进行相同的过程以评价组分的亲脂溶解度。

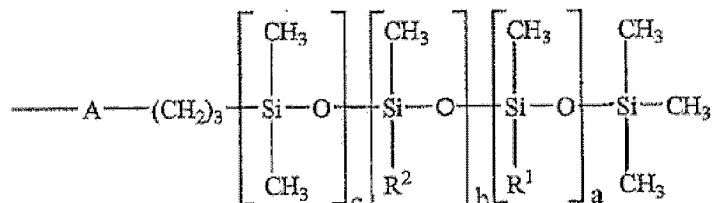
[0040] 在一些非限制性实施方式中，用于本发明组合物和方法的适合的季有机聚硅氧烷或其盐包含由下式 (I) 和 (II) 表示的那些：



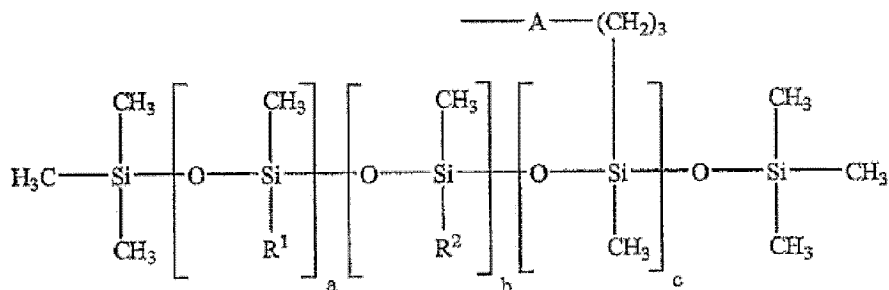
[0043] 其中

[0044] R 为

[0045]



或



[0046] 其中 A 选自：键、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_y-$ 、及其组合；

[0047] a 为 0 至 200 的整数；

[0048] b 为 0 至 200 的整数；

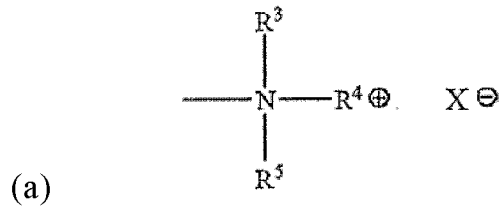
[0049] c 为 1 至 200 或 1 至 100 的整数；

[0050] 如果存在，则各个 R^1 选自 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 和苯基，其中 n 为 0 至 32 或 0 至 10 的整数；

[0051] 如果存在，则各个 R^2 为 $-(\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_y-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z-\text{OH}$ ；

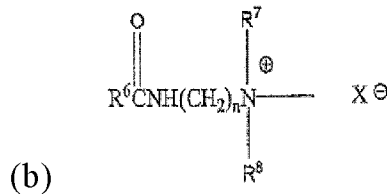
[0052] R' 选自

[0053]



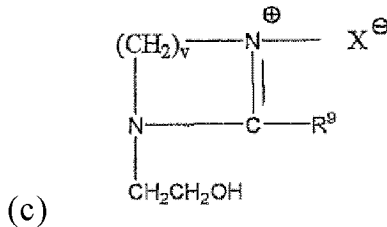
[0054] 其中 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地为具有 1 至 22 个碳原子、或 1 至 20 个碳原子的烷基，且 X 为选自 Cl^- 、 Br^- 、 $CH_3SO_4^-$ 和 $CH_3CH_2SO_4^-$ 的离子；

[0055]



[0056] 其中 R^6 为具有 6 至 22 个碳原子、或 6 至 20 个碳原子的烷基； R^7 和 R^8 独立地选自甲基和乙基；且 n 为 1 至 5 的整数，且 X 为选自 Cl^- 、 Br^- 、 $CH_3SO_4^-$ 和 $CH_3CH_2SO_4^-$ 的离子；和

[0057]



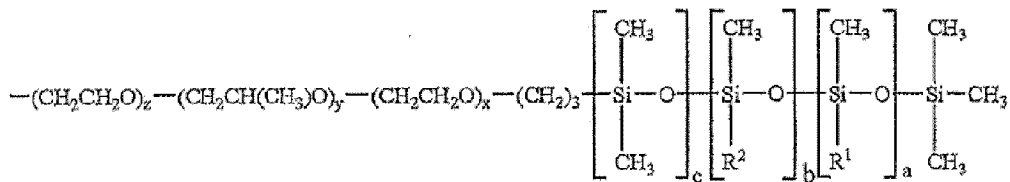
[0058] 其中 R^9 为具有 6 至 22 个碳原子、或 6 至 20 个碳原子的烷基； v 为 1 至 5 的整数，且 X 为选自 Cl^- 、 Br^- 、 $CH_3SO_4^-$ 和 $CH_3CH_2SO_4^-$ 的离子；并且

[0059] x 、 y 和 z 各自独立地选自在 0 至 22、或 0 至 20 之间的各个整数，且在一些实施方式中 x 、 y 和 z 的总和至少为 1。

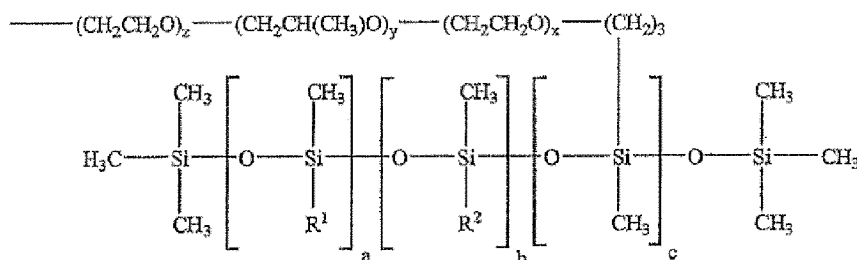
[0060] 在一些非限制性实施方式中， X^- 为 Cl^- 。

[0061] 在一些非限制性实施方式中， R 为

[0062]



或

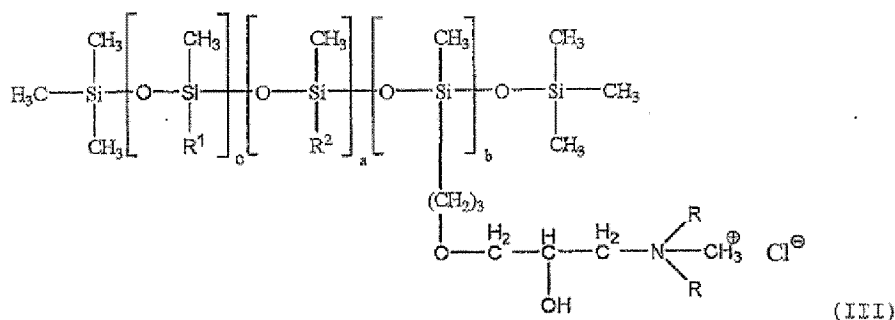


[0063] 其中 x 、 y 和 z 为整数且各自独立地选自 0 至 20，且 a 、 b 、 c 、 R^1 和 R^2 如上所述。

[0064] 式 (I) 和 (II) 的聚合物以及用于制备聚合物的方法的非限制性实例公开在美国专利 5,098,979 和 5,153,294 中,此处通过参考将其各自引入。式 (I) 和 (II) 的聚合物可以通过含羟基的聚硅氧烷聚合物与适合的卤代醇(例如表氯醇或表溴醇)或卤代酸(例如氯乙酸)反应而制备。一种制备含反应性羟基的硅氧烷聚合物的方法是以本领域技术人员熟知的方式使含 Si-H 的聚合物与烯丙醇或烯丙醇烷氧基化物单体反应,例如公开在美国专利 4,083,856 中。在一些实施方式中,可以用环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物使含羟基聚硅氧烷聚合物烷氧基化。存在于硅氧烷聚合物中的烯化氧类型和含量导致一系列水/油溶解度不同的产物。

[0065] 在一些非限制性实施方式中,用于本发明组合物和方法的适合的季有机聚硅氧烷及其盐包含由式 (III) 表示的那些:

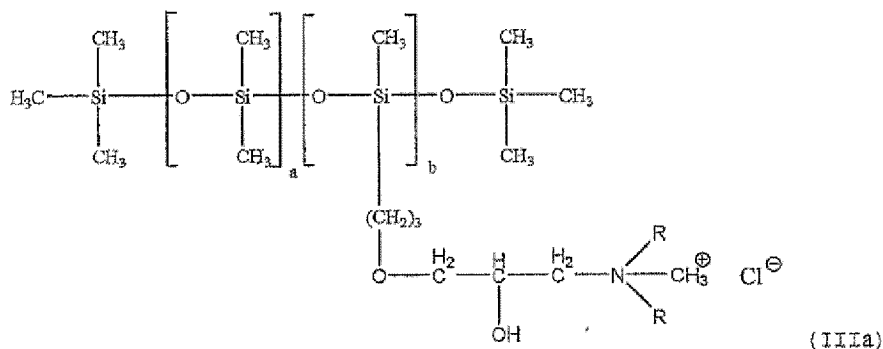
[0066]



[0067] 其中 a、b、c、R¹ 和 R² 各自如上所述, b 至少为 1, 且 R 为具有 1 至 24 个碳原子、或 1 至 6 个碳原子的烷基。

[0068] 在一些非限制性实施方式中,适合的式 (III) 季有机聚硅氧烷及其盐包含由下式 (IIIa) 表示的那些:

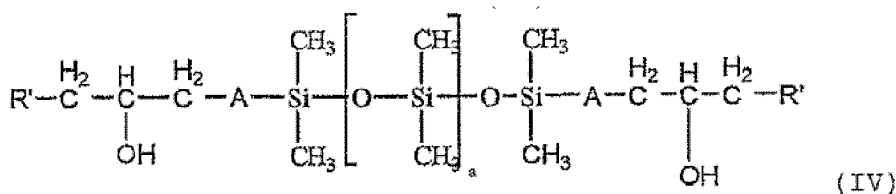
[0069]



[0070] 其中 a、b 和 R 如上式 (III) 所述。

[0071] 在一些非限制性实施方式中,用于本发明的组合物和方法的适合的季有机聚硅氧烷及其盐包含由下式 (IV) 表示的那些:

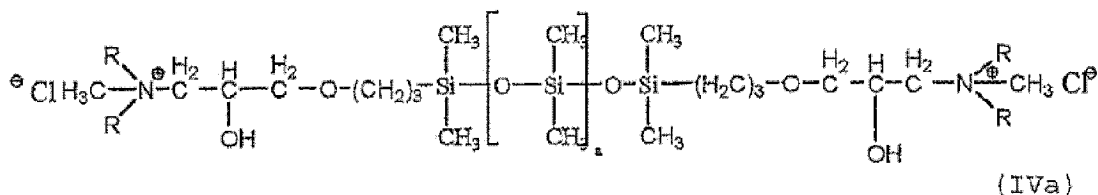
[0072]



[0073] 其中 a 为 0 至 200 的整数;且 A 和 R 如上所述。

[0074] 在一些非限制性实施方式中,适合的式 (IV) 季有机聚硅氧烷及其盐包含由下式 (IVa) 表示的那些:

[0075]

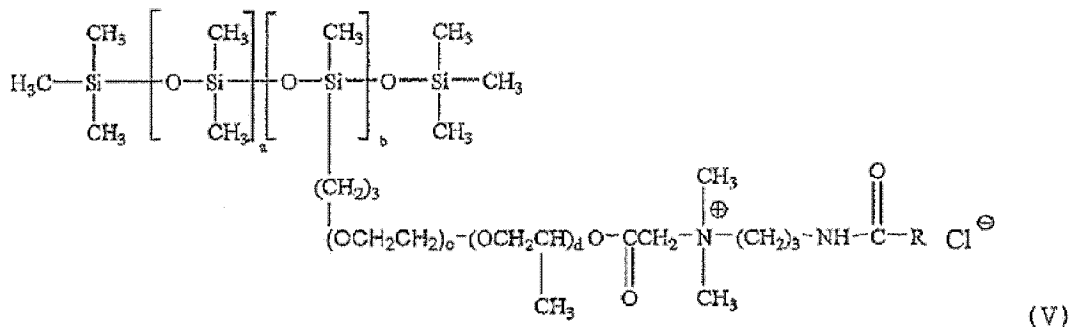


[0076] 其中 a 为 0 至 200 的整数且 R 为具有 1 至 24 个碳原子、或 1 至 6 个碳原子的烷基。

[0077] 式 (III) 和 (IV) 的季有机聚硅氧烷及其盐的非限制性实例包括在溶剂中的 KR-DP0319、KR-DP0320、KR-DP0324、KR-DP0325、和 KR-DP0470 水溶性季有机聚硅氧烷;以及在溶剂中的 KR-DP0326、KR-DP0460 和 KR-DP0471 水不溶性季有机聚硅氧烷,购自 Kroff Chemical Co., Inc. of Pittsburgh, PA。

[0078] 在一些非限制性实施方式中,适合的季有机聚硅氧烷及其盐可由式 (V) 表示(也被称为硅氧烷聚醚脂肪季铵盐):

[0079]



[0080] 其中 R 为具有 4 至 22 个碳原子的烷基。在一些实施方式中,R 可为脂肪酸基团的残基,例如具有 4 至 22 个碳原子、或 4 至 20 个碳原子、或 4 至 18 个碳原子、或 4 至 12 个碳原子的烷基。

[0081] 适合的式 (V) 季有机聚硅氧烷及其盐的非限制性实例包括在溶剂中的 KR-DP0327 和 KR-DP-0435 水溶性阳离子季聚醚脂肪酰胺有机聚硅氧烷,购自 Kroff Chemical Co.。所述化合物包含衍生自脂肪胺的脂肪部分。在硅氧烷分子中引入这种类型的基团导致在很多有机溶剂中的稳定性增加。胺的脂肪部分可以衍生自例如具有 4 至 24 个碳原子的任意脂肪酸,例如硬脂酸或油酸。

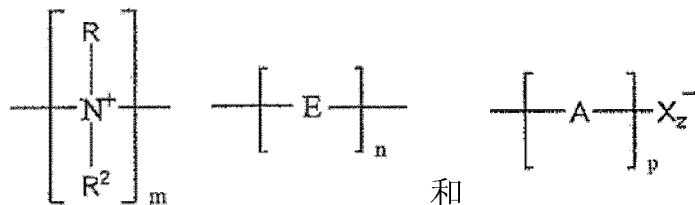
[0082] 在一些非限制性实施方式中,季聚硅氧烷或盐基于在组合物(例如不包含溶剂或载体如水)中的(1)季有机聚硅氧烷或盐和(2)季表卤代醇/聚胺共聚物(如果存在),和/或 p(DADMAC)(如果存在)的重量,构成所述组合物的最高达约 100 重量%、或约 5 至约 100 重量%、或约 10 至约 30 重量%、或约 20 重量%。

[0083] 在一些实施方式中,例如如上所述的 Kroff 产品,季有机聚硅氧烷或其盐与至少一种溶剂一起存在。适合的溶剂非限制性实例包括二醇例如乙二醇、丙二醇、己二醇、二甘醇,聚二醇例如聚乙二醇和聚丙二醇,多元醇如甘油和短链脂肪醇如甲醇、乙醇和异丙醇,及其混合物。溶剂的量基于有机聚硅氧烷和溶剂的总重量可以为约 10 至约 100 重量%、或约 55 至约 90 重量%、或约 70 至约 75 重量%。季聚硅氧烷常常非常粘并且通常需要溶剂

以改进其处理性能。通常,工业上期望将溶剂含量限制到能提供产品所需粘度性能的最小值。

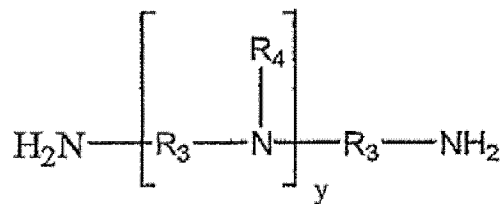
[0084] 在一些非限制性实施方式中,本发明的组合物包含至少一种阳离子季表卤代醇/聚胺聚合物或其盐。适合的表卤代醇/聚胺聚合物可以通过至少一种表卤代醇、至少一种亚烷基二胺和至少一种亚烷基聚胺的聚合反应而制备,其中将共聚物的至少一些氮原子季。季表卤代醇/聚胺聚合物包含或基本由如下重复单元组成:

[0085]



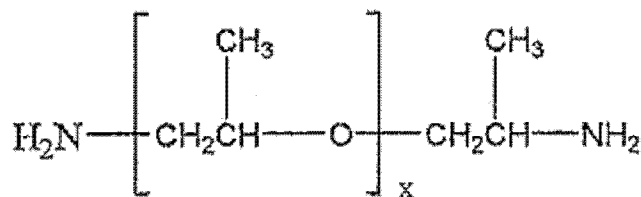
[0086] 其中 R 和 R² 各自独立地选自具有 1 至 3 个碳原子的烷基;E 为选自表卤代醇(例如表氯醇或表溴醇)、二环氧物(例如 1,4-丁二醇二缩水甘油醚)、其前体及其混合物的化合物双官能反应后获得的残基;且 A 为选自氨、伯胺、2 至 6 个碳原子的亚烷基二胺、如下结构的聚烷基聚胺的多官能聚胺反应后获得的残基:

[0087]



[0088] 其中 y 表示约 1 至 5 的整数, R₃ 为约 2 至 6 个碳原子的亚烷基,且 R₄ 选自氢、约 1 至 3 个碳原子的烷基、和约 2 至 6 个碳原子的 ω-氨基烷基、例如具有如下结构的聚乙二醇胺:

[0089]



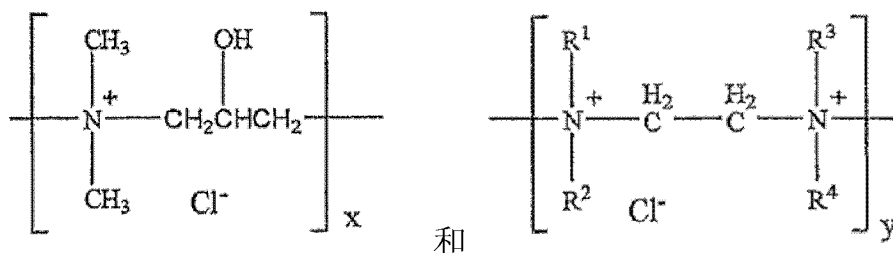
[0090] 其中 x 为约 1 至 5 的整数;哌嗪杂芳基二胺或芳基二胺。

[0091] X⁻ 为形成聚季化合物的阴离子部分的离子, m 和 p 为表示胺反应物的摩尔量的整数;m 和 p 的比为 99 : 1 至 85 : 15;n 表示形成聚季化物主链的 E 的摩尔量,由 n 表示的摩尔量基本上等于 m 与 p 的摩尔量之总和;除了含有此双官能反应所需的一定量 E 之外,多官能胺包含零至约在 A 中剩余全官能等价量的 E,m、n 和 p 的总和应该能提供一种聚季化合物,其基于聚季化合物的阳离子部分的总重量,作为 37 重量%水溶液在 25℃ 下具有至少 10 厘斯的粘度;且 z 为应该能满足所述聚季化合物阴离子要求的整数。这种季表卤代醇/聚胺聚合物及其制备方法的非限制性实例描述在美国专利 3,738,945 中,此处通过参考将其并入。

[0092] 在一些非限制性实施方式中,季表卤代醇/聚胺聚合物及其盐为包含或基本由如

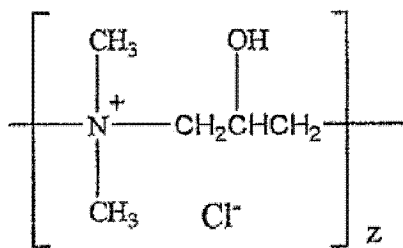
下重复单元组成的具有支化结构的缩聚反应产物：

[0093]



[0094] 其中 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 各自独立地选自氢或

[0095]



[0096] 并且其中 x 在约 50 至约 200 之间，y 在 0 至约 10 之间，且 z 在约 50 至约 200 之间。

[0097] 在一些实施方式中，适合的季表卤代醇 / 聚胺聚合物及其盐包含液态季表卤代醇 / 聚胺聚合物水溶液，例如具有 C. A. S 登记号 42751-79-1 的那些。液态季表卤代醇 / 聚胺聚合物水溶液的非限制性实例包括例如 KR-C1620、KR-C1630、KR-C1650 和 KR-C1680 液态聚胺溶液，购自 Kroff Chemical Co.。在其它实施方式中，季表卤代醇 / 聚胺聚合物可具有 C. A. S 登记号 25988-97-0。

[0098] 在一些实施方式中，优选季表卤代醇 / 聚胺聚合物为 NSF 和 / 或 GRAS，其被批准用于被人类消费或施用于人类的产品中。用于这些材料的 GRAS 标准品阐述于 § 21 C. F. R. 570. 30-570. 35 中。季表卤代醇 / 聚胺聚合物可存在于载体或稀释剂、例如水中。载体的量基于季表卤代醇 / 聚胺聚合物及载体的总重量可以为约 40 至约 70 重量%、或约 45 至约 55 重量%、或约 50 重量%。

[0099] 在一些实施方式中，季表卤代醇 / 聚胺聚合物的重均分子量为低于约 2,000,000 克 / 摩尔、或低于约 1,000,000 克 / 摩尔、或约 20,000 至约 300,000 克 / 摩尔。

[0100] 在一些实施方式中，基于在组合物（例如不包含溶剂或载体如水）中的（1）季有机聚硅氧烷，和（2）季表卤代醇 / 聚胺共聚物，和 / 或 p(DADMAC)（如果存在）的重量，季表卤代醇 / 聚胺共聚物构成所述组合物的最高达约 95 重量%、或约 5 至约 95 重量%、或约 70 至约 90 重量%或约 80 重量%。

[0101] 在一些非限制性实施方式中，本发明的组合物包含一种或多种（聚）二烯丙基二甲基卤化铵，例如二烯丙基二甲基氯化铵聚合物（被称为“p(DADMAC)”、“p(DMDAAC)”或“p(DADM)”）。用于制备 p(DADMAC) 的方法公开在美国专利 4,092,467 或 4,151,202 中，此处通过参考将其各自并入。是二烷基二烯丙基氯化铵的聚合物且可被写为聚-(二烷基二烯丙基氯化铵)的聚二烷基二烯丙基氯化铵，分子量通常为约 10,000 至约 2,000,000 或更高，并且公开在美国专利 3,782,546 中，此处通过参考并入。市售的二甲基二烯丙基氯化铵

和聚二甲基二烯丙基氯化铵通常包含单和二烯丙基形式的混合物。聚-二烷基二烯丙基铵盐可由多种已知技术的任一种制备。美国专利 3,782,546 证实了论述聚-二烷基二烯丙基氯化铵的制备和用途的若干美国专利。适合的 p(DADMAC) 的非限制性实例包括 KR-C2320、KR-C2370、KR-C2553、KR-C2570 和 KR-C2630, 购自 Kroff Chemical Co.。

[0102] 在一些实施方式中, 基于在组合物(例如不包含溶剂或载体如水)中的(1)季有机聚硅氧烷或盐和(2)季表卤代醇/聚胺共聚物或盐(如果存在), 和/或 p(DADMAC) 的重量, p(DADMAC) 构成所述组合物的最高达约 95 重量%、或约 5 至约 95 重量%、或约 70 至约 90 重量%或约 80 重量%。

[0103] 季有机聚硅氧烷、季表卤代醇/聚胺共聚物, 和/或 p(DADMAC) 的季化程度基于季铵化氮原子的数量, 可以为约 25%至约 100%、或约 70%至约 90%、或约 75%。因此, 可将上述化合物或聚合物的一些或全部氮原子季铵化。可将季化产物直接用作破乳剂用于分解通过发酵制备药物所产生的乳状液或以稀释形式, 例如水溶液用于破乳。可选地, 可直接使用或以类似的稀释形式使用其共轭酸盐。这种盐可以通过将酸、例如盐酸加入到季铵化的烷氧基化的胺中形成。

[0104] 组合物包含季有机聚硅氧烷或盐, 并在一些实施方式中可还包含一种或多种季表卤代醇/聚胺共聚物或盐, 和/或 p(DADMAC)。在与乳状液混合之前, 可将季有机聚硅氧烷或盐、季表卤代醇/聚胺共聚物或盐和/或 p(DADMAC) 预混, 或将其独立地加入或以任意所需的顺序依次加入。

[0105] 在一些实施方式中, 在本发明的组合物中可包含其它添加剂。这种添加剂的非限制性实例包括在化学上与上述破乳剂不同的其它破乳剂(例如具有至少一个不同原子或不同分子排布)、表面活性剂或润湿剂例如非离子或阳离子表面活性剂、非离子聚硅氧烷、增容剂和偶联剂。适合的添加剂的非限制性实例包括脂肪胺如购自 Akzo Noble Surfactants 的 ARMEEN®脂肪胺、脂肪胺聚二醇醚、季铵盐、烷氧基化苯酚树脂、烷氧基化烷基苯酚甲醛树脂、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物、聚氧化亚烷基二醇、聚亚烷基二醇、硅氧烷聚醚、非离子聚硅氧烷例如 Dow DM-2 聚二甲基硅氧烷或其混合物。适合的增容剂的非限制性实例包括低分子量醇, 例如丁基卡必醇和磷酸酯。

[0106] 这种添加剂能够以如下量存在: 基于组合物的总重量, 所述添加剂包含低于约 30 重量%、或低于约 15 重量%、或低于约 5 重量%、或低于约 3 重量%。在一些非限制性实施方式中, 前述可选添加剂可在加入乳状液前, 与季有机聚硅氧烷(和季表卤代醇/聚胺共聚物或盐、和/或 p(DADMAC))(如果存在)预混, 或可将所述组分同时或以任意所需顺序依次加入。

[0107] 本发明的组合物可在分解乳状液中用作破乳剂。这种乳状液的非限制性实例包括在制备生物制品例如抗生素例如青霉素或由真菌(多杀菌素、链霉素、红霉素、依罗霉素等)获得的物质中, 通过其中在营养物培养基例如水基质中的植物油中的微生物或酶的培养物发酵制备所需生物制品的发酵而产生的那些。乳状液可以包含一种或多种生物制品、微生物、酶、蛋白质、脂质、维生素、碳水化合物、脂肪、氨基酸、有机溶剂、乳化剂、来自营养物培养基的营养素、包含酶或微生物的颗粒物质、以及各种有机或无机化合物如电解质、痕量矿物质和/或缓冲剂。这种乳状液在宽范围 pH 中产生并且组分以各种相对比例存在。

[0108] 在一些实施方式中, 乳状液可包含发酵产物, 例如被称为多杀菌素的 A83543 族化

合物,其通过某些刺糖多孢菌菌株制备。先前公开的天然产生的多杀菌素具有稠合至 12 元大环内酯、中性糖(鼠李糖)和胺基糖(福乐糖胺)的 5,6,5-三环的环系。已知的多杀菌素被称为因子或组分,并且各自被给予特定字母命名,即多杀菌素 A、B 等。所述化合物用于控制蜘蛛、线虫及昆虫,特别是鳞翅目和双翅目物种,其是环境友好的并具有良好的毒理学特征。美国专利 5,362,634 公开了多杀菌素 A、B、C、D、E、F、G、H 和 J。WO 93/09126 公开了多杀菌素 L、M、N、Q、R、S 和 T。WO 94/20518 公开了多杀菌素 K、O、P、U、V、W 和 Y,及其衍生物。其它多杀菌素化合物包含公开在 WO97/00265,和美国专利 6,455,504 中的那些(刺糖多孢菌种被命名为 LW107129(NRRL 30141))。此处通过参考将这些美国专利和 PCT WO 公开文献的每一个并入。

[0109] 多杀菌素是由放线菌土壤细菌刺糖多孢菌的化学突变株产生的发酵产物。所述细菌可在含水生长培养基中有氧生长以产生被称为多杀菌素的生物活性代谢物。所述含水生长培养基可包含例如蛋白质、碳水化合物、油和无机的组分,例如玉米固体、棉籽粉、大豆粉、葡萄糖、油酸甲酯和碳酸钙。此处通过参考将“Spinosad Crops”,National Organic Standards Board Technical Advisory Panel Review(2002年4月4日)并入。多杀菌素片段(约 85%多杀菌素 A 和 15%多杀菌素 D)可溶于有机溶剂如甲醇中并且能够通过离心或过滤除去固体、通过蒸发浓缩、通过与酸化水混合转化成盐并通过加入碱以中和溶液而从水中结晶而将其从生物质中提取出来。Spinosad Crops,第 1 页。

[0110] 同样可用本发明破乳剂处理的类似的乳状液可以是其它生物工艺应用、废水处理、和油回收的结果。废水处理可包括从包含油、分散固体和乳化水的,例如在化学处理、钢及铝工业、汽车工业、棉毛制造过程、洗衣工业和炼油工业中所产生的工业含油废水中分离废油、润滑剂和 / 或油脂。废水中乳化油通常以约数百个至数万个 ppm 或更高的量存在。美国环境保护局(United States Environmental Protection Agency)(EPA)和地方政府已经对于待排放至公共饮用水源或水路中的水中的油和油脂量进行了限定。

[0111] 与常规破乳剂例如可包含苯酚的烷基苯酚-甲醛树脂相比,本发明的组合物可以是在环境上所期望的。

[0112] 本发明的破乳剂可显著地较快起作用,施用非常少量的破乳剂几乎立即产生具有格外清澈、界限清楚的界面的相分离,并且几乎全部所需的产物或生物制品分离进入一个单独相中。如此处所用的,“界面水平”是指通过目测测定的两个不互溶相之间的表面,例如通过相之间的不同物理性能,例如相之间的不同颜色、不同不透明度、不同混浊度和 / 或不同密度显示。可通过磁力搅拌器搅拌包含破乳剂的乳状液约 5 分钟,然后用高剪切的 Turran 混合器均质化直到形成稳定的乳状液而测定界面水平。然后将乳状液搅拌约 15 分钟以验证乳状液的稳定性。将 10ml 均质化的乳状液样品置于常规的 15ml 圆锥形离心管中,置于离心机中并通常在 3100rpm 下旋转最高达约 5 分钟。适合的离心机实例为购自 Thermo Fisher Scientific, Inc. 的 IEC Centra CL2 离心机。将测量的相分离结果标准化为 10ml 的起始值并将其与使用相同过程和生物培养液,但不加入破乳剂所测量的相分离相比。将在顶层(通常为溶剂层)和顶层下的任意材料(例如水、固体和任何未分离溶剂 / 水(混合层(rag layer)))之间的可见边界作为界面水平而测量。

[0113] 用于处理乳状液的破乳剂的量为使乳状液水相从乳状液有机相中至少部分有效分离的量,且在一些非限制性实施方式中基于待处理乳状液的量,能够为约 1 至

约 200,000ppm 以上、或约 10 至约 50,000ppm、或约 50 至约 50,000ppm、或约 100 至约 20,000ppm、或约 100 至约 10,000ppm、或约 500 至约 10,000ppm、或约 1,000 至约 5,000ppm。在一些非限制性实施方式中,破乳剂的量能够为约 1 至约 200,000 微升以上 / 升待处理乳状液、或约 10 至约 50,000 μ l/l、或约 50 至约 50,000 μ l/l、或约 100 至约 20,000 μ l/l、或约 100 至 10,000 μ l/l、或约 500 至约 10,000 μ l/l、或约 1,000 至约 5,000 μ l/l。最佳比例取决于被处理的具体乳状液。这种乳状液通常包含约 2 重量%至约 75 重量%、常常约 50 重量%的水。通常,首先将一些这类乳状液中和至 pH 为约 7 至约 7.4。然而,其它乳状液具有其它 pH,且已经发现本发明的破乳剂可在宽 pH 范围内施用—至少约 3 至约 11。如果需要,可通过震荡或搅拌将破乳剂混合入乳状液中。

[0114] 更具体地,将本发明破乳剂施加到这种乳状液,所述乳状液通常立刻分离成具有明显的、界限清楚的界面的不同相,并且使被处理的乳状液中的颗粒物质分离入水相中。相分离可基本完成,剩余较少或不剩残余乳状液。其中,所需药物或组分的残余物取决于制造者在何处以及如何调控 pH。例如,pH 调节可使所需组分收集在水相中,而不同的 pH 调节可使所需组分收集在有机相中。

[0115] 在一些非限制性实施方式中,本发明的组合物和方法可被用于从发酵产物或生物培养液中分离生物制品或药物例如青霉素。

[0116] 在其它非限制性实施方式中,本发明的组合物和方法可被用于分离分散于含水生物物质中的植物油。

[0117] 在一些非限制性实施方式中,能够以有效量使用本发明的组合物作为破乳剂以降低或消除离心需要,其可以显著降低处理成本、设备成本以及处理时间。消除离心的有效量基于待处理的乳状液的数量,能够为多于离心所需量的约 25%至约 50%,且可以为上文所列的约 1 至约 200,000ppm 以上的量。

[0118] 本发明的组合物可以包含载体溶剂例如水、己二醇、丙二醇和异丙醇,其比通常用于市售破乳剂的载体溶剂如苯、二乙苯、三甲苯、二甲苯、石脑油或萘更加环境友好并且挥发性低。

[0119] 在一些非限制性实施方式中,本发明提供了用于使包含水相和有机相的乳状液破乳的方法,其包括 (a) 将有效量的包含至少一种阳离子季有机聚硅氧烷或其盐,任选具有至少一种季表卤代醇 / 聚胺共聚物,或任选具有至少一种聚二甲基二烯丙基氯化铵聚合物的组合物加入到包含水相和有机相的乳状液中。如上所述,水相和有机相可以例如通过重力、离心等分离。

[0120] 在一些实施方式中,本发明提供了用于使在生物工艺中产生的乳状液破乳的方法,其包括将有效量的破乳剂加入包含至少一种需要从乳状液中提取出来的生物制品的乳状液中,如上所述,所述破乳剂包含至少一种季有机聚硅氧烷或其盐,任选具有至少一种季表卤代醇 / 聚胺共聚物,和 / 或任选具有至少一种聚二甲基二烯丙基氯化铵聚合物。

[0121] 将通过参考如下实施例进一步说明本发明。除非另有说明,全部份数和百分比都以重量计。

具体实施方式

[0122] 实施例

[0123] 实施例 1：

[0124] 使用包含阳离子季有机聚硅氧烷盐或阳离子季有机聚硅氧烷盐与季表卤代醇 / 聚胺共聚物混合物的本发明破乳组合物来评价用二异丁基酮作为萃取溶剂, 包含刺糖多孢菌发酵培养液的乳状液的相分离。将己二醇、水及其共混物用作载体溶剂用于使组合物破乳。用于如下实施例中的发酵培养液包含各种来自天然来源的蛋白质、碳水化合物、脂质、痕量矿物质和 / 或用于 pH 缓冲的电解质。

[0125] 用氢氧化铵将发酵培养液调节至约 pH 9.8 的碱性值。将 pH 调节的发酵培养液以 2 份生物培养液和 3 份溶剂的比与二丁基酮溶剂混合。将预定量的包含季有机聚硅氧烷盐或季有机聚硅氧烷盐与季表卤代醇 / 聚胺共聚物混合物的本发明破乳组合物加入到该混合物中。为比较, 除了不含季有机聚硅氧烷盐和季表卤代醇 / 聚胺共聚物之外, 使用与破乳组合物相同的组分制备对比组合物。各破乳组合物的组分描述于下表 1 和表 2 中。

[0126] 表 1

产品	破乳剂(重量 %)	溶剂(重量%)
KR-DP0320	70%季有机聚硅氧烷盐, 分子量~26000	30% 己二醇
KR-DP0356	70%季有机聚硅氧烷盐, 分子量~2600	30% 丙二醇
KR-DP0319	70%季有机聚硅氧烷盐, 分子量~500	30% 己二醇
KR-DP0324	70%季有机聚硅氧烷盐, 分子量~4300	30% 己二醇
KR-C1630	50% 季表卤代醇/聚胺共聚物, 分子量 ~33,000	50% 水
KR-C2570	40% 聚二甲基二烯丙基氯化铵, 分子 量 ~250,000	60% 水

[0128] 表 2

[0129]

组合物编号	(重量%)	组分 1	(重量%)	组分 2
1	100	KR-DP0320	0	
2	100	KR-C1630	0	
3	100	KR-C2570	0	
4	75	KR-DP0320	25	KR-C1630
5	50	KR-DP0320	50	KR-C1630
6	25	KR-DP0320	75	KR-C1630

7	50	KR-DP0320	50	KR-C2570
---	----	-----------	----	----------

[0130] 将所得混合物用磁力搅拌器搅拌约 5 分钟。然后将混合物用高剪切 Turrax 混合器均质化直至形成稳定的乳状液。然后将该乳状液搅拌约 15 分钟以验证乳状液的稳定性。

[0131] 从各乳状液中取出 10ml 样品并将其置于常规的 15ml 圆锥形离心管中,并在离心机中以 3100rpm 旋转,在预定时间间隔下测试相分离。离心机为购自 Thermo Fisher Scientific, Inc. 的 IEC Centra CL2 离心机。就这些实施例的目的而言,5 分钟表示最大实际离心时间;在测试条件下基本完成相分离并且预期最小的进一步相分离超过 5 分钟。然后将测试的相分离结果标准化为 10ml 起始值并将其与使用相同过程和发酵培养液但不添加破乳剂所测量的相分离比较。该比较显示季有机聚硅氧烷盐和季表卤代醇聚胺共聚物提高了相分离速度。使用不同生产批次的发酵培养液和不同剂量水平的阳离子硅氧烷将该实验重复多次。

[0132] 图 1 是与不含季有机聚硅氧烷盐的类似的破乳组合物(对照)相比,使用二丁基酮作为萃取溶剂和本发明破乳组合物(组合物 1)的刺糖多孢菌发酵培养液的作为总历时离心时间函数的相分离图。在此规模上,认为 4.0ml 界面读数是基本上完全的分。

[0133] 如图 1 中所示,组合物 1 与不含季有机聚硅氧烷盐的对照相比提供了更快且更完全的相分离。并且,分离的速度和完全程度随着季有机聚硅氧烷盐的剂量增加而提高。

[0134] 图 2 是使用二异丁基酮作为萃取溶剂,和含有表 2 的季有机聚硅氧烷盐和季表卤代醇/聚胺共聚物的破乳组合物的刺糖多孢菌发酵培养液的作为总历时离心时间函数的相分离图。在这些测试中使用 2,000 μ l 破乳组合物/升培养液的破乳剂量。

[0135] 如图 2 中所示,组合物 4、5 和 6 与类似的对照和用不含季有机聚硅氧烷盐的组合物 2 处理的培养液相比提供了更快且更完全的相分离。

[0136] 实施例 2:

[0137] 使用实施例 1 中所述的相同程序来评价用二异丁基酮作为萃取溶剂的刺糖多孢菌发酵培养液的相分离。本发明的破乳组合物包含 KR-DP0320 季有机聚硅氧烷盐与 KR-C1620 季表卤代醇/聚胺共聚物组合物的混合物或共混物。在离心 1 分钟后,将各种共混比的界面水平汇总于表 3 和图 3 中。证明包含季有机聚硅氧烷盐的组合物具有较快的分离速度和改进的相分离完全程度。单独的季表卤代醇聚胺对刺糖多孢菌培养液显示出有限的破乳性能,然而加入季有机聚硅氧烷盐显著地提高了破乳剂的分离效率。

[0138] 表 3

破乳组合物		界面水平 (ml) 剂量 = 4083 μ l 破乳组合物/ 升培养液
KR-DP0320 (重量%)	KR-C1630 (重量%)	
0	100	7.5
10	90	6.4
20	80	6.2
30	70	4.9
40	60	4.2
50	50	4.0
60	40	3.9
70	30	4.0
80	20	4.2
90	10	4.1
100	0	4.1

[0139] 实施例 3 :

[0141] 使用与实施例 1 中所述相同的程序来评价用二异丁基酮作为萃取溶剂的刺糖多孢菌发酵培养液的相分离。本发明的破乳组合物包含季有机聚硅氧烷盐与季表卤代醇聚胺或 p(DADMAC) 的混合物或共混物。在离心 1 分钟后,将各种共混比的界面水平汇总于表 4 中。证明包含季有机聚硅氧烷盐的组合物具有较快的分离速度和改进的相分离完全程度。单独的季表卤代醇聚胺或 p(DADMAC) 对刺糖多孢菌培养液显示出有限的破乳性能,然而加入季有机聚硅氧烷盐显著地提高了破乳剂的分离效率。

[0142] 表 4

破乳组合物	剂量, 以 μ l 破乳组合物/升培养液表示			
	2000	4083	6258	8534
	界面水平(ml)			
2	7.1	7.5	7.1	6.6
3	7.1	8.3	7.6	7.7
5	4.9	4.0	3.8	-
7	5.9	3.9	3.9	-
1	4.7	4.1	4.0	4.0

[0143] 实施例 4 :

[0145] 使用与实施例 1 中所述相同的程序来评价用二异丁基酮作为萃取溶剂的刺糖多孢菌发酵培养液的相分离。本发明的破乳组合物包含 KR-DP0356 季有机聚硅氧烷盐与 KR-C1630 季表卤代醇聚胺共聚物的共混物。丙二醇和水是破乳组合物的载体溶剂。在分别

离心 1 分钟和 5 分钟后,将各种处理比例的界面水平汇总于表 6 中。组合物的组分和量描述于下表 5 和 6 中。

[0146] 表 5

[0147]

组合物编号	(重量%)	组分 1	(重量%)	组分 2
8	20	KR-DP0356	80	KR-C1630

[0148] 表 6

组合物 8 剂量 (μl 破乳组合物/升培养液)	1 分钟后界面水平 (ml)	5 分钟后界面水平 (ml)
500	9.4	7.2
1,021	8.9	7.2
1,565	7.5	6.2
2,134	6.7	5.3
2,730	6.0	4.8
3,357	5.7	4.6
4,612	4.4	4.3
5,866	4.2	4.1

[0150] 如表 6 所示,本发明不同量的季有机聚硅氧烷盐和季表卤代醇 / 聚胺共聚物的固定共混物提供良好的相分离。随着剂量增加,相分离速度增加并且相分离的完全程度提高。

[0151] 实施例 5 :

[0152] 评价使用甲苯作为萃取溶剂的酿酒酵母发酵生物培养液的相分离。将该生物培养液以 1 份培养液和 1 份溶剂的比与甲苯混合。本发明的破乳组合物包含 KR-DP0320 季有机聚硅氧烷盐和载体溶剂己二醇。加入生物培养液中的破乳剂量为 4830 μl 破乳组合物 / 升培养液。使用与上文实施例 1 中相同的程序分离生物培养液。结果描述于下表 7 中。在此规模内,认为 5.0ml 相分离是基本上完全的分离。

[0153] 表 7

特定离心时间后的界面水平(ml)		
时间	对照	KR-DP0320 4830 μl 破乳组合物/升培养液
0.5 分钟	10.0	5.1
1.0 分钟	8.1	5.0
2.0 分钟	7.2	4.95
5.0 分钟	6.3	4.95

[0155] 如表 6 中所示,在与未经处理的对照相比时,季有机聚硅氧烷盐提供了显著提高

的分离速度和较高程度的分离。

[0156] 实施例 6：

[0157] 评价使用甲苯作为萃取溶剂的由牛提取物与蛋白胨组成的生物培养液的相分离。该生物培养液是具有非常高蛋白质含量的生物基材料，该蛋白质在含水 / 有机体系中作为乳状液稳定剂。培养液的浓度约为 10 重量%牛提取物和蛋白胨，其余为去离子水。将该生物培养液以 13 份培养液和 20 份甲苯的比与甲苯溶剂混合。以 3000 微升季聚硅氧烷盐组合 / 升生物培养液的剂量比加入包含 KR-DP0320 季有机聚硅氧烷盐和己二醇载体溶剂的本发明破乳组合物。除了破乳剂和量如下表 8 所述，用与上述实施例 1 中相同的程序分离生物培养液。在此规模上，认为 3.8ml 的相分离是基本上完全的分。

[0158] 表 8

特定离心时间后的界面水平(ml)		
时间	对照 (无破乳剂)	KR-DP0320 3,000 μ l 破乳组合物/ 升生物培养液
0.5 分钟	9.8	3.8
1.0 分钟	9.5	3.8
2.0 分钟	9.1	3.8
5.0 分钟	6.6	3.8

[0160] 如表 8 所示，当与未处理的对照相比时，季有机聚硅氧烷盐的存在提供了显著提高的分离速度和较高程度的分离。

[0161] 那些本领域技术人员应该了解的是可对上述实施方式做出改变而不背离其宽的发明概念。因此，理解为本发明并不受公开的特殊实施方式限制，但其旨在覆盖如所附权利要求所定义的、在本发明精神和范围内的修改。

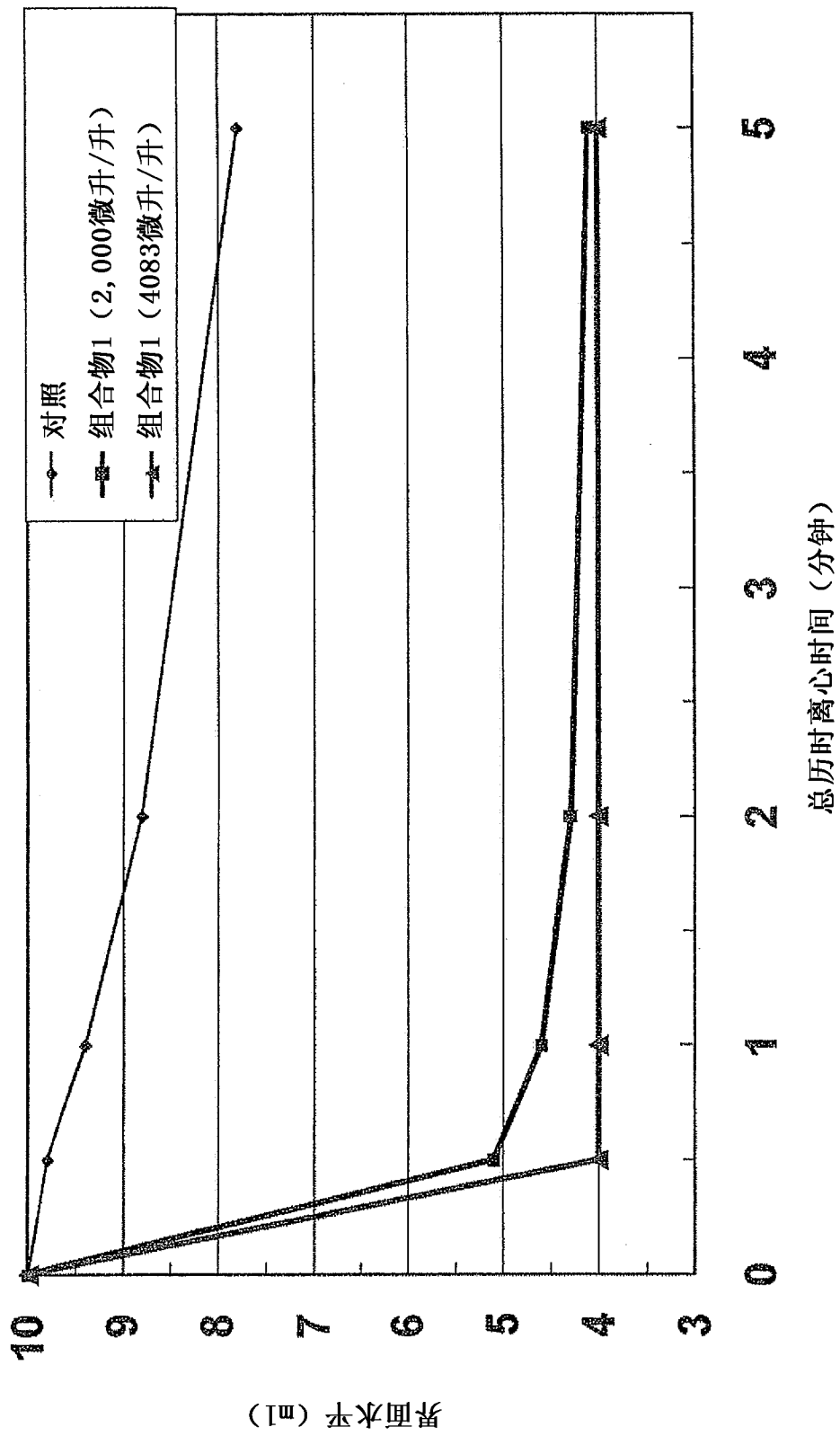


图 1

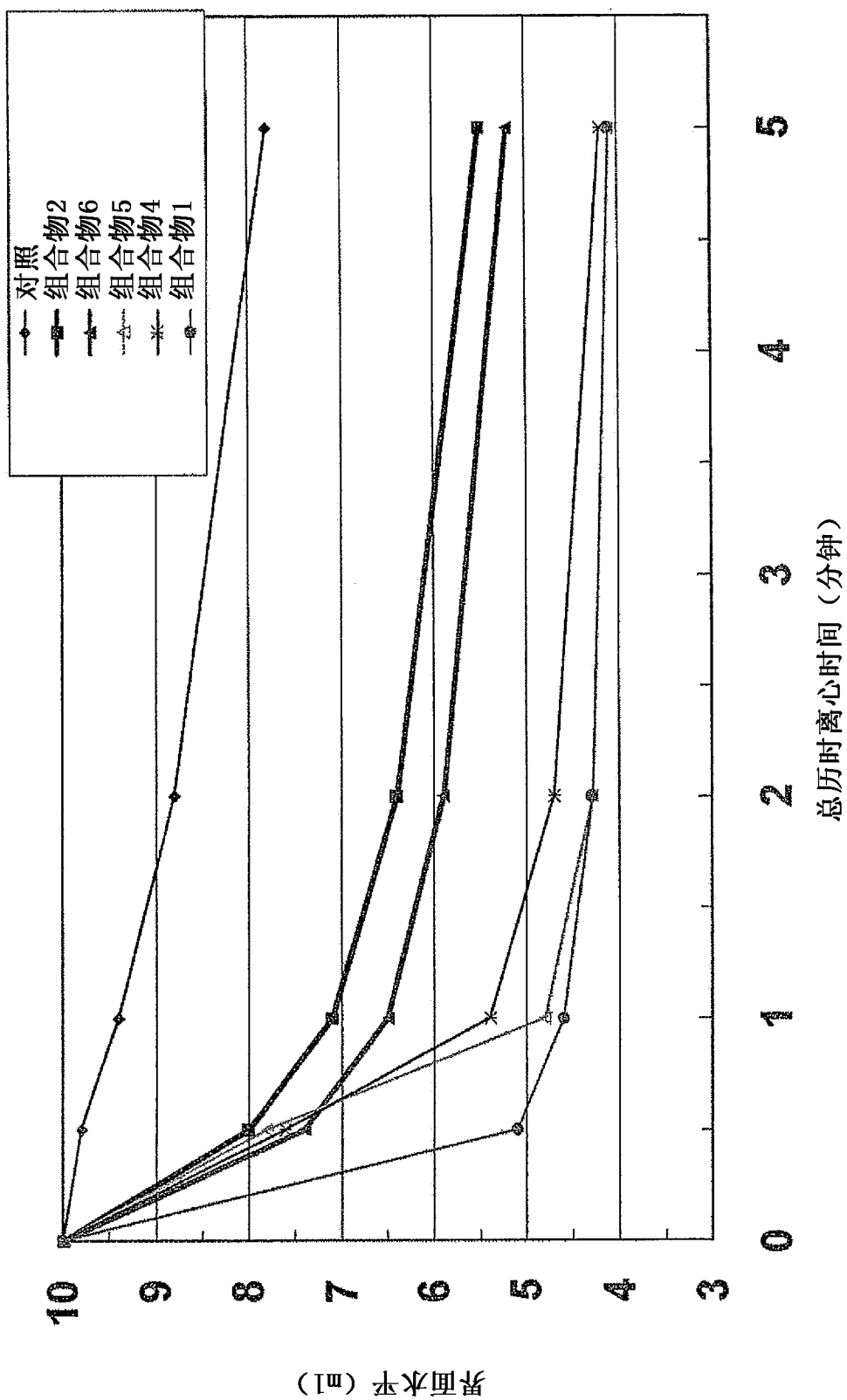


图 2

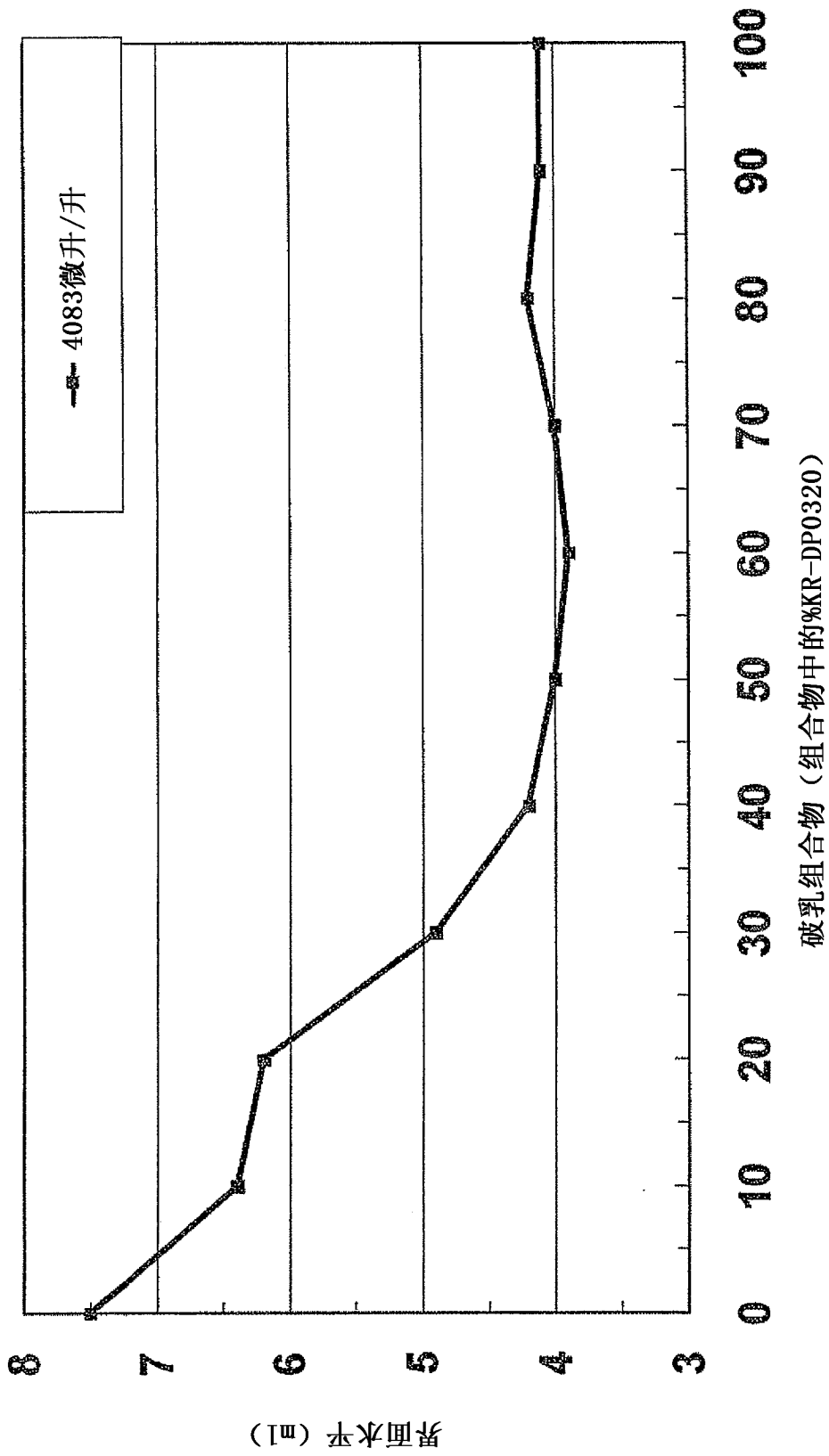


图 3