



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
B01F 3/08 (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
C10L 1/32 (2006.01)
C09K 8/536 (2006.01)
A61K 9/107 (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008140070/04, 28.03.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.03.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
31.03.2006 IT MI2006A000618

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2010 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 27.06.2011 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 98/18884 A2, 07.05.1998. EP 1172077
A1, 16.01.2002. RU 2142498 C1, 10.12.1999. RU
2272615 C2, 27.03.2006.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 31.10.2008(86) Заявка РСТ:
EP 2007/002863 (28.03.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/112967 (11.10.2007)

Адрес для переписки:

191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
"НЕВИНПАТ", пат.пов. А.В.Поликарпову

(72) Автор(ы):

ДЕЛЬ ГАУДИО Лучилла (IT),
ЛОКХАРТ Томас Пол (IT),
БЕЛЛОНИ Алессандра (IT),
БОРТОЛО Росселла (IT),
ТАССИНАРИ Роберто (IT)

(73) Патентообладатель(и):

Полимери Эуропа С.п.А. (IT),
Эни С.п.А (IT)**(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНОЭМУЛЬСИЙ ВОДА В МАСЛЕ И МАСЛО В ВОДЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу приготовления наноэмульсий вода в масле или масло в воде, в котором дисперсная фаза распределена в дисперсионной фазе в виде капель, имеющих диаметр от 1 до 500 нм, включающему: 1) приготовление гомогенной смеси (1) вода/масло, характеризующейся поверхностным натяжением менее 1 мН/м, включающей воду в количестве от 30 до 70 масс.%, по меньшей мере два поверхностно-активных вещества с различным ГЛБ, выбираемыми из неионных, анионных, полимерных поверхностно-активных веществ,

причем указанные поверхностно-активные вещества присутствуют в таком количестве, чтобы сделать смесь гомогенной; 2) разбавление смеси (1) в дисперсионной фазе, состоящей из масла или воды с добавлением поверхностно-активного вещества, выбираемого из неионных, анионных, полимерных поверхностно-активных веществ, причем количество дисперсионной фазы и поверхностно-активного вещества является таким, чтобы получить наноэмульсию с ГЛБ, отличающимся от ГЛБ смеси (1). Изобретение также относится к полученным этим способом наноэмульсиям вода в масле, имеющим

величину ГЛБ от 6 до 14 и включающим воду в количестве от 1 до 30%, общее количество поверхностно-активных веществ от 0,1 до 20%, причем оставшееся количество (до 100%) составляет масло или масло в воде, имеющим величину ГЛБ более 10 и включающим масло в количестве от 1 до 30%, общее количество поверхностно-активных веществ от 0,1 до 20%, причем оставшееся количество (до 100%) составляет вода. Изобретение также относится

к применению этих наноэмульсий в качестве носителей добавок в пищевой, нефтяной, косметической, фармацевтической промышленности и в топливном секторе. Технический результат - получение наноэмульсий вода в масле или масло в воде с высокой стабильностью, более простой и с более широкой областью применения. 4 н., 29 з.п. ф-лы.

RU 2 4 2 2 1 9 2 C 2

RU 2 4 2 2 1 9 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01F 3/08 (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
C10L 1/32 (2006.01)
C09K 8/536 (2006.01)
A61K 9/107 (2006.01)
A61K 8/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2008140070/04, 28.03.2007**(24) Effective date for property rights:
28.03.2007

Priority:

(30) Priority:
31.03.2006 IT MI2006A000618(43) Application published: **10.05.2010 Bull. 13**(45) Date of publication: **27.06.2011 Bull. 18**(85) Commencement of national phase: **31.10.2008**(86) PCT application:
EP 2007/002863 (28.03.2007)(87) PCT publication:
WO 2007/112967 (11.10.2007)

Mail address:

**191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, "NEVINPAT",
pat.pov. A.V.Polikarpovu**

(72) Inventor(s):

**DEL' GAUDIO Luchilla (IT),
LOKKhART Tomas Pol (IT),
BELLONI Alessandra (IT),
BORTOLO Rossella (IT),
TASSINARI Roberto (IT)**

(73) Proprietor(s):

**Polimeri Ehuropa S.p.A. (IT),
Ehni S.p.A (IT)****(54) METHOD TO PREPARE WATER-IN-OIL AND OIL-IN-WATER NANOEMULSIONS**

(57) Abstract:

FIELD: nanotechnologies.

SUBSTANCE: invention relates to method of water-in-oil and oil-in-water nanoemulsions preparation, where a disperse phase is distributed in a disperse phase in the form of drops with diameter from 1 to 500 nm, which includes the following stages: 1) preparation of homogeneous water/oil mixture (1) characterised by surface tension of less than 1 mN/m, including water in amount from 30 to 70 wt %, at least two surfactants with different HLB selected from nonionic, anionic, polymer surfactants, besides, the specified surfactants are present in an amount to make the mixture homogeneous; 2) dissolution of the mixture (1) in the disperse phase, made of oil or water with addition of a surfactant selected from nonionic, anionic, polymer surfactants, besides, amount of the disperse phase and the surfactant is such that a nanoemulsion is produced

with HLB differing from the HLB of the mixture (1). Invention also relates to water-in-oil nanoemulsions produced by this method with value of HLB from 6 to 14 and containing water in the amount from 1 to 30%, total amount of surfactants is from 0.1 to 20%, besides, the remaining amount (up to 100%) makes oil or oil in water, having the value of HLB that is more than 10, and containing oil in amount from 1 to 30%, total amount of surfactants is from 0.1 to 20%, and the remaining amount (up 100%) is water. The invention also relates to application of these nanoemulsions as carriers of additives in food, oil, cosmetic, pharmaceutical industries and in fuel sector.

EFFECT: method ensures production of water-in-oil or oil-in-water nanoemulsions with high stability, a more simple and a wider area of application.

33 cl, 26 ex

Настоящее изобретение относится к способу приготовления наноэмульсий вода в масле и масло в воде.

В частности, изобретение относится к низкоэнергетическому способу, позволяющему приготовить стабильные наноэмульсии посредством изменения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) поверхностно-активных веществ, присутствующих в системе.

Наноэмульсионная технология, т. е. технология эмульсий с размерами меньше 500 нм является развивающейся технологией, которая оказывает существенное влияние на многие области промышленности.

Однако из-за значительной стоимости и ограниченной стабильности во времени наноэмульсии в основном используют в отраслях с высоким уровнем добавленной стоимости, таких как косметическая и фармацевтическая отрасли.

В косметической отрасли, например, наноэмульсии используют для перенесения активных компонентов, растворимых в воде, в масло, совместимое с кожей, чтобы наносить активные компоненты прямо на ткани, таким образом снижая количество используемого активного компонента. В фармацевтической отрасли, наоборот, наноэмульсии эффективно используют для распространения противобактериальных или противогрибковых средств, противовирусных средств, которые переносятся прямо в клетки посредством проникновения наноэмульсий в клеточную мембрану.

Потенциальные возможности наноэмульсий для истребления вирусов, таких как сибирская язва и СПИД, изучаются так же как и применение в качестве носителя противоопухолевых средств.

Существует множество отраслей - от пищевой до нефтяной промышленности, в которых такие изделия могли бы использоваться, если бы стоимость была ниже и они обладали бы более высокой стабильностью.

В пищевой промышленности небольшие размеры могли бы придать особые органолептические характеристики кремам и соусам в сочетании с высокой стабильностью.

И наконец, в нефтяной промышленности наноэмульсии вода в масле могли бы переносить продукты, не транспортабельные с нефтью вследствие их нерастворимости, в области, в которые нельзя подавать большие количества воды, вследствие проблем, связанных с коррозией, разрушениями и т. д.

В частности, наноэмульсии могут быть использованы в качестве носителей ингибиторов образования накипи, ингибиторов коррозии или ингибиторов асфальтеновых и парафиновых отложений или для кислотной обработки формации. Наноэмульсии также могут быть использованы для очистки нефтепроводов.

Их значительная стабильность при правильном приготовлении и то, что вода, находящаяся внутри, полностью защищена, делает их интересными для использования в качестве носителей добавок, не совместимых друг с другом или для запуска реакций полимеризации или гелеобразования в соответствующих областях скважины.

В настоящее время высокая стоимость является следствием необходимости использования высокоэнергетических систем, таких как гомогенизаторы высокого давления, для их получения.

Так называемые низкоэнергетические способы являются экспериментальными и не просто осуществяемыми. В частности, получение наноэмульсии вода в масле все еще является проблемой, которую нелегко решить.

Однако по аналогии с макроэмульсиями, для которых не существует стандартной методики их получения, а имеются более или менее эмпирические критерии состава,

так же и наноэмульсии страдают от недостатка научно-технического критерия для их состава.

Наиболее ключевым пунктом для образования наноэмульсии по отношению к соответствующим макроэмульсиям являются высокие затраты энергии, необходимые для их получения вследствие очень небольших размеров капель дисперсной фазы (менее 500 нм).

Так называемые низкоэнергетические способы можно осуществлять, используя определенные области диаграммы фазового состояния, с очень низким поверхностным натяжением на границе раздела, которые являются областями либо жидких кристаллов либо микроэмульсий.

Известно, например, что наноэмульсии можно приготовить посредством самопроизвольного эмульгирования в результате инверсии фаз, такого как классический способ ТИФ (температурной инверсии фаз) [K.Shinoda, H.Saito, J.Colloid Interface Sci. 1 (1949) 311], в частности, путем использования определенных областей жидких кристаллов диаграммы фазового состояния [Paqui Izquierdo, Jin Feng, Jordi Esquena, Tharward F.Tadros, Joseph C.Dederen, Man Jose Garcia, Nuria Azemar, Conxita Solans, Journal of Colloid and Interface Science, 285, (2005) 388-394].

В отдельных случаях наноэмульсий масло в воде получают посредством инверсии фаз [Patrick Fernandez, Valeris Andre, Jens Rieger, Angelika Kuhnle, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 251 (2004) 53-58] путем изменения отношения вода/масло (катастрофическая инверсия, получаемые наноэмульсии от 100 до 500 нм) или разбавлением наноэмульсий [R.Pons, I.Carrera, J.Caelles, J.Rouch, P.Panizza, Advances in Colloid and Interface Science, 106, (2003) 129-146].

Не так легко найти публикации по получению наноэмульсий вода в масле посредством "мягких способов" [N.Uson, M.J.Garciaand, C.Solans Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect, Volume 250, Issues 1-3, December 10, 2004, pages 415-421; M. Porras, C.Solans, C.Gonzales, A.Martinez, A.Guinart and J.M.Gutierrez Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspect, Volume 250, Issues 1-3, 10 December, 2004, Pages 415-421; M.Porras, C.Solans, C.Gonzales, A.Martinez, A.Guinart and J.M.Gutierrez Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 249, Issues 1-3, December 30, 2004, Pages 115-118; итальянская патентная заявка № MI 03A002101].

Такие низкоэнергетические способы обладают недостатками в каждом случае отдельно, в зависимости от используемой системы (типа поверхностно-активного вещества, вода, масло).

В итальянской патентной заявке № MI 03A002101, например, описан трехстадийный низкоэнергетический способ получения наноэмульсий вода в дизельном топливе, включающий приготовление смеси поверхностно-активных веществ, с целью получения первой эмульсии, преобразование первой эмульсии во вторую эмульсию с двойным лучепреломлением, смешивая эмульсию с двойным лучепреломлением с дизельным топливом, чтобы получить требуемую наноэмульсию.

Наноэмульсии вода в газойле, получаемые таким способом, являются практически монодисперсными, так как они включают пониженное количество композиции неионных поверхностно-активных веществ (1-5 масс.%, намного меньше, чем для микроэмульсий) и отличаются высокой стабильностью.

В настоящее время обнаружен низкоэнергетический способ получения монодисперсных наноэмульсии вода в масле и масло в воде, с высокой стабильностью, более простой и с более широкой областью применения по сравнению с описанными известными способами.

Способ по изобретению также позволяет получать наноэмульсии с высокой кинетикой образования, так что их получают в течение нескольких часов после их разбавления, тогда как способ, описанный в патентной заявке № МІ 03А002101, требует большего времени (несколько дней) для их образования.

Способ по изобретению основан на способности системы на основе воды и масла к инверсии фаз посредством изменения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) поверхностно-активных веществ, присутствующих в системе.

Инверсия происходит вследствие разбавления гомогенной смеси (концентрированный предшественник), характеризующейся определенным ГЛБ и поверхностным натяжением 1 мН/м, в дисперсионной фазе (масло или вода), содержащей поверхностно-активное вещество, способное придавать готовой дисперсии другую величину ГЛБ, по отношению к предшественнику.

Также обнаружено, что выбор конечного ГЛБ наноэмульсии может быть обеспечен на основе ГЛБ соответствующей микроэмульсии. Данную микроэмульсию можно легко приготовить без какой-либо специальной методики, а просто при использовании большего количества поверхностно-активного вещества.

ГЛБ наноэмульсии ниже, чем ГЛБ предшественника в случае дисперсий вода в масле, тогда как он выше, чем ГЛБ предшественника в случае дисперсий масло в воде. В ходе разбавления происходит мгновенная инверсия фаз, одновременно с образованием наноэмульсии.

В соответствии с вышесказанным, способ приготовления наноэмульсии вода в масле или масло в воде, в которой дисперсная фаза распределена в дисперсионной фазе в виде капель диаметром от 1 до 500 нм, представляет первую цель настоящего изобретения и включает:

1) приготовление гомогенной смеси (1) вода/масло, характеризующейся поверхностным натяжением менее 1 мН/м, включающей воду в количестве от 30 до 70 масс.%, по меньшей мере два поверхностно-активных вещества с различным ГЛБ, выбираемых из неионных, анионных, полимерных поверхностно-активных веществ, причем последние присутствуют в таком количестве, чтобы сделать смесь гомогенной;

2) разбавление смеси (1) в дисперсионной фазе, состоящей из масла или воды с добавлением поверхностно-активного вещества, выбираемого из неионных, анионных, полимерных поверхностно-активных веществ, причем количество дисперсионной фазы и поверхностно-активного вещества является таким, чтобы получить наноэмульсию с ГЛБ, отличным от ГЛБ смеси (1).

ГЛБ готовой наноэмульсии выбирают исходя из этой величины для соответствующей микроэмульсии, характеризующейся таким же отношением вода/масло, как у наноэмульсий, но с таким общим количеством поверхностно-активных веществ, чтобы сделать смеси гомогенной путем простого добавления всех компонентов.

В частности, если необходимо приготовить эмульсии вода в масле, используют такое количество дисперсионной фазы и поверхностно-активного вещества, чтобы приготовить наноэмульсию с ГЛБ выше, чем ГЛБ смеси (1).

Наноэмульсии получают, действуя только в соответствии со способом по изобретению: приготовление смеси с таким же конечным составом, но не следуя определенной методике (приготовление предшественника, последовательность добавления реагентов, и т.д.), не обеспечивает получение прозрачной наноэмульсии, а приводит к образованию непрозрачной мутной макроэмульсии, характеризующейся каплями с размерами значительно больше микрона.

Можно преимущественно приготовить гомогенные смеси, включающие от 5 до 50 масс.% поверхностно-активных веществ, и в которых массовое отношение используемых поверхностно-активных веществ дает величину ГЛБ выше 8, предпочтительно от 10 до 15 для неионных, и свыше 20 для анионных поверхностно-активных веществ.

Концентрация поверхностно-активных веществ в смеси связана с конечным количеством воды/масла, которое необходимо диспергировать. Массовое соотношение между концентрацией поверхностно-активных веществ в смеси и количеством воды/масла, которое необходимо диспергировать, может составлять от 0,07 до 3,5, предпочтительно, от 0,1 до 2.

Поверхностно-активные вещества, используемые для приготовления смеси, выбирают из неионных, анионных, полимерных поверхностно-активных веществ, предпочтительно, неионных и полимерных поверхностно-активных веществ.

Можно подходящим образом приготавливать смеси, включающие первое поверхностно-активное вещество, выбираемое из неионных липофильных поверхностно-активных веществ (тип А), второе поверхностно-активное вещество, выбираемое из неионных гидрофильных поверхностно-активных веществ (тип В), третье поверхностно-активное вещество, выбираемое из полимерных поверхностно-активных веществ (тип С), причем композиция из поверхностно-активных веществ (А)+(В)+(С) имеет ГЛБ от 8 до 16, предпочтительно, от 10 до 15.

Предпочтительные составы включают липофильное неионное поверхностно-активное вещество из группы сложных эфиров жирной кислоты, имеющее ГЛБ выше 11, и неионное полимерное поверхностно-активное вещество с ГЛБ от 4 до 14.

Смесь имеет вид от прозрачного до полупрозрачного раствора и отличается высокой стабильностью, так как позволяет приготавливать наноэмульсии разбавлением, даже спустя год после приготовления этой смеси. Смесь сохраняет свои свойства даже после замораживания.

Приготовление можно выполнять при температуре от 5 до 60°C.

На практике, чтобы приготовить гомогенные смеси предшественников наноэмульсии, смесь поверхностно-активных веществ, выбираемых из неионных, анионных, полимерных поверхностно-активных веществ, растворяют в масле так, чтобы получить требуемую величину ГЛБ, и после завершения растворения добавляют водный раствор при перемешивании.

Водный раствор может представлять собой деионизированную воду или воду с добавками. В конце добавления смесь становится гомогенной и прозрачной. Такая смесь предшественника может быть использована для получения наноэмульсий вода в масле и масло в воде.

Чтобы приготовить наноэмульсии вода в масле, смесь предшественника при комнатной температуре, медленно и при перемешивании добавляют к раствору, состоящему из масла и липофильного поверхностно-активного вещества, выбираемого из неионных и полимерных поверхностно-активных веществ.

Чтобы приготовить наноэмульсии масло в воде, смесь предшественника, при комнатной температуре, медленно и при постоянном перемешивании добавляют к раствору, состоящему из водного раствора и гидрофильного поверхностно-активного вещества, выбираемого из неионных и полимерных поверхностно-активных веществ.

Обычно приготовление наноэмульсий выполняют при температуре от 5 до 60°C.

Полное преобразование в готовую наноэмульсию определяют по прозрачному/полупрозрачному внешнему виду и мономодальному распределению

капель дисперсной фазы.

Наноэмульсии, полученные способом по изобретению, могут быть составлены с различным содержанием диспергированной воды или масла, они стабильны более 6 месяцев, не требуют особых предосторожностей при хранении и сохраняют свои характеристики при температуре до 70°C.

Обычно возможно приготовить наноэмульсии с широким диапазоном концентраций дисперсной фазы посредством одного состава гомогенной смеси (или предшественника).

Если необходимо приготовить эмульсии вода в масле, разбавление проводят, используя такое количество дисперсионной фазы и поверхностно-активного вещества, чтобы получить наноэмульсию с ГЛБ по меньшей мере на 0,5 единиц ниже, чем ГЛБ гомогенной смеси (1).

Если поверхностно-активное вещество, которое растворяют в масляной фазе, выбирают из неионных липофильных поверхностно-активных веществ, предпочтительно неионных поверхностно-активных веществ из группы сложных эфиров жирной кислоты, и гомогенную смесь получают с помощью неионных и полимерных поверхностно-активных веществ, наноэмульсия должна обладать ГЛБ на 0,8-5 единиц ниже.

Если необходимо приготовить эмульсии масло в воде, разбавление проводят таким количеством дисперсной фазы и поверхностно-активного вещества, чтобы приготовить наноэмульсию, обладающую ГЛБ, по меньшей мере, на 0,5 единиц выше, чем ГЛБ гомогенной смеси (1). Если поверхностно-активное вещество, которое растворяют в водной фазе, выбирают из неионных гидрофильных поверхностно-активных веществ, предпочтительно неионных поверхностно-активных веществ из группы алкилглюкозидов и гомогенную смесь получают с помощью неионных и полимерных поверхностно-активных веществ, наноэмульсия должна обладать ГЛБ на 0,8-5 единиц выше.

При осуществлении операций по изобретению могут быть получены наноэмульсии вода в масле, обладающие величиной ГЛБ от 6 до 14, включающие воду в количестве от 1 до 30% и общее количество поверхностно-активных веществ от 0,1 до 20%, причем остальное количество (до 100%) составляет масло.

Можно предпочтительно приготавливать наноэмульсии вода в масле с величиной ГЛБ от 9 до 13, включающие воду в количестве от 5 до 25% и общее количество поверхностно-активных веществ от 1,5 до 12%, причем остальное количество (до 100%) составляет масло.

Также легко приготовить наноэмульсии масло в воде, имеющие величину ГЛБ выше 10, включающие масло в количестве от 1 до 30% и общее количество поверхностно-активных веществ от 0,1 до 20%, причем остальное количество (до 100%) составляет вода.

Можно предпочтительно приготовить наноэмульсии масло в воде с величиной ГЛБ от 11 до 16, включающие масло в количестве от 5 до 25% и общее количество поверхностно-активных веществ от 1,5 до 12%, причем остальное количество (до 100%) составляет вода.

Любое полярное или неполярное масло, предпочтительно нерастворимое в воде, можно использовать в целях настоящего изобретения.

Масло предпочтительно выбирают из группы линейных или разветвленных углеводородов, таких как, например, додекан или сложные смеси углеводородов, такие как газойль, керосин, Soltrol, уайт-спириты.

Что касается воды, которую можно использовать для получения наноэмульсии по настоящему изобретению, она может быть любого происхождения.

В случае применения в нефтяной промышленности, предпочтительно, по очевидным экономическим причинам, чтобы вода была доступна вблизи с местом получения наноэмульсии по настоящему изобретения.

Можно использовать различные типы воды, такие как деминерализованная вода, соленая вода, вода с добавками.

В принципе, в наноэмульсии можно включать любые добавки и они могут быть использованы в пищевой, нефтяной, косметической, фармацевтической и топливной промышленности, где эти наноэмульсии можно применять в качестве носителей добавок.

В частности, наноэмульсии по настоящему изобретению можно успешно применять в нефтяной промышленности для введения в скважину добавок, которые не могут быть перенесены с нефтью (так как они не растворимы) или для введения растворов кислот в области, которые нельзя достичь с помощью большого количества воды вследствие проблем, связанных с коррозией, разрушением и т.д.

Наноэмульсии по изобретению также могут быть приготовлены так, чтобы одновременно переносить две различные добавки, не совместимые друг с другом, такие как, например, ингибитор образования накипи в водной фазе (дисперсной фазе) и ингибитор асфальтеновых/парафиновых отложений в органической фазе (две несовместимые добавки, так как растворяются в различных растворителях), или ингибитор образования накипи в водной фазе и ингибитор коррозии в органической фазе (две химически несовместимые добавки). Наконец, их можно применять для очистки нефтепроводов.

Используемые при добыче сырья наноэмульсии не должны повреждать формацию и, при подходящих условиях, не должно происходить высвобождения дисперсной фазы, содержащей добавки.

Наноэмульсий также можно приготавливать с использованием водных растворов в качестве дисперсной фазы. Такие водные растворы могут состоять из растворов солей, таких как, например, хлориды, бромиды, сульфаты, фосфаты щелочных металлов (натрий, калий), щелочноземельных металлов (кальций) или переходных металлов (серебро, кобальт, никель, медь, цинк, железо).

Водные растворы могут также состоять из растворов с водорастворимыми добавками, такими как, например, мочевины, перекись водорода, ингибиторы образования накипи (такие как, например, фосфонокрбонные кислоты, аминокрбонные кислоты, органические сульфаты и т.д.).

Водные растворы могут содержать от 0,1 до 50 масс.% добавок и предпочтительно от 5 до 20%.

В частности, если используют ингибиторы образования накипи, обычно их концентрация составляет от 5 до 10%.

Наноэмульсии, содержащие воду с добавками, обычно получают разбавлением предшественника, уже содержащего требуемую добавку, растворенную в масляной дисперсионной фазе, содержащей липофильное поверхностно-активное вещество.

Следующие далее примеры обеспечивают лучшее понимание настоящего изобретения.

ПРИМЕРЫ

В последующих примерах описаны методики получения наноэмульсии вода в масле с повышенным количеством диспергированной воды.

Пример 1

Приготовление предшественника

Предшественник, пригодный для приготовления наноэмульсии вода в масле, в которых масло представляет собой додекан и дисперсная фаза представляет собой деионизированную воду, может быть приготовлен в соответствии со следующей методикой.

0,177 г Atlox 4914 (Uniqema), 1,563 г Span 80 (Fluka) и 3,588 г Glucopone 600 CS UP (Fluka, 50% водный раствор) помещают в одну емкость и растворяют в 8,233 г додекана. После полного растворения добавляют 6,439 г деионизированной воды при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Предшественник имеет величину ГЛБ, равную 10,8, и стабилен неопределенно долго.

Пример 2

Приготовление наноэмульсий с 6,8% воды в качестве дисперсной фазы

0,073 г Span 80 растворяют в 8,275 г додекана, чтобы получить 10 г наноэмульсии. 1,652 г Предшественника, приготовленного как в примере 1, медленно добавляют при перемешивании (магнитной мешалкой) к этому раствору. Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный внешний вид, имеет величину ГЛБ, равную 9,6, и следующий состав:

всего поверхностно-активных веществ - 3,65 масс.%

додекан - 89,55 масс.%

вода - 6,8 масс.%.
20

Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы приблизительно 30-40 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,1 и стабильна более года.

Пример 3

Приготовление наноэмульсий с 10% воды в качестве дисперсной фазы

0,096 г Span 80 растворяют в 7,475 г додекана, чтобы получить 10 г наноэмульсии. 2,429 г Предшественника, приготовленного как в примере 1, медленно добавляют при перемешивании (магнитной мешалкой) к этому раствору. Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный внешний вид, имеет величину ГЛБ, равную 9,7, и следующий состав:

всего поверхностно-активных веществ - 5,25 масс.%

додекан - 84,75 масс.%

вода - 10 масс.%.
35

Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы приблизительно 30-50 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,15 и стабильна более года.

Пример 4

Приготовление наноэмульсий с 20% воды в качестве дисперсной фазы

0,131 г Span 80 растворяют в 5,010 г додекана, чтобы получить 10 г наноэмульсии. 4,858 г Предшественника, приготовленного как в примере 1, медленно добавляют при перемешивании (магнитной мешалкой) к этому раствору. Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный внешний вид, величину ГЛБ, равную 10, и следующий состав:

всего поверхностно-активных веществ - 9,9 масс.%

додекан - 70,1 масс.%

вода - 20 масс.%.
50

Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы

приблизительно 40-60 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,2 и стабильна более шести месяцев.

В следующей серии примеров описаны методики приготовления наноэмульсий вода в масле, содержащих растворы добавок в качестве дисперсной фазы, с различными концентрациями добавок и дисперсной фазы.

Пример 5

Получение предшественника, содержащего 5 масс.% раствор водорастворимой добавки

Предшественник, пригодный для приготовления наноэмульсий вода в масле, в которых масло представляет собой додекан и дисперсная фаза представляет собой водный раствор, содержащий 5 масс.% ингибитора образования накипи, может быть приготовлен в соответствии со следующей методикой.

0,151 г Atlox 4914 (Uniqema), 1,191 г Span 80 (Fluka) и 3,342 г Glucopone 600 CS UP (Fluka, 50% водный раствор) помещают в одну емкость и растворяют в 8,153 г додекана. После завершения растворения добавляют 6,823 г 5 масс.% водного раствора ингибитора образования накипи (например, фосфин-поликарбонической кислоты или фосфонокрбонилата натрия) при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Полученная таким образом смесь имеет величину ГЛБ, равную 11,35, и стабильна неопределенно долго.

Пример 6

Приготовление предшественника, содержащего 10 масс.% раствор водорастворимой добавки

Предшественник, пригодный для приготовления наноэмульсий вода в масле, в которых масло представляет собой додекан и дисперсная фаза представляет собой водный раствор, содержащий 10 масс.% ингибитора образования накипи, может быть приготовлен в соответствии со следующей методикой.

0,151 г Atlox 4914 (Uniqema), 1,023 г Span 80 (Fluka) и 3,676 г Glucopone 600 CS UP (Fluka, 50% водный раствор) помещают в одну емкость и растворяют в 7,828 г додекана. После завершения растворения добавляют 6,656 г 10% масс. водного раствора ингибитора образования накипи (например, фосфин-поликарбонической кислоты или фосфонокрбонилата натрия) при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Полученная таким образом смесь имеет величину ГЛБ, равную 12, и стабильна неопределенно долго.

Пример 7

Приготовление предшественника, содержащего 15 масс.% раствор водорастворимой добавки

Предшественник, пригодный для приготовления наноэмульсий вода в масле, в которых масло представляет собой додекан и дисперсная фаза представляет собой водный раствор, содержащий 15 масс.% ингибитора образования накипи, может быть приготовлен в соответствии со следующей методикой.

0,151 г Atlox 4914 (Uniqema), 0,869 г Span 80 (Fluka) и 3,985 г Glucopone 600 CS UP (Fluka, 50 % водный раствор) помещают в одну емкость и растворяют в 7,519 г додекана. После завершения растворения добавляют 6,501 г водного раствора ингибитора образования накипи (например, фосфин-поликарбонической кислоты или фосфонокрбонилата натрия) при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Полученная таким образом смесь имеет величину ГЛБ, равную 12,60, и стабильна неопределенно долго.

Пример 8

Приготовление наноэмульсии с добавлением в водную фазу ингибиторов образования накипи

0,081 г Span 80 растворяют в 3,094 г додекана, чтобы получить 10 г наноэмульсии. 2,826 г Предшественника, приготовленного как в примере 5, добавляют в раствор, медленно и при перемешивании (магнитной мешалкой). Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный внешний вид, величину ГЛБ, равную 10,30, и следующий состав:

всего поверхностно-активных веществ - 8,57 масс.%

додекан - 71,09 масс.%

вода - 19,53 масс.%

добавка - 0,83 масс.%.
15

Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы приблизительно 40-60 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,2 и стабильна более шести месяцев.

Пример 9

Приготовление наноэмульсий с добавлением в водную фазу ингибиторов образования накипи

0,074 г Span 80 растворяют в 8,3 г додекана, чтобы получить 10 г наноэмульсии. 1,6 г Предшественника, приготовленного как в примере 5, добавляют в данный раствор, медленно и при перемешивании (магнитной мешалкой). Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный внешний вид, величину ГЛБ, равную 10,35, и следующий состав:

всего поверхностно-активных веществ - 3,25 масс.%

додекан - 89,7 масс.%

вода - 6,5 масс.%

добавка - 0,55 масс.%.
30

Приготовленная таким образом наноэмульсия, содержит капли дисперсной фазы приблизительно 40-60 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,2 и стабильна более шести месяцев.

Пример 10

Приготовление наноэмульсий с добавлением в водную фазу ингибиторов образования накипи

0,101 г Span 80 растворяют в 7,5 г додекана, чтобы получить 10 г наноэмульсии. 2,4 г Предшественника, приготовленного как в примере 6, добавляют к данному раствору, медленно и при перемешивании (магнитной мешалкой). Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный внешний вид, величину ГЛБ, равную 10,45, и следующий состав:

всего поверхностно-активных веществ - 4,75 масс.%

додекан - 84,71 масс.%

вода - 9,72 масс.%

добавка - 0,83 масс.%.
45

Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы приблизительно 40-60 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,2 и стабильна более шести месяцев.

Пример 11

Приготовление наноэмульсий с добавлением в водную фазу ингибиторов образования накипи

0,134 г Span 80 растворяют в 6,3 г додекана, чтобы получить 10 г наноэмульсии. 3,5

г Предшественника, приготовленного как в примере 6, добавляют к данному раствору, медленно и при перемешивании (магнитной мешалкой). Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный внешний вид, величину ГЛБ, равную 10,6, и следующий состав:

5 всего поверхностно-активных веществ - 6,84 масс. %
 додекан - 77,68 масс. %
 вода - 14,27 масс. %
 добавка - 1,21 масс. %.

10 Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы приблизительно 40-60 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,2 и стабильна более шести месяцев.

Пример 12

15 Приготовление наноэмульсий с добавлением в водную фазу ингибиторов образования накипи

0,157 г Span 80 растворяют в 5,134 г додекана, чтобы получить 10 г наноэмульсии. 4,709 г Предшественника, приготовленного как в примере 6, добавляют к данному раствору, медленно и при перемешивании (магнитной мешалкой). Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный внешний вид, величину ГЛБ, равную 10,7, и следующий состав:

20 всего поверхностно-активных веществ - 8,91 масс. %
 додекан - 70,41 масс. %
 вода - 19,07 масс. %
25 добавка - 1,62 масс. %.

Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы приблизительно 40-60 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,2 и стабильна более шести месяцев.

30 Пример 13

Приготовление наноэмульсий с добавлением в водную фазу ингибиторов образования накипи

0,070 г Span 80 растворяют в 3,105 г додекана, чтобы получить 10 г наноэмульсии. 2,826 г Предшественника, приготовленного как в примере 7, добавляют к данному раствору, медленно и при перемешивании (магнитной мешалкой). Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный внешний вид, величину ГЛБ, равную 11,54, и следующий состав:

35 всего поверхностно-активных веществ - 8,62 масс. %
40 додекан - 70,35 масс. %
 вода - 18,61 масс. %
 добавка - 2,41 масс. %.

45 Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы приблизительно 40-60 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,2 и стабильна более шести месяцев.

В следующей серии примеров описаны методики получения наноэмульсий вода в масле с различными типами масла в качестве непрерывной фазы.

Пример 14

50 Приготовление наноэмульсий с добавлением в водную фазу ингибиторов образования накипи, используя газойль, или Soltrol, или уайт-спириты в качестве непрерывной фазы

Наноэмульсии могут быть получены используя любой из указанных выше

углеводородов, применяя следующую методику.

0,085 г Span 80 растворяют в 3,090 г дизельного топлива, или Soltrol, или уайт-спиритов, чтобы получить 6 г наноэмульсий. 2,826 г Предшественника,
5 приготавливаемого по той же методике, как описано в примере 6, но используя газойль, или Soltrol, или уайт-спириты в качестве органической фазы, добавляют к данному раствору, медленно и при перемешивании (магнитной мешалкой). Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный внешний вид, величину ГЛБ, равную 10,08, и следующий состав:

10 всего поверхностно-активных веществ - 8,7 масс.%

углеводород - 70,6 масс.%

вода - 19,1 масс.%

ингибитор образования накипи - 1,61 масс.%.
15

Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы приблизительно 40-60 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,2 и стабильна более шести месяцев.

Пример 15

20 Приготовление наноэмульсий с добавлением в водную фазу ингибиторов образования накипи, используя керосин в качестве непрерывной фазы

0,068 г Span 80 растворяют в 3,106 г керосина, чтобы получить 6 г наноэмульсии. 2,826 г Предшественника, приготавливаемого по той же методике, как описано в примере 6, но используя керосин в качестве органической фазы, добавляют к данному
25 раствору, медленно и при перемешивании (магнитной мешалкой). Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный вид, величину ГЛБ, равную 11,0, и следующий состав:

30 всего поверхностно-активных веществ - 8,5 масс.%

углеводород - 70,8 масс.%

вода - 19,1 масс.%

ингибитор образования накипи - 1,6 масс.%.
35

Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы приблизительно 40-60 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,2 и стабильна более шести месяцев.

В следующей серии примеров описаны методики получения наноэмульсии вода в масле с введением добавок как в непрерывную, так и в дисперсную фазу.

Пример 16

40 Приготовление предшественника с добавлением в водную фазу ингибиторов образования накипи и в органическую фазу ингибиторов асфальтеновых/парафиновых отложений

Предшественник, пригодный для приготовления наноэмульсии вода в масле, в которых масло представляет собой 10 масс.% раствор ингибитора асфальтеновых/парафиновых отложений (FX 1972 от Ondeo Nalco) в додекане и
45 дисперсная фаза представляет собой водный раствор, содержащий 10 масс.% ингибитора образования накипи, может быть приготовлен в соответствии со следующей методикой.

0,151 г Atlox 4914 (Uniqema), 0,946 г Span 80 (Fluka) и 3,831 г Glucopone 600 CS UP
50 (Fluka, 50 % водный раствор) помещают в одну емкость и растворяют в 7,836 г раствора ингибитора асфальтеновых/парафиновых отложений в додекане. После завершения растворения добавляют 6,579 г 10 масс.% водного раствора ингибитора образования накипи (например, фосфин-поликарбоновой кислоты или

фосфонокарбоксилата натрия) при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Полученная таким образом смесь имеет величину ГЛБ, равную 12,30, и стабильна неопределенно долго.

Пример 17

5 Приготовление наноэмульсий с добавлением в водную фазу ингибиторов образования накипи и в органическую фазу ингибиторов асфальтеновых/парафиновых отложений
0,097 г Span 80 растворяют в 2,549 г 10 масс.% раствора ингибитора
10 асфальтеновых/парафиновых отложений в додекане, чтобы получить 5 г наноэмульсии. 2,355 г Предшественника, приготовленного как в примере 16, медленно добавляют при перемешивании (магнитной мешалкой) к данному раствору. Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный внешний вид, величину
15 ГЛБ, равную 10,75, и следующий состав:

15 всего поверхностно-активных веществ - 9,4 масс.%
додекан - 62,6 масс.%
вода - 19,5 масс.%
добавка в водную фазу (ингибитор образования накипи) - 1,6 масс.%
20 добавка в органическую фазу (ингибитор парафиновых отложений) - 6,9 масс.%

Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы приблизительно 30-40 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,2 и стабильна более шести месяцев.

Пример 18

25 Приготовление наноэмульсий с добавлением в водную фазу ингибиторов образования накипи и в органическую фазу ингибиторов коррозии
0,157 г Span 80 растворяют в 5,134 г раствора, содержащего 1300 ppm ингибитора коррозии (Inicog R200, выпускаемый Lamberti) в додекане, чтобы получить 10 г
30 наноэмульсии. 4,709 г Предшественника, приготовленного с использованием додекана без добавок в качестве органической фазы и в качестве водной фазы 10 масс.% раствора ингибитора образования накипи, как описано в примере 6, медленно добавляют при перемешивании (магнитной мешалкой) к данному раствору. Полученная эмульсия имеет прозрачный-полупрозрачный внешний вид, величину
35 ГЛБ, равную 10,70, и следующий состав:

всего поверхностно-активных веществ - 8,9 масс.%
додекан - 70,4 масс.%
вода - 19,1 масс.%
40 добавка в водную фазу (ингибитор образования накипи) - 1,6 масс.%
добавка в органическую фазу (ингибитор коррозии) - 700 ppm.

Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы приблизительно 30 - 40 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,2 и стабильна более шести месяцев.

45 В следующей серии примеров описаны методики получения наноэмульсии масло в воде.

Пример 19

Приготовление предшественника для наноэмульсий масло в воде

50 Предшественник, пригодный для приготовления наноэмульсий масло в воде, в которых масло представляет собой додекан и дисперсионная фаза представляет собой деионизированную воду, может быть приготовлен в соответствии со следующей методикой.

0,177 г Atlox 4913 (Uniqema), 1,284 г Span 80 (Fluka) и 4,147 г Glucopone 600 CS UP (Fluka, 50 % водный раствор) помещают в одну емкость и растворяют в 8,233 г додекана. После завершения растворения добавляют 6,160 г деионизированной воды при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Полученная таким образом смесь имеет величину ГЛБ, равную 12, и стабильна неопределенно долго.

Пример 20

Приготовление наноэмульсий масло в воде с 6,8 % додекана в качестве дисперсной фазы

0,174 г Span 80 растворяют в 4,8 г воды. 1,0 г Предшественника, приготовленного, как описано в примере 19, медленно добавляют при перемешивании (магнитной мешалкой) к этому раствору. Полученная эмульсия имеет прозрачный - полупрозрачный внешний вид, величину ГЛБ, равную 13,5, и следующий состав:

всего поверхностно-активных веществ - 4,4 масс.%

додекан - 6,8 масс.%

вода - 88,8 масс.%

Приготовленная таким образом наноэмульсия содержит капли дисперсной фазы приблизительно 30-40 нм, имеет индекс полидисперсности ниже 0,2 и стабильна более шести месяцев.

Несколько сравнительных примеров представлены здесь ниже, которые показывают, что наноэмульсии не получаются, если не соблюдать последовательности операций, заявленные в данном документе.

Пример 21 (сравнительный)

Смешивание компонентов наноэмульсии, соответствующие примеру 4 (20 % водной фазы), не следуя последовательности операций, указанной в данной заявке

0,043 г Atlox 4914 (Uniqema), 0,51 г Span 80 (Fluka) и 0,88 г Glucopone 600 CS UP (Fluka, 50 % водный раствор) помещают в одну емкость, растворяют в 7 г додекана и добавляют 1,57 г воды. Получают суспензию, имеющую такой же состав, как наноэмульсия примера 4, и такой же ГЛБ, равный 10, но внешний вид непрозрачный и белесоватый и дисперсная фаза содержит капли с размерами более 1 мкм.

Состав суспензии:

всего поверхностно-активных веществ - 9,9 масс.%

додекан - 70,1 масс.%

вода - 20 масс.%

Пример 22 (сравнительный)

Приготовление наноэмульсии, не обладающей оптимальным ГЛБ

Смесь-предшественник, обладающую ГЛБ, равным 10,8, приготавливают как в примере 1. Однако наноэмульсию вода в масле, содержащую 20 % дисперсной фазы, приготавливают так, чтобы ГЛБ составлял 9,6 вместо 10, как показано в примере 4. 0,214 г Span 80 (Fluka) растворяют в 4,928 г додекана. 4,858 г смеси-предшественника, приготовленной, как описано в примере 1, медленно добавляют при перемешивании к полученному раствору. Полученная суспензия имеет величину ГЛБ, равную 9,6, но имеет непрозрачный и белесоватый внешний вид, с размерами капель дисперсной фазы более 500 нм.

Состав суспензии:

всего поверхностно-активных веществ - 10,7 масс.%

додекан - 69,3 масс.%

вода - 20 масс.%

Пример 23 (сравнительный)

Приготовление наноэмульсии разбавлением негетерогенной смеси-предшественника 0,177 г Atlox 4914 (Uniqema), 1,744 г Span 80 (Fluka) и 3,226 г Glucorone 600 CS UP (Fluka, 50 % водный раствор) помещают в одну емкость и растворяют в 8,233 г додекана, чтобы приготовить смесь-предшественник. После завершения растворения добавляют 6,620 г деионизированной воды при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Предшественник имеет величину ГЛБ, равную 10,2, и разделен на две фазы. 0,033 г Span 80 (Fluka) растворяют в 5,100 г додекана. 4,900 смеси-предшественника, приготовленной как описано в данном примере, медленно добавляют при перемешивании к полученному раствору.

Получают суспензию, имеющую величину ГЛБ, равную 10, но имеющую непрозрачный и белесоватый внешний вид, с тенденцией к разделению на две фазы.

Состав суспензии:

всего поверхностно-активных веществ - 9 масс. %

додекан - 71 масс. %

вода - 20 масс. %

Пример 24

Пример приготовления микроэмульсии с целью определения ГЛБ, подходящего для приготовления наноэмульсии

Чтобы получить гомогенную микроэмульсию с величиной ГЛБ, равной 9,6, содержащую 7 % водной фазы, необходима концентрация поверхностно-активного вещества по меньшей мере 7 %. В частности, 0,763 г Span 80 (Fluka), 1,134 г Glucorone 600 CS UP (Fluka, 50 % водный раствор) и 0,070 г Atlox 4917 (Uniqema) растворяют в 17,2 г додекана и добавляют 0,81 г воды, при перемешивании, до получения гомогенного продукта. Таким образом, получают прозрачную микроэмульсию с величиной ГЛБ, равной 9,6, следующего состава:

всего поверхностно-активных веществ - 7 масс. %

вода - 7 масс. %

додекан - 86 масс. %.

Наноэмульсии, используемые при добыче сырья

Пример 25

Влияние температуры

Наноэмульсии, приготовленные в соответствии с методикой, описанной в примере 6, с массовым составом: додекан - 70,4%, вода - 19,1%, поверхностно-активные вещества - 8,9 % и ингибитор образования накипи из группы фосфоноуксусных кислот - 1,6 %, загружают в автоклав при давлении 3 МПа (30 бар) и выдерживают при температуре 60°C, 80°C, 100°C в течение 8 ч.

Наноэмульсия остается неизменной вплоть до температуры 80°C, при которой постепенно начинается отделение водной фазы. При температуре 100°C водная фаза полностью отделяется, допуская высвобождение водорастворимой добавки, которая следует по тому же пути, что и водная фаза.

Пример 26

Поведение при промывке пористой среды

Колонку высотой 20 см и диаметром 1,9 см набивали кварцитом с размером частиц более 230 меш и промывали додеканом при температуре 90°C. Начальная проницаемость по додекану составляла 55 мД, при объеме пор (ОП), равном 28,9 см³.

Используя 180 мл (равно 6,2 ОП) наноэмульсии, приготовленной в соответствии с методикой, описанной в примере 6, с массовым составом: додекан - 70,4 %, вода - 19,1 %, поверхностно активные вещества - 8,9 % и ингибитор образования накипи, из

группы фосфоноянтарных кислот - 1,6%, промывали кварцевую колонку при расходе 120 мг/ч и температуре 90°C, поддерживая избыточное давление 0,28 МПа (2,8 бар). При таких условиях в наноэмульсии отделяется водная фаза, содержащая ингибитор образования накипи, вследствие чего он высвобождается и осаждается на кварците.

В конце колонку снова промывали додеканом до полного разделения наноэмульсии и снова определяли проницаемость по додекану.

В ходе промывки наноэмульсией разность давлений (Δp) немного увеличивается, изменяясь с 1,9 до 3,1, вследствие большей вязкости эмульсии по сравнению с додеканом, однако, конечная проницаемость по додекану не изменяется относительно начальной величины, подтверждая, что наноэмульсия поддается фильтрации и не обладает разрушающим действием.

В конце испытания кварцит, содержащийся в колонке, извлекали и исследовали для оценки адсорбции ингибитора, которая была установлена равной 0,6 мг/г кварцита (4 % относительно общей массы), что является типичным для ингибиторов образования накипи данной группы (REF: M.Andrei, A.Malandrino, Petrol. Sci Technol., 2003, 21(7-8)1295-1315).

Формула изобретения

1. Способ приготовления наноэмульсий вода в масле или масло в воде, в которой дисперсная фаза распределена в дисперсионной фазе в виде капель, имеющих диаметр от 1 до 500 нм, включающий:

1) получение гомогенной смеси (1) вода/масло, характеризующейся поверхностным натяжением менее 1 мН/м, включающей воду в количестве от 30 до 70 мас.%, по меньшей мере два поверхностно-активных вещества с различными ГЛБ, выбираемых из неионных, анионных, полимерных поверхностно-активных веществ, причем указанные поверхностно-активные вещества присутствуют в таком количестве, чтобы сделать смесь гомогенной;

2) разбавление смеси (1) в дисперсионной фазе, состоящей из масла или воды с добавлением поверхностно-активного вещества, выбираемого из неионных, анионных, полимерных поверхностно-активных веществ, причем количество дисперсионной фазы и поверхностно-активного вещества является таким, чтобы получить наноэмульсию с ГЛБ, отличающимся от ГЛБ смеси (1).

2. Способ по п.1, в котором ГЛБ готовой наноэмульсии выбирают исходя из соответствующей микроэмульсии, характеризующейся таким же отношением вода/масло, как в наноэмульсии, но с большим общим количеством поверхностно-активных веществ.

3. Способ по п.1, в котором при получении эмульсий вода в масле используют такое количество дисперсионной фазы и поверхностно-активного вещества, чтобы получить наноэмульсию с ГЛБ ниже, чем ГЛБ смеси (1).

4. Способ по п.1, в котором при получении эмульсий масло в воде используют такое количество дисперсионной фазы и поверхностно-активного вещества, чтобы получить наноэмульсию с ГЛБ выше, чем ГЛБ смеси (1).

5. Способ по п.1, в котором гомогенную смесь (1) вода в масле приготавливают растворением поверхностно-активных веществ в масляной фазе и, после завершения растворения, добавлением воды при интенсивном перемешивании до полной гомогенизации.

6. Способ по п.1, в котором гомогенная смесь (1) включает от 5 до 50 мас.%

поверхностно-активных веществ и массовое соотношение между поверхностно-активными веществами обеспечивает величину ГЛБ выше 8.

7. Способ по п.6, в котором поверхностно-активные вещества выбирают из неионных поверхностно-активных веществ и массовое соотношение между

поверхностно-активными веществами обеспечивает величину ГЛБ от 10 до 15.

8. Способ по п.6, в котором поверхностно-активные вещества выбирают из анионных поверхностно-активных веществ и массовое соотношение между

поверхностно-активными веществами обеспечивает величину ГЛБ выше 20.

9. Способ по п.6, в котором массовое соотношение между концентрацией

поверхностно-активных веществ в смеси и количеством воды/масла для диспергирования составляет от 0,07 до 3,5.

10. Способ по п.9, в котором массовое соотношение между концентрацией

поверхностно-активных веществ в смеси и количеством воды/масла для диспергирования составляет от 0,1 до 2.

11. Способ по п.1, в котором поверхностно-активные вещества, имеющие

различный ГЛБ, выбирают из неионных и полимерных поверхностно-активных веществ.

12. Способ по п.1, в котором поверхностно-активные вещества, имеющие

различный ГЛБ, выбирают из группы, состоящей из первого поверхностно-активного вещества, выбираемого из неионных липофильных поверхностно-активных веществ (тип А), второго поверхностно-активного вещества, выбираемого из неионных гидрофильных поверхностно-активных веществ (тип В), третьего поверхностно-активного вещества, выбираемого из полимерных поверхностно-активных веществ (тип С), причем композиция поверхностно-активных веществ (А)+(В)+(С) имеет ГЛБ от 8 до 16.

13. Способ по п.12, в котором композиция поверхностно-активных веществ (А)+(В)+(С) имеет ГЛБ от 10 до 15.

14. Способ по п.1, в котором поверхностно-активные вещества, имеющие

различный ГЛБ, состоят из неионных липофильных поверхностно-активных веществ группы сложных эфиров жирных кислот с ГЛБ менее 11, неионных гидрофильных поверхностно-активных веществ группы алкилглюкозидов с ГЛБ более 11 и неионных полимерных поверхностно-активных веществ с ГЛБ от 4 до 14.

15. Способ по п.1, в котором наноэмульсию вода в масле приготавливают

растворением липофильного поверхностно-активного вещества, выбираемого из

неионных и полимерных поверхностно-активных веществ, в масле и медленным

добавлением гомогенной смеси (1) при перемешивании.

16. Способ по п.1, в котором наноэмульсию масло в воде приготавливают

растворением гидрофильного поверхностно-активного вещества, выбираемого из

неионных и полимерных поверхностно-активных веществ, в воде и медленным

добавлением гомогенной смеси (1) при перемешивании.

17. Способ по п.1, в котором приготовление наноэмульсий выполняют при

температуре от 5 до 60°C.

18. Способ по п.3, в котором используют такое количество дисперсионной фазы и

поверхностно-активного вещества, чтобы получить наноэмульсию с ГЛБ по меньшей

мере на 0,5 единиц меньше, чем ГЛБ смеси (1).

19. Способ по п.18, в котором, если гомогенная смесь включает неионные и

полимерные поверхностно-активные вещества и разбавление осуществляют с

помощью дисперсионной фазы, состоящей из масла, содержащей неионные

поверхностно-активные вещества группы сложных эфиров жирных кислот, используют такое количество дисперсионной фазы и поверхностно-активного вещества, чтобы получить наноэмульсию с ГЛБ по меньшей мере на 0,8-5 единиц меньше.

5 20. Способ по п.4, в котором используют такое количество дисперсионной фазы и поверхностно-активного вещества, чтобы получить наноэмульсию с ГЛБ по меньшей мере на 0,5 единиц больше, чем ГЛБ смеси (1).

10 21. Способ по п.20, в котором, если гомогенная смесь включает неионные и полимерные поверхностно-активные вещества и разбавление осуществляют с помощью дисперсионной фазы, состоящей из воды, содержащей неионные поверхностно-активные вещества группы алкилглюкозидов, используют такое количество дисперсионной фазы и поверхностно-активного вещества, чтобы получить наноэмульсию с ГЛБ по меньшей мере на 0,8-5 единиц больше.

15 22. Наноэмульсии вода в масле, полученные способом по п.1, имеющие величину ГЛБ от 6 до 14 и включающие воду в количестве от 1 до 30%, общее количество поверхностно-активных веществ от 0,1 до 20%, причем оставшееся количество (до 100%) составляет масло.

20 23. Наноэмульсии по п.22, имеющие величину ГЛБ от 9 до 13 и включающие воду в количестве от 5 до 25%, общее количество поверхностно-активных веществ от 1,5 до 12%, причем оставшееся количество (до 100%) составляет масло.

25 24. Наноэмульсии масло в воде, полученные способом по п.1, имеющие величину ГЛБ более 10 и включающие масло в количестве от 1 до 30%, общее количество поверхностно-активных веществ от 0,1 до 20%, причем оставшееся количество (до 100%) составляет вода.

30 25. Наноэмульсии по п.24, имеющие величину ГЛБ от 11 до 16 и включающие масло в количестве от 5 до 25%, общее количество поверхностно-активных веществ от 1,5 до 12%, причем оставшееся количество (до 100%) составляет вода.

26. Способ по п.1, в котором масло для приготовления наноэмульсий вода в масле или масло в воде выбирают из любого полярного или неполярного масла.

27. Способ по п.26, в котором масло выбирают из группы, состоящей из линейных или разветвленных углеводов или сложных углеводородных смесей.

35 28. Способ по п.27, в котором масло выбирают из группы, состоящей из додекана, дизельного топлива, керосина, Soltrol, уайт-спиритов.

40 29. Способ по п.1, в котором воду для приготовления наноэмульсий вода в масле или масло в воде выбирают из деминерализованной воды, соленой воды, воды, содержащей добавки.

30. Применение наноэмульсий по пп.22-25 в качестве носителей добавок в пищевой, нефтяной, косметической, фармацевтической промышленности и в топливном секторе.

45 31. Применение по п.30, в котором для применения в нефтяной промышленности добавки выбирают из ингибиторов образования накипи, ингибиторов коррозии, ингибиторов асфальтовых/парафиновых отложений, растворов кислот.

32. Применение по п.30, в котором добавки выбирают из добавок, которые отличаются и несовместимы друг с другом.

50 33. Применение по п.32, в котором добавки являются ингибиторами образования накипи и ингибиторами асфальтовых/парафиновых отложений или ингибиторами образования накипи и ингибиторами коррозии.