



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: 2 781 798

51 Int. Cl.:

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

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 28.03.2007 PCT/EP2007/002863

(87) Fecha y número de publicación internacional: 11.10.2007 WO07112967

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 28.03.2007 E 07723805 (3)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 15.01.2020 EP 2001981

(54) Título: Procedimiento de preparación de nanoemulsiones de agua en aceite y aceite en agua

(30) Prioridad:

31.03.2006 IT MI20060618

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 07.09.2020

(73) Titular/es:

ENI S.P.A. (50.0%) Piazzale E. Mattei 1 00144 Rome, IT y VERSALIS S.P.A. (50.0%)

(72) Inventor/es:

DEL GAUDIO, LUCILLA; LOCKHART, THOMAS, PAUL; BELLONI, ALESSANDRA; BORTOLO, ROSSELLA y TASSINARI, ROBERTO

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de nanoemulsiones de agua en aceite y aceite en agua

10

30

45

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de nanoemulsiones de agua en aceite y aceite en agua.
 - Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento de baja energía que permite obtener nanoemulsiones estables variando el equilibrio hidrófilo y lipófilo (HLB) de los agentes con actividad de superficie presentes en el sistema.
 - La tecnología de nanoemulsión, esto es, emulsiones cuyas dimensiones son menores de 500 nm, es una tecnología en crecimiento que afecta transversalmente a muchas áreas industriales.
- Debido al considerable coste de preparación y la estabilidad limitada durante el tiempo, sin embargo, las nanoemulsiones se usan principalmente hoy en campos de alto valor agregado, tales como el campo cosmético y farmacéutico.
- En el campo cosmético, por ejemplo, las nanoemulsiones se usan para transportar principios activos solubles en agua en un aceite compatible con la piel, para llevar los principios activos directamente a los tejidos, reduciendo así la cantidad de principio activo usado. En el campo farmacéutico, por el contrario, las nanoemulsiones han demostrado ser efectivas para propagar agentes antibacterianos o antifúngicos, virus que se transportan directamente a las células mediante la fusión de la nanoemulsión con la membrana celular.
- La potencialidad de las nanoemulsiones para erradicar virus tales como el ántrax y el SIDA, está en estudio, y también como portador de agentes antitumorales.
 - Existen numerosos campos, desde la industria alimentaria hasta la industria petrolera, en los que estos productos se podrían usar si el coste fuera menor y si tuvieran una mayor estabilidad.
 - En la industria alimentaria, las pequeñas dimensiones podrían impartir características organolépticas particulares a las cremas y salsas, junto con una alta estabilidad.
- Finalmente, en la industria petrolera, las nanoemulsiones de agua en aceite podrían transportar productos, no transportables con aceite debido a su no solubilidad, a áreas en las que no se pueden transportar grandes cantidades de agua, debido a problemas relacionados con la corrosión, daños, etc.
- En particular, las nanoemulsiones se podrían usar como portadores de inhibidores de incrustaciones, inhibidores de corrosión o inhibidores de cera y asfáltenos, o para el tratamiento ácido de la formación. También se pueden usar para limpiar oleoductos.
 - Su considerable estabilidad, cuando se prepara adecuadamente, y el hecho de que el agua interior está completamente protegida, podría hacerlos interesantes para transportar aditivos que son incompatibles entre sí o para desencadenar reacciones de polimerización o gelificación en áreas apropiadas del pozo.
 - En la actualidad, el alto coste se debe a la necesidad de usar sistemas de alta energía, tales como homogeneizadores de alta presión, para obtenerlos.
- Los llamados métodos de baja energía son empíricos y no son fáciles de implementar. En particular, la obtención de nanoemulsiones de agua en aceite sigue siendo un problema que no es fácil de resolver.
 - De manera análoga a las macroemulsiones, para las cuales, sin embargo, no existe un procedimiento estándar para su preparación, sino criterios de formulación más o menos empíricos, las nanoemulsiones también adolecen de la falta de criterios científicos para su formulación.
 - El punto crítico más alto para la formación de nanoemulsiones con respecto a las macroemulsiones correspondientes, reside en la mayor energía necesaria para obtenerlas, debido a las dimensiones muy pequeñas de las gotitas de la fase dispersa (menores de 500 nm).
- 60 Los denominados procedimientos de baja energía se pueden llevar a cabo a través de áreas particulares del diagrama de fases, con una tensión de interfase muy baja, que son áreas de cristales líquidos o microemulsiones.
- Se sabe, por ejemplo, que las nanoemulsiones se pueden obtener mediante una emulsión espontánea por medio de inversión de fase, tal como el método clásico PIT (temperatura de inversión de fase) [K: Shinoda, H. Saito, J. Colloid Interface Sci. 1 (1949) 311] en particular a través de ciertas áreas de cristales líquidos del diagrama de fase [Paqui

Izquierdo, Jin Feng, Jordi Esquena, Tharward F. Tadros, Joseph C. Dederen, Mari Jose Garcia, Nuria Azemar, Conxita Solans, Journal of Colloid and Interface Science 285 (2005) 388-394].

- En ciertos casos, se han obtenido nanoemulsiones de aceite en agua mediante inversión de fase [Patrick Fernandez, Valeris Andre, Jens Rieger, Angelika Kuhnle, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 251 (2004) 53-58] variando la proporción agua/aceite (inversión catastrófica, las nanoemulsiones obtenidas están entre 100 y 500 nm) o mediante la dilución de microemulsiones [R. Pons, I. Carrera, J. Caelles, J. Rouch, P. Panizza, Advances in Colloid and Interface Science, 106, (2003) 129-146].
- No es tan fácil encontrar documentos relacionados con la formación de nanoemulsiones de agua en aceite a través de "métodos suaves" [N. Uson, M.J. Garcia and 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. Gitierrez Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 249, Issues 1-3, November 30, 2004, pages 115-118; Italian patent application No. MI 03A002101].

20

25

30

35

40

45

60

65

Estos procedimientos de baja energía tienen la desventaja de establecerse caso por caso, dependiendo de los sistemas usados (tipo de agente con actividad de superficie, agua, aceite).

La solicitud de patente italiana No. MI 03A002101, por ejemplo, describe un procedimiento de baja energía de tres pasos para la preparación de nanoemulsiones de agua en diésel, que comprende la preparación de una mezcla de agentes con actividad de superficie para obtener una primera emulsión, transformación de la primera emulsión en una segunda emulsión birrefringente, se mezcla la emulsión birrefringente con diésel para obtener la nanoemulsión deseada.

Las nanoemulsiones de agua en gasóleo obtenidas mediante este método están prácticamente monodispersas, ya que comprenden una cantidad reducida de una composición de agentes con actividad de superficie no iónicos (1 a 5% en peso; mucho más bajo que los de las microemulsiones) y se caracterizan por una alta estabilidad.

El documento WO 98/18884 A2 se refiere a composiciones acuosas/no acuosas de múltiples fases, y más particularmente a una emulsión de agua en aceite útil como combustible.

El documento EP 1172077 A1 se refiere a una nanoemulsión que incluye al menos un lípido anfifílico no iónico y/o aniónico y al menos un polímero soluble en agua neutro, y al uso de dicha nanoemulsión en aplicación tópica, en particular en los campos cosmético y dermatológico y en los campos farmacéutico y/u oftalmológico.

Se ha encontrado ahora un procedimiento de baja energía para la preparación de nanoemulsiones de agua en aceite y aceite en agua monodispersas, con una alta estabilidad, que tienen la característica de ser más simples y con un intervalo de aplicabilidad más amplio con respecto a los descritos en el arte conocido.

El procedimiento de la invención también permite la preparación de nanoemulsiones con una cinética de alta formación, de modo que se obtienen dentro de unas pocas horas después de su dilución, mientras que el método descrito en la solicitud de patente n. MI 03A002101 requiere tiempos más largos (unos días) para su formación.

El procedimiento de la invención se basa en la capacidad de un sistema basado en agua y aceite, de invertir la fase variando el equilibrio hidrófilo/lipófilo de los agentes con actividad de superficie presentes en el sistema (HLB).

La inversión tiene lugar mediante la dilución de una mezcla homogénea (precursor concentrado) caracterizada por un determinado HLB y una tensión de interfase inferior a 1 mN/m, en una fase de dispersión (aceite o agua) que contiene un agente con actividad de superficie capaz de conferir un HLB diferente a la dispersión final con respecto al precursor.

También se ha encontrado que la selección del HLB final de la nanoemulsión se puede efectuar en base al HLB de la microemulsión correspondiente. Esta microemulsión se puede obtener fácilmente sin ningún procedimiento en particular, sino simplemente usando una mayor cantidad de agente con actividad de superficie.

El HLB de la nanoemulsión es inferior al del precursor en el caso de dispersiones de agua en aceite, mientras que es superior al del precursor, en el caso de dispersiones de aceite en agua. Durante la dilución, se produce una inversión de fase instantánea, junto con la formación de la nanoemulsión. El procedimiento de la invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

De acuerdo con lo anterior, un procedimiento de baja energía para la preparación de una nanoemulsión de agua en aceite o aceite en agua en la que la fase dispersa se distribuye en la fase de dispersión, en forma de gotas que tienen un diámetro que varía desde 1 a 500 nm representa un primer objeto de la presente invención, que comprende:

1) la preparación de una mezcla homogénea de agua/aceite (1) caracterizada por una tensión de interfase inferior a 1 mN/m, que comprende agua en una cantidad de 30 a 70% en peso, al menos dos agentes con actividad de superficie que tienen un HLB diferente, seleccionados entre agentes con actividad de superficie no iónicos, agentes con actividad de superficie aniónicos, agentes con actividad de superficie poliméricos, estando presentes dichos agentes con actividad de superficie en una cantidad desde 5 a 50% en peso de agentes con actividad de superficie y la proporción en peso entre los agentes con actividad de superficie producen un valor de HLB superior a 8;

5

20

25

- 2) la formación de dicha nanoemulsión de agua en aceite o aceite en agua por dilución de la mezcla (1) en una fase de dispersión que consiste en aceite o agua con la adición de un agente con actividad de superficie seleccionado de agentes con actividad de superficie no iónicos, agentes con actividad de superficie aniónicos, agentes con actividad de superficie poliméricos, siendo la cantidad de la fase de dispersión y el agente con actividad de superficie tal que: cuando se obtiene una nanoemulsión de agua en aceite, dicha nanoemulsión de agua en aceite tiene un valor de HLB que varía desde 6 a 14 e inferior al de la mezcla (I) y comprende una cantidad de agua que varía desde 1% a 30% en peso, agentes con actividad de superficie totales desde 0.1% a 20% en peso, el complemento a 100% en peso que consiste en aceite;
 - cuando se obtiene una nanoemulsión de aceite en agua, dicha nanoemulsión de aceite en agua tiene un valor de HLB superior a 10 y superior al de la mezcla (I) y comprende una cantidad de aceite que varía desde 1% a 30% en peso, agentes con actividad de superficie totales del 0.1% al 20% en peso, el complemento al 100% en peso que consiste en agua.
 - El HLB de la nanoemulsión final se selecciona sobre la base de la microemulsión correspondiente caracterizada por la misma proporción agua/aceite que la nanoemulsión, pero con una cantidad total de agentes con actividad de superficie como para hacer la mezcla homogénea por la simple adición de todos los componentes.
 - En particular, cuando se van a obtener emulsiones de agua en aceite, se usa una cantidad de fase de dispersión y agente con actividad de superficie para obtener una nanoemulsión que tiene un HLB inferior al de la mezcla (1).
- Las nanoemulsiones se obtienen solo operando de acuerdo con el procedimiento de la invención: la preparación de una mezcla que tiene la misma composición final, pero sin seguir el procedimiento especificado (preparación del precursor, orden de adición de los reactivos, etc.) no produce una nanoemulsión límpida, sino una macroemulsión opaca y lechosa caracterizada por gotas que tienen dimensiones muy superiores a micrómetros.
- 35 Se preparan las mezclas homogéneas, que comprenden del 5 al 50% en peso de agentes con actividad de superficie y en las que la proporción en peso de los agentes con actividad de superficie usados proporciona un valor de HLB superior a 8, preferiblemente entre 10 y 15 para los no iónicos, y más de 20 para agentes con actividad de superficie aniónicos.
- 40 La concentración de agentes con actividad de superficie en la mezcla está en relación con la cantidad final de agua/aceite que se va a dispersar. La proporción en peso entre la concentración de los agentes con actividad de superficie en la mezcla y la cantidad de agua/aceite que se va a dispersar puede variar desde 0.07 a 3.5, preferiblemente desde 0.1 a 2.
- Los agentes con actividad de superficie usados para la preparación de la mezcla se seleccionan entre agentes con actividad de superficie no iónicos, aniónicos, poliméricos, preferiblemente agentes con actividad de superficie no iónicos y poliméricos.
- Las mezclas se pueden preparar adecuadamente que comprenden un primer agente con actividad de superficie seleccionado de agentes con actividad de superficie lipófilos no iónicos (tipo A), un segundo agente con actividad de superficie seleccionado de agentes con actividad de superficie hidrófilos no iónicos (tipo B), un tercer agente con actividad de superficie seleccionado de agentes con actividad de superficie poliméricos (tipo C), la composición de los agentes con actividad de superficie (A) + (B) + (C) que tienen un HLB que varía desde 10 a 16, preferiblemente desde 10 a 15.
 - Las formulaciones preferidas incluyen un agente con actividad de superficie no iónico lipófilo del grupo éster de ácido graso que tiene un HLB inferior a 11, un agente con actividad de superficie hidrófilo no iónico del grupo de alquil glucósidos con un HLB superior a 11 y un agente con actividad de superficie polimérico, no iónico con un HLB que varía desde 4 a 14.
 - La mezcla tiene el aspecto de una solución límpida a translúcida y se caracteriza por una alta estabilidad, ya que permite que las nanoemulsiones se preparen por dilución incluso hasta un año después de su preparación. La mezcla mantiene sus propiedades incluso después de ser sometida a congelación.
- 65 La preparación se puede realizar a una temperatura que varía desde 5 y 60 °C.

En la práctica, para preparar las mezclas precursoras homogéneas de nanoemulsiones, la mezcla de agentes con actividad de superficie, seleccionados de agentes con actividad de superficie no iónicos, aniónicos y poliméricos, se disuelve en aceite para obtener el HLB deseado, y cuando se completa la disolución, la solución de agua se agrega bajo agitación.

5

25

- La solución acuosa puede ser agua desionizada o agua con aditivos. Al final de la adición, la mezcla aparecerá homogénea y límpida. Esta mezcla precursora se puede usar para preparar nanoemulsiones de agua en aceite y aceite en agua.
- Para formular nanoemulsiones de agua en aceite, la mezcla precursora se agrega, a temperatura ambiente, lentamente, y bajo agitación a una solución que consiste en aceite y el agente con actividad de superficie lipófilo seleccionado de agentes con actividad de superficie tensioactivo no iónico y polimérico.
- Para formular nanoemulsiones de aceite en agua, la mezcla precursora se agrega, a temperatura ambiente, lentamente, y bajo agitación a una solución que consiste en una solución acuosa y el agente con actividad de superficie hidrófilo seleccionado entre agentes con actividad de superficie poliméricos y no iónicos.
 - Normalmente, la preparación de nanoemulsión se efectúa a una temperatura que varía desde 5 a 60 °C.
- 20 La transformación completa en la nanoemulsión final se revela por la apariencia límpida/translúcida y por la distribución monomodal de las gotitas de fase dispersas.
 - Las nanoemulsiones obtenidas a través del procedimiento de la invención se pueden formular con un contenido diferente de agua o aceite disperso, son estables durante más de 6 meses, no requieren un cuidado particular para su conservación y mantienen sus características a una temperatura de 70 °C.
 - Normalmente es posible preparar nanoemulsiones que tienen un intervalo de concentración más amplio de fase dispersa, por medio de una formulación única de una mezcla homogénea (o precursor).
- Cuando se van a obtener emulsiones de agua en aceite, la dilución se efectúa usando una cantidad de fase de dispersión y agente con actividad de superficie tal como para obtener una nanoemulsión que tiene un HLB al menos 0.5 unidades inferior con respecto a la de la mezcla homogénea (1).
- Cuando el agente con actividad de superficie, que se disuelve en la fase oleosa, se selecciona de agentes con actividad de superficie lipófilos no iónicos, preferiblemente agentes con actividad de superficie no iónicos del grupo de ésteres de ácidos grasos, y la mezcla homogénea se prepara con agentes con actividad de superficie no iónicos y poliméricos, la nanoemulsión debe tener un HLB 0.8 5 unidades más bajo.
- Cuando se obtienen emulsiones de aceite en agua, la dilución se efectúa con una cantidad de fase de dispersión y agente con actividad de superficie tal como para obtener una nanoemulsión que tiene un HLB de al menos 0.5 unidades más con respecto a la de la mezcla homogénea (1). Cuando el agente con actividad de superficie que se disuelve en la fase acuosa se selecciona de agentes con actividad de superficie hidrófilos no iónicos, preferiblemente de agentes con actividad de superficie no iónicos del grupo de los glucósidos de alquilo y la mezcla homogénea se prepara con agentes con actividad de superficie no iónicos y poliméricos, la nanoemulsión debe tener un HLB 0.8-5 unidades más alto.
 - Las nanoemulsiones de agua en aceite se preparan operando según el procedimiento de la invención, que tiene un valor de HLB que varía desde 6 a 14, que comprende un contenido de agua que varía desde 1 a 30% en peso, y una cantidad total de agentes con actividad de superficie que varía desde 0.1 a 20% en peso, siendo el complemento a un 100% en peso, aceite.
 - Las nanoemulsiones de agua en aceite se pueden preparar preferiblemente con un valor de HLB que varía desde 9 a 13, que comprende un contenido de agua que varía desde 5 a 25% y agentes con actividad de superficie totales que varían desde 1.5 a 12%, siendo el complemento a un cien, aceite.

55

- Las nanoemulsiones de aceite en agua se preparan con un valor de HLB superior a 10, que comprende un contenido de aceite que varía desde 1% a 30% en peso y agentes con actividad de superficie totales desde 0.1 a 20% en peso, siendo el complemento a un 100% por peso, agua.
- Las nanoemulsiones de aceite en agua se pueden preparar preferiblemente con un valor de HLB que varía desde 11 a 16, que comprende un contenido de aceite que varía desde 5 a 25% y agentes con actividad de superficie totales desde 1.5 a 12%, siendo el complemento a cien, agua
- Se puede usar cualquier aceite polar o apolar, preferiblemente insoluble en agua, para los propósitos de la presente invención.

El aceite se selecciona preferiblemente del grupo de hidrocarburos lineales o ramificados, tales como, por ejemplo, dodecano, o mezclas complejas de hidrocarburos tales como gasóleo, queroseno, soltrol, alcoholes minerales.

En lo que respecta al agua que se puede usar para la preparación de las nanoemulsiones de la presente invención, esta puede ser de cualquier origen.

En el caso de aplicaciones en la industria petrolera, es preferible, por razones económicas obvias, que el agua esté disponible cerca del sitio de preparación de la nanoemulsión de la presente invención.

10 Se pueden usar diferentes tipos de agua, tales como agua desmineralizada, agua salada, agua con aditivos.

En principio, cualquier aditivo puede englobarse en las nanoemulsiones y se puede usar en las industrias alimentaria, petrolera, cosmética, farmacéutica y de combustible, donde se usan como portadores aditivos.

- En particular, las nanoemulsiones de la presente invención se pueden usar adecuadamente en la industria petrolera, para la inyección de aditivos en el pozo, que no pueden transportarse con el aceite (ya que no son solubles) o para la inyección de soluciones ácidas en áreas que no pueden ser alcanzadas por grandes cantidades de agua debido a problemas relacionados con la corrosión, daños, etc..
- Las nanoemulsiones de la invención también se pueden formular para transportar simultáneamente dos aditivos diferentes, incompatibles entre sí, tales como, por ejemplo, un inhibidor de incrustaciones en fase acuosa (fase dispersa) y un inhibidor de cera/asfáltenos en fase orgánica. fase (los dos aditivos son incompatibles ya que son solubles en diferentes solventes), o un inhibidor de incrustaciones en fase acuosa y un inhibidor de corrosión en fase orgánica (los dos aditivos son químicamente incompatibles). Finalmente, se pueden usar para la limpieza de oleoductos.

Cuando se usan aguas arriba, las nanoemulsiones no deben dañar la formación y, en condiciones apropiadas, liberar la fase dispersa que contiene los aditivos.

- 30 Las nanoemulsiones también se pueden formular usando soluciones acuosas como fase dispersa. Estas soluciones acuosas pueden consistir en soluciones salinas, tales como, por ejemplo, cloruros, bromuros, sulfatos, fosfatos de metales alcalinos (sodio, potasio), metales alcalinotérreos (calcio) o metales de transición (plata, cobalto, níquel, cobre, zinc, hierro).
- Las soluciones acuosas también pueden consistir en soluciones de aditivos hidrosolubles, tales como, por ejemplo, urea, agua oxigenada, inhibidores de incrustaciones (tales como, por ejemplo, ácidos fosfonocarboxílicos, ácidos amino fosfónicos, sulfatos orgánicos, etc.).

Las soluciones acuosas pueden contener desde 0.1 a 50% en peso de aditivo y preferiblemente de 5 a 20%.

En particular, cuando se usan inhibidores de incrustaciones, estos normalmente están presentes en concentraciones que varían desde 5 a 15%.

Las nanoemulsiones que contienen agua con aditivos se preparan normalmente diluyendo un precursor que ya contiene la solución aditiva deseada en la fase de dispersión oleosa que contiene el agente con actividad de superficie lipófilo.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para una mejor comprensión de la presente invención.

50 Ejemplos

40

En los siguientes ejemplos, se describen los procedimientos de preparación de nanoemulsiones de agua en aceite con cantidades crecientes de agua dispersa.

55 Ejemplo 1

65

Formulación del precursor.

El precursor apropiado para la formulación de nanoemulsiones de agua en aceite, en el que el aceite es dodecano y la fase dispersa es agua desionizada, se puede formular según el siguiente procedimiento.

0.177 g de Atlox 4914 (Uniqema), 1.563 g de Span 80 (Fluka) y 3.588 g de Glucopone 600 CS UP (Fluka, solución de agua al 50%) se pesan en un solo recipiente y se disuelven en 8.233 g de dodecano. Cuando se completa la disolución, 6.439 g de agua desionizada se agregan bajo agitación vigorosa por medio de un agitador magnético. El precursor se caracteriza por un valor de HLB de 10.8 y es indefinidamente estable.

Ejemplo 2

Formulación de nanoemulsiones con 6.8% de agua como fase dispersa.

- 5 Se disuelven 0.073 g de Span 80 en 8.275 g de dodecano para obtener 10 g de nanoemulsión. Se agregan lentamente a esta solución 1.652 g de precursor, como se preparó en el ejemplo 1, bajo agitación (agitador magnético). La emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 9.6 y tiene la siguiente composición:
- 10 agentes con actividad de superficie totales = 3.65% en peso

dodecano = 89.55% en peso

agua = 6.8% en peso

15

La nanoemulsión así formulada tiene gotas de fase dispersa alrededor de 30 - 40 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.1 y es estable durante más de un año.

Ejemplo 3

20

Formulación de nanoemulsiones con 10% de agua como fase dispersa.

Se disuelven 0.096 g de Span 80 en 7.475 g de dodecano para obtener 10 g de nanoemulsión. Se agregan lentamente a esta solución 2.429 g de precursor, como se preparó en el ejemplo 1, bajo agitación (agitador magnético). La emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 9.7 y tiene la siguiente composición:

agentes con actividad de superficie totales = 5.25% en peso

30 dodecano = 84.75% en peso

agua = 10% en peso

La nanoemulsión así formulada tiene gotitas de fase dispersa alrededor de 30 - 50 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.15 y es estable durante más de un año.

Ejemplo 4

Formulación de nanoemulsiones con 20% de agua como fase dispersa.

40

45

Se disuelven 0.131 g de Span 80 en 5.010 g de dodecano para obtener 10 g de nanoemulsión. Se agregan lentamente a esta solución 4.858 g de precursor, como se preparó en el ejemplo 1, bajo agitación (agitador magnético). La emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 10 y tiene la siguiente composición:

agentes con actividad de superficie totales = 9.9% en peso

dodecano = 70.1% en peso

50 agua = 20% en peso

La nanoemulsión así formulada tiene gotitas de fase dispersa alrededor de 40 - 60 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.2 y es estable durante más de seis meses.

55 En la siguiente serie de ejemplos, se describen los procedimientos de preparación de nanoemulsiones de agua en aceite que contienen soluciones aditivas como fase dispersa, con diferentes concentraciones de aditivos y fase dispersa.

Ejemplo 5

60

65

Preparación de un precursor que contiene una solución al 5% en peso de un aditivo hidrosoluble.

El precursor apropiado para la formulación de nanoemulsiones de agua en aceite, en el que el aceite es dodecano y la fase dispersa es una solución acuosa que contiene 5% en peso de un inhibidor de incrustaciones, se puede formular según el siguiente procedimiento.

Se pesan 0.151 g de Atlox 4914 (Unigema), 1.191 g de Span 80 (Fluka) y 3.342 g de Glucopone 600 CS UP (Fluka, solución al 50% en agua) en un solo recipiente y se disuelven en 8.153 g de dodecano Cuando se completa la disolución, se agregan 6.823 g de una solución acuosa al 5% en peso de un inhibidor de incrustaciones (por ejemplo, un ácido fosfino-policarboxílico o un fosfono-carboxilato de sodio) bajo agitación vigorosa en un agitador magnético. La mezcla así obtenida se caracteriza por un valor de HLB de 11.35 y es indefinidamente estable.

Ejemplo 6

5

10

20

Preparación de un precursor que contiene una solución al 10% en peso de un aditivo hidrosoluble.

El precursor apropiado para la formulación de nanoemulsiones de agua en aceite, en el que el aceite es dodecano y la fase dispersa es una solución acuosa que contiene 10% en peso de un inhibidor de incrustaciones, se puede formular según el siguiente procedimiento.

- Se pesan 0.151 g de Atlox 4914 (Unigema), 1.023 g de Span 80 (Fluka) y 3.676 g de Glucopone 600 CS UP (Fluka, solución al 50% en agua) en un solo recipiente y se disuelven en 7.828 g de dodecano Cuando se completa la disolución, se agregan 6.656 g de una solución acuosa al 10% en peso de un inhibidor de incrustaciones (por ejemplo, un ácido fosfino-policarboxílico o un fosfono-carboxilato de sodio) bajo agitación vigorosa en un agitador magnético. La mezcla así obtenida se caracteriza por un valor de HLB de 12 y es indefinidamente estable.
 - Ejemplo 7

Preparación de un precursor que contiene una solución al 15% en peso de un aditivo hidrosoluble.

- El precursor apropiado para la formulación de nanoemulsiones de agua en aceite, en el que el aceite es dodecano y la fase dispersa es una solución acuosa que contiene 15% en peso de un inhibidor de incrustaciones, se puede formular de acuerdo con el siguiente procedimiento.
- Se pesan 0.151 g de Atlox 4914 (Unigema), 0.869 g de Span 80 (Fluka) y 3.985 g de Glucopone 600 CS UP (Fluka, solución al 50% en agua) en un solo recipiente y se disuelven en 7.519 g de dodecano. Cuando se completa la disolución, se agregan 6.501 g de una solución acuosa al 15% en peso de un inhibidor de incrustaciones (por ejemplo, un ácido fosfino-policarboxílico o un fosfono-carboxilato de sodio) bajo agitación vigorosa en un agitador magnético. La mezcla así obtenida se caracteriza por un valor de HLB de 12.60 y es indefinidamente estable.
- 35 Ejemplo 8

45

65

Formulación de nanoemulsiones con la adición en fase acuosa de inhibidores de incrustaciones.

Se disuelven 0.081 g de Span 80 en 3.094 g de dodecano, para obtener 10 g de nanoemulsión. Se agregan 2.826 g de precursor, como se preparó en el ejemplo 5, a esta solución, lentamente y bajo agitación (agitador magnético). La emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 10.30 y tiene la siguiente composición:

agentes con actividad de superficie totales = 8.57% en peso

dodecano = 71.09% en peso

agua = 19.53% en peso

50 aditivo = 0.83% en peso

La nanoemulsión así formulada tiene gotitas de fase dispersa alrededor de 40 - 60 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.2 y es estable durante más de seis meses.

55 Ejemplo 9

Formulación de nanoemulsiones con la adición en fase acuosa de inhibidores de incrustaciones.

Se disuelven 0.074 g de Span 80 en 8.3 g de dodecano, para obtener 10 g de nanoemulsión. Se agregan 1.6 g de precursor, como se preparó en el ejemplo 6, a esta solución, lentamente y bajo agitación (agitador magnético). La emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 10.35 y tiene la siguiente composición:

agentes con actividad de superficie totales = 3.25% en peso

dodecano = 89.7% en peso

agua = 6.5% en peso aditivo = 0.55% en peso 5 La nanoemulsión así formulada tiene gotitas de fase dispersa alrededor de 40 - 60 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.2 y es estable durante más de seis meses. Ejemplo 10 10 Formulación de nanoemulsiones con la adición en fase acuosa de inhibidores de incrustaciones. Se disuelven 0.101 g de Span 80 en 7.5 g de dodecano, para obtener 10 g de nanoemulsión. Se agregan 2.4 g de precursor, como se preparó en el ejemplo 6, a esta solución, lentamente y bajo agitación (agitador magnético). La 15 emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 10.45 y tiene la siguiente composición: agentes con actividad de superficie totales = 4.75% en peso 20 dodecano = 84.71% en peso agua = 9.72% en peso aditivo = 0.83% en peso 25 La nanoemulsión así formulada tiene gotas de fase dispersa alrededor de 40 - 60 nm, una polidispersidad índice inferior a 0.2 y es estable durante más de seis meses. Ejemplo 11 30 Formulación de nanoemulsiones con la adición en fase acuosa de inhibidores de incrustaciones. se disuelven 0.134 g de Span 80 en 6.3 g de dodecano, para obtener 10 g de nanoemulsión. Se agregan 3.5 g de precursor, como se preparó en el ejemplo 6, a esta solución, lentamente y bajo agitación (agitador magnético). La 35 emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 10.6 y tiene la siguiente composición: agentes con actividad de superficie totales = 6.84% en peso 40 dodecano = 77.68% en peso agua = 14.27% en peso aditivo = 1.21% en peso 45 La nanoemulsión así formulada tiene gotas de fase dispersa alrededor de 40 - 60 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.2 y es estable durante más de seis meses. Ejemplo 12 50 Formulación de nanoemulsiones con la adición en fase acuosa de inhibidores de incrustaciones. Se disuelven 0.157 g de Span 80 en 5.134 g de dodecano, para obtener 10 g de nanoemulsión. Se agregan 4.709 g de precursor, como se preparó en el ejemplo 6, a esta solución, lentamente y bajo agitación (agitador magnético). La 55 emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 10.7 y tiene la siguiente composición: agentes con actividad de superficie totales = 8.91% en peso 60 dodecano = 70.41% en peso agua = 19.07% en peso aditivo = 1.62% en peso

La nanoemulsión así formulada tiene gotas de fase dispersa alrededor de 40 - 60 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.2 y es estable durante más de seis meses.

Ejemplo 13

5

Formulación de nanoemulsiones con la adición en fase acuosa de inhibidores de incrustaciones.

Se disuelven 0.070 g de Span 80 en 3.105 g de dodecano, para obtener 10 g de nanoemulsión. Se agregan 2.826 g de precursor, como se preparó en el ejemplo 7, a esta solución, lentamente y bajo agitación (agitador magnético). La emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 11.54 y tiene la siguiente composición:

agentes con actividad de superficie totales = 8.62% en peso

15 dodecano = 70.35% en peso

agua = 18.61% en peso

aditivo = 2.41% en peso

20

La nanoemulsión así formulada tiene gotas de fase dispersa alrededor de 40 - 60 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.2 y es estable durante más de seis meses.

En la siguiente serie de ejemplos, se describen los procedimientos de preparación de nanoemulsiones de agua en aceite con diferentes tipos de aceite como fase continua.

Ejemplo 14

Formulación de nanoemulsiones con la adición en fase acuosa de inhibidores de incrustaciones, usando gasóleo, o soltrol o alcoholes minerales como fase continua.

Las nanoemulsiones se pueden obtener usando indiferentemente uno de los hidrocarburos mencionados anteriormente aplicando el siguiente procedimiento.

35 Se disuelven 0.085 g de Span 80 en 3.090 g de diésel o soltrol o alcoholes minerales para obtener 6 g de nanoemulsión. Se agregan a esta solución 2.826 g de precursor, preparado con el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 6, pero usando gasóleo o soltrol o alcoholes minerales como fase orgánica, lentamente y bajo agitación (agitador magnético). La emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 10.8 y tiene la siguiente composición:

40

agentes con actividad de superficie totales = 8.7% en peso

hidrocarburo = 70.6% en peso

45 agua = 19.1% en peso

inhibidor de incrustaciones = 1.6% en peso

La nanoemulsión así formulada tiene gotas de fase dispersa alrededor de 40 - 60 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.2 y es estable durante más de seis meses.

Ejemplo 15

Formulación de nanoemulsiones con la adición en fase acuosa de inhibidores de incrustaciones, usando queroseno como fase continua.

Se disuelven 0.068 g de Span 80 en 3.106 g de queroseno para obtener 6 g de nanoemulsión. Se agregan 2.826 g de precursor, preparado con el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 6, pero usando queroseno como fase orgánica, a esta solución, lentamente y bajo agitación (agitador magnético). La emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 11.0 y tiene la siguiente composición:

agentes con actividad de superficie totales = 8.5% en peso

hidrocarburos = 70.8% en peso

65

55

60

agua = 19.1% en peso

inhibidor de incrustaciones = 1.6% en peso

La nanoemulsión así formulada tiene gotas de fase dispersa alrededor de 40 - 60 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.2 y es estable durante más de seis meses.

En la siguiente serie de ejemplos, se describen los procedimientos de preparación de nanoemulsiones de agua en aceite con la adición de aditivos tanto en la fase continua como en la dispersa.

10 Ejemplo 16

Preparación del precursor con la adición en fase acuosa de inhibidores de incrustaciones y en la fase orgánica de inhibidores de cera/asfáltenos.

- El precursor apropiado para la formulación de nanoemulsiones de agua en aceite, en el que el aceite es una solución al 10% en peso de un inhibidor de cera/asfáltenos (FX 1972 de Ondeo Nalco) en dodecano y la fase dispersa es una solución acuosa que contiene 10% en peso de un inhibidor de incrustaciones, se puede formular de acuerdo con el siguiente procedimiento.
- Se pesan 0.151 g de Atlox 4914 (Uniqema), 0.946 g de Span 80 (Fluka) y 3.831 g de Glucopone 600 CS UP (solución de 50% de agua Fluka) en un solo recipiente y se disuelven en 7.836 g de una solución de inhibidor de cera/asfáltenos en dodecano. Cuando se completa la disolución, 6.579 g de una solución de agua al 10% en peso de un inhibidor de incrustaciones (por ejemplo, ácido fosfina policarboxílico o un fosfono-carboxilato de sodio) se agregan bajo agitación vigorosa en un agitador magnético. La mezcla así obtenida, caracterizada por un valor de HLB de 12.30, es indefinidamente estable.

Ejemplo 17

35

40

Formulación de nanoemulsiones con la adición en la fase acuosa de inhibidores de incrustaciones y en la fase orgánica con inhibidores de cera/asfáltenos.

Se disuelven 0.097 g de Span 80 en 2.549 g de una solución al 10% en peso de inhibidor de cera/asfáltenos en dodecano para obtener 5 g de nanoemulsión. 2.355 g de un precursor, como se preparó en el ejemplo 16, se agregan lentamente bajo agitación (agitador magnético) a esta solución. La emulsión obtenida tiene una apariencia translúcida transparente, se caracteriza por un valor de HLB de 10.75 y tiene la siguiente composición:

agentes con actividad de superficie totales = 9.4% en peso

dodecano = 62.6% en peso

agua = 19.5% en peso

aditivo en fase acuosa (inhibidor de incrustaciones) = 1.6% en peso

45 aditivo en fase orgánica (inhibidor de cera) = 6.9% en peso.

La nanoemulsión así formulada tiene gotas de fase dispersa alrededor de 30 - 40 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.2 y es estable durante más de seis meses.

50 Ejemplo 18

Formulación de nanoemulsiones con la adición en fase acuosa de inhibidores de incrustaciones y en la fase orgánica con inhibidores de corrosión.

Se disuelven 0.157 g de Span 80 en 5.134 g de una solución que contiene 1300 ppm de un inhibidor de corrosión (Inicor R200 de Lamberti) en dodecano para obtener 10 g de nanoemulsión. 4.709 g de un precursor preparado usando dodecano libre de aditivos como fase orgánica y, como fase acuosa, una solución al 10% de un inhibidor de incrustaciones, como se describe en el ejemplo 6, se agregan lentamente bajo agitación (agitador magnético) a esta solución. La emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 10.70 y tiene la siguiente composición:

agentes con actividad de superficie totales = 8.9% en peso

dodecano = 70.4% en peso

65

agua = 19.1% en peso

aditivo en fase acuosa (inhibidor de incrustaciones) = 1.6% en peso

aditivo en fase orgánica (inhibidor de corrosión) = 700 ppm.

5

La nanoemulsión así formulada tiene gotas de fase dispersa alrededor de 30 - 40 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.2 y es estable durante más de seis meses.

En la siguiente serie de ejemplos, se describen los procedimientos de preparación de emulsiones de aceite en agua.

10

20

Ejemplo 19

Formulación del precursor para nanoemulsiones de aceite en agua.

El precursor apropiado para la formulación de nanoemulsiones de aceite en agua, en el que el aceite es dodecano y la fase dispersa es agua desionizada, se puede formular de acuerdo con el siguiente procedimiento.

0.177 g de Atlox 4913 (Uniqema), 1.284 g de Span 80 (Fluka) y 4.147 g de Glucopone 600 CS UP (Fluka, solución de agua al 50%) se pesan en un solo recipiente y se disuelven en 8.233 g de dodecano. Cuando se completa la disolución, se agregan 6.160 g de agua desionizada bajo agitación vigorosa por medio de un agitador magnético. El precursor se caracteriza por un valor de HLB de 12 y es indefinidamente estable.

Ejemplo 20

25 Formulación de nanoemulsiones de aceite en agua con 6.8% de dodecano como fase dispersa.

Se disuelven 0.174 g de Span 80 en 4.8 g de agua. Se agrega lentamente 1.0 g de un precursor preparado en el ejemplo 19 con agitación (agitador magnético) a esta solución. La emulsión obtenida tiene un aspecto transparente translúcido, se caracteriza por un valor de HLB de 13.5 y tiene la siguiente composición:

30

agentes con actividad de superficie totales = 4.4% en peso

dodecano = 6.8% en peso

35 agua = 88.8% en peso

La nanoemulsión así formulada tiene gotas de fase dispersa alrededor de 30 - 40 nm, un índice de polidispersidad inferior a 0.2 y es estable durante más de seis meses.

40 A continuación se proporcionan algunos ejemplos comparativos que demuestran que no se obtienen nanoemulsiones si no se siguen los procedimientos reivindicados en esta patente.

Ejemplo 21 (comparativo)

45 Mezcla de los ingredientes de la nanoemulsión correspondiente al ejemplo 4 (fase acuosa al 20%) sin seguir el procedimiento indicado en la patente.

Se disuelven 0.043 g de Atlox 4914 (Uniqema), 0.51 g de Span 80 (Fluka) y 0.88 g de Glucopone 600 CS UP (Fluka, solución de agua al 50%) en 7 g de dodecano y se agregan 1.57 g de agua. Se obtiene una suspensión que tiene la misma composición que la nanoemulsión del ejemplo 4 y el mismo HLB = 10, pero el aspecto es opaco y lechoso y la fase dispersa tiene gotas que tienen dimensiones superiores a 1 micrómetro.

Composición de la suspensión:

agentes con actividad de superficie totales = 9.9%

dodecano = 70.1%

agua = 20%

60

50

Ejemplo 22 (comparativo)

Preparación de una nanoemulsión que tiene un HLB final no óptimo.

La mezcla precursora que tiene un HLB de 10.8 se prepara como en el ejemplo 1. Sin embargo, la nanoemulsión de agua en aceite que contiene 20% de fase dispersa se formula para caracterizarse por un HLB de 9.6 en lugar de

HLB = 10, como se indica en el ejemplo 4. Se disuelven 0.214 g de Span 80 (Fluka) en 4.928 g de dodecano. Se agregan lentamente con agitación 4.858 g de una mezcla precursora preparada como en el ejemplo 1 a la solución así obtenida. Se obtiene una suspensión caracterizada por un HLB de 9.6 pero que tiene un aspecto opaco y lechoso, con las dimensiones de las gotas de fase dispersas superiores a 500 nm.

5

Composición de suspensión:

agentes con actividad de superficie totales = 10.7%

10 dodecano = 69.3%

agua = 20%

Ejemplo 23 (comparativo)

15

Preparación de una nanoemulsión mediante la dilución de una mezcla precursora no homogénea

0.177 g de Atlox 4914 (Uniqema), 1.744 g de Span 80 (Fluka) y 3.226 g de Glucopone 600 CS UP (Fluka, solución de agua al 50%) se pesan en un solo recipiente y se disuelven en 8.233 g de dodecano para preparar la mezcla precursora. Cuando se completa la disolución, 6.620 g de agua desionizada se agregan bajo agitación vigorosa por medio de un agitador magnético. El precursor se caracteriza por un valor de HLB de 10.2 y se separa en dos fases. Se disuelven 0.033 de Span 80 (Fluka) en 5.100 g de dodecano. Se agregan lentamente 4.900 g de una mezcla precursora preparada como se describe en este ejemplo, bajo agitación a la solución así obtenida.

25 Se obtiene una suspensión, caracterizada por un HLB de 10, pero que tiene un aspecto opaco y lechoso, con tendencia a depositarse en dos fases.

composición de suspensión:

30 agentes con actividad de superficie totales = 9%

dodecano = 71%

agua = 20%.

35

Ejemplo 24

Ejemplo de la preparación de una microemulsión con el objetivo de definir el HLB apropiado para la formulación de la nanoemulsión.

40

45

50

Para obtener una microemulsión homogénea con un HLB de 9.6, que contiene 7% de fase acuosa, es necesaria una concentración de agente con actividad de superficie de al menos 7%. En particular, se disuelven 0.763 g de Span 80 (Fluka), 1.134 g de Glucopone CS UP (solución de agua 50% de Fluka) y 0.070 g de Atlox 4914 (Uniqema) en 17.2 g de dodecano y se agregan 0.81 g de agua, bajo agitación hasta obtener un producto homogéneo. Se obtiene así una microemulsión límpida que tiene un HLB de 9.6 con una composición igual a:

agentes con actividad de superficie totales = 7%

agua = 7%

dodecano = 86%

Aplicaciones de nanoemulsión aguas arriba:

55 Ejemplo 25

Comportamiento a la temperatura:

Las nanoemulsiones preparadas según el procedimiento descrito en el ejemplo 6, con una composición en peso igual al 70.4% de dodecano, 19.1% de agua, 8.9% de agentes con actividad de superficie y 1.6% de inhibidor de incrustaciones del grupo de ácidos fosfono-succínicos, se cargan en un autoclave a una presión de 30 bares y se mantienen a temperaturas de 60 °C, 80 °C, 100 °C, durante 8 horas.

La nanoemulsión permanece inalterada hasta una temperatura de 80 °C, cuando comienza a mostrar una ligera separación de la fase acuosa. A una temperatura de 100 °C, la fase acuosa se separa por completo, permitiendo la liberación del aditivo hidrosoluble, que sigue el mismo destino que la fase acuosa.

Ejemplo 26

5

Comportamiento al enrojecer en un medio poroso:

- Una columna que tiene una altura de 20 cm y un diámetro de 1.9 cm se empaqueta con cuarcita que tiene un tamaño de partícula superior a 230 mallas y se lava con dodecano a una temperatura de 90 °C. La permeabilidad inicial al dodecano es de 55 mD, con un volumen de poros (PV) igual a 28.9 cm³.
- 180 ml (igual a 6.2 PV) de una nanoemulsión preparada según el procedimiento descrito en el ejemplo 6, con una composición en peso igual a 70.4% de dodecano, 19.1% de agua, 8.9% de agentes con actividad de superficie y 1.6% de un inhibidor de incrustaciones del grupo de ácidos fosfonosuccínicos se lava en la columna de cuarcita a una velocidad de flujo de 120 mg/h y una temperatura de 90 °C, manteniendo una sobrepresión de 2.8 bar. En estas condiciones, la nanoemulsión separa la fase acuosa que contiene el inhibidor de incrustaciones, lo que permite su liberación y depósito en la cuarcita.
 - Al final, la columna se lava nuevamente con dodecano hasta la separación completa de la nanoemulsión, y la permeabilidad al dodecano se determina nuevamente.
- Durante el lavado de la nanoemulsión, el diferencial de presión (Δp) experimenta un ligero aumento, pasando de 1.9 a 3.1, debido a la mayor viscosidad de la emulsión con respecto al dodecano, la permeabilidad final al dodecano, sin embargo, no se modifica con respecto a su valor inicial, lo que confirma que la nanoemulsión es filtrable y no dañina.
- Al final de la prueba, la cuarcita contenida en la columna se descarga y analiza para evaluar la adsorción del inhibidor, que resulta ser igual a 0.6 mg/g de cuarcita (4% con respecto al total), típica de inhibidores de incrustaciones de este grupo (REF: M. Andrei, A. Malandrino, Petrol. Sci Technol., 2003, 21(7-8)1295-1315).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de baja energía para la preparación de una nanoemulsión de agua en aceite o aceite en agua en el que la fase dispersa se distribuye en la fase de dispersión en forma de gotas que tienen un diámetro que varía desde 1 a 500 nm, que comprende:

5

10

40

50

55

60

- 1) la preparación de una mezcla homogénea de agua/aceite (I) caracterizada por una tensión de interfase inferior a 1 mN/m, que comprende agua en una cantidad de 30 a 70% en peso, al menos dos agentes con actividad de superficie que tienen un HLB diferente, seleccionados entre agentes con actividad de superficie no iónicos, agentes con actividad de superficie aniónicos, agentes con actividad de superficie poliméricos, estando presentes dichos agentes con actividad de superficie en una cantidad de 5 a 50% en peso de agentes con actividad de superficie y la proporción en peso entre los agentes con actividad de superficie produce un valor de HLB superior a 8;
- 2) la formación de dicha nanoemulsión de agua en aceite o aceite en agua por dilución de la mezcla (I) en una fase de dispersión que consiste en aceite o agua con la adición de un agente con actividad de superficie, seleccionado de agentes con actividad de superficie no iónicos, agentes con actividad de superficie aniónicos, agentes con actividad de superficie poliméricos, siendo la cantidad de la fase de dispersión y el agente con actividad de superficie tales que:
- cuando se obtiene una nanoemulsión-de-agua-en-aceite, dicha nanoemulsión-de-agua-en.aceite tiene un valor de
 HLB que varía desde 6 a 14, inferior al de la mezcla (I) y comprende una cantidad de agua que varía desde 1% al 30% en peso, los agentes con actividad de superficie totales desde 0.1% al 20% en peso, el complemento al 100% en peso consiste en aceite;
- 25 cuando se obtiene una nanoemulsión de aceite-en-agua, dicha nanoemulsión de aceite-en-agua tiene un valor de HLB superior a 10, superior al de la mezcla (I) y comprende una cantidad de aceite que varía desde 1% a 30% en peso, agentes con actividad de superficie totales del 0.1% al 20% en peso, el complemento al 100% en peso consiste en agua.
- 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla homogénea de agua/aceite (I) se prepara disolviendo los agentes con actividad de superficie en la fase oleosa y, cuando se completa la disolución, agregando agua con agitación vigorosa, hasta completar homogeneización
- 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que los agentes con actividad de superficie se seleccionan de agentes con actividad de superficie no iónicos y la proporción en peso entre los agentes con actividad de superficie produce un HLB que varía desde 10 a 15.
 - 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que los agentes con actividad de superficie se seleccionan de agentes con actividad de superficie aniónicos y la proporción en peso entre los agentes con actividad de superficie produce un HLB superior a 20.
 - 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la proporción en peso entre la concentración de agentes con actividad de superficie en la mezcla y la cantidad de aqua/aceite a dispersar varía desde 0.07 a 3.5.
- 45 6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la proporción en peso entre la concentración de agentes con actividad de superficie en la mezcla y la cantidad de agua/aceite a dispersar varía de 0.1 a 2.
 - 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que los agentes con actividad de superficie que tienen un HLB diferente se seleccionan entre agentes con actividad de superficie no iónicos y poliméricos.
 - 8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que los agentes con actividad de superficie que tienen un HLB diferente se seleccionan del grupo que consiste en un primer agente con actividad de superficie seleccionado de agentes con actividad de superficie lipófilos no iónicos (tipo A), un segundo agente con actividad de superficie seleccionado de agentes con actividad de superficie hidrófilos no iónicos (tipo B), un tercer agente con actividad de superficie seleccionado de agentes con actividad de superficie poliméricos (tipo C), la composición de agentes con actividad de superficie (A) + (B) + (C) que tiene un HLB que varía desde 10 a 16.
 - 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que la composición de agentes con actividad de superficie (A) + (B) + (C) tiene un HLB que varía desde 10 a 15.
 - 10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que los agentes con actividad de superficie que tienen un HLB diferente consisten en un agente con actividad de superficie lipófilo no iónico del grupo de ésteres de ácidos grasos con un HLB inferior a 11, un agente con actividad de superficie hidrófilo no iónico del grupo de alquil glucósidos con un HLB superior a 11 y un agente con actividad de superficie polimérico no iónico con un HLB que varía desde 4 a 14.

- 11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la nanoemulsión de agua en aceite se prepara disolviendo un agente con actividad de superficie lipófilo seleccionado de agentes con actividad de superficie no iónicos y poliméricos en aceite y agregando lentamente la mezcla homogénea (I) bajo agitación.
- 5 12. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la nanoemulsión de aceite en agua se prepara disolviendo un agente con actividad de superficie hidrófilo seleccionado de agentes con actividad de superficie no iónicos y poliméricos en agua y agregando lentamente la mezcla homogénea (I) bajo agitación.
- 13. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la preparación de la nanoemulsión se efectúa a una temperatura que varía desde 5 °C a 60 °C.
 - 14. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha nanoemulsión de agua en aceite tiene un valor de HLB que varía desde 9 a 13, y comprende una cantidad de agua que varía desde 5% a 25% en peso de agentes con actividad de superficie totales de 1.5% a 12% en peso, el complemento al 100% en peso consiste en aceite.
- 15. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha nanoemulsión de aceite en agua tiene un valor de HLB que varía desde 11 a 16, y comprende una cantidad de aceite que varía desde 5% a 25% en peso, agentes con actividad de superficie totales de 1.5% al 12% en peso, el complemento al 100% en peso consiste en agua.
- 20 16. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el aceite para la preparación de la nanoemulsión de agua en aceite o aceite en agua se puede seleccionar de cualquier aceite polar o apolar.
 - 17. El procedimiento según la reivindicación 16, en el que el aceite se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos lineales o ramificados o mezclas de hidrocarburos complejos.
- 25
 18. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que el aceite se selecciona del grupo que consiste en dodecano, diésel, queroseno, soltrol, alcoholes minerales.
- 19. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agua para la preparación de la nanoemulsión de agua en aceite o aceite en agua se puede seleccionar entre agua desmineralizada, agua salada, agua que contiene aditivos.