

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 389**

51 Int. Cl.:

|                   |                            |           |
|-------------------|----------------------------|-----------|
| <b>A61K 9/107</b> | (2006.01) <b>C05D 3/00</b> | (2006.01) |
| <b>A61K 9/113</b> | (2006.01) <b>C05D 5/00</b> | (2006.01) |
| <b>A61K 33/00</b> | (2006.01) <b>C05G 3/00</b> | (2010.01) |
| <b>A01N 25/04</b> | (2006.01) <b>C05D 9/02</b> | (2006.01) |
| <b>A61K 8/06</b>  | (2006.01) <b>C05G 5/27</b> | (2010.01) |
| <b>A61K 8/25</b>  | (2006.01)                  |           |
| <b>A61K 8/90</b>  | (2006.01)                  |           |
| <b>A61Q 19/00</b> | (2006.01)                  |           |
| <b>A61K 45/06</b> | (2006.01)                  |           |
| <b>C05C 3/00</b>  | (2006.01)                  |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2016** **E 16187918 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2023** **EP 3141244**

54 Título: **Emulsiones que comprenden ácido silícico**

30 Prioridad:

**09.09.2015 NL 1041500**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.06.2024**

73 Titular/es:

**CINDRO HOLDING BV (100.0%)**  
**Dorpsweg 96a**  
**1676 GG Twisk, NL**

72 Inventor/es:

**VERBURG, THOMAS HENDRIK JOHANNES**

74 Agente/Representante:

**CODOÑER MOLINA, Vicente**

ES 2 972 389 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Emulsiones que comprenden ácido silícico

5 La invención se refiere a una emulsión de agua y aceite como se define por las reivindicaciones.

La invención además se refiere a un procedimiento de preparación de dicha emulsión y a los usos de la misma.

10 Existe una gran necesidad de ácido silícico en forma estable, ya que el ácido silícico se utiliza como ingrediente activo para organismos vivos, como humanos, animales, plantas y organismos acuáticos, para fines muy amplios, como:

- mantenimiento de huesos, piel, cabello y uñas fuertes y saludables;
- sinergia con otros ingredientes activos;
- distribución de otros ingredientes activos en todo el cuerpo;
- 15 - como un antioxidante para metales pesados;
- contra el estrés biótico y abiótico;

para promover el crecimiento.

20 El silicio es un mineral común que se encuentra en la corteza terrestre. Debido a su alta afinidad por el oxígeno, el silicio reacciona con el oxígeno para formar dióxido de silicio y silicatos, que son los tipos más comunes de minerales del suelo. Dado que estas formas de silicio son altamente estables, no se degradan rápidamente en el sistema biológico, por lo que el silicio soluble y biológicamente absorbible se encuentra en concentraciones muy bajas en la naturaleza.

25 El ácido silícico es un nombre general para la familia de compuestos de silicio  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , como en  $n=2$   $\text{Si}(\text{OH})_4$  en solución básica. El silicio soluble y biológicamente absorbible se encuentra en concentraciones muy bajas en la naturaleza, a niveles de  $\text{pH} < 9$  por debajo de 2 mM predominantemente en forma de ácido silícico monomérico; por encima de 2 mM, se produce la polimerización. Sin embargo, una concentración de 2 mM es demasiado baja para usar esta sustancia como fuente adicional de nutrición en forma de, por ejemplo, suplementos dietéticos. Por

30 lo tanto, se desea una mayor concentración de ácido silícico monomérico, que se puede preparar mediante síntesis química. Sin embargo, es necesario estabilizar una solución altamente concentrada de ácido silícico para evitar que las partículas se conviertan en compuestos de silicio poco solubles y poco absorbibles biológicamente. The Chemistry of Silica (1979) en las páginas 323 a 328 describe el procedimiento de estabilización - por medio de, entre otras cosas, estabilización estérica (en cuyo procedimiento un polímero no iónico, tal como polietilenglicol,

35 se adsorbe a las superficies de las moléculas de ácido silícico) y compuestos polares tales como, por ejemplo, sales de amonio cuaternario (como carnitina, betaína y colina) - para evitar la polimerización.

En la solicitud de patente internacional WO 2006/136003 se ha descrito una solución de ácido silícico, un agente estabilizante, hialuronato y opcionalmente un aceite. El documento de patente japonesa JP H05 287153 describe

40 una emulsión de sales de metales alcalinos de ácido silícico en presencia de acetato de polivinilo. La solicitud de patente internacional WO 2011/120872 describe una solución de silicato opcionalmente diluida en una emulsión que comprende un osmolito estabilizante. El documento de patente US 3632352 describe una composición de

alimento para animales de leche desnatada, grasa, nutrientes, emulsionantes y ácido silícico sintético finamente dividido. En la solicitud de patente estadounidense 2010/0068294 se ha descrito la preparación de una solución de ácido orto-silícico mediante hidrolización de un compuesto de silicio en una solución ácida en presencia de un disolvente no tóxico y un portador.

5

Existen varias reacciones de síntesis conocidas que se pueden utilizar para la producción industrial de ácido silícico. Se han descrito dos reacciones de síntesis conocidas en The Chemistry of Silica (1979), en las páginas 5 y 179:

- reacción ácido-base con silicato (sódico) y

10

- ácido clorhídrico; e hidrólisis de tetracloruro de silicio.

En la síntesis de ácido silícico, es casi imposible obtener ácido silícico monomérico al 100 %. El ácido silícico monomérico no reacciona, o solo lo hace muy débilmente, con metales, pero los compuestos de ácido silícico más grandes, como dímeros, trímeros, oligómeros, polímeros y coloides, que siempre están presentes después de la síntesis de ácido silícico, reaccionan con mayor fuerza.

15

La afinidad del ácido silícico por otros ingredientes en soluciones acuosas plantea varios problemas: el fósforo y el boro reaccionan con el ácido silícico para formar compuestos Si-O-P (fosfato de silicio) y Si-O-B (borato de silicio); en soluciones acuosas de bajo pH, el ácido silícico monomérico estimula la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  y forma un complejo con  $\text{SiO}_{\text{OH}}2\text{O}$ . El calcio y el magnesio también forman complejos con el ácido silícico, y el molibdeno se forma en el complejo de silicomolibdato.

20

Dado que el ácido silícico reacciona con otros ingredientes, y los complejos de ácido silícico con ingredientes activos adicionales no son deseados en suplementos dietéticos, fertilizantes líquidos, medicamentos, productos cosméticos, etc., es necesario aislar el ácido silícico de otros ingredientes activos para prevenir la interacción.

25

La presente invención tiene como objetivo ofrecer una solución de ácido silícico que no muestre ninguna gelificación, permanezca estable durante un largo período de tiempo, no reaccione con otros compuestos y que, por lo tanto, pueda usarse con fines médicos o cosméticos, o para suplementos dietéticos.

30

Para lograr el objetivo pretendido, la invención ofrece una emulsión del preámbulo caracterizada por comprender una solución de ácido orto-silícico monomérico con un nivel de pH de 0 - 2, uno o más ingredientes activos, uno o más compuestos estabilizantes en agua y uno o más copolímeros de bloque como agentes emulsionantes; preferentemente uno o más copolímeros de bloque Agua/Aceite u Aceite/Agua que comprenden dos o más unidades estructurales seleccionadas de:

35

unidades estructurales no iónicas seleccionadas del grupo que consiste en: alquileo tal como alquileo C 1-12, en particular metileno, etileno, propileno y butileno, Óxido de alquileo C 1-12 tal como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, glicol, estireno, pirrol, tetrahidrofurano, glicolida, butadieno, isopreno, etileno-ran-butileno, glicerol, unidades que comprenden amina tales como etilenimina y etanodiamina, sorbitol, alquilfenol, alcanol tal como alcanol C 1-12, en particular metanol, etanol, propanol, butanol e isotridecanol, éter tal como éter de alquilo C 1-12, en particular éter metílico, etílico, propílico y butílico, éter cetílico, laurílico, oleílico y estearílico,

40

fenol, en particular alquilfenol tal como alquilo C 1-12, preferiblemente nonilfenol, sarcosina tal como oleoil sarcosina, lanolina, lactida, caprolactona, aceite de ricino y aminoácido; unidades estructurales iónicas seleccionadas del grupo que consiste en: ácido acrílico, acrilato, ácido metacrílico, metacrilato, propoxilato tal como propoxilato de glicerol, taurato tal como N- metil oleoil taurato de sodio, estearato tal como estearato de sorbitol, oleato de sorbitol, laurato tal como laurato de sorbitol, sulfonato tal como dodecilbencenosulfonato de amonio, sulfato tal como alquilarilsulfato de calcio o etosulfato de etildimonio, en particular talco etosulfato de etildimonio y fosfato tal como fosfato de trialquilo, en particular fosfato de tridecilo.

Ejemplos de copolímeros Agua/Aceite u Aceite/Agua no iónicos según la invención son copolímeros de bloque de poli(óxido de alquilen), copolímeros de bloque de polietilenglicol y polipropilenglicol, y ácido poliláctico-co-glicólico (PGLA), poliestireno-bloque-poli (etileno-ran-butileno)-bloque-poliestereno, y tensioactivos no iónicos en forma de polímeros de bloque.

Ejemplos de copolímeros de bloque Agua/Aceite u Aceite/Agua iónicos según la invención son los copolímeros de dibloque de estireno y metacrilato de metilo y tensioactivos aniónicos en forma de polímeros de bloque.

Los compuestos estabilizantes tienen preferentemente propiedades electrostáticas o estéricas. Los compuestos estabilizantes con propiedades electrostáticas son preferiblemente compuestos polares, más preferiblemente sales de amonio cuaternario tales como compuestos de trialquilhidroxialquilamonio, por ejemplo uno o más seleccionados del grupo que consiste en colina, carnitina y betaína y sales de los mismos. Los compuestos estabilizantes con propiedades estéricas son preferentemente agentes adsorbentes de hidrógeno tales como uno o más seleccionados del grupo que consiste en polisorbato, goma vegetal, celulosa, ésteres de poliglicerol, polietilenglicol, dextrosa, propilenglicol, pectina y azúcares.

En particular, la invención ofrece una emulsión según la invención mediante la cual la solución de ácido silícico en agua se ha emulsionado en el aceite con uno o más copolímeros de bloques Agua/Aceite para formar una emulsión Agua/Aceite (agua en aceite). Dicho uno o más copolímeros de bloque Agua/Aceite se seleccionan preferentemente del grupo descrito anteriormente.

La invención también ofrece una emulsión según la invención mediante la cual el aceite se ha emulsionado en la solución de ácido silícico en agua con uno o más copolímeros de bloques Aceite/Agua para formar una emulsión Aceite/Agua (aceite en agua). Dicho uno o más copolímeros de bloque de Aceite/Agua se seleccionan preferentemente del grupo descrito anteriormente.

La invención ofrece además una emulsión según la invención mediante la cual la emulsión Agua/Aceite se ha emulsionado en agua sin ácido silícico para formar una emulsión Agua\_si/Aceite/Agua (complejo o coemulsión de una emulsión de agua con ácido silícico en aceite, en emulsión de agua). En particular, el agua sin ácido silícico en la emulsión Agua\_si/Aceite/Agua comprende ingredientes activos solubles en agua. Preferiblemente, dichos ingredientes activos solubles en agua se seleccionan de una o más de las sales solubles en agua de potasio, calcio, magnesio, hierro, cobre, manganeso, molibdeno, boro e ingredientes activos hidrófilos/lipófilos tales como compuestos solubles en agua de vitaminas, minerales, microorganismos, extractos de plantas, algas, ácidos

grasos, productos farmacéuticos, agentes de protección de cultivos, biocidas, enzimas, hormonas e ingredientes activos cosméticos. La fase acuosa con ácido silícico en una coemulsión con dos fases acuosas se denomina Agua\_si en la presente solicitud.

5 Además, la invención ofrece una emulsión mediante la cual la emulsión Aceite/Agua según la invención se ha emulsionado en aceite como una emulsión Aceite/Agua/Aceite, una denominada coemulsión Aceite/Agua/Aceite, con dos fases oleosas. En particular, el aceite comprende, u opcionalmente ambas fases oleosas comprenden, ingredientes activos solubles en aceite, preferentemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en óxido de zinc, borato de calcio, carbonato de manganeso, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, molibdato de amonio e ingredientes activos hidrófobos tales como compuestos solubles en aceite de vitaminas, minerales, 10 microorganismos, extractos de plantas, algas, ácidos grasos, productos farmacéuticos, agentes de protección de cultivos, biocidas, enzimas, hormonas e ingredientes activos cosméticos.

15 Preferentemente, una o cada fase oleosa de la emulsión según la invención se selecciona del grupo que consiste en aceites vegetales, aceites animales, que también incluyen aceite de pescado, aceites etéreos y aceites esenciales.

Dependiendo de su uso, una o cada fase oleosa de la emulsión según la invención puede ser, por ejemplo, un aceite vegetal seleccionado de uno o más de aceite de almendra, aceite de argán, aceite de aguacate, aceite de 20 ben, aceite de borraja, manteca de cacao, aceite de semilla de uva, aceite de avellana, aceite de cáñamo, aceite de jatropa, aceite de semilla de algodón, aceite de coco, aceite de andiroba, aceite de linaza, aceite de nuez de macadamia, aceite de maíz, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de almendra de palma, aceite de maní, aceite de colza, aceite de salvado de arroz, aceite de sacha inchi, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de salvado de trigo, aceite de onagra, aceite de nuez, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de cannabidiol (CBD) y aceite de cannabis. 25

Para las emulsiones destinadas a agentes de protección de cultivos "verdes", una o cada fase oleosa es preferiblemente un aceite esencial seleccionado de uno o más aceites hechos de hierba de limón (*Cymbopogon citratus*), *Eucalyptus globulus*, romero (*Rosmarinus officinalis*), vetiver (*Vetiveria zizanioides*), brotes de clavo 30 (*Eugenia caryophyllata*) y tomillo (*Thymus vulgaris*), menta (*Mentha piperita*), poleo (*Mentha pulegium*), menta verde (*Mentha spicata*), basilicum (*Ocimum basilicum*), *Artemisia vulgaris*, *Melaleuca leucadendron*, *Pelargonium roseum*, *Lavandula angustifolia*, *Juniperus virginiana*, *Cinnamomum zeylanicum*, *Lavandula angustifolia* syn. *L. officinalis*, *Tanacetum vulgare*, *Rabdosia melissoides*, *Acorus calamus*, *Eugenia caryophyllata*, *Ocimum species*, *Gaultheria procumbens*, *Cuminum cymimum*, *Bunium persicum*, *Trachyspermum ammi*, *Foeniculum vulgare*, 35 *Abelmoschus moschatus*, *Cedrus species*, *Piper species*, citronella (*Cymbopogon nardus*, *Cimbopogon winteriana*), lemon (*Citrus limonum*), rose (*Rosa damascena*), lavanda, vetiver (*Vetiveria zizanioides*), catnip (*Nepeta cateria*), *Trachyspermum species*, *Ocimum sanctum*, *Satureja hortensis*, *Thymus serpyllum*, *Origanum creticum*, *Ageratum conyzoides*, *Aegle marmelos*, aceite de eneldo (planta de eneldo [*Anethum sowa*]), dillapiole, *Anethum graveolens*, aceite de menta (*Mentha spicata*), *Curcuma longa*, pepino y aceite de jengibre, aceite de 40 neem.

Para las emulsiones destinadas a cosméticos, una o cada fase oleosa es preferiblemente un aceite etéreo seleccionado de uno o más aceites hechos de *Pimpinella anisum*, *Ocimum basilicum*, *Citrus bergamia*, *Betula lenta*, *Satureja hortensis*, *Artemisia vulgaris*, *Juniperus virginiana*, *Cupressus sempervirens*, *Citrus limonum*, *Cymbopogon nardus*, *Pinus sylvestris*, *Anethum graveolens*, *Eucalyptus globulus*, *Zingiber officinale*, (*Geranium*)  
 5 *Pelargonium odorantissimum*, hisopo (*Hyssopus officinalis*), hipérico (*Hypericum perforatum*), enebro (*Juniperus communis*), cajeput (*Melaleuca leucadendron*), alcanfor (*Camphora officinarum*), camomila (*Matricaria chamomilla*), canela (*Cinnamomum zeylanicum*), cardamon (*Elletaria cardamomum*), coranderi (*Corandrumtivum*), cloveo (*Syzygium oromaticum*), laurelus lauris (*Laurbilis*), lavandero (*Lavandula officinalis*), limoncillo (*Cymbopogon citratus*), lima (*Citrus aurantifolia*), mandarina (*Citrus reticulata*), mejorana (*Origanum majorana*),  
 10 mirra (*Commiphora myrrha*), mirto (*Myrtus communis*), corteza de papel de hoja ancha (*Melaleuca viridiflora*), nuez moscada (*Myristica fragrans*), orégano (*Origanum vulgare*), palmarosa (*Cymbopogon martini motia*), pachuli (*Pogostemon patchouli*), menta (*Mentha piperita*), palo de rosa (*Aniba rosaeodora*), romero (*Rosmarinus officinalis*), salvia (*Salvia officinalis*), sándalo (*Santalum album*), sassafras (*Sassafras officinalis*), clary (*Salvia sclarea*), naranja (*Citrus aurantium dulcis*), árbol de té (*Melaleuca alternifolia*), turpentina (*Pinus pinaster*), tomillo  
 15 (*Thymus vulgaris*), fennelen (*Foeniculum*) *vulgare*), vetiver (*Vetiveria zizanioides*), incienso (*Boswellia carterii*), semillas de zanahoria (*Daucus corota*), Ylang-Ylang (*Cananga odorata*), abeto plateado (*Abies alba*), pimienta negra (*Piper nigrum*).

Los ingredientes activos en aceites que se pueden usar en particular en emulsiones con una o más fases oleosas según la invención son: terpenos (hidrocarburos) tales como mirceno, pineno, terpineno, limoneno, p-cimeno, a-  
 20 en-P-felandreno, etc., terpenoides (hidrocarburos que contienen oxígeno) tales como alcoholes monoterpénicos acíclicos (geraniol, linalool), alcoholes monocíclicos (mentol, 4-carvomentenol, terpineol, carveol, borneol), aldehídos alifáticos (cital, citronelal, perilaldehído), fenoles aromáticos (carvacrol, timol, safrol, eugenol), alcohol bicíclico (verbenol), cetonas monocíclicas (mentona, pulegona, carvona), cetonas monoterpénicas bicíclicas  
 25 (tujona, verbenona, fenchona), ácidos (ácido citronélico, ácido cinámico), ésteres (acetato de linalilo), óxidos (1,8-coleína), compuestos que contienen azufre, metiltranilato, coumarinas o sesquiterpenos (C15).

Además, la invención ofrece una emulsión mediante la cual una emulsión de una solución de agua con uno o más ingredientes activos seleccionados del grupo que consiste en sales solubles en agua de potasio, calcio, magnesio,  
 30 hierro, cobre, manganeso, molibdeno, boro e ingredientes activos hidrófilos/lipófilos tales como compuestos solubles en agua de vitaminas, minerales, microorganismos, extractos vegetales, algas, ácidos grasos, productos farmacéuticos, agentes de protección de cultivos, biocidas, enzimas, ingredientes activos cosméticos, en aceite con opcionalmente uno o más ingredientes activos seleccionados del grupo que consiste en óxido de zinc, borato de calcio, carbonato de manganeso, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, molibdato de amonio,  
 35 ingredientes activos hidrófobos tales como compuestos solubles en aceite de vitaminas, minerales, microorganismos, extractos vegetales, algas, ácidos grasos, productos farmacéuticos, agentes de protección de cultivos, biocidas, enzimas e ingredientes activos cosméticos, se ha emulsionado en una solución de ácido silícico en agua para formar una emulsión Agua/Aceite/Agua, una llamada emulsión Agua/Aceite/Agua\_si.

40 Preferentemente, la emulsión o coemulsión según la invención comprende una solución de ácido silícico en agua con una concentración de silicio de al menos 0,001% en peso, preferentemente entre 0,001 y 10 000% en peso,

más preferentemente entre 0,01 y 5 000% en peso, y lo más preferentemente entre 0,1 y 3 000% en peso. La solución de ácido silícico en agua en la emulsión o coemulsión según la invención tiene una concentración en volumen de ingredientes estabilizantes de preferentemente 1-95%, más preferentemente 10-70%, lo más preferentemente 20-60%.

5

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una emulsión Agua/Aceite o una emulsión Aceite/Agua según la invención, mediante el cual:

- uno o más ingredientes activos seleccionados del grupo que consiste en óxido de zinc, borato de calcio, carbonato de manganeso, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, molibdato de amonio, ingredientes  
10 activos hidrófobos tales como compuestos solubles en aceite de vitaminas, minerales, microorganismos, extractos de plantas, algas, ácidos grasos, productos farmacéuticos, agentes de protección de cultivos, biocidas, enzimas, ingredientes activos cosméticos y agentes activos de superficie que estabilizan los ingredientes activos en aceite, tales como, por ejemplo, copolímeros de bloque no iónicos, polímeros de condensación de poliéster/poliamina, dispersantes poliméricos, se añaden al aceite, formando la fase oleosa;
- 15 - el ácido silícico se produce en agua por medio de una reacción ácido-base de un compuesto de silicio con un ácido fuerte, o por medio de hidrólisis de compuestos de silicio en forma de sales tales como halogenuros, por ejemplo tetracloruro de silicio, ésteres, rocas tales como cuarzo o sílex, o derivados del grupo acilo tales como tetraacetato de silicio, después de lo cual el ácido silícico producido se purifica preferentemente por medio de intercambio iónico, y a la fase acuosa así creada se añaden agentes tensioactivos e ingredientes estabilizantes  
20 hasta una concentración en volumen de dichos ingredientes estabilizantes de preferentemente 1-95%, más preferentemente 10-70%, más preferentemente 20-60%;
- para una emulsión Agua/Aceite se añaden uno o más copolímeros en bloque Agua/Aceite a la fase oleosa y la fase acuosa se emulsiona en la fase oleosa, y para una emulsión Aceite/Agua se añaden uno o más copolímeros en bloque Aceite/Agua a la fase acuosa y la fase oleosa se emulsiona en la fase acuosa, con  
25 - la adición opcional de agentes tensioactivos, aditivos, agentes aglutinantes, agentes espesantes, agentes antiespumantes, aromáticos, colorantes y/o aromatizantes a la emulsión formadora de Agua/Aceite u Aceite/Agua.

Además, la presente invención ofrece un procedimiento para preparar una emulsión de Agua\_si/Aceite/Agua según la invención, mediante el cual la emulsión de Agua/Aceite formada según el procedimiento descrito anteriormente  
30 se emulsiona en agua sin ácido silícico con uno o más ingredientes activos seleccionados del grupo que consiste en sales solubles en agua de potasio, calcio, magnesio, hierro, cobre, manganeso, molibdeno, boro e ingredientes activos hidrófilos/lipófilos tales como compuestos solubles en agua de vitaminas, minerales, microorganismos, extractos de plantas, algas, ácidos grasos, productos farmacéuticos, agentes de protección de cultivos, biocidas, enzimas, ingredientes activos cosméticos, y mediante el cual opcionalmente se añaden agentes activos de  
35 superficie, aditivos, agentes aglutinantes, agentes espesantes, agentes antiespumantes, aromáticos, colorantes y/o aromatizantes a la emulsión que forma Agua\_si/Aceite/Agua.

La invención también ofrece un procedimiento para preparar una emulsión Aceite/Agua/Aceite según la invención, mediante el cual la emulsión Aceite/Agua formada según el procedimiento descrito anteriormente se emulsiona en  
40 aceite con uno o más ingredientes activos seleccionados del grupo que consiste en óxido de zinc, borato de calcio, carbonato de manganeso, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio y molibdato de amonio, y mediante el

cual opcionalmente se añaden agentes tensioactivos, aditivos, agentes aglutinantes, agentes espesantes, agentes antiespumantes, aromáticos, colorantes y/o aromatizantes a la emulsión formadora de Aceite/Agua/Aceite.

Otro aspecto de la invención es el uso de una o más de las emulsiones según la invención con fines cosméticos, como suplementos dietéticos, fertilizantes líquidos, agentes de protección de cultivos, biocidas, bioestimulantes, nutrientes vegetales, mejoradores del suelo, catalizadores, antioxidantes o productos domésticos tales como productos dermatológicos o perfumes.

Las emulsiones y coemulsiones según la invención también contienen opcionalmente otros agentes tensioactivos además de copolímeros de bloque y, además, aditivos, agentes aglutinantes, agentes espesantes, aromáticos, colorantes y/o aromatizantes.

En la presente solicitud, el término "copolímero de bloque" se refiere a un copolímero cuyas cadenas de polímero están compuestas por segmentos o "bloques" consecutivos de dos o más polímeros distintos. Un copolímero de bloque que consiste en un bloque de un polímero A acoplado con otro bloque de un segundo polímero B, se denomina dibloque A-B. Un tribloque consiste en tres bloques, que pueden ser A-B-A o B-A-B. Los copolímeros multibloque pueden consistir en bloques alternos (A-B)<sub>n</sub>, (A-B-C)<sub>n</sub>, etc., pero son posibles muchas otras disposiciones. Los polímeros A, B, C... pueden ser homopolímeros o copolímeros.

Con los copolímeros de bloque, se pueden obtener polímeros que combinan las propiedades de los polímeros individuales de una manera bien definida. Por ejemplo, se puede obtener un polímero tensioactivo si el bloque A es hidrófobo y el bloque B es hidrófilo. Los diversos tipos de polímeros constituyentes, sus proporciones relativas y sus pesos moleculares específicos juntos producen las propiedades características de un copolímero de bloques. Por esta razón, un polímero de bloque puede ser más adecuado para una emulsión Agua/Aceite, mientras que otro puede ser más adecuado para una emulsión Aceite/Agua.

En la presente solicitud, el término "ingrediente activo" se refiere a todos y cada uno de los ingredientes activos, excepto el ácido silícico. Los términos "ingrediente activo" y "ácido silícico" se refieren a formas biológicamente disponibles de dichos compuestos, es decir, formas que de alguna manera muestran actividad en o sobre humanos, animales, plantas, organismos acuáticos, insectos o microorganismos. Además, en esta solicitud de patente, la expresión "emulsionado en ... para formar una ... emulsión" se refiere a la propia emulsión formada. El término 'ácido silícico' en esta solicitud pretende referirse al ácido silícico monomérico, que es Si(OH)<sub>4</sub>, también denominado ácido *orto silícico*, ácido monosilícico, tetrahidróxido de silicio o tetrahidroxisilano, cuya molécula se puede identificar usando el procedimiento de beta silicomolibdato como se describe en The Chemistry of Silica en la página 97. Los términos "emulsión múltiple" y "coemulsión" se utilizan para describir una emulsión en una fase líquida adicional, por lo que el término general "emulsión" también se refiere a múltiples emulsiones y coemulsiones, cuando corresponda. Además, los anuncios introducidos por la frase "seleccionados entre uno o más de los elementos de un grupo de elementos" están destinados a cubrir todas y cada una de las combinaciones posibles, es decir, uno o más de cualquiera de los elementos enumerados, opcionalmente combinados con uno o más de los elementos de ese grupo, y viceversa. Cuando se hace referencia a una coemulsión con dos fases acuosas, el marcado 'si' denota la fase acuosa que contiene ácido silícico disuelto. Será evidente que en las

emulsiones según la invención, el ácido silícico está presente invariablemente en la fase acuosa.

Un artículo de K.A. Allen y W. J. McDowell (véase <http://web.ornl.gov/info/reports/1959/3445603613999.pdf>, Emulsion stabilisation by silicic acid, ORNL-2771, Chemical Technology Division [1959]), describe una emulsión de agua en aceite (Agua/Aceite) con ácido silícico en aceite con una amina secundaria. En esta emulsión, el ácido silícico se utiliza para la estabilización, pero no se ha estabilizado por sí mismo. Además, el ácido silícico en esta emulsión formará un gel que no es absorbible por los organismos y, por lo tanto, no está biológicamente disponible.

La emulsión según la invención ofrece una solución satisfactoria para un problema de larga data: proporcionar una solución estable de ácido silícico, un compuesto con propiedades activas importantes, combinado con otros ingredientes activos. La invención se basa en mezclas de emulsiones o coemulsiones simples y múltiples, por lo que las diversas gotitas de las distintas fases contienen ácido silícico u otros ingredientes activos. De esta manera, cada ingrediente activo conserva su propia identidad. Los ingredientes activos distintos del ácido silícico, que, sin embargo, también podrían interactuar negativamente, pueden permanecer aislados entre sí dentro de las gotas discretas de múltiples emulsiones. En una emulsión Aceite/Agua según la invención, el aceite, que opcionalmente contiene principios activos disueltos, está presente en gotitas en la fase acuosa, donde se ha disuelto ácido silícico. En una emulsión Agua/Aceite según la invención, la fase acuosa, donde se ha disuelto ácido silícico, está presente en gotas en la fase oleosa, donde se han disuelto opcionalmente ingredientes activos. En las coemulsiones, se pueden haber disuelto diversos ingredientes activos en las dos fases de agua o aceite, y siempre al menos una de las fases de agua contiene ácido silícico disuelto.

Para los registros de productos de, por ejemplo, suplementos dietéticos o fertilizantes líquidos, y ciertamente para usos en el sector médico, es de gran importancia conocer la identidad exacta de cada ingrediente activo. El ácido silícico a menudo se combina con otros ingredientes activos en soluciones acuosas para formar compuestos altamente complejos, en cuyo caso la naturaleza exacta del compuesto de silicio no se puede identificar por medio de procedimientos de detección comunes, pero no se puede prevenir la pérdida de la estructura de  $\text{Si(OH)}_4$  bajo la influencia de iones Ca, Mg, B, P, Al, Mo, Fe o Ur (pérdida parcial o completa, dependiendo de las concentraciones) y la "conversión" en un complejo. Esto puede conducir a inexactitudes en los registros de productos presentados, lo que a su vez puede conducir a escenarios que entran en conflicto con la legislación. Las autoridades deben estar al tanto de las identidades exactas de las sustancias a las que están expuestas las personas, los animales, los organismos acuáticos y la naturaleza. Para este problema, también, las emulsiones de silicio estables según la invención ofrecen una solución.

Especialmente cuando se usa una o más de las emulsiones con fines cosméticos, como suplementos dietéticos o como fertilizantes líquidos, las diversas emulsiones y coemulsiones según la invención deben comprender ácido silícico muy puro. La purificación del ácido silícico para eliminar metales pesados, como el aluminio, se puede lograr mediante técnicas de separación como la filtración, la ósmosis inversa y el intercambio iónico.

La invención se ilustra con el siguiente **ejemplo**.

Preparación de emulsión Agua/Aceite de ácido silícico

Etapla 1. Preparación de una solución de ácido silícico monomérico al 100 % "líquido A":

- 5      Llene el tanque #1 con 15,00 kg de H<sub>2</sub>O y añada lentamente 5,00 kg de polietilenglicol 400, y mezcle durante 30 minutos. A continuación, añadir 2,50 kg de HC1 al 37 % mientras se agita. Llene el tanque #2 con 22,50 kg de H<sub>2</sub>O y 10,00 kg de K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, y mezcle durante 60 minutos. A continuación, añadir el contenido del tanque #2 gota a gota al tanque #1 mientras se agita.
- 10     Posteriormente, mientras se agita, añadir lentamente 40,00 kg de polietilenglicol 400 al tanque #1 y bajar su nivel de pH a < 1 añadiendo gota a gota 5,00 kg de HC1 37 %. La mezcla se realiza a temperatura ambiente.

- El líquido resultante es una solución estable, incolora y transparente con un contenido de silicio del 1,2 %. Usando el "procedimiento de beta silicomolibdato" según la descripción en la página 97 de The Chemistry of Silica (1979),
- 15     se mide el 100 % de ácido silícico en forma monomérica (reacción completa en dos minutos). Este producto se conoce como líquido A.

Etapla 2. Preparación de emulsión Agua/Aceite:

- 20     Vierta 1.000 ml de aceite vegetal y 1.000 ml de líquido A en un vaso de precipitados dosificador de 2.500 ml. Añadir 100 ml de copolímero de bloque no iónico con un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 6, y mezclar a alta velocidad durante 2-10 minutos usando un mezclador ultrasónico. La emulsión resultante es lechosa y permanecerá estable durante al menos una semana. Esta emulsión se puede usar directamente, por ejemplo, para nebulizar como un producto sinérgico con otros ingredientes activos para desarrollar o proteger los cultivos.

25

Si bien la invención se ha ilustrado anteriormente con algunas emulsiones simples y múltiples y con un ejemplo, será evidente que la invención no se limita de ninguna manera a dichas emulsiones y ejemplos.

## REIVINDICACIONES

1. Emulsión de agua y aceite que comprende una solución de ácido orto silícico monomérico con un nivel de pH de 0 - 2, uno o más ingredientes activos, uno o más compuestos estabilizantes en agua y uno o más copolímeros de bloque como agentes emulsionantes.  
5
2. Emulsión según la reivindicación 1, donde el uno o más compuestos estabilizantes tienen propiedades electrostáticas o estéricas.
- 10 3. Emulsión según la reivindicación 1 o 2, donde la solución de ácido orto-silícico se ha emulsionado en el aceite con uno o más copolímeros de bloques Agua/Aceite para formar una emulsión Agua/Aceite.
4. Emulsión según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el aceite se ha emulsionado en la solución de ácido orto-silícico en agua con uno o más copolímeros de bloque Aceite/Agua para formar una emulsión  
15 Aceite/Agua.
5. Emulsión mediante la cual la emulsión Agua/Aceite según la reivindicación 3 se ha emulsionado en agua sin ácido orto-silícico para formar una emulsión Agua\_si/Aceite/Agua.
- 20 6. Emulsión según la reivindicación 5, donde el agua sin ácido orto-silícico en la emulsión Agua\_si/Aceite/Agua comprende uno o más ingredientes activos solubles en agua.
7. Emulsión mediante la cual la emulsión Aceite/Agua según la reivindicación 4 se ha emulsionado en aceite para formar una emulsión Aceite/Agua/Aceite con dos fases oleosas.  
25
8. Emulsión según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde el aceite u opcionalmente ambas fases oleosas comprenden uno o más ingredientes activos solubles en aceite.
9. Emulsión según la reivindicación 1 o 2, donde una emulsión de una solución de agua con uno o más  
30 ingredientes activos seleccionados del grupo que consiste en sales solubles en agua de potasio, calcio, magnesio, hierro, cobre, manganeso, molibdeno, boro e ingredientes activos hidrófilos/lipófilos, en aceite con opcionalmente uno o más ingredientes activos solubles en aceite seleccionados del grupo que consiste en óxido de zinc, borato de calcio, carbonato de manganeso, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, molibdato de amonio e ingredientes activos hidrófobos, se ha emulsionado en una solución de ácido ortosilícico en agua para formar una  
35 emulsión Agua/Aceite/Agua\_si.
10. Procedimiento para preparar una emulsión Agua/Aceite según la reivindicación 3, o una emulsión Aceite/Agua según la reivindicación 4, donde:  
40
  - uno o más ingredientes activos seleccionados del grupo que consiste en óxido de zinc, borato de calcio, carbonato de manganeso, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, molibdato de amonio, ingredientes

activos hidrófobos y agentes activos de superficie que estabilizan los ingredientes activos en aceite, se añaden al aceite, formando así la fase oleosa;

- el ácido orto-silícico se produce en agua por medio de una reacción ácido-base de un compuesto de silicio con un ácido fuerte, o por medio de hidrólisis de compuestos de silicio en forma de sales, y a la fase acuosa así creada, los agentes tensioactivos y las sustancias estabilizantes se añaden hasta una concentración en volumen de dichas sustancias estabilizantes de 1-95%, preferentemente 10-70%, más preferentemente 20-60%, después de lo cual el ácido orto-silícico producido se purifica preferentemente por medio de intercambio iónico;

- para una emulsión Agua/Aceite, se añaden uno o más copolímeros de bloques Agua/Aceite a la fase oleosa y la fase acuosa se emulsiona en la fase oleosa; y para una emulsión Aceite/Agua, se añaden uno o más copolímeros de bloques Aceite/Agua a la fase acuosa, y la fase oleosa se emulsiona en la fase acuosa; y por lo que

- opcionalmente se añaden agentes tensioactivos, aditivos, agentes aglutinantes, agentes espesantes, agentes antiespumantes, aromáticos, colorantes y/o aromatizantes a la emulsión formadora de Agua/Aceite o Aceite/Agua.

11. Procedimiento para preparar una emulsión de Agua\_si/Aceite/Agua según la reivindicación 5 o 6, donde la emulsión de Agua/Aceite formada según el procedimiento de la reivindicación 10 se emulsiona en agua sin ácido orto-silícico con uno o más ingredientes activos seleccionados del grupo que consiste en sales solubles en agua de potasio, calcio, magnesio, hierro, cobre, manganeso, molibdeno, boro e ingredientes activos hidrófilos/lipófilos, y donde opcionalmente se añaden agentes tensioactivos, aditivos, agentes aglutinantes, agentes espesantes, agentes antiespumantes, aromáticos, colorantes y/o aromatizantes a la emulsión formadora de Agua\_si/Aceite/Agua.

12. Procedimiento para preparar una emulsión Aceite/Agua/Aceite según la reivindicación 7, donde la emulsión Aceite/Agua formada según la reivindicación 10 se emulsiona en aceite con uno o más ingredientes activos seleccionados del grupo que consiste en óxido de zinc, borato de calcio, carbonato de manganeso, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio y molibdato de amonio, y donde opcionalmente se añaden agentes tensioactivos, aditivos, agentes aglutinantes, agentes espesantes, agentes antiespumantes, aromáticos, colorantes y/o aromatizantes a la emulsión formadora de Aceite/Agua/Aceite.

13. El uso de una o más de las emulsiones según cualquiera de las reivindicaciones 1-9 para fines cosméticos, como suplementos dietéticos, fertilizantes líquidos, agentes de protección de cultivos, biocidas, bioestimulantes, nutrientes para plantas, mejoradores del suelo, catalizadores, antioxidantes o productos para el hogar.